

Bis(alkynyl)-bipyridyl-platin(II)-Komplexe: Ein einfacher Zugang zu zweikernigen Platin(II)–Kupfer(I)-Verbindungen

Heinrich Lang *, Amaya del Villar, Gerd Rheinwald

Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Eingegangen am 26 Februar 1999; eingegangen in revidierter Form am 26 März 1999

Zusammenfassung

The reaction of $[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**1**) $\{[\text{Pt}] = (\text{bipy})\text{Pt}; \text{bipy} = 2,2'\text{-bipyridyl}\}$ with $[\text{CuX}]_n$ (**2a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **2b**, $\text{X} = \text{Br}$) produces the heterodinuclear platinum(II)–copper(I) complexes of structural type $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuX}$ (**3a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **3b**, $\text{X} = \text{Br}$) in high yields. The result of the X-ray structure analysis of **1** and **3b** is reported. Complexes **1** and **3b** crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$ with the following parameters: **1**: $a = 17.5714(1)$, $b = 15.1585(1)$, $c = 15.0105(1)$ Å, $\beta = 90.933(1)^\circ$, $V = 3997.61(4)$ Å³ and $Z = 8$; **3b**: $a = 9.5151(1)$, $b = 10.5178(2)$, $c = 22.0030(3)$ Å, $\beta = 102.120(1)^\circ$, $V = 2151.93(6)$ Å³ and $Z = 4$. In **3b** both $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ligands are σ -bonded to the platinum atom as well as η^2 -coordinated to the copper(I) center. The $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{CuBr}$ building block is distorted from planarity. The copper atom is by 0.784(4) Å out of the $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ plane.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**1**) $\{[\text{Pt}] = (\text{bipy})\text{Pt}; \text{bipy} = 2,2'\text{-Bipyridyl}\}$ mit $[\text{CuX}]_n$ (**2a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **2b**, $\text{X} = \text{Br}$) ergibt die heterobimetallischen Platin(II)–Kupfer(I)-Komplexe des Strukturtyps $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuX}$ (**3a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **3b**, $\text{X} = \text{Br}$) in sehr guter Ausbeute. Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von **1** und **3b** wird beschrieben. Die Komplexe **1** und **3b** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit folgenden Parametern: **1**: $a = 17.5714(1)$, $b = 15.1585(1)$, $c = 15.0105(1)$ Å, $\beta = 90.933(1)^\circ$, $V = 3997.61(4)$ Å³ und $Z = 8$; **3b**: $a = 9.5151(1)$, $b = 10.5178(2)$, $c = 22.0030(3)$ Å, $\beta = 102.120(1)^\circ$, $V = 2151.93(6)$ Å³ und $Z = 4$. In **3b** weisen beide $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Liganden eine σ -Bindung mit dem Platinatom auf und sind an das Kupfer(I)-Zentrum η^2 -koordiniert. Der $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{CuBr}$ -Baustein ist nicht planar angeordnet. Das Kupferatom liegt mit 0.784(4) Å aus der $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ Ebene. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Platinum(II); Copper(I) chloride; Copper(I) bromide; Alkynyl; Bipyridyl

1. Einleitung

Vor kurzem haben wir über die Verwendung der Bis(alkynyl)-Titanocene $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$ $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}, [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2]\text{Ti}, [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{-SiMe}_3)\text{SiMe}_2]_2\text{Ti}, \dots; \text{R} = \text{einfach gebundener organischer Rest}\}$ als metallorganische zweizählige Chelatliganden (metallorganische π -Pinzetten) unter Bildung

von Verbindungen des Typs $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{ML}$ ($\text{ML} = 10\text{--}14$ Valenzelektronenkomplex-Baustein) berichtet [1]. In diesen zweikernigen Verbindungen weisen die Metallatome M eine oktaedrische $\{M = \text{Mo}(\text{CO})_4\}$ [2], tetraedrische $\{M = \text{FeCl}_2, \text{CoCl}_2, \text{NiCl}_2$ [1,3] oder trigonal-planare Umgebung $\{M = \text{Ni}(\text{CO}), \text{Ni}(\text{PR}_3), \text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_3$ [1a, 4a, 4b, 5, 6, 7b], $\text{Co}(\text{CO})$ [1a, 4b, 4c, 7], $\text{Pt}(\text{PR}_3)$ [8,9], $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ [10], CuX [1,11], CuR^1 [1,12], AgX [1, 11b, 14], AgR^1 [1, 12a, 13], AuR^1 [15]; $\text{X} = \text{anorganischer Rest}$; $\text{R}^1 = \text{organischer Rest}\}$ auf [16]. Charakteristisch für diese heterobimetallischen Komplexe ist, daß die Atome des $\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{M}$ -Segmentes in einer Ebene angeordnet sind.

* Corresponding author. Tel.: +49-372-5311200; fax: +49-371-5311833.

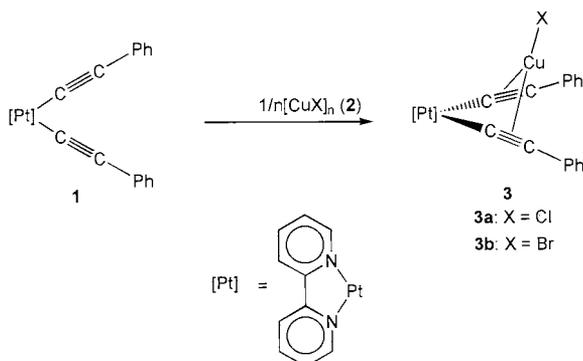
E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang)

Die Umsetzung von Bis- oder Tetra(alkinyl)-Platin-Komplexen mit Übergangsmetall-Verbindungen führt zu zwei- bzw. dreikernigen Spezies, von denen die nachfolgend ausgewählten Systeme beispielhaft aufgeführt sind: $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]\text{CuX}$ ($\text{L}_2 = \text{dppe}, 2\text{Me}_2\text{PhP}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{'Bu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{BF}_4$) [17], $(\text{'Bu}_4\text{N})[\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{AgL}']$ ($\text{L}' = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$), $(\text{'Bu}_4\text{N})_2\{[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2](\text{CuX})_2\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [18a], $(\text{'Bu}_4\text{N})_2\{[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4](\text{HgX}_2)_2\}$, $(\text{'Bu}_4\text{N})_2\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]-\text{HgX}_2\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [18b] bzw. $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2\}\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{ClO}_4$ [18c] und $\{\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ($\text{L}_2 = 2\text{PPh}_3, \text{dppe}, \text{COD}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{'Bu}$; $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) [18d]. Im Gegensatz zu den $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{ML}$ -Verbindungen mit ebenem $\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{ML}$ -Fragment ist in der Regel in diesen Komplexen der $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{ML}$ -Baustein nicht planar, sondern die ML -Einheiten liegen außerhalb der durch die Gruppierung $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ aufgespannten Ebene.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Stabilisierung und zum Reaktionsverhalten monomerer Kupfer(I)-Komplexe berichten wir hier über die Darstellung sowie die Struktur- und Bindungsverhältnisse der Platin(II)-Kupfer(I)-Komplexe $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuX}$ ($\{[\text{Pt}] = (\text{bipy})\text{Pt}$; $\text{bipy} = 2,2'$ -Bipyridyl; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Gründe für das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Bis(alkinyl)-Übergangsmetall-Komplexe $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ und $[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ gegenüber CuX -Fragmenten werden diskutiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Bis(alkinyl)-Platin-Verbindung $[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ ($\{[\text{Pt}] = (\text{bipy})\text{Pt}$; $\text{bipy} = 2,2'$ -Bipyridyl) (**1**) reagiert mit äquimolaren Mengen an $[\text{CuX}]_n$ (**2a**, $\text{X} = \text{Cl}$; **2b**, $\text{X} = \text{Br}$) bei 25°C zu den heterobimetallischen Komplexen $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuX}$ (**3a**: $\text{X} = \text{Cl}$, **3b**: $\text{X} = \text{Br}$) in 75 bzw. 83% Ausbeute.



Während die Reaktion von **1** mit **2b** in Methylenchlorid glatt verläuft, muß bei der Umsetzung von **1** mit **2a** in einem Lösungsmittelgemisch von Methylenchlorid und Tetrahydrofuran (5:1) gearbeitet werden. Verwendet man bei der Reaktion von **1** mit **2a** aus-

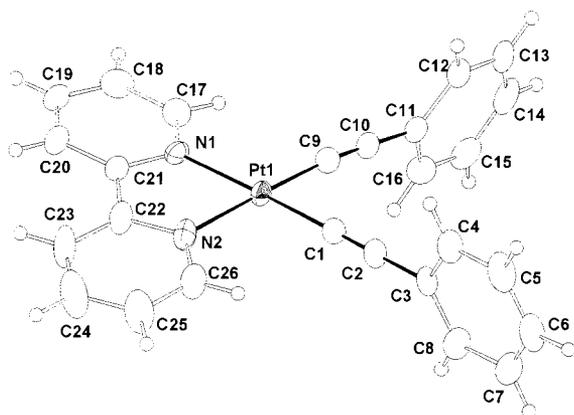
schließlich Methylenchlorid, so läßt sich aus der orangefarbenen Reaktionslösung kein reines **3a** isolieren. Fügt man zu solch einer Reaktionslösung jedoch Tetrahydrofuran zu, so findet ein Farbwechsel von orange nach gelb statt, und es beginnt sich reines **3a** abzuscheiden. Vermutlich entsteht zunächst ein Koordinationspolymer, welches durch Zugabe eines polareren Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran unter Bildung des monomeren $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuCl}$ -Komplexes gespalten wird [19].

Die Komplexe **3a** und **3b** lösen sich in polaren organischen Solventien mit intensiv gelber Farbe und können aus Aceton/*n*-Pentan-Lösungen bei 25°C kristallisiert werden. Die Reinigung von **3a** und **3b** gelingt in einfacher Weise durch mehrmaliges Waschen der erhaltenen Feststoffe mit Methylenchlorid. Die Komplexe **3a** und **3b** sind selbst unter Luftzutritt beständig.

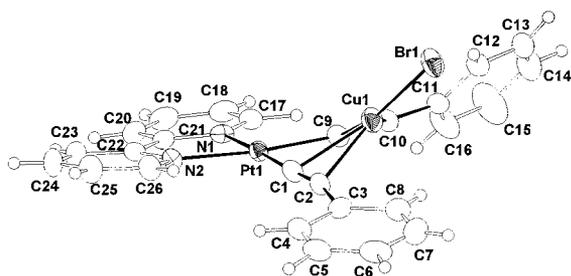
Die heterobimetallischen Platin(II)-Kupfer(I)-Komplexe **3a** und **3b** wurden elementaranalytisch und spektroskopisch vollständig charakterisiert.

Die IR-Spektren eignen sich dabei besonders gut für eine schnelle Identifizierung der neu dargestellten Komplexe. Die in der Ausgangsverbindung **1** σ -gebundenen $\text{PhC}\equiv\text{C}$ -Liganden sind in den Produkten **3a** und **3b** zusätzlich an ein niedervalentes CuX -Fragment η^2 -koordiniert. Dies wird im IR-Spektrum durch eine signifikante langwellige Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorptionsbanden von 2122 und 2112 cm^{-1} in **1** zu 2045 für **3a** bzw. 2035 und 1996 cm^{-1} für **3b** ersichtlich. Während für **3b** das für Bis(alkinyl)-Platin-Komplexe typische Absorptionsmuster mit zwei scharfen und intensitätstarken Schwingungsbanden beobachtet wird, findet man für **3a** nur eine breite Bande mittlerer Intensität. Die Verschiebung der Wellenzahlen nach kleineren Werten entspricht der Erwartung beim Wechsel von freien nach η^2 -koordinierten Alkinen [1–20]. Ähnliche Beobachtungen werden für Verbindungen des Typs $\{[\text{M}'](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{ML}$ ($[\text{M}'] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Hf}$; $\text{R} =$ einfach gebundener organischer Rest; $\text{ML} = 10\text{--}12$ Valenz-Elektronenkomplex-Fragment) gemacht [1–15].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a** und **3b** zeigen eindeutig die für die organischen Reste bipy und C_6H_5 erwarteten Resonanzsignale mit den für diese Gruppen typischen Kopplungsmustern. Nennenswert sind zwei Gegebenheiten: Während das Signal für die H-6-Wasserstoffatome des bipy -Restes von 9.56 ppm in **1** nach 9.42 ppm in **3a** bzw. 9.20 ppm in **3b** hochfeldverschoben wird, findet man für die orthoständigen Wasserstoffatome der Phenylreste eine Verschiebung nach tieferem Feld von 7.33 ppm in **1** nach 7.47 ppm in **3a** bzw. 7.65 ppm in **3b**. Die Resonanzsignale für die anderen Wasserstoffatome werden in ihrer Lage nicht nennenswert beeinflusst.

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (Molekül 1).

Aussagekräftige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten von den Verbindungen **3a** und **3b** infolge ihrer geringen Löslichkeit nicht erhalten werden.

Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** im Kristall.

Die Festkörperstrukturen der Komplexe **1** und **3b** wurden durch die Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die erhaltenen Kristall- und Meßparameter sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe $[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**1**) (Abb. 1) und $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuBr}$ (**3b**) (Abb. 2) sind den Tabellen 1–3 zu entnehmen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-118483 (Komplex **1**) und CCDC-118484 (Komplex **3b**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

Der Bis(alkynyl)-Platin-Komplex **1** sowie die heterobimetallische Platin-Kupfer-Verbindung **3b** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei **1** mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert, welche nahezu identisch sind. Von Komplex **1** ist nur ein Molekül in Abb. 1 gezeigt. Das Platinatom Pt1 in **1** weist eine leicht verzerrte quadratisch-planare Koordination auf (N1, N2, C1 und C9; mittlere Abweichung aus der durch diese Atome gelegten besten Ebene: 0.089 Å). Die Pt1–N1- sowie Pt1–N2-Abstände entsprechen mit 2.068(4) bzw. 2.064(4) Å üblichen Werten (Tabelle 1) [21].

Die Pt1–C1- und Pt1–C9-Bindungslängen sind mit 1.959(5) und 1.962(4) Å im Vergleich zu σ -gebundenen Alkyl- oder Aryl-Resten verkürzt (Tabelle 1) {z.B.: $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)_3\text{P}](\text{R})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$, 2.082(7), 2.059(8) Å

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **1**^a

Bindungslängen					
Pt1–C1	1.959(5)	Pt1–C9	1.962(4)	Pt1–N1	2.068(4)
Pt1–N2	2.064(4)	C1–C2	1.201(6)	C9–C10	1.211(6)
Bindungswinkel					
N1–Pt1–N2	79.32(15)	C1–Pt1–C9	90.50(17)	C1–Pt1–N2	94.15(16)
C9–Pt1–N2	172.30(16)	C1–Pt1–N1	172.24(17)	Pt1–C1–C2	175.0(4)
Pt1–C9–C10	173.9(4)	C1–C2–C3	176.5(5)	C9–C10–C11	178.5(4)

^a Zahlen in Klammer: Standardabweichungen entsprechen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **3b**^a

Bindungslängen					
Pt1–Cu1	3.0343(6)	Pt1–C1	1.966(5)	Pt1–C9	1.936(5)
Pt1–N1	2.053(4)	Pt1–N2	2.042(4)	C1–C2	1.207(6)
C9–C10	1.221(7)	Cu1–Br1	2.3129(8)	Cu1–C1	2.193(5)
Cu1–C2	2.328(5)	Cu1–C9	2.100(5)	Cu1–C10	2.227(5)
Bindungswinkel					
N1–Pt1–N2	79.38(6)	C1–Pt1–C9	84.8(2)	C1–Pt1–N2	99.86(18)
C9–Pt1–N1	96.09(18)	C9–Pt1–N2	173.72(17)	C1–Pt1–N1	177.80(17)
Pt1–Cu1–Br1	154.74(3)	Pt1–C1–C2	172.2(5)	Pt1–C9–C10	173.1(4)
C9–C10–C11	162.3(5)	C1–C2–C3	166.1(5)		

^a Zahlen in Klammer: Standardabweichungen entsprechen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Tabelle 3
Kristall- und Messdaten der Komplexe **1** und **3b**

Verbindung	1	3b
Formel	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ Pt	C ₂₆ H ₁₈ BrCuN ₂ Pt
Molmasse	553.51	696.96
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	17.5714(1)	9.5151(1)
b (Å)	15.1585(1)	10.5178(2)
c (Å)	15.0105(1)	22.0030(3)
β (°)	90.933(1)	102.120(1)
V (Å ³)	3998.61(4)	2152.93(6)
Z	8	4
Kristalldimensionen (mm ³)	0.20 × 0.20 × 0.08	0.20 × 0.20 × 0.06
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.839	2.150
Diffraktometer	Bruker SMART	Bruker SMART
	CCD	CCD
Strahlung (Å)	Mo-K _α	Mo-K _α
	λ = 0.71073	λ = 0.71073
Scan-Modus	ω-scan	ω-scan
Schrittweite (°)	0.3	0.3
2θ Bereich (°)	2.32–62.44	3.78–62.76
Prozentualer Anteil der theoretisch erwarteten Reflexe	74.0%	87.3%
Datenbereich (h, k, l)	–24 ≤ h ≤ 21, –4 ≤ k ≤ 21, –18 ≤ l ≤ 16	–13 ≤ h ≤ 9, –15 ≤ k ≤ 14, –31 ≤ l ≤ 32
R _{int}	0.0344	0.0492
F(000)	2128	1320
Temperatur (K)	173	173
Anzahl gemessener Reflexe	18 058	16 746
Anzahl unabhängiger Reflexe	9932	6494
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	7809	4766
Verfeinerte Parameter	523	352
Goof (S) basierend auf F ² ^a	1.005	0.979
Gewichtungsschema w (a/b) ^b	0.0199/0	0.0265/0
Min/Max Restelektronendichte (e Å ⁻³)	–2.214/1.372	–1.838/1.435
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	7.034	9.351
Absorptionskorrektur	empirisch mit SADABS	empirisch mit SADABS
Transmission (max/min)	0.173185/ 0.094363	0.374856/0.241211
R _i : I ≥ 2σ(I)/all ^c	0.0312/0.0496	0.0361/0.0626
R _w : I ≥ 2σ(I)/all ^d	0.0623/0.0674	0.0667/0.0751

^a $S = \sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2) = (n-p)^{1/2}$, n = Anzahl der Reflexe, p = verwendete Parameter.

^b $w = 1/[\sigma^2(F_{\text{obs}}^2) + (aP)^2 + bP]$, mit $P = (F_{\text{obs}}^2 + 2F_{\text{calc}}^2)/3$.

^c $R_1 = \sum |F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}| / \sum F_{\text{calc}}$.

^d $R_w = [\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2 / \sum w(F_{\text{obs}}^2)]^{1/2}$.

[R = 4-(5-Phenyl-2-oxazolyl)pyridin] [22b]; [C₅H₃N-(2-CH=N(s)-CH(CH₃)(C₆H₅)-(6-CH₃)]Pt(Cl)(CH₃), 2.044(8) Å [22c]; [(CH₃)(C₆H₅)₂P]₂Pt(CH₃)₃, 2.122(6), 2.119(5) Å [22d]; (Et₃P)₂Pt(Cl)(CH₃), 2.018(1) Å [22e]; (btz-N,N')₂Pt(C₆H₅)₂, 2.003(8), 2.013(7) (btz-N,N' = 2,2'-Bi-5,6-dihydro-4H-1,3-triazin) Å [21a]; (Me₂NCH₂-CH₂NMe₂)Pt(C₆F₅)₂, 2.006(6) Å [22b];. Dies ist auf den höheren s-Orbitalanteil der Kohlenstoffatome C1 und C9 in **1** zurückzuführen [23]. Ähnlich lange Abstände

werden für andere neutrale bzw. ionische alkynylfunktionalisierte Platin-Komplexe gefunden [24]. Die Winkel N1–Pt1–C1 und N2–Pt1–C9 mit 172.24(17) bzw. 172.30(16)° weichen geringfügig von der Linearität ab, was sicherlich auf Packungseffekte zurückzuführen ist. Eine Abweichung von der Linearität wird auch für die Pt–C≡C–C_{Ph}-Bausteine gefunden, wobei die Pt–C≡C-Fragmente stärker davon betroffen sind als die entsprechenden C_{Ph}–C≡C-Einheiten (Abb. 1, Tabelle 1).

Im heterobimetallischen Komplex **3b** liegt eine cis-konfigurierte (bipy)Pt(C≡CPh)₂-Einheit vor, wobei beide PhC≡C-Liganden an ein monomeres CuBr-Fragment η²-koordiniert sind. Beispiele für diese Bindungsart sind für andere Übergangsmetallfunktionalisierte 3-Metalla-1,4-Pentadiene bekannt [1–19]. In **3b** weist das Platinatom Pt1 eine quadratisch-planare Umgebung auf (mittlere Abweichung aus der durch die Atome Pt1, N1, N2, C1, C9 aufgespannten besten Ebene: 0.0308 Å), während das Kupfer(I)-Zentrum eine annähernd trigonal-planare Umgebung besitzt (mittlere Abweichung aus der durch die Atome Cu1, Br1, C1, C2, C9 und C10 aufgespannten besten Ebene: 0.2307 Å). Der Platin–Kupfer-Abstand Pt1–Cu1 beträgt 3.0343(6) Å und deutet auf eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden Metallatomen hin. Typische Platin–Kupfer-Abstände sind: 3.129(2) Å in [(Me₂-PhP)₂Pt(C≡C'Bu)₂]CuCl bzw. 3.088(5) und 3.133(5) Å in [(dppe)₂Pt(C≡CPh)₂]CuBF₄ (dppe = Diphenylphosphinoethan) [17a].

Vergleicht man den räumlichen Bau von **3b** mit dem von {[Ti](C≡CR)₂}CuX {[Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti; R = SiMe₃, Ph; X = Cl, Br} [1,11], so fallen einige signifikante Unterschiede auf: Infolge der η²-Koordination der PhC≡C-Liganden an das CuBr-Fragment in **3b** findet man eine Abwinkelung der C1–C2–C3-[166.1(5)°] sowie C9–C10–C11-Einheiten [162.3(5)°] von der Linearität [vergleiche **1**: C1–C2–C3 176.5(5), C9–C10–C11 178.5(4)°], während die Bindungswinkel der Pt1–C1–C2- und Pt1–C9–C10-Teilstrukturen mit 172.2(5) und 173.1(4)° nahezu den Werten entsprechen, wie sie für **1** gefunden werden (Abb. 1 und 2, Tabellen 1 und 2). Dies differiert von den entsprechenden Ti–C≡C–R-Bausteinen in {[Ti](C≡CR)₂}CuX-Komplexen, in denen sowohl für die Ti–C≡C- als auch für die C≡C–R-Teilstrukturen jeweils eine starke Abwinkelung von der Linearität gefunden wird [Typische Werte sind: Ti–C≡C, 160–175°; C≡C–R, 150–172°] [1,3,4,10–15]. Das Kupferatom Cu1 in **3b** ist mit 0.784(4) Å außerhalb der durch die Atome Pt1, N1, N2, C1–C3 und C9–C11 aufgespannten Ebene angeordnet. Im Gegensatz dazu liegt das CuX-Fragment in den genannten heterobimetallischen Titan(IV)–Kupfer(I)-Komplexen in der Ti(C≡CSi)₂CuX- bzw. Ti(C≡CC_{Ph})₂-CuX-Ebene [1–15]. Verursacht werden diese unterschiedlichen Anordnungen durch die geome-

trische Umgebung des Titan(IV)-bzw. Platin(II)-Zentrums; im Falle der quadratisch-planaren Anordnung um das Platinatom PtI in **3b** wird das Kupferatom auf grund sterischer Zwänge aus der Bis(alkinyl)-Platin-bipy-Ebene herausgedrückt [17a, 18a].

Ebenso wie für die Titan-Kupfer-Verbindungen $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{CuX}$, in denen eine Verkleinerung des $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Winkels gegenüber $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2$ typisch ist, findet man für den Platin-Kupfer-Komplex **3b** eine Verkleinerung des C1–Pt1–C9-Winkels von $90.50(17)^\circ$ in **1** auf $84.82(2)^\circ$ in **3b**. Die η^2 -Koordination der beiden Phenylethynyl-Liganden an das CuBr-Fragment wird zudem durch eine, wenngleich geringfügige, Verlängerung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände der C1–C2- und C9–C10-Einheiten deutlich (Tabellen 1 und 2). Dieser Befund stimmt mit der mittels IR-Spektroskopie festgestellten langwelligen Verschiebung der Streckschwingungsfrequenzen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten überein und entspricht allgemein der Veränderung der Bindungsverhältnisse, die beim Wechsel von freien nach η^2 -koordinierten Alkinen beobachtet wird [1–21].

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2), in wasserfreien, frisch destillierten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, *n*-Pentan: Natrium; Methylenchlorid: CaH_2) durchgeführt. Diisopropylamin wurde über KOH und Aceton über P_2O_5 frisch destilliert. Das zur Filtration bzw. Chromatographie verwendete neutrale Aluminiumoxid (Fa. Woelm) wurde bei 25°C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ: Spektrum 1000) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in d^6 -DMSO bei 298 K mit einem Gerät der Fa. Varian (Gemini 3000) gemessen: ^1H -NMR (300.104 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, d^6 -DMSO $\delta = 2.49$ relativ zu SiMe_4 . Die C,H,N-Elementaranalysen wurden mit einem C,H,N-Analysator der Fa. Hereaus (Modell Vario EL) bestimmt. Die Zersetzungspunkte wurden mit Hilfe eines Schmelzpunktblockes der Fa. Gallenkamp (Modell MFB 595 0101) ermittelt.

3.2. Darstellung von $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuCl}$ (**3a**)

Zu einer gelben Lösung von $[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ [25] (0.220 g, 0.39 mmol) in Methylenchlorid (125 ml) gibt man in einer Portion $[\text{CuCl}]_n$ [26] (0.039 g, 0.39 mmol). Man fügt 25 ml Tetrahydrofuran zu und läßt bei 25°C 12 h rühren. Von der orangefarbenen Reaktionslösung wird

dekantiert und der gelbe Niederschlag zweimal mit jeweils 10 ml Methylenchlorid gewaschen. $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuCl}$ (**3a**) wird in 200 mg Ausbeute (0.30 mmol, 75% bezogen auf eingesetztes **1**) erhalten.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PtCuCl}$ (652.49). Anal. ber.: C, 46.86; H, 2.70; N, 3.95. gef.: C, 46.66; H, 2.78; N, 4.29%. Fp.: 210°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2045 (b) cm^{-1} . ^1H -NMR (d^6 -DMSO): δ 7.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, 2 H, H-*para*), 7.29 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz, 4 H, H-*meta*), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz, 4 H, H-*ortho*), 7.88 (dd, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 5.40$ Hz, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^4} = 6.50$ Hz, 2 H, H^5), 8.42 (dd, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^3} = 7.70$ Hz, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 6.50$ Hz, 2 H, H^4), 8.67 (d, $^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 7.70$ Hz, 2 H, H^3), 9.42 (d, $^3J_{\text{H}^6\text{H}^5} = 5.40$ Hz, 2 H, H^6).

3.3. Darstellung von $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuBr}$ (**3b**)

Zu $[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ [25] (0.250 g, 0.44 mmol) in Methylenchlorid (125 ml) fügt man in einer Portion $[\text{CuBr}]_n$ [26] (0.064 g, 0.44 mmol). Nach 3 h Rühren bei 25°C wird von der gelben Reaktionslösung dekantiert und der Niederschlag zweimal mit jeweils 10 ml Methylenchlorid gewaschen. $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{CuBr}$ (**3b**) fällt als gelber Feststoff in 0.26 g Ausbeute (0.371 mmol, 83% bezogen auf eingesetztes **1**) an.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PtCuBr}$ (696.97). Anal. ber.: C, 44.80; H, 2.60; N, 4.01. gef.: C, 44.38; H, 2.57; N, 3.79%. Fp.: 225°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2035 (s) cm^{-1} , 1996 (s) cm^{-1} . ^1H -NMR (d^6 -DMSO): δ 7.31 (m, 6 H, H-*meta*, H-*para*), 7.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz, 4 H, H-*ortho*), 7.88 (dd, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 5.70$ Hz, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^4} = 6.90$ Hz, 2H, H^5), 8.40 (dd, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^3} = 8.10$ Hz, $^3J_{\text{H}^4\text{H}^5} = 6.90$ Hz, 2 H, H^4), 8.66 (d, $^3J_{\text{H}^3\text{H}^4} = 8.10$ Hz, 2 H, H^3), 9.20 (d, $^3J_{\text{H}^6\text{H}^5} = 5.70$ Hz, 2 H, H^6).

3.4. Kristallstrukturanalysen von **1** und **3b**

Einkristalle von **1** und **3b** wurden durch Abkühlen einer Acetonitril/*n*-Pentan-Lösung auf 0°C erhalten. Die Messung der Reflexe erfolgte mittels eines Bruker (Siemens) SMART CCD-Systems ($\text{Mo}-K_\alpha$ Strahlung). Die Kristall- und Messdaten der Komplexe **1** und **3b** sind in Tabelle 3 aufgeführt; ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind der Tabelle 1 (Komplex **1**) sowie der Tabelle 2 (Komplex **3b**) zu entnehmen. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELX-97; G.M. Sheldrick, Universität Göttingen; Göttingen 1997). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome in **1** wurden berechnet, diejenigen in **3b** verfeinert. Eine Absorptionskorrektur (empirisch mit SADABS) wurde durchgeführt. Die in den Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Festkörperstrukturen wurden mit dem Programm ZORTEP (L. Zsolnai, G. Huttner, Universität Heidelberg, 1998) angefertigt.

Anerkennung

Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Degussa AG/Hanau danken wir für großzügige Chemikalienspenden und Herrn Dr H. Plänitz sowie Frau S. Ahrens für die Gestaltung dieses Manuskriptes.

Literatur

- [1] Übersichtsartikel: (a) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113. (b) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* 1 (1996) 1. (c) H. Lang, G. Rheinwald, *J. für Prakt. Chem./Chem. Ztg.* 341 (1999) 1 und dort zit. Lit.
- [2] N. Mansilla, S. Ramspeck, G. Rheinwald, H. Lang, *Organometallics* (in Vorbereitung).
- [3] (a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 12 (1993) 5008. (b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 409 (1991) C7. (c) M. Herres, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 480 (1994) 235.
- [4] (a) H. Lang, W. Imhof, *Chem. Ber.* 125 (1992) 1307. (b) H. Lang, M. Herres, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 465 (1994) 283. (c) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 429. (d) S. Back, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* 17 (1998) 41. (e) S. Back, G. Rheinwald, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 563 (1998) 73.
- [5] (a) S.L. Pulst, P. Arndt, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1753. (b) U. Rosenthal, S.L. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V.V. Burlakov, *Organometallics* 14 (1996) 2961. (c) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V.V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* (1998) 111.
- [6] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2664.
- [7] H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 406 (1991) C5.
- [8] (a) J.R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2083. (b) *ibid.*, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2196. (c) I. Ara, J.R. Berenguer, E. Eguizabal, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martin, F. Martínez, *Organometallics* 17 (1998) 4578.
- [9] M. Ciriano, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.A.G. Stone, H. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 1749.
- [10] H. Lang, I.Y. Wu, S. Weinmann, Chr. Weber, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* 541 (1997) 157.
- [11] (a) H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 85. (b) M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2476. (c) K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 553 (1998) 31.
- [12] (a) M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4817. (b) M.D. Janssen, M. Herres, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 925. (c) M.D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, D.M. Grove, A.L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* 14 (1995) 1098. (d) M.D. Janssen, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 495 (1995) 135. (e) H. Lang, K. Köhler, M. Büchner, *Chem. Ber.* 128 (1995) 525.
- [13] H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner, *J. Strähle, Organometallics* 18 (1999) 598.
- [14] (a) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Organometallics* 12 (1993) 5008. (b) H. Lang, K. Köhler, B. Schmiemanz, *J. Organomet. Chem.* 495 (1995) 135. (c) Y. Hayashi, M. Osawa, K. Kobayashi, T. Sato, M. Sato, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* 569 (1998) 169.
- [15] (a) K. Köhler, S.J. Silverio, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, H. Lang, *Organometallics* 16 (1997) 4970. (b) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 2043.
- [16] Titan(III)–Pinzetten Moleküle: (a) V. Varga, J. Hiller, U. Thewalt, M. Polasek, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* 553 (1998) 15. (b) V. Varga, J. Hiller, M. Polasek, U. Thewalt, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* 515 (1996) 57 und dort zit. Lit.
- [17] (a) S. Yamazaki, A. Deeming, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 3051. (b) S. Yamazaki, A.D.J. Deeming, M.B. Hurtshouse, *Inorg. Chim. Acta* 235 (1995) 147. (c) J. Forniés, E. Lalinde, F. Martínez, M.T. Moreno, *J. Organomet. Chem.* 455 (1993) 271.
- [18] (a) J. Forniés, E. Lalinde, A. Martin, M.T. Moreno, *J. Organomet. Chem.* 490 (1995) 179. (b) J.R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martin, M.T. Moreno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 3343. (c) J.R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, F. Martínez, *Organometallics* 15 (1996) 4537. (d) J. Forniés, M.A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martínez, M.T. Moreno, *Organometallics* 11 (1992) 2873.
- [19] (a) J. Forniés, M.A. Gomez-Saso, F. Martínez, E. Lalinde, M.T. Moreno, A.J. Welch, *New J. Chem.* 16 (1992) 483. (b) I. Ara, J. Forniés, E. Lalinde, M.T. Moreno, M. Tomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 2397.
- [20] (a) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 219. (b) J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* (1995) 79. (c) B. Happ, T. Bartik, C. Zucchi, M.C. Rossi, F. Ghelfi, G. Palyi, G. Varadi, G. Zsalontai, I.T. Horvath, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* 14 (1995) 809. (d) R.S. Dickson, A.R. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* 12 (1974) 323.
- [21] (a) G. Bruno, S. Lanza, F. Nicolo, *Acta Cryst.* C46 (1990) 765. (b) G.B. Deacon, K.T. Nelson, *Acta Cryst.* C47 (1991) 1819.
- [22] (a) G.B. Deacon, K.T. Nelson, E.R.T. Tiekink, *Acta Cryst. Sect. C* 47 (1991) 1819. (b) D.L. Thorn, J.C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.* 342 (1988) 269. (c) V.G. Albano, D. Braga, V. De Felice, A. Panunzi, A. Vitaglian, *Organometallics* 6 (1987) 517. (d) J.M. Wisner, T.J. Bartczak, J.A. Ibers, *Organometallics* 5 (1986) 2044. (e) R. Bardi, A.M. Piazzesi, *Cryst. Struct. Commun.* (1981) 807.
- [23] F.R. Hartley, *Comprehensive Organometallic Chemistry I*, vol. 6. S., pp. 471.
- [24] (a) P.J. Stang, M.H. Kowalski, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3356. (b) H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics* 7 (1988) 2257. (c) K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* 348 (1988) C12.
- [25] S.L. James, M. Younus, P.R. Raithby, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 233.
- [26] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie*, 13. neubearbeitete Auflage, Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1989, pp. 486.