

Preliminary communication

$[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})\text{PtCl}][\text{AlCl}_4]$, EIN IN CH_2Cl_2 -LÖSUNG DREIFACH KOORDINierter KATIONISCHER PLATIN(II)-KOMPLEX

O.J. SCHERER* und H. JUNGSMANN

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Paul-Ehrlich-Strasse,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

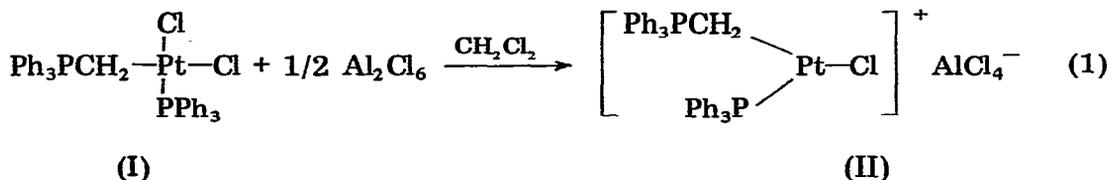
(Eingegangen den 17. Dezember 1981)

Summary

The interaction of *cis*- $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})\text{PtCl}_2]$ with aluminium(III) chloride in CH_2Cl_2 affords the three coordinate cationic platinum(II) complex $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})\text{PtCl}][\text{AlCl}_4]$ which is a useful starting material for platinum complexes with four different ligands. With Ph_3As and Me_2S the cationic phosphorus ylide complexes $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph}_3\text{As})\text{PtCl}][\text{AlCl}_4]$ and $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Me}_2\text{S})\text{PtCl}][\text{AlCl}_4]$ are formed.

Die Halogenid-Abstraktion bei Komplexen wird vielfach durch Zugabe einer Lewisäure erleichtert [1]. Die dabei diskutierte, koordinativ ungesättigte Zwischenstufe kann sich auf verschiedene Weise stabilisieren. So erhält man z.B. aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4$ den Kation-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)][\text{AlCl}_4]$ [2]. Während *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ und BCl_3 Verbindungen des Typs $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{PR}_3)_2][\text{BCl}_4]_2$ ergeben [3], bildet *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ mit wasserhaltigem Tetrafluoroborsäure-Etherat den kationischen Aqua-Komplex *cis*- $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{BF}_4]$ [4]. Den unseres Wissens bislang einzigen dreifach koordinierten Platin(II)-Komplex stellt das soeben synthetisierte $[(t\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{PtH}][\text{PF}_6]$ dar [5].

Als weiteres Beispiel konnten wir jetzt II bei der Umsetzung der Phosphorylid-Verbindung I [6] mit Aluminium(III)-chlorid darstellen.



Im Vergleich zu I weist II grössere Kopplungskonstanten auf. So steigen z.B.

TABELLE 1 [8]

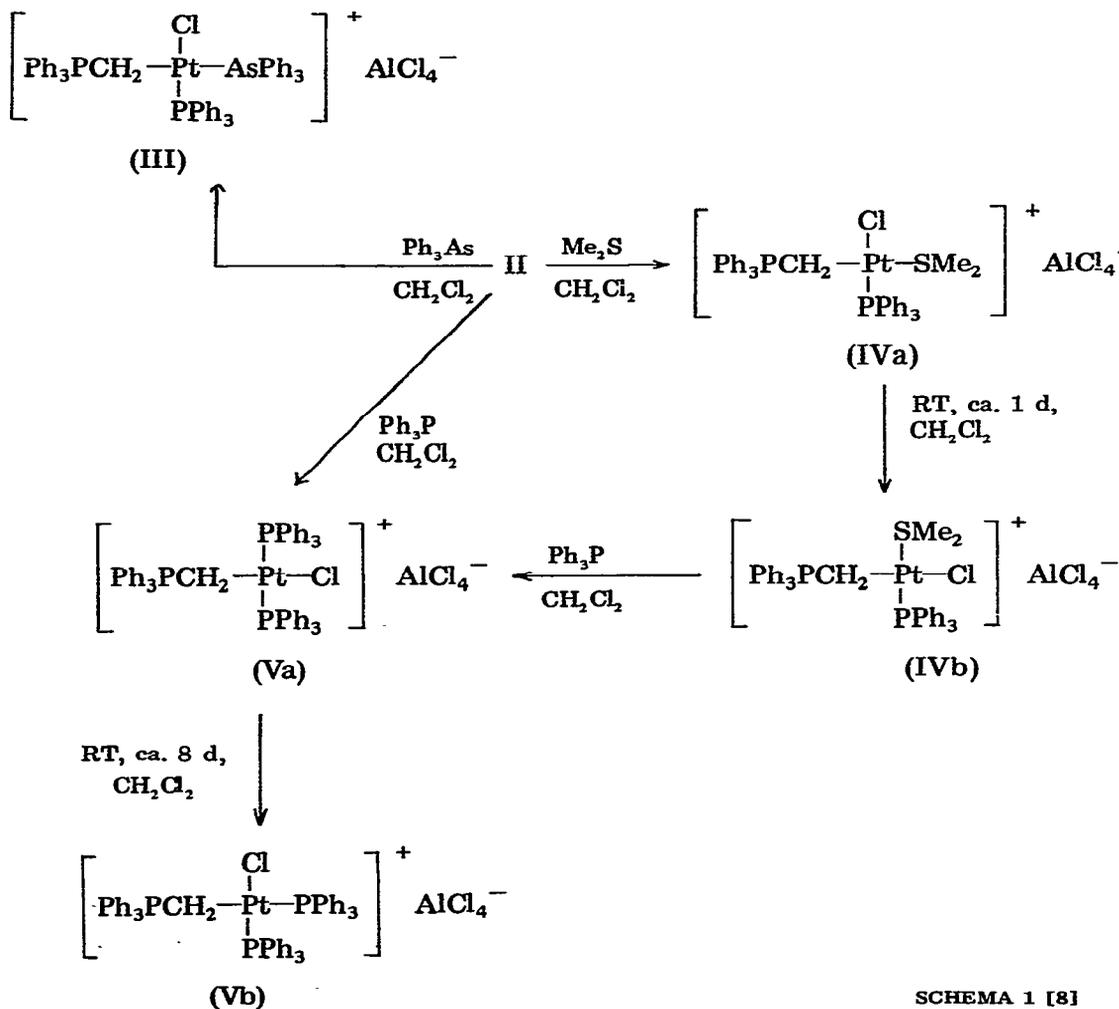
NMR-DATEN^a DER KOMPLEXE II-V (δ in ppm, J in Hz; s = Singulett, dd = dubl. Dublett)

	¹ H	¹³ C {H}	³¹ P {H}	¹⁹⁵ Pt {H} b	²⁷ Al ^c
II	CH ₂ 2.21(dd)	CH ₂ -7.5(d)	Ph ₃ PCH ₂ 29.2(s)	657(dd); Σ 21.414049	100.7(s)
	³ J(PtH) 99, ³ J(PH)	¹ J(PtC) 890 (\pm 10)	² J(PtP) 115	¹ J(PtP) 4437	$W_{1/2}$ 6 Hz
	12, ³ J(PH) 2	¹ J(PC) 42, ² J(PC) d	Ph ₃ P 11.7(s), ¹ J(PtP) 4437	² J(PtP) ca. 110	
III	CH ₂ 2.69(dd)	CH ₂ 4.2(dd)	Ph ₃ PCH ₂ 31.3(s)	-1.3(dd); Σ 21.399728	102.8(s)
	³ J(PtH) 89, ³ J(PH)	¹ J(PtC) 682, ¹ J(PC)	² J(PtP) 79	¹ J(PtP) 3971	$W_{1/2}$ 4 Hz
	18, ³ J(PH) 5	39, ² J(PC) 5	Ph ₃ P 17.5(s), ¹ J(PtP) 3971	² J(PtP) 79	
IVa	CH ₂ 2.53(dd)	d	Ph ₃ PCH ₂ 29.6(s), ² J(PtP) 98	287 (dd); Σ 21.406144	100.7(s)
	³ J(PtH) d, ³ J(PH)		Ph ₃ P 17.8(s), ¹ J(PtP) 3625	¹ J(PtP) 3626	$W_{1/2}$ 18 Hz
	12, ³ J(PH) 5			² J(PtP) 97	(im Gemisch mit IVb)
IVb	CH ₂ 2.10(s)		Ph ₃ PCH ₂ 31.7(s), ² J(PtP) 87	224(dd); Σ 21.404790	100.6(s)
	³ J(PtH) 85, ³ J(PH)	CH ₂ -2.3(dd)	Ph ₃ P 15.5(s), ¹ J(PtP) 3982	¹ J(PtP) 3981	$W_{1/2}$ 5 Hz
	13, ³ J(PH) 5	¹ J(PtC) 708, ¹ J(PC)		² J(PtP) 87	
Va	CH ₂ 2.18(s)	CH ₂ 20.5(s), ² J(PtC) 11	Ph ₃ PCH ₂ 30.0(s), ² J(PtP) 80	e	100.6(s)
	³ J(PtH) 29		Ph ₃ P 19.8(s), ¹ J(PtP) 2780		$W_{1/2}$ 4 Hz
	e				
Vb ^f	e		Ph ₃ PCH ₂ 32.4(d), ² J(PtP) 70, ³ J(PtP) 4;	e	100.7(s)
	e		Ph ₃ P (trans zu Cl) 19.3(d), ¹ J(PtP) 3985, ² J(PtP) 17		$W_{1/2}$ 4 Hz
			Ph ₃ P (cis zu Cl) 19.1(dd), ¹ J(PtP) 2244, ² J(PtP) 4, ² J(PtP) 17		

^a CD₂Cl₂ als Lösungsmittel. ¹H, ¹³C (TMS int.); ³¹P (85-proz. H₃PO₄ ext.). Tieffeldverschiebung = positives Vorzeichen, δ (C₆H₅) nicht aufgeführt. b Σ 21.4 MHz.^c [Al(H₂O)₆]³⁺ ext. d Nicht aufgelöst bei IVa wegen zu rascher Isomerisierung nicht auffindbar. e Nicht gemessen. f Vgl. dazu NMR-Daten voncis-[Pt(Ph₃PCH₂)₂(Ph₃P)₂Cl₂Cl] [6].

$^1J(\text{PtP})$ sowie $^2J(\text{PtP})$ von 4247 und 107 bei I [6] auf 4437 und 115 Hz (Tab. 1) bei II an. Das ^{195}Pt -NMR-Signal verschiebt sich von 522 bei I nach 657 ppm bei II, dessen ^{27}Al -NMR-Signal (ca. 101 ppm) in dem für AlCl_4^- typischen Bereich [7] (vgl. dazu auch III–V, Tab. 1) liegt.

II, ein schwach gelbes Pulver, das in CH_2Cl_2 gut löslich ist, stellt ein ideales Ausgangsmaterial für die gezielte Synthese von kationischen Platin-Komplexen mit vier verschiedenen Liganden dar.

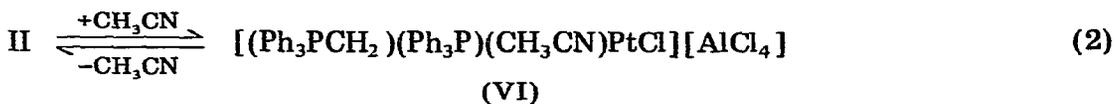


SCHEMA 1 [8]

Bei den im Reaktionsschema aufgeführten Umsetzungen ist bemerkenswert, dass Ph_3As , Me_2S [8] und Ph_3P so an II koordiniert werden, dass die beiden ersteren die *trans*-, letzteres die *cis*-Stellung zum Phosphorylid-Liganden einnehmen. Während das in CH_2Cl_2 -Lösung zunächst ausschliesslich gebildete *trans*-Va verhältnismässig langsam zu *cis*-Vb isomerisiert, findet man dagegen bei IVa sofort nach dessen Darstellung einen geringen Prozentsatz an IVb [8] (^{31}P -NMR).

In CH_2Cl_2 -Lösung bildet II mit überschüssigem CH_3CN (dadurch wird das

Gleichgewicht NMR-spektroskopisch quantitativ nach rechts verschoben) den vierfach koordinierten Kation-Komplex VI (NMR-spektroskopisch in CD_2Cl_2 auch nach einigen Tagen ein Isomeres: $^1J(\text{PtP})$ 3954, $^2J(\text{PtP})$ 104 Hz; $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\} \equiv 21.409782$: 457 ppm; ^{27}Al : 100.7 ppm, $W_{1/2}$ 4 Hz), der beim Aufarbeiten wiederum II ergibt.



Gibt man Ph_3P zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von VI, dann entsteht ein Gemisch aus *cis/trans*-V (^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen). Dieser Befund weist darauf hin, dass bei VI der CH_3CN -Ligand *trans* zum Ylid-Liganden koordiniert ist und somit bei der Umsetzung mit Ph_3P *cis*-Vb gebildet wird. *trans*-Va entsteht wahrscheinlich dadurch, dass II aus voranstehendem Gleichgewicht heraus mit Ph_3P reagiert (vgl. dazu das Reaktionsschema).

III–V bilden farblose Pulver, die in CH_2Cl_2 gut löslich sind. Die *cis/trans*-Zuordnung der einzelnen Liganden erfolgte NMR-spektroskopisch anhand von Kopplungskonstanten (Tab. 1) und Vergleichsdaten [6,8]. IV stellt zusätzlich eine Laboratoriums-Kuriosität dar, die aus einem Anion der 3. Liganden der 4. bis 7. Hauptgruppe und einem Zentralatom der 8. Nebengruppe aufgebaut ist.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt.

$[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})\text{PtCl}][\text{AlCl}_4]$ (II). Zu einer Lösung von 180 mg (0.224 mmol) *cis*-I [6] in ca. 7 ml CH_2Cl_2 gibt man 35 mg (0.263 mmol) AlCl_3 (2 × sublimiert), rührt 2 h weiter, zentrifugiert und füllt die klare Lösung in ein Zentrifugenröhrchen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand jeweils 2 × mit Chloroform sowie Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Schwachgelbes Pulver (Zers. P. ab 216°C). Ausbeute 196 mg (93%). Gef.: C, 45.08; H, 3.45. $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{AlCl}_5\text{P}_2\text{Pt}$ ber.: C, 47.38; H, 3.44%.

$[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph}_3\text{As})\text{PtCl}][\text{AlCl}_4]$ (III). Zu einer Lösung von 196 mg (0.209 mmol) II in ca. 7 ml CH_2Cl_2 werden 64 mg (0.209 mmol) Ph_3As gegeben. Anschliessend rührt man 2 h weiter, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, wäscht den Rückstand mit Pentan und trocknet im Ölpumpenvakuum. Farbloses Pulver (Zers. P. ab 180°C). Ausbeute 249 mg (96%). Gef.: C, 52.17; H, 3.79. $\text{C}_{55}\text{H}_{47}\text{AlAsCl}_5\text{P}_2\text{Pt}$ ber.: C, 53.10; H, 3.81%.

$[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Me}_2\text{S})\text{PtCl}][\text{AlCl}_4]$ (IV). Zu einer Lösung von 208 mg (0.222 mmol) II in ca. 7 ml CH_2Cl_2 gibt man unter Rühren 25.4 mg (0.408 mmol) Me_2S , zieht sofort das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mit Pentan und trocknet im Ölpumpenvakuum. Es verbleibt ein Isomerengemisch, das vorwiegend aus IVa, das in CH_2Cl_2 in 1–2 d quantitativ zu IVb isomerisiert, besteht. Farbloses Pulver (IV [8]: Zers. P. ab 203°C). Ausbeute 207 mg (93%). Gef.: C, 44.78; H, 3.98. $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{AlCl}_5\text{P}_2\text{PtS}$ ber.: C, 46.84; H, 3.83%.

cis- $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}][\text{AlCl}_4]$ (Vb). Zu einer Lösung von 30 mg (0.032 mmol) II in ca. 7 ml CH_2Cl_2 gibt man unter Rühren 8.5 mg

(0.032 mm⁹l) Ph₃P. ³¹P-NMR spektroskopisch lässt sich zeigen, dass zunächst in quantitativer Ausbeute *trans*-Va gebildet wird, das nach 8–10 d vollständig zu *cis*-Vb isomerisiert. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Farbloses Pulver (Zers. P. ab 105°C). Ausbeute 33 mg (86%). Gef.: C, 54.83; H, 4.41. C₅₅H₄₇AlCl₅P₃Pt ber.: C, 55.04; H, 3.95%.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 Z.B.: E.W. Abel und S.P. Tyfield, *Adv. Organometal. Chem.*, 8 (1970) 117.
- 2 E.O. Fischer und K. Fichtel, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1200.
- 3 Z.B.: P.M. Druce, M.F. Lappert und P.N.K. Riley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 438; zit. Lit.
- 4 B. Olgemöller, L. Olgemöller und W. Beck, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2971.
- 5 R.G. Goel und R.C. Srivastava, *J. Organometal. Chem.*, 204 (1981) C13.
- 6 O.J. Scherer und H. Jungmann, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1663.
- 7 J.W. Akitt, *Ann. Rep. NMR Spectrosc. A*, (1972) 465.
- 8 Die im Reaktionsschema und Tab. 1 versuchsweise getroffene Isomeren-Zuordnung von IV konnte bislang nicht zweifelsfrei bewiesen werden (vgl. dazu Gleichgewicht II/VI (Gl. 2)).