

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 327–333
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22850

P_4 -Liganden mit maximaler Elektronendonorfähigkeit

III *. Zum Reaktionsverhalten von Phosphankomplexen des Platins mit P_4 -Phosphor

Manfred Scheer, Manfred Dargatz

*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
 Weinbergweg 16, O-4050 Halle / Saale (Deutschland)*

und Anna Ruffńska

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim / Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
 W-4330 Mülheim / R. (Deutschland)*

(Eingegangen den 31. März 1992)

Abstract

The reaction of P_4 with $[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)]$ in the presence of $[Cr(CO)_5thf]$ affords $\{[Cr(CO)_5]_2-(P_4)Pt(PPh_3)_2\}$. The product is characterized by 1H , ^{31}P , ^{195}Pt NMR and IR spectroscopy, and mass spectrometry.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit $[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)]$ in Gegenwart von $[Cr(CO)_5THF]$ wird $\{[Cr(CO)_5]_2(P_4)Pt(PPh_3)_2\}$ gebildet. Die Verbindung wird mittels IR-, 1H -, ^{31}P -, ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

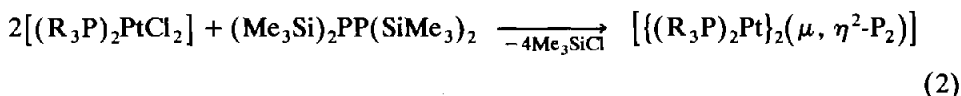
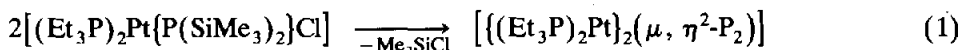
Einleitung

Koordinationsverbindungen des Platins mit "nackten" P_x -Liganden [2], die ohne organische Reste an Übergangsmetalle gebunden sind, wurden bisher für $x = 2$

Correspondence to: Dr. M. Scheer.

* II. Mitteilung, siehe Lit. 1.

bzw. 3 beschrieben. Die Komplexe $\{[(R_3P)_2Pt]_2(\mu, \eta^2-P_2)\}$ ($R = Et, Ph$) konnten durch die Reaktionen 1 und 2 erhalten werden [3,4].



($R = Et, Ph$)

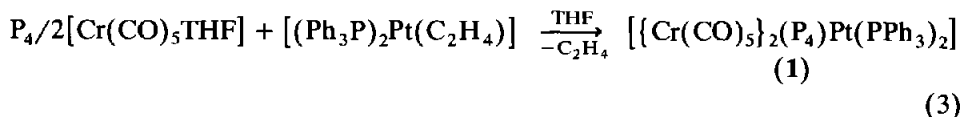
Durch die Umsetzung von $[PtCl_2(PBu_3)_2]$ mit triphos* und weißem Phosphor entsteht $[(triphos)Pt(\eta^3-P_3)][BF_4]$ [5]. Für die Stabilisierung der *cyclo*- P_3 -Einheit ist der sterisch anspruchsvolle triphos-Ligand erforderlich. Deshalb stellte sich die Frage, ob auch mit Phosphanen wie z.B. Ph_3P am Platinatom "nackte" P_x -Liganden mit $x \geq 3$ zu stabilisieren sind.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man Bis(triphenylphosphan)ethylenplatin(0) bzw. Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0) mit weißem Phosphor im Verhältnis 1:1 bei $-70^\circ C$ um, so bildet sich ein dunkelbrauner, unlöslicher Rückstand. Aus der Reaktionlösung kann ein brauner, amorpher Feststoff isoliert werden. Erhöht man die Menge an Platin(0)-Verbindung und setzt im Verhältnis 2:1 um, wird ausschließlich das lösliche Derivat erhalten. Es löst sich schwer in *n*-Pentan, etwas in Benzol und Toluol und gut in CH_2Cl_2 und THF. Die ^{31}P -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 zeigen unabhängig von der Aufnahmetemperatur (183–300 K) breite Signale bei 25 ppm ($W_{1/2} \approx 3000$ Hz). Weder die elementare Zusammensetzung, das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht (vgl. experimentellen Teil) noch die Massenspektren dieses Feststoffes (EI bzw. CI, $150^\circ C$ bei 70 eV; Peaks für Ph_3P und dessen Fragmente) lassen eine eindeutige Strukturaussage zu.

Einen anderen Reaktionsverlauf nimmt die Umsetzung der Pt^0 -Verbindungen mit weißem Phosphor in Gegenwart von $[Cr(CO)_5THF]$.

Wird zu einer Lösung aus $[Cr(CO)_5THF]$ und P_4 -Phosphor in Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen (-40 bzw. $-78^\circ C$) $[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)]$ hinzugegeben, kann das 3,4-Bis(pentacarbonylchrom(0))-1-platina-2,3,4,5-tetraphospha-tricyclo-[2.1.0.0^{2,4}]pentan (1) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Ausbeuten bis zu 30% isoliert werden (Gl. 3).



^{31}P -NMR-Untersuchungen der Reaktionslösungen der Umsetzung 3 zeigen, daß neben 1 auch $[Ph_3PCr(CO)_5]$, $[(Ph_3P)_2Cr(CO)_4]$ und das Produkt der Umsetzung ohne $[Cr(CO)_5THF]$ entstehen. Je tiefer die Reaktionstemperatur gewählt wird, um so geringer ist der Anteil der Nebenprodukte. Zusätzlich wird dann die

* Triphos = 1,1,1-tris(disphenylphosphinomethyl)ethan.

Tabelle 1

³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung der Reaktionslösungen der Umsetzung gemäß Gl. 3 in THF/D₂O-ext.

Reaktions- temperatur (°C)	δ (ppm) (J(PP))	Zuordnung	Mol.-% P
-40	55.3	[Ph ₃ PCr(CO) ₅]	15
	73.8	[(Ph ₃ P) ₂ Cr(CO) ₄]	25
	25	^a	30
	^b	1	30
	-5.6	Ph ₃ P	< 1
-78	55.3	[Ph ₃ PCr(CO) ₅]	18
	73.8	[(Ph ₃ P) ₂ Cr(CO) ₄]	20
	25	^a	15
	^b	1	37
	127.7 ^c } 110.9 ^c }	2	10
	(159.5 Hz)		

^a Produkt der Umsetzung ohne [Cr(CO)₅THF]. ^b NMR-Daten vgl. Tab. 2. ^c Triplett.

Bildung einer nicht isolierten Verbindung **2** beobachtet, die entsprechend ihrer ³¹P-NMR-Daten (Tab. 1) ein *cyclo*-Tetraphosphangerüst besitzen sollte.

Der Komplex **1** ist ein dunkelbrauner, kristalliner Festkörper, der unter Zersetzung schmilzt. Er ist schlecht in n-Pentan, Benzen und Ether löslich, gut hingegen in CH₂Cl₂ und THF.

Die IR-Daten von **1** (Tab. 2) zeigen im Bereich der CO-Valenz-schwingungen das typische Aufspaltungsbild für eine C_{4v}-Symmetrie von Metallpentacarbonyl-Einheiten (Schwingungsrassen: 2A₁ und E). Bei massenspektrometrischen Untersuchungen (EI, 70 eV) ist **1** nicht unzerstört ionisierbar. Als höchste Fragment-peaks werden [Ph₃PCr(CO)₅]⁺ (454 u) und Ph₃P⁺ (262 u) erhalten.

Tabelle 2

IR- und NMR-Daten von **1** (Nummerierung vgl. Abb. 1)

$\bar{\nu}$ ^a (cm ⁻¹)	Kern	chem. Verschiebung δ (ppm) (THF-d ₈)	Koppl.-konst. J (Hz)
2055m	¹ H	7.2 - 7.6	
1979s	³¹ P	P ^{1/6} : 20.1	P ¹ P ⁵ (P ⁶ P ²): 26.3
1931sst, br		P ^{2/5} : -54.2	P ¹ P ² (P ⁶ P ⁵): 20.5
		P ^{3/4} : 92.8	P ² P ³ (P ² P ⁴) ^b : 177.5
525sst ^c			PtP ^{1/6} : 2643
508sst ^c			PtP ^{2/5} : 579
491st ^c	¹⁹⁵ Pt		PtP ^{3/4} : 149
			PtP ^{1/6} : 2643
			PtP ^{2/5} : 579
			PtP ^{3/4} : 149

^a ν (CO) in KBr. ^b Auch P⁵P³ bzw. P⁵P⁴. ^c (PP)-Deformationsschwingung.

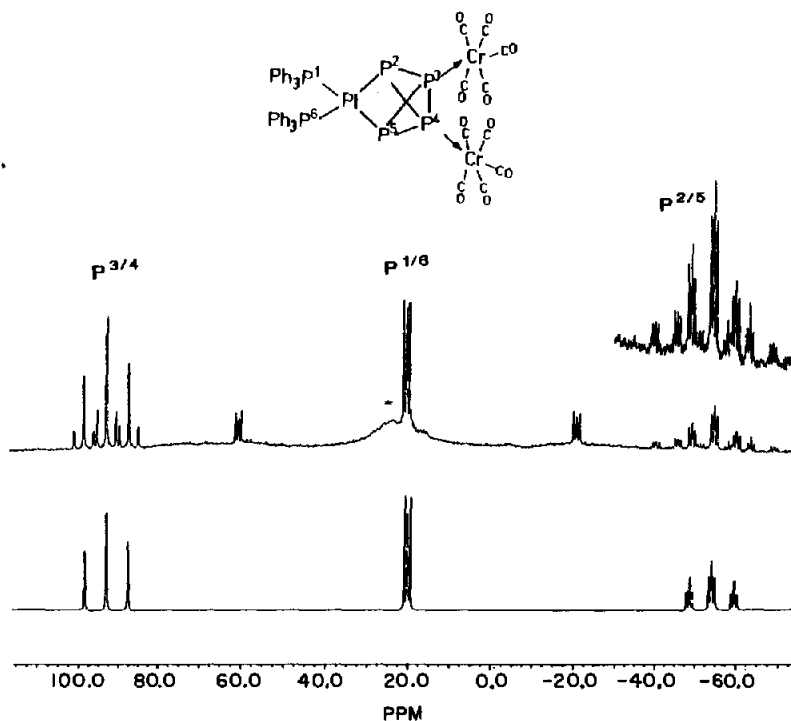


Abb. 1. Experimentelles und berechnetes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1 (SF = 32.438 MHz, $T = 301\text{ K}$; bei der Berechnung wurden nicht die Kopplungen mit dem Pt-Kern berücksichtigt); das mit * bezeichnete Signal weist Anteile eines Produktes aus, das bei der Umsetzung ohne $[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{THF}$ entsteht.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1 des Typs $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_2\text{Z}$ ($\text{A} = \text{P}^{1/6}$, $\text{M} = \text{P}^{2/5}$, $\text{X} = \text{P}^{3/4}$, $\text{Z} = \text{Pt}$) ist gemeinsam mit seinem berechnetem Spektrum in Abb. 1 wiedergegeben. Die Iteration wurde für den $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}_2$ -Teil durchgeführt und ergab die in Tab. 2 angeführten Werte. Die $^1J(\text{Pt}, \text{P})$ -Werte sind dem ^{31}P - und ^{195}Pt -Spektrum (Abb. 2) direkt entnommen.

Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome P^1 bzw. P^6 , sowie die Kopplungskonstante $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{1/6})$ belegen, daß diese Signalgruppe einer $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ -Einheit zuzuordnen ist. Mit den Phosphoratomen der terminalen Phosphane koppeln die Atome $\text{P}^{2/5}$ der P_4 -Einheit. Im Vergleich zur Signallage der $\text{P}^{2/5}$ -Atome befinden sich Resonanzen für die an den $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen koordinierenden Phosphoratome ($\text{P}^{3/4}$) um fast 150 ppm zu tieferem Feld verschoben. Eine solche Tieffeldverschiebung ist zu erwarten (vgl. [7,8]). Die Kopplungen *cis*-ständiger Phosphorkerne $J(\text{P}^1, \text{P}^2)$ bzw. $J(\text{P}^5, \text{P}^6)$ über das Platinatom hinweg sind kleiner als die zueinander *trans*-stehender Phosphoratome $J(\text{P}^1, \text{P}^5)$ bzw. $J(\text{P}^6, \text{P}^2)$ (20.5 bzw. 26.3 Hz) [8a]. Besonders der Betrag der *trans*-Kopplung von 26.3 Hz ist im Vergleich mit Literaturdaten ($> 90\text{ Hz}$ [8b]) recht klein. Die Ursache könnte der "nackte" P_4 -Ligand sein, dessen Atome $\text{P}^{2/5}$ an dieser Kopplung beteiligt sind. Bemerkenswert klein sind auch die Kopplungskonstanten $J(\text{Pt}, \text{P}^{2/5})$ mit 579.9 Hz. Im $[\text{cis}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{P}^1(\text{SiMe}_3)_2)\text{Cl}]$ wird mit 593 Hz eine ähnlicher Betrag einer $^1J(\text{Pt}, \text{P}^1)$ gefunden [3,4].

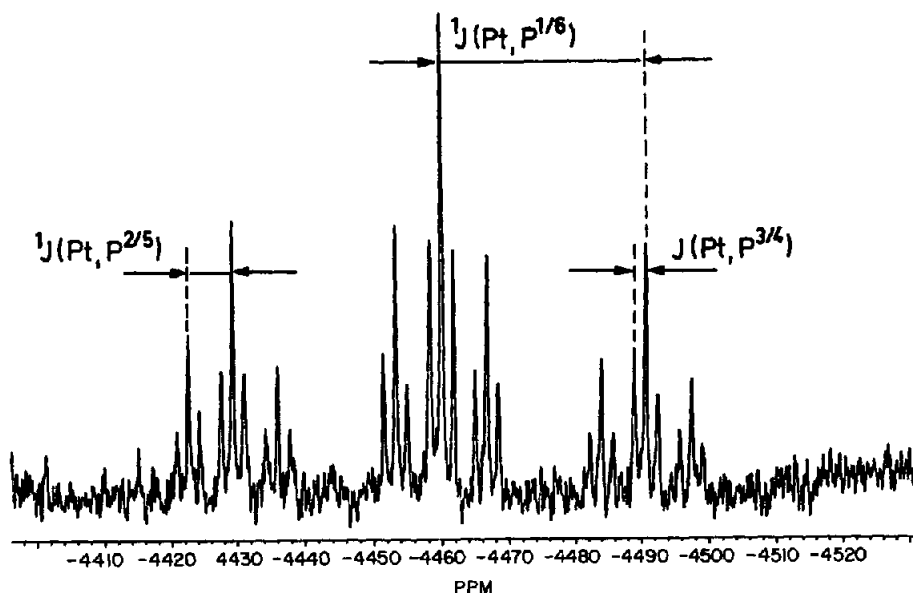


Abb. 2. 86.02 MHz- ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **1** in CD_2Cl_2 bei $T = 302$ K. Standard (extern) H_2PtCl_6 in D_2O $\delta(^{195}\text{Pt}) = 0$.

Aus den spektroskopischen Untersuchungen an **1** kann geschlußfolgert werden, daß es sich bei dieser Verbindung um einen Komplex mit einer zentralen P_4 -Einheit handelt. Das P_4 -Tetraeder ist mit zwei Phosphoratomen P^3 bzw. P^4 an jeweils eine $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppe gebunden und besitzt entweder zwischen den Atomen P^2 bzw. P^5 eine geöffnete (PP)-Bindung, so daß es als ein P_4^{2-} -Ligand an ein Diphosphanplatin(II)-Komplexfragment gebunden ist (vgl. Abb. 1), oder aber ein verzerrtes P_4 -Tetraeder ist side-on an eine Diphosphanplatin(0)-Gruppierung fixiert. Die ^{195}Pt -chemische Verschiebung von **1** liegt mit -4460 ppm im Grenzbereich zwischen Pt^{II} und Pt^0 -Verbindungen [6]. Der verglichen mit anderen tetrakoordinierten Pt^0 - und *cis*-Diphosphan- Pt^{II} -Komplexen [8a,b] geringe Betrag der $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{1/6})$ von 2643 Hz in **1** weist eher auf das Vorliegen einer Pt^{II} -Verbindung hin, in der der P_4 -Ligand einen beachtlichen *trans*-Einfluß ausübt (vgl. [3]). Für Pt^0 -Derivate (KZ 4) sollten $^1J(\text{Pt}, \text{P})$ um 3700 Hz auftreten [8c, 9]. Diese Befunde machen das Vorliegen einer Pt^{II} -Verbindung wahrscheinlich. Eine ähnliche ^{195}Pt -chemische Verschiebung und Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ wurde im *trans*- $[\text{Pt}(\text{Cl})\text{Ph}(\text{PMe}_3)_2]$ gefunden ($\delta(^{195}\text{Pt}) - 4269$ ppm, $J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P}) 2763$ Hz) [10].

Vertreter für Verbindungen mit einem Dianion des Bicyclotetraphosphans als Liganden sind bisher in den Komplexen $[\text{Cp}_2^*\text{M}(\eta^2\text{-P}_4)]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Bu}_2$ -1, 3), $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ [11] und $\{[\text{Cp}^*\text{CoCo}(\eta^2\text{-P}_4)]\}$ [12] ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) beschrieben worden. Im $\{[\text{Cp}^*\text{CoCo}(\eta^2\text{-P}_4)]\}$ belegt die Kristallstrukturanalyse, daß die koordinierende (PP)-Kante des P_4 -Phosphors geöffnet ist. Die Reaktion von Phosphankomplexen des Platins ($[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$) mit einem P_x -Liganden ist bisher lediglich für einen *cyclo*- P_3 -Ligand-Komplex des Nickels beschrieben worden, wobei $\{(\text{triphos})\text{Ni}(\text{P}_3)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}[\text{BPh}_4]$ erhalten wurde [13]. Das Pt -Komplexfragment hat dabei eine (PP)-Kante geöffnet und ist als eine

Brückeneinheit am P_3 -Liganden gebunden. Die Bindungslänge dieser Kante wird mit 253 pm angegeben.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung destilliert und mit Argon gesättigt.

Die Startmaterialien $[Pt(PPh_3)_4]$ [14], $[Pt(PPh_2Me_4)]$ [15], $[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)]$ [16] wurden nach teilweise modifizierten Literaturvorschriften dargestellt. Die 1H -NMR-Spektren (80.13 bzw. 200.13 MHz), die ^{31}P -NMR-Spektren (32.438 bzw. 81.03 MHz) und die ^{195}Pt -NMR-Spektren (86.017 MHz) wurden an Bruker-Spektrometern der Typen AC 80 bzw. WP 200 und AMX 400, die IR-Spektren an einem M 80 der Firma Carl-Zeiss-Jena und die Massenspektren an einem Finnigan MAT MS-8200-Spektrometer bei 70 eV aufgenommen.

Umsetzung von Phosphankomplexen des Platins mit P_4 -Phosphor

Zu einer Lösung aus 0.67 bzw. 1.34 mmol $[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)]$ oder $[(Ph_3P)_4Pt]$ in 10 ml THF werden bei $-70^\circ C$ während einer Stunde 83 mg (0.67 mmol) P_4 , gelöst in 10 ml THF, zutropft. Die Lösung wird beim ersten Tropfen der Zugabe braun und vertieft diese Farbe während der Reaktion. Es wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und während 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Im Falle der 1:1 Umsetzung wird vom ausgefallenem, dunkelbraunen Niederschlag (0.2 g (45%)) filtriert. (Zersp. $175^\circ C$. Analyse: Gef.: C, 36.20; H, 4.46; P, 20.75; Pt, 38.3. $C_{45}H_{66}P_{10}Pt_3$ ber.: C, 35.97; H, 4.40; P, 20.65; Pt, 38.99%; Mol.-Gew., 1501.3.)

Das Filtrat wird gut mit THF gewaschen. Mit n-Hexan wird aus der Lösung ein brauner Feststoff gefällt, der über eine G4-Fritte filtriert und aus CH_2Cl_2 /Aceton (1:1) umkristallisiert wird. Man erhält 0.25 g (45%; 1:1 Umsetzung) bzw. 0.51 g (90%; 1:2 Umsetzung) (Zersp. $205^\circ C$. Analyse: Gef.: C, 54.32; H, 3.75; P, 15.75; Pt, 26.01; Mol.-Gew., 1238 (osmo.; 3.4 mmolar in $CHCl_3$). $C_{72}H_{60}P_8Pt_2$ ber.: C, 53.26; H, 3.62; P, 15.28; Pt, 24.05%; Mol.-Gew., 1562.2.)

Umsetzung von P_4 / $[Cr(CO)_5THF]$ mit $[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)]$

Zu einer Lösung aus 3.4 mmol $[Cr(CO)_5THF]$ und 105.6 mg (3.4 mmol) P_4 -Phosphor in 20 ml THF werden bei $-78^\circ C$ 0.64 g (0.85 mmol) $[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)]$ als Feststoff hinzugegeben. Die Suspension wird stufenweise auf $-40^\circ C$, $-10^\circ C$ und Raumtemperatur erwärmt und jeweils für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 20 ml n-Pentan aufgenommen und auf eine Fritte (G3) filtriert. Mit n-Pentan und danach mit 20 ml Benzol wird zum Entfernen der Chrompentacarbonylphosphane solange heiß extrahiert, bis die Lösung auf der Fritte farblos bleibt. Der Rückstand wird mehrmals aus THF/n-Pentan umkristallisiert.

1: Ausbeute 0.3 g (28.8%). Zersp. $330^\circ C$. Analyse von 1: Gef.: C, 41.01; H, 2.61; P, 14.81; Cr, 7.95; Pt, 15.54. $C_{46}H_{36}O_{10}P_6Cr_2Pt$ ber.: C, 44.78; H, 2.94; P, 15.06; Cr, 8.43; Pt, 15.81%; Mol.-Gew., 1233.70.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln. Der Degussa AG wird für die Überlassung von PtCl_2 herzlich gedankt.

Literatur

- 1 I. Mitteilung: M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler und M. Oehme, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1023; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 369. II. Mitteilung: M. Scheer, M. Dargatz, K. Schenzel und P.J. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 123.
- 2 M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Chem.*, 30 (1990) 41; O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1137; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1104.
- 3 H. Schäfer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 560 (1988) 65.
- 4 D. Binder, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1986.
- 5 P. Dapporto, L. Sacconi, P. Stoppioni und F. Zanobini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3834.
- 6 (a) R. Benn, A. Ruffinska, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 851; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 861; (b) R.-D. Reinhardt, Dissertation, Universität Bochum, 1985.
- 7 M. Scheer, St. Gremler, E. Herrmann und P.G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 337.
- 8 P.S. Pregosin und R.W. Kunz, ^{31}P - and ^{13}C -NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, (Hrsg.) *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 16, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. (a) S. 30; (b) S. 119; (c) S. 92.
- 9 D.H. Gerlach, A.R. Kane, G.W. Pershall, J.P. Jesson und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3543.
- 10 K. Siegmann, P.S. Pregosin und L.M. Venanzi, *Organometallics*, 8 (1989) 2659.
- 11 O.J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 738; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 694.
- 12 O.J. Scherer, M. Swarowsky und G. Wolmershäuser, *Organometallics*, 8 (1989) 841.
- 13 M. Di Vaira, P. Stoppioni und M. Peruzzini, *Polyhedron*, 6 (1987) 351.
- 14 R. Ugo, F. Cariati und G. La Monica, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 105.
- 15 H.C. Clark und K. Itoh, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1707.
- 16 U. Nagel, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1998.

