

Zur Reaktivität von dinuklearen Platina- β -diketonen gegenüber Phosphanen: Diacetylplatin(II)-Komplexe und mononukleare Platina- β -diketone

The Reactivity of Dinuclear Platina- β -diketones with Phosphines: Diacetylplatinum(II) Complexes and Mononuclear Platina- β -diketones

Christian Albrecht, Christoph Wagner und Dirk Steinborn*

Halle, Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 2008; angenommen 24. Juni 2008.

Dr. habil. Werner Hanke in Anerkennung und mit Dank für sein jahrzehntelanges Wirken für diese Zeitschrift gewidmet

Abstract. Addition of mono- and bidentate phosphines or of AsPh_3 to the platina- β -diketone $[\text{Pt}_2\{(\text{COMe})_2\text{H}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**1**) followed by the addition of NaOMe at -70°C resulted in the formation of diacetyl platinum(II) complexes $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{COMe})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, **2a**; $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, **2b**; $\text{PPh}_2(4\text{-py})$, **2c**; PMePh_2 , **2d**; AsPh_3 , **2d**) and $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{L}^-\text{L})]$ ($\text{L}^-\text{L} = \text{dppe}$, **3b**; dppp , **3c**), respectively. The analogous reaction with dppm afforded the dinuclear complex $\text{cis-}[\{\text{Pt}(\text{COMe})_2\}_2(\mu\text{-dppm})_2]$ (**4**) that reacted in boiling acetone yielding $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{dppm})]$ (**3a**). The reactions **1** $\rightarrow$ **2/3** were found to proceed via thermally highly unstable cationic mononuclear platina- β -diketone π -intermediates $[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}_2\text{L}_2]^+$ and $[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}(\text{L}^-\text{L})]^+$, respectively, that could be isolated as

chlorides for $\text{L}^-\text{L} = \text{dppe}$ (**5a**) and dppp (**5b**). The reversibility of the deprotonation of type **5** complexes with NaOMe yielding type **3** complexes was shown by the protonation of the diacetyl complex **3b** with HBF_4 yielding the platina- β -diketone $[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}(\text{dppe})(\text{BF}_4)]$ (**5c**). All compounds were fully characterized by means of NMR and IR spectroscopies, and microanalyses. X-ray diffraction analysis was performed for the complex $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$ (**2a** $\cdot$ $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$).

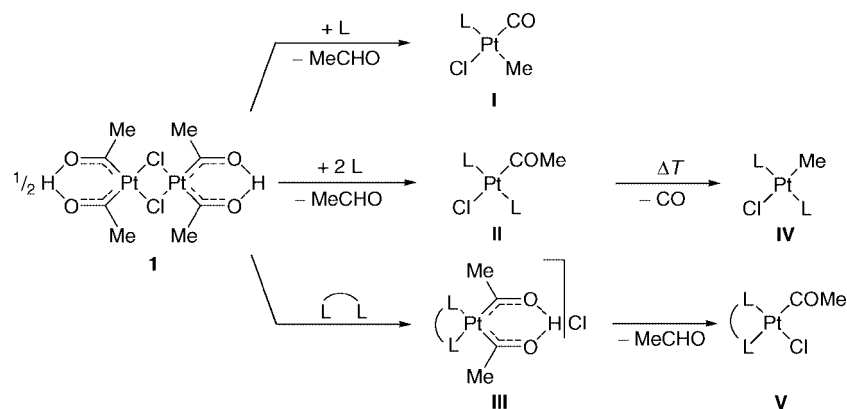
Keywords: Platinum; Diacetyl platinum(II) complexes; Platina- β -diketones; Phosphine ligands; Crystal structures

1 Einleitung

Metalla- β -diketone sind formal 1,3-Diketone in der Enolform, deren CH-Fragment durch ein Metallfragment substituiert ist. Diese Verbindungen können auch als Hydroxycarben(acyl)-Komplexe verstanden werden, in denen der Hydroxycarbenligand durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert ist. Die Synthese von Metalla- β -diketonen gelang erstmals Lukehart et al. durch Umsetzung von *cis*-Acyl(carbonyl)-Komplexen mit Lithiumorganen bzw. Grignardreagenzien und nachfolgender Protonierung des gebildeten Anions [1]. Wir konnten zeigen, dass Hexachloroplatinsäure in *n*-Butanol mit Bis(trimethylsilyl)acetylen zu $[\text{Pt}_2\{(\text{COMe})_2\text{H}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**1**), dem ersten Platina- β -diketon reagiert [2]. Dieses Platina- β -dike-

ton stellt zugleich auch das erste dinukleare Metalla- β -diketon dar. Die Reaktivität von **1** unterscheidet sich grundsätzlich von den Metalla- β -diketonen des Lukehart-Typs. Ursache hierfür ist sowohl der elektronisch ungesättigte Charakter des 16-ve-Komplexes **1** ($\text{ve} = \text{Valenzelektronen}$) als auch seine kinetische Labilität [3]. Reaktionen von **1** mit mono- und bidentaten Phosphanliganden L bzw. L^-L (Schema 1) führen unter Abspaltung von Acetaldehyd zu Carbonylmethyl- (**I**) und Acetylchloroplatin(II)-Komplexen (**II/V**). Alle diese Reaktionen und auch die thermisch induzierte Decarbonylierung der Acetylkomplexe (**II** $\rightarrow$ **IV**) bieten einen leichten Zugang zu einer breiten Palette von Acetyl- und Methylplatin(II)-Komplexen [4]. Im Falle der Umsetzung mit bidentaten Phosphanliganden konnte NMR-spektroskopisch die Bildung von thermisch sehr wenig stabilen kationischen, mononuklearen Platina- β -diketonen **III** als Zwischenverbindungen nachgewiesen werden [5]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit berichten wir erstmals über die Isolierung dieser Komplexe sowie den NMR-spektroskopischen Nachweis der analogen Komplexe mit monodentaten Phosphanliganden. Darüber hinaus gelang

* Prof. Dr. Dirk Steinborn
Institut für Chemie – Anorganische Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
D-06120 Halle/Germany
E-mail: dirk.steinborn@chemie.uni-halle.de



Schema 1 Zur Reaktivität des dinuklearen Platina-β-diketons **1** gegenüber mono- und bidentaten Phosphanen L bzw. L–L.

es uns, diese Zwischenstufen bei tiefen Temperaturen zu deprotonieren und so in einfacher Weise Diacetylplatin(II)-Komplexe mit Phosphanliganden zugänglich zu machen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese und Charakterisierung von Diacetylplatin(II)-Komplexen mit Phosphanliganden

Synthese

Bei der Umsetzung einer auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlten Lösung von $[\text{Pt}_2\{(\text{COMe})_2\text{H}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**1**) in Methylenchlorid mit vier Äquivalenten eines monodentaten Phosphans bzw. Arsans ($\text{L} = \text{PPh}_3$, AsPh_3 , $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{PPh}_2(4\text{-py})$, PMePh_2) bzw. mit zwei Äquivalenten eines bidentaten Phosphans ($\text{L-L} = \text{dppe}$, dppp) sind sofort gelbgrüne Lösungen entstanden (außer für $\text{PPh}_2(4\text{-py})$: rote Lösung). Dabei haben sich unter Spaltung der Pt–Cl–Pt-Brücken und Substitution eines Chloridoliganden kationische, mononukleare Platina-β-diketonen $[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}(\text{L})\text{Cl}]$ bzw. $[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}(\text{L-L})\text{Cl}]$ (Schema 1, **III**) gebildet. Bei den Umsetzungen mit Diphosphanen konnten diese NMR-spektroskopisch identifiziert [4b, 5, 6] und im Rahmen dieser Untersuchungen auch in Substanz isoliert werden (siehe 3.2.). Im Falle der Reaktion von **1** mit vier Äquivalenten PPh_3 bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das kationische, mononukleare Platina-β-diketon $\text{cis-}[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ ¹⁾ NMR-spektroskopisch nachgewiesen, das – wie in [4b] beschrieben – oberhalb dieser Temperatur sehr schnell unter Bildung des Monoacetylplatin(II)-Komplexes $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ und Acetaldehyd zerfällt. Bedingt durch die geringe thermische Beständigkeit gelang eine Isolierung von $[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ nicht.

Durch Zugabe zweier Äquivalente NaOMe bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nachfolgender Abtrennung des gebildeten NaCl sind die entsprechenden Diacetylplatin(II)-Komplexe $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{COMe})_2\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, **2a**; $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, **2b**;

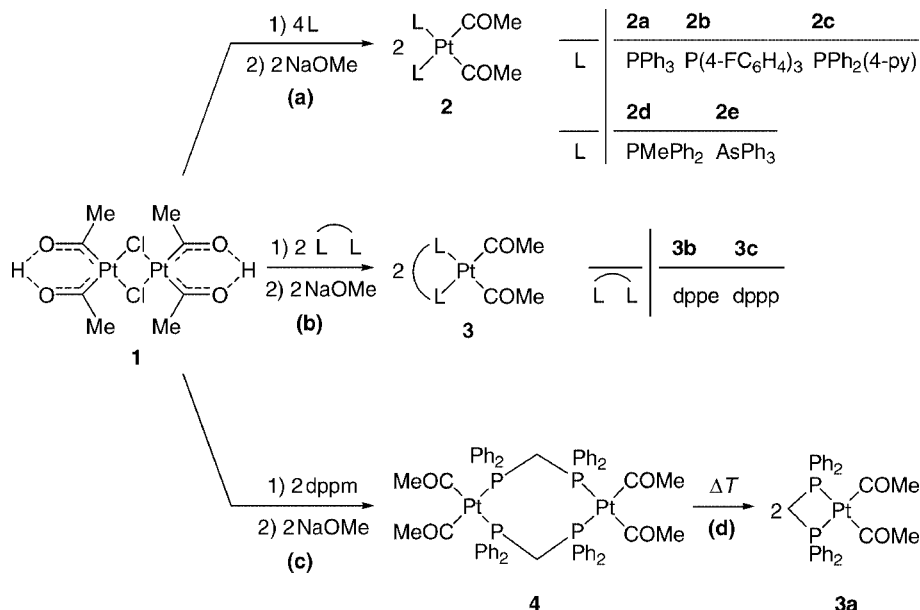
$\text{PPh}_2(4\text{-py})$, **2c**; PMePh_2 , **2d**; AsPh_3 , **2d**) (Schema 2, **a**) bzw. $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{L-L})]$ ($\text{L} = \text{dppe}$, **3b**; dppp , **3c**) (Schema 2, **b**) als hellgelbe, luftstabile Feststoffe in mittleren bis guten Ausbeuten (63–90 %) gewonnen worden. Am Beispiel der Synthese von **2a** wurde geprüft, ob die Base NaOMe durch Pyridinderivate oder tertiäre Amine ersetzt werden kann. Nach entsprechender Aufarbeitung (Ausfällen mit *n*-Pentan) wurde jedoch in allen Fällen ein Substanzgemisch, bestehend aus etwa gleichen Teilen **2a** und dem entsprechenden Monoacetylkomplex $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten. Wie aus Schema 2 (c) ersichtlich, lieferte die analoge Reaktion mit dppm zunächst den dinuklearen Diacetylplatin(II)-Komplex $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{COMe})_2]_2(\mu\text{-dppm})_2$ (**4**) mit verbrückenden dppm -Liganden, der in siedendem Aceton in den mononuklearen Komplex $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{dppm})]$ (**3a**) übergeht (Schema 2, **d**). Ein ähnliches Verhalten wurde bei der thermischen Behandlung von $\text{cis-}[(\text{PtMe})_2(\mu\text{-dppm})_2]$ beobachtet [7].

Die Komplexe **2** und **3** sind an der Luft über längere Zeit stabil, zersetzen sich aber in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages unter Abscheidung eines schwarzen Rückstandes (vermutlich Pt) und einer Reihe von nicht identifizierten organischen Produkten. Die Zersetzungstemperaturen belegen (Tabelle 1), dass Diacetylkomplexe mit bidentaten Phosphanen **3** ($97\text{--}203\text{ }^{\circ}\text{C}$) thermisch stabiler sind als solche mit monodentaten Phosphanen **2** ($64\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$). Der dinukleare Komplex **4** erwies sich als luft- und temperaturempfindlich. Die Konstitution der Komplexe ist durch Elementaranalyse, NMR- (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) und IR-spektroskopische Untersuchungen sowie für $2a \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$ auch durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse sichergestellt.

Struktur von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$ (**2a** $\cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$)

Kristalle von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**2a**) wurden aus Chloroform/Diethylether als $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$ erhalten. Die Kristallisation als Hydrat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ist auf die Verwendung nicht getrockneter Lösungsmittel zurückzuführen. Die

¹⁾ ^1H -NMR (500 MHz, $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 1.89 (CH_3), 19.23 (OHO); ^{31}P -NMR (202 MHz, $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 10.7, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 1870\text{ Hz}$.



Schema 2 Zur Reaktivität des Platina- β -diketons **1** gegenüber mono- und bidentaten Phosphanen sowie AsPh_3 und NaOMe ($T = -70\text{ }^\circ\text{C}$).

Struktur des Komplexes ist in Abb. 1 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungslegende aufgeführt.

Das Platinatom in **2a** · H₂O · CHCl₃ ist in guter Näherung quadratisch-planar koordiniert (Winkelsumme: 360.0°). Die

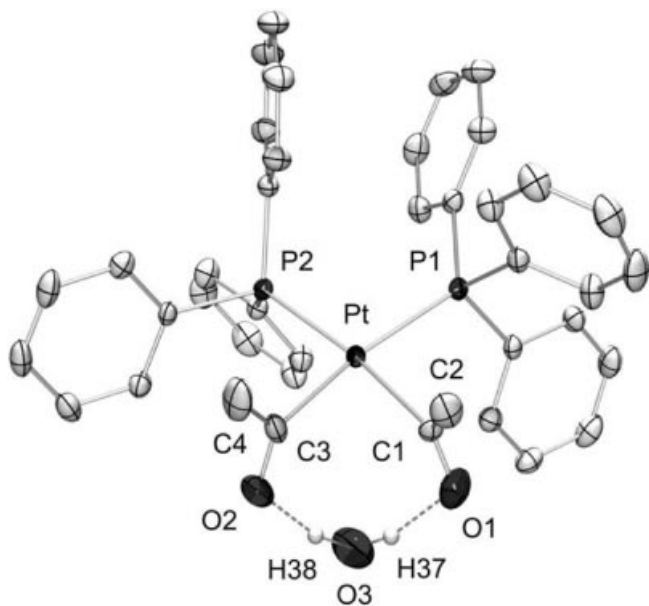


Abbildung 1 Struktur von *cis*-[Pt(OMe)₂(PPh₃)₂]·H₂O (**2a**·H₂O) in Kristallen von **2a**·H₂O·CHCl₃. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome abgesehen von denen des Wassermoleküls wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in°): Pt–P1 2.350(2), Pt–P2 2.314(2), Pt–C1 2.093(6), Pt–C3 2.065(7), H37···O1 2.13, H38···O2 1.89(8), P1–Pt–P2 101.0(1), P1–Pt–C1 87.7(2), P2–Pt–C3 89.4(1), C1–Pt–C3 81.9(2).

größte Abweichung von der Komplexebene weist das Pt-Atom mit 0.023(1) Å auf. Infolge des relativ großen Raumbedarfs der Triphenylphosphanliganden ist der P1–Pt–P2-Winkel deutlich aufgeweitet (P1–Pt–P2 101.0(1)°, C1–Pt–C3 81.9(2)°). Die Ebenen der Acetyliliganden sind nahezu senkrecht zur Komplexebene angeordnet (C2–C1–O1-Ebene: 85.7(8)°; C4–C3–O2-Ebene: 86.0(7)°) und zwar derart, dass die Sauerstoffatome der Acetyliliganden auf der gleichen Seite der Komplexebene (cisoid) liegen. In der analogen Verbindung *cis*-[Pt(COPh)₂(PPh₃)₂] findet sich – wahrscheinlich durch den Platzbedarf der Phenylsubstituenten der Benzoylliganden bedingt – eine transoide Anordnung [8]. Die cisoide Konformation in **2a**·H₂O·CHCl₃ wird offensichtlich durch die Ausbildung von zwei recht starken O–H···O-Wasserstoffbrücken [9] stabilisiert, in denen die Sauerstoffatome der Acetyliliganden als H-Akzeptoren und das Wassermolekül als H-Donor fungieren (O3–H37···O1: O3···O1 2.98(1) Å, O3–H37 0.89 Å, H37···O1 2.13 Å, O1–H37···O3 159°, O3–H38···O2: O3···O2 2.74(1) Å, O3–H38 0.89 Å, H38···O1 1.89 Å, O1–H38···O2 161°). Darüber hinaus wirkt H₂O auch als H-Akzeptor und bildet eine C–H···O-Brücke zu CHCl₃ aus (C41–H···O3: C41···O3 2.96(2) Å, C41–H 0.98 Å, H···O3 2.01 Å, C41–H···O3 165°) [10]. Die Bedeutung des Wassermoleküls für die Strukturbildung wird auch daraus ersichtlich, dass alle Versuche fehlschlugen, **2a** aus getrockneten Lösungsmitteln kristallin zu erhalten.

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 2 und 3

Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **2** und **3** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die ¹H-NMR-Spekt-

Tabelle 1 Ausgewählte NMR- (δ in ppm, J in Hz) und IR-spektroskopische Daten (ν in cm^{-1}) sowie Zersetzungstemperaturen (T_{dec} in $^{\circ}\text{C}$) der Diacetylplatin(II)-Komplexe *cis*-[Pt(COMe) $_2$ L $_2$] (**2**) und [Pt(COMe) $_2$ (L --- L)] (**3**).

L/L --- L	T_{dec}	$\delta(\text{CH}_3)$ [$^3J(\text{Pt},\text{H})$]	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{P})$ [$^1J(\text{Pt},\text{P})$]	$\Delta\delta(\text{P})^{\text{a)}$	$\Delta_{\text{R}}^{\text{b)}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
2a PPh $_3$	64	1.61 [16.85] ^c	246.0	15.1 [1591]	19.3		1627/ 1608
2b P(4-FC $_6$ H $_4$) $_3$	77–79	1.61 [16.93]	243.2	14.1 [1577]	22.0		1637/ 1616
2c PPh $_2$ (4-py)	72	1.61 [17.58]	242.1	14.4 [1563]	20.3		1606/ 1574
2d PMePh $_2$		1.82 [16.60]	249.6	–1.9 [1591]	23.7		
2e AsPh $_3$	85	1.80 [19.92]	237.2				1631/ 1611
3a dppm	97–100	2.15 [19.52]	245.0	–30.4 [1184]	–9.2	–32.9	1622/ 1599
3b dppe	203	1.84 [16.60]	250.6	39.1 [1498]	50.5	26.8	1614/ 1594
3c dppp	169–172	1.63 [16.60]	250.9	–5.3 [1516]	11.0	–12.7	1625/ 1606

^{a)} $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P}_{\text{koor.}}) - \delta(\text{P}_{\text{frei}})$. ^{b)} Ringbeitrag (siehe Text). ^{c)} $\delta(\text{CH}_3)$ 2.09 ppm, $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 14$ Hz [28].

ren der Komplexe **2** zeigen für die Methylgruppen der Acetylgruppen Resonanzen zwischen 1.61 und 1.82 ppm, die verglichen mit den entsprechenden Monoacetylkomplexen *trans*-[Pt(COMe)Cl(L) $_2$] um ca. 0.45 ppm nach tiefem Feld verschoben sind [4, 5, 11]. Zudem sind die $^3J(\text{Pt},\text{H})$ -Kopplungskonstanten um zirka 3.5 Hz deutlich erhöht. Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in **3** sind mit denen der entsprechenden Monoacetylkomplexe vergleichbar.

Die Komplexe **2** und **3** zeigen in den ^{13}C -NMR-Spektren für die Methylgruppen ($\delta(\text{CH}_3)$ 41.4–44.2 ppm) komplizierte Signalmuster. Diese Methyl- ^{13}C -Atome repräsentieren die X-Teile von ABX-Spinsystemen (A, B = ^{31}P). Die $^2J(\text{Pt},\text{C})$ -Kopplungskonstanten (263.7–325.4 Hz, **2/3**) sind direkt aus den Spektren ermittelt worden. Die Größe der $^1J(\text{Pt},\text{C})$ - (953.8–1037.1 Hz, **2a,c/3b,c**) und $^1J(\text{Pt},\text{P})$ -Kopplungskonstanten (1563–1591 Hz, **2**; 1184–1516 Hz, **3**) deutet auf den großen *trans*-Einfluss des Acetylgruppen und den damit einhergehenden hohen *s*-Anteil in der Pt–C-Bindung hin [12, 13]. Wie aus der Gegenüberstellung der $\delta(\text{P})$ -Werte in Tabelle 1 ersichtlich wird, bestehen teilweise erhebliche Unterschiede zwischen den Komplexen **2** und **3**. Diese sind auf den Chelateffekt zurückzuführen, der unter anderem durch die Ermittlung des Ringbeitrages Δ_{R} abgeschätzt werden kann [14]. Der Ringbeitrag berechnet sich aus der Differenz des $\Delta\delta(\text{P})$ -Wertes eines Chelatkomplexes und dem $\Delta\delta(\text{P})$ -Wertes eines *cis*-disubstituierten Analogons und ist somit abhängig von der elektronischen und sterischen Natur der *trans*-Liganden. Als *cis*-disubstituiertes Analogon wurde Komplex **2d** gewählt. Die Δ_{R} -Werte der Komplexe **3** zeigen erwartungsgemäß, dass die Phosphoratome in der Verbindung **3a** (4-gliedriger Ring, $\Delta_{\text{R}} = -32.9$ ppm) stärker abgeschirmt sind als diejenigen in **3c** (6-gliedriger Ring, $\Delta_{\text{R}} = -12.7$ ppm). Die Phosphoratome in **3b** (5-gliedriger Ring, $\Delta_{\text{R}} = 26.8$ ppm) sind dagegen deutlich entschirmt.

Die IR-Spektren von **2** und **3** zeigen zwei C–O-Valenzschwingungen im für Acetylkomplexe typischen Bereich von 1574–1616 cm^{-1} und 1594–1631 cm^{-1} [15]. Verglichen mit analogen Monoacetylplatin(II)-Komplexen sind diese Werte um bis zu 39 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

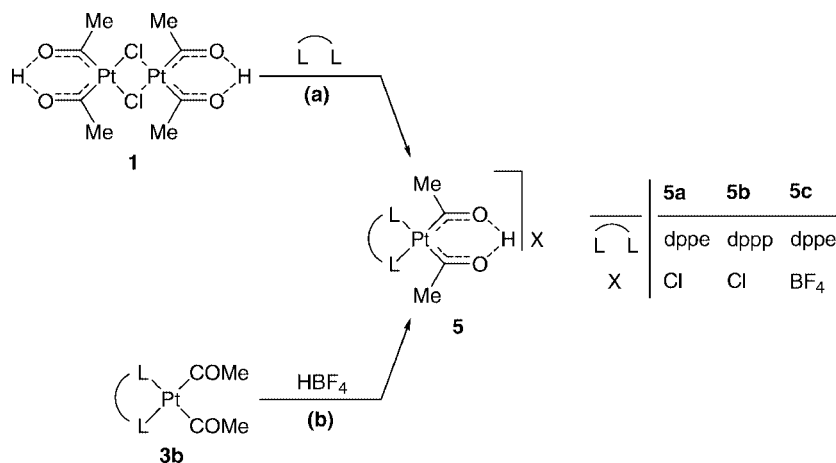
Spektroskopische Charakterisierung des Komplexes **4**

Temperaturabhängige ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen das Vorliegen verschiedener Konformere des achteckigen Pt $_2$ P $_4$ C $_2$ -Ringes, die sich bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnell ineinander umwandeln. Im ^1H -NMR-Spektrum (27 $^{\circ}\text{C}$) wurde für die Methyl- und Methylenprotonen jeweils ein breites Signal bei 2.12 sowie 3.20 ppm gefunden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (27 $^{\circ}\text{C}$) zeigt ein symmetrisches Multipllett bei –2.7 ppm. Zur Bestimmung der Spinsysteme der einzelnen Isotopomeren wird im schnellen Konformerengleichgewicht nur die Konformation höchster Symmetrie zur Analyse herangezogen [16]. Daher ist das bei Raumtemperatur gemessene Spektrum als Superposition der A- bzw. AB-Teile der Spinsysteme A $_4$, AA'BB'X und AA'A''A'''XX' (A, B = ^{31}P , X = ^{195}Pt) zu interpretieren. Alle Spinsysteme wurden durch Iteration mit der Software PERCH ausgewertet. Die Größe der Pt–P-Kopplungskonstante deutet darauf hin, dass, wie in den Komplexen **2** und **3**, die Acetylgruppen *trans* zu den P-Liganden angeordnet sind ($^1J(\text{Pt},\text{P}) = 1545$ Hz, **4**; $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 1184$ –1591 Hz, **2/3**). Hieraus resultiert eine *cis*-Anordnung der verbrückenden dppm-Liganden. Dies wird ebenso durch die berechneten Kopplungskonstanten ($^2J(\text{P},\text{P}) = 41$ Hz, $^3J(\text{Pt},\text{P}) = 18$ Hz, $^4J(\text{P},\text{P}) < 1$ Hz, $^4J(\text{Pt},\text{Pt}) = 50$ Hz) bestätigt [7, 17]. Wird nunmehr schrittweise die Messtemperatur auf –30 $^{\circ}\text{C}$ erniedrigt, so ist eine Aufspaltung der Resonanzen sowohl für die Methylen- und Methylprotonen als auch die der Phosphoresonanz zu beobachten. Eine detaillierte Auswertung war aufgrund der großen Signalthalbwertsbreiten bis zu 30 Hz (^1H -NMR) bzw. 160 Hz (^{31}P -NMR) nicht möglich. In Kristallen von Platin(II)-Komplexen des Typs [L $_2$ Pt(μ -dppm) $_2$ PtL $_2$] $^{x+}$ (L = Me, Ph, C $\equiv$ CR, CN, CO, MeCN; $x = 0, 2$) sind überwiegend annähernd C $_{2h}$ - und C $_2$ -symmetrische Ringkonformationen gefunden worden [7, 17, 18]. Das IR-Spektrum des Komplexes **4** zeigt im Unterschied zu den Komplexen der Typen **2** und **3** lediglich eine starke Bande bei 1610 cm^{-1} , welche der C–O-Valenzschwingung zuzuordnen ist.

2.2 Synthese und Charakterisierung von mononuklearen Platina- β -diketonen mit Diphosphanliganden

Synthese

Die Platina- β -diketone [Pt{(COMe) $_2$ H}{(L --- L)}]Cl (L --- L = dppe, **5a**; dppp, **5b**) wurden durch direkte Umsetzung des dinuklearen Platina- β -diketons **1** mit zwei Äquivalenten



Schema 3 Zur Synthese kationischer mononuklearer Platina-β-diketone **5** ($T = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$).

dppe bzw. dppp bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Methylenchlorid (Schema 3, **a**) gewonnen. Dabei bildeten sich augenblicklich hellgelbe Lösungen, aus denen durch sofortige Zugabe von *n*-Pentan bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ die mononuklearen Komplexe **5a** bzw. **5b** in Form hellgelber Feststoffe in guten Ausbeuten (70–84 %) isoliert worden. Ein anderer Zugang zu mononuklearen kationischen Platina-β-diketonen wurde durch Protonierung von $[\text{Pt}(\text{COMe})_2(\text{dppe})]$ (**3b**) mit wasserfreier HBF_4 gefunden: Die Umsetzung im äquimolaren Verhältnis bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Methylenchlorid lieferte nach analoger Aufarbeitung $[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}(\text{dppe})](\text{BF}_4)$ (**5c**) in einer Ausbeute von 66 % (Schema 3, **b**). Demgegenüber führte die Protonierung des Diacetylplatin(II)-Komplexes **3b** mit einer äquimolaren Menge HCl bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausschließlich zur Bildung von $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{dppe})]$ und $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ im ungefähren Verhältnis von 3:1.

Die Komplexe **5** sind luft- und temperaturempfindlich. Im festen Zustand zersetzen sie sich bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden, sind jedoch bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ über mehrere Wochen stabil. Ein Vergleich der Zersetzungstemperaturen von **5** (55–64 $^{\circ}\text{C}$, Tab. 2) mit mononuklearen Platina-β-diketonen des Typs $[\text{PtCl}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}\text{L}]$ ($\text{L} = \text{py}$, chin , $T_{\text{dec.}}$: 92–102 $^{\circ}\text{C}$) [5] und $(\text{PPh}_4)[\text{PtCl}_2\{(\text{COMe})_2\text{H}\}]$ ($T_{\text{dec.}}$: 109 $^{\circ}\text{C}$) [19] zeigt deutlich ihre geringere Stabilität. Lösungen von **5** zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde. Im Falle von **5a** und **5b** entsteht dabei $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{dppe})]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{dppp})]$, während bei **5c** unter CO-Extrusion $[\text{PtMe}(\text{CO})(\text{dppe})](\text{BF}_4)$ gebildet wird.

Spektroskopische Charakterisierung

Ausgewählte NMR- sowie IR-spektroskopische Daten der Komplexe **5** sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Im Einklang mit der symmetrischen Koordination der bidentaten *P*-Liganden wurden für die Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum Singulets gefunden, welche von Platinsatelliten flankiert sind ($\delta(\text{CH}_3)$ 1.81–2.02 ppm). Im Vergleich mit den entsprechenden Diacetylplatin(II)-Komplexen **3** sind

Tabelle 2 Ausgewählte NMR- (δ in ppm, J in Hz) und IR-spektroskopische Daten (ν in cm^{-1}) sowie Zersetzungstemperaturen ($T_{\text{dec.}}$ in $^{\circ}\text{C}$) der mononuklearen Platina-β-diketone $[\text{Pt}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}(\text{L-L})]\text{X}$ (**5**).

	L-L	X	$T_{\text{dec.}}$	$\delta(\text{CH}_3)$ [$^3J(\text{Pt},\text{H})$]	$\delta(\text{P})$ [$^1J(\text{Pt},\text{P})$]	$\nu(\text{C-O})$
5a	dppe	Cl	61–64	2.02 [16.60] ^{a)}	40.0 [1691] ^{b)}	1624
5b	dppp	Cl	55–58	1.81 [18.55] ^{c)}	–7.3 [1712] ^{d)}	1622
5c	dppe	BF_4	62–64	2.01 [16.60]	40.8 [1741]	1630

^{a)} $\delta(\text{CH}_3) = 2.02$, $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 16.5\text{ Hz}$. ^{b)} $\delta(\text{P}) = 39.5$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 1725\text{ Hz}$.

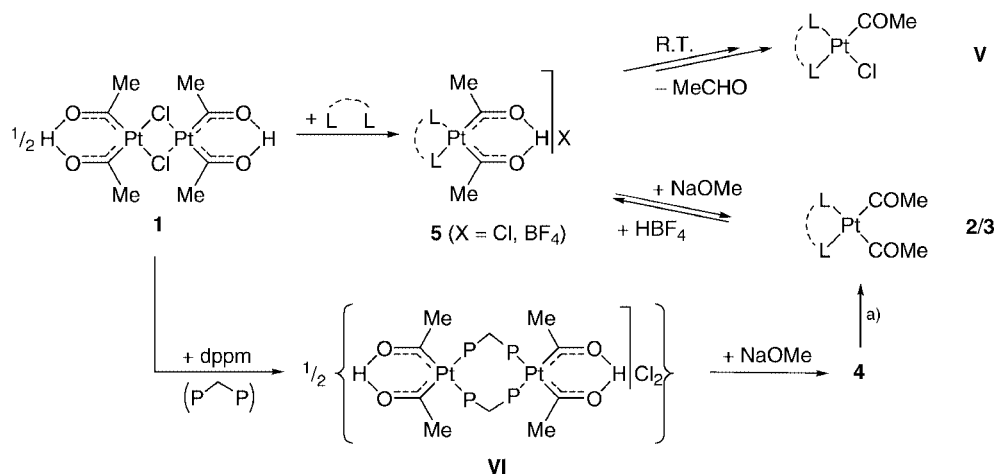
^{c)} $\delta(\text{CH}_3) = 1.89$. ^{d)} $\delta(\text{P}) = -7.7$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 1696\text{ Hz}$. Alle Angaben aus [5].

die Resonanzen in **5** um ca. 0.2 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen wie erwartet ebenfalls von Platinsatelliten flankierte Singulets. Die $^1J(\text{Pt},\text{P})$ -Kopplungskonstanten in **5** sind um 200–250 ppm größer als die in den entsprechenden Diacetylkomplexen **3** (1498/1516 vs. 1691–1741 Hz). In den beiden dppe-Komplexen **5a** und **5c** ist kein Einfluss des Anions (Cl vs. BF_4) auf die NMR-Parameter zu erkennen.

Die C–O-Valenzschwingungen in den Komplexen **5** werden zwischen 1622 und 1630 cm^{-1} gefunden und sind – unerwarteterweise – nicht nur im Vergleich mit **3**, sondern auch im Vergleich mit anderen Platina-β-diketonen um ca. 20 bzw. 100 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben [2, 19].

2.3 Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Reaktivität des dinuklearen Platina-β-diketons **1** gegenüber mono- und bidentaten Phosphanliganden *L* bzw. L-L untersucht worden. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Pt}/\text{P} = 2/1$ und einer Reaktionstemperatur von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden thermisch sehr instabile mononukleare, kationische Platina-β-diketone gebildet, die mit $\text{L-L} = \text{dppe}$, dppp als Coliganden isoliert (**5a/5b**) und mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten (Schema 4). Die Depro-



Schema 4 Reaktionsschema zur Synthese von Diacetylplatinkomplexen mit mono- und bidentaten Phosphanliganden L bzw. $L-L$ aus Platina- β -diketonen **1** bzw. **5** (sofern nicht anders vermerkt, alle Reaktionen bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). a) Siedendes Aceton.

tonierung dieser Komplexe mit NaOMe bei ebenfalls $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt in glatter Reaktion zu Diacetylplatin(II)-Komplexen mit mono- bzw. bidentaten Phosphanliganden (**2/3**). Lässt man den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmen, bilden sich dagegen unter Abspaltung von Acetaldehyd Acetylchloroplatin(II)-Komplexe **V**. Die Deprotonierung der mononuklearen Platina- β -diketone ist prinzipiell reversibel, wie durch die Umsetzung des Diacetyl-dppe-Komplexes **3b** mit HBF_4 zu **5c** gezeigt werden konnte (Schema 4). Dabei erwies sich die Verwendung einer Säure mit schwach koordinierendem Anion als wesentlich. Obwohl bei der analogen Umsetzung von **3b** mit HCl **5a** nicht als Zwischenverbindung nachgewiesen werden konnte, lassen die erhaltenen Produkte ($[\text{Pt}(\text{COMe})\text{Cl}(\text{dppe})]$, $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ [**5**]) zwanglos die Bildung einer solchen Zwischenverbindung vermuten. Die Reaktion von **1** mit dpmm und NaOMe bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ weist die Besonderheit auf, dass ein dinuklearer Diacetylkomplex **4** gebildet wird, der thermisch in den mononuklearen Diacetylkomplex **3a** übergeht. Das legt zum einen die Bildung eines dikationischen dpmm-verbrückten Platina- β -diketons (Schema 4, **VI**) als Zwischenverbindung und eine höhere Stabilität von **3a** gegenüber **4** nahe.

Die hier vorgestellten Reaktionen zur Protonierung von Diacetylplatin(II)-Komplexen zu Platina- β -diketonen und deren Deprotonierung sind ein weiterer Beleg für die grundsätzlich verschiedene Reaktivität der elektronisch ungesättigten (16 ve) Platina- β -diketone und der elektronisch gesättigten (18 ve) Lukehart'schen Metalla- β -diketone $[\text{M}\{(\text{COMe})_2\text{H}\}_2\text{L}_x]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Fe}, \dots$; $\text{L} = \text{CO}, \text{Cp}$), die bereitwillig und reversibel deprotoniert [1] und sogar zu Bis(hydroxycarben)-Komplexen protoniert werden können [20]. Auf Grund der elektronischen Sättigung des Zentralatoms und auch wegen ihrer kinetisch inerten Ligandensphäre bleibt ihnen der zu Acetaldehyd und einem Acetylkomplex führende Reaktionskanal (analog **5** $\rightarrow$ **V**, Schema 4) verschlossen. Bei den Platina- β -diketonen läuft diese Reaktion unter Protonierung des Platins über einen

Diacetyl(hydrido)platin(IV)-Zwischenkomplex $[\text{Pt}(\text{COMe})_2\text{Cl}(\text{H})\text{L}_2]$ ab [3, 21]. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen einen einfachen Weg auf, Diacetylplatin(II)-Komplexe mit einer breiten Palette an mono- und bidentaten Phosphan-Coliganden zu synthetisieren.

3 Experimentelles

3.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Analysemethoden

Alle Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mittels Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon der Qualität 4.6 (Fa. Linde) verwendet. Alle Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardverfahren getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch frisch destilliert. Zersetzungstemperaturen sind in einer Kapillare unter Benutzung eines Heiztisches (Mel-Temp II, lab. Devices) ermittelt worden. Die Elementaranalysen sind im elementaranalytischen Labor des Institutes für Chemie der Universität Halle (CHNS-932, Fa. Leco; VarioEL, Fa. Elementaranalytensysteme) angefertigt worden. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in KBr an einem Mattson 5000 FT-IR-Spektrometer der Fa. Galaxy durchgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Gemini 200 (200 MHz, 400 MHz) und Inova Unity 500 (500 MHz) der Fa. Varian. Als Referenz dienten bei der ^1H -NMR-Spektroskopie die Restprotonensignale und bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Lösungsmittelsignale (CDCl_3 : $\delta(\text{H})$ 7.24, $\delta(\text{C})$ 77.0; CD_2Cl_2 : $\delta(\text{H})$ 5.32, $\delta(\text{C})$ 53.8). Die ^{31}P -, ^{19}F -, sowie ^{195}Pt -NMR-Spektren wurden gegen 85 %ige H_3PO_4 in D_2O ($\delta(\text{P})$ 0.0), CFCl_3 ($\delta(\text{F})$ 0.0) bzw. H_2PtCl_6 in D_2O ($\delta(\text{Pt})$ 0.0) als externer Standard aufgenommen. Signale höherer Ordnung sind durch den Parameter N , der die Differenz der beiden äußeren Linien bezeichnet, charakterisiert [22]. Für die Berechnung der NMR-Parameter aus Spektren höherer Ordnung wurde das Programm PERCH [23] benutzt. Die Datensammlungen der Röntgen-einkristallstrukturanalyse erfolgte an einem Einkristalldiffraktometer IPDS (Fa. Stoe & Cie; Image Plate) unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, Graphitmonochromator). Für die Lösung der Struktur sind "direkte Methoden" unter Verwendung von SHELXS-97 [24] herangezogen worden. Die Verfeinerung wurde mit der vollen Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97 durchgeführt [24]. Einzelheiten

Tabelle 3 Kristallographische Daten des Komplexes **2a** · H₂O · CHCl₃.

Formel	C ₄₁ H ₃₉ Cl ₃ O ₃ P ₂ Pt
M _r in g · mol ⁻¹	943.10
Kristallgröße in mm	0.52 × 0.34 × 0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a in Å	11.731(2)
b in Å	20.623(4)
c in Å	15.904(3)
β in °	91.59(2)
V in Å ³	3846.2(12)
Z	4
ρ _{ber.} in g · cm ⁻³	1.629
μ(Mo-Kα) in mm ⁻¹	3.978
F(000)	1872
Messbereich θ _{min} –θ _{max} in °	2.13–25.95
Anzahl der Reflexe	27558
unabhängige	7418
beobachtet	5687
Daten/Parameter/Restraints	7418/458/4
Goodness-of-fit on F ²	1.028
R1 (Σ)/R1 (I > 2σ(I))	0.0579/0.0429
wR2 (Σ)/wR2 (I > 2σ(I))	0.1202/0.1135
Restelektronendichte ρ _{max} /ρ _{min} in e · Å ⁻³	1.963/–3.057
Absorptionskorrektur	numerisch
T _{min} /T _{max}	0.216/0.427

zu den Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Verfeinerung sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Schweratome sind anisotrop und H-Atome isotrop verfeinert worden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden gemäß der erhaltenen Geometrie berechnet (H37/H38 sind in der Elektronendichtemappe lokalisiert worden) und mit dem 1.2-fachen Auslenkungsparameter ihres Bindungspartners verfeinert („riding model“). Nähere Angaben können den Hinterlegungsdaten entnommen werden [25]. Die Abbildung der Struktur von *cis*-[Pt(COMe)₂(PPh₃)₂] (**2a**) in Kristallen von **2a** · H₂O · CHCl₃ wurde mit dem Programm ORTEP-3 angefertigt [26]. Die entsprechenden mono- und bidentaten Phosphane, Triphenylarsin (Aldrich, Fluka, Merck) und H₂PtCl₆ · 6H₂O (Fa. Degussa) waren kommerziell erhältlich. [Pt₂{(COMe)₂H}₂(μ-Cl)₂] (**1**) und PPh₂(4-py) sind nach Literaturangaben synthetisiert worden [2, 27].

3.2 Synthese von Diacetylplatin(II)-Komplexen *cis*-[Pt(COMe)₂(L)] (**2**)

Zu einer Lösung von **1** (100 mg, 0.16 mmol) in Methylenchlorid (1 ml) wird unter Rühren bei –70 °C schnell eine Lösung des entsprechenden monodentaten Phosphans (L = PPh₃, P(4-FC₆H₄)₃, PPh₂(4-py), PMePh₂) bzw. Triphenylarsin (0.70 mmol) in Methylenchlorid (1 ml) gegeben. Hierbei ändert sich die Farbe der Lösung nach gelbgrün (außer für PPh₂(4-py) nach rot). Sofort nach Eintreten der Farbänderung wird bei gleicher Temperatur eine Lösung von Natriummethanolat (0.31 mmol) in Methanol (100 μl) schnell hinzugefügt. Nunmehr wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid bzw. für **2c** in Chloroform (2 ml) aufgenommen, vom gebildeten NaCl abfiltriert und mit *n*-Pentan/Diethylether (3/1, 15 ml) vermischt. Hierbei scheiden sich nun hellgelbe Feststoffe (**2d**: hellgelbes Öl) der Komplexe **2** ab. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Pentan (10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Komplexe sind an der Luft über längere Zeit stabil, zersetzen sich aber in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages.

cis-[Pt(COMe)₂(PPh₃)₂] (**2a**). Ausbeute: 210 mg (83 %). T_{dec.}: 64 °C. C₄₀H₃₆O₂P₂Pt (805.74); C 59.14 (ber. 59.63), H 4.88 (4.50) %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.61 (s+d, ³J(Pt,H) = 16.85 Hz, 6H, COCH₃), 7.19 (m, 18H, *o*-, *p*-CH), 7.40 (m, 12H, *m*-CH). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 41.6 (m+dm, N = 46.6 Hz, ²J(Pt,C) = 281.6 Hz, COCH₃), 127.9 (t', N = 10.5 Hz, *m*-CH), 128.1 (m, *i*-C), 129.9 (s, *p*-CH), 134.2 (t', N = 11.4 Hz, *o*-CH), 246.0 (q' + d'q', ¹J(Pt,C) = 1037.1 Hz, N = 116.2 Hz, CO). ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ 15.1 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1591 Hz). ¹⁹⁵Pt-NMR (107 MHz, CDCl₃): δ –4150 (t, ¹J(Pt,P) = 1589 Hz). IR: ν 3078(w), 3054(w), 2977(w), 2899(w), 1627(s), 1608(s), 1480(m), 1434(s), 1327(w), 1277(w), 1181(w), 1156(w), 1093(s), 1029(w), 998(w), 744(m), 695(s), 529(s), 508(s) cm⁻¹.

cis-[Pt(COMe)₂{P(4-FC₆H₄)₃}₂] (**2b**). Ausbeute: 185 mg (63 %). T_{dec.}: 77–79 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.61 (s+d, ³J(Pt,H) = 16.93 Hz, 6H, COCH₃), 6.97 (m, 12H, *o*-CH), 7.40 (m, 12H, *m*-CH). ¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ 41.7 (t' + d't', N = 25.7 Hz, ²J(Pt,C) = 263.7 Hz, COCH₃), 115.8 (m, N = 33.3 Hz, *m*-CH), 128.0 (t', N = 50.4 Hz, *i*-C), 136.4 (m, N = 27.6 Hz, *o*-CH), 164.1 (d, ¹J(C,F) = 252.1 Hz, *p*-CF), 243.2 (q', N = 116.3 Hz, CO). ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂): δ –110.1 (s, CF). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.1 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1577 Hz). IR: ν 3097(w), 3059(w), 2964(w), 2895(w), 1637(s), 1616(s), 1587(m), 1505(s), 1394(m), 1327(w), 1234(s), 1159(s), 1092(s), 1012(w), 823(s), 526(s) cm⁻¹.

cis-[Pt(COMe)₂{PPh₂(4-py)}₂] (**2c**). Ausbeute: 230 mg (90 %). T_{dec.}: 72 °C. C₃₈H₃₄N₂O₂P₂Pt · CH₂Cl₂ · 0.3C₅H₁₂ (914.29); C 53.38 (ber. 53.20), H 4.26 (4.37), N 3.14 (3.06) %.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.61 (s+d, ³J(Pt,H) = 17.58 Hz, 6H, COCH₃), 6.92 (m, 4H, *m*-CH, 4-py), 7.36 (m, 12H, *o*-, *p*-CH, Ph), 7.60 (m, 8H, *m*-CH, Ph), 8.25 (m, 4H, *o*-CH, 4-py). ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ 41.4 (m+dm, N = 43.8 Hz, ²J(Pt,C) = 285.4 Hz, COCH₃), 126.9 (t', N = 8.6 Hz, *m*-CH, 4-py), 128.5 (t', N = 10.5 Hz, *m*-CH, Ph), 130.0 (t', N = 53.3 Hz, *i*-C, Ph), 131.0 (s, *p*-CH, Ph), 134.8 (t', N = 12.4 Hz, *o*-CH, Ph), 143.4 (m, N = 45.7 Hz, *i*-C, 4-py), 148.9 (t', N = 7.8 Hz, *o*-CH, 4-py), 242.1 (q' + d'q', ¹J(Pt,C) = 953.8 Hz, N = 112.2 Hz, CO). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ 14.4 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1563 Hz). IR: ν 3049(w), 2958(w), 2897(w), 2854(w), 1606(s), 1574(s), 1477(w), 1433(s), 1398(m), 1321(m), 1223(w), 1184(w), 1151(w), 1095(s), 997(w), 916(w), 746(m), 696(s), 530(s) cm⁻¹.

cis-[Pt(COMe)₂(PMePh₂)₂] (**2d**). Ausbeute: 161 mg (75 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.60 (m, 6H, PCH₃), 1.82 (s+d, ³J(Pt,H) = 16.60 Hz, 6H, COCH₃), 7.33 (m, 20H, *o*-, *m*-, *p*-CH). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 14.2 (t', N = 33.4 Hz, PCH₃), 42.9 (q' + d'q', N = 46.2 Hz, ²J(Pt,C) = 280.9 Hz, COCH₃), 128.3 (t', N = 9.8 Hz, *m*-CH), 130.0 (m, *p*-CH), 132.2 (t', N = 10.8 Hz, *o*-CH), 133.9 (t', N = 45.2 Hz, *i*-C), 249.6 (q', N = 117.8 Hz, CO). ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ –1.9 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1591 Hz).

cis-[Pt(COMe)₂(AsPh₃)₂] (**2e**). Ausbeute: 220 mg (78 %). T_{dec.}: 85 °C. C₄₀H₃₆As₂O₂Pt · CH₂Cl₂ · 0.25C₅H₁₂ (996.60); C 50.80 (ber. 50.91), H 4.27 (4.15) %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.80 (s+d, ³J(Pt,H) = 19.92 Hz, 6H, COCH₃), 7.15 (m, 12H, *m*-CH), 7.32 (m, 18H, *o*-, *p*-CH). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 42.3 (s, COCH₃), 128.5 (s, *m*-CH), 128.7 (s, *p*-CH), 133.6 (s, *o*-CH), 134.3 (s, *i*-C), 237.2 (s, CO). IR: ν 3072(w), 3051(w), 2999(w), 2899(w), 1631(s), 1611(s), 1580(w), 1482(m), 1434(s), 1329(m), 1306(w), 1098(m), 1078(m), 1025(w), 999(w), 744(s), 738(s), 693(s) cm⁻¹.

3.3 Synthese von Diacetylplatin(II)-Komplexen [Pt(COMe)₂(L)] (**3**)

Die Synthese und Aufarbeitung von [Pt(COMe)₂(L)] (L = dppe, **3b**; dppp, **3c**) erfolgt in Analogie zur Darstellung der Komplexe **2**, jedoch unter Verwendung von zwei Äquivalenten des entsprechenden bidentaten Phosphans. Die Komplexe sind über längere Zeit an der Luft stabil, zersetzen sich aber in Lösung innerhalb eines Tages.

[Pt(COMe)₂(dppe)₂] (**3b**). Ausbeute: 170 mg (79 %). *T*_{dec.}: 203 °C. C₃₀H₃₀O₂P₂Pt (679.58); C 52.66 (ber. 53.02), H 4.77 (4.45) %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.84 (s+d, ³J(Pt,H) = 16.60 Hz, 6H, COCH₃), 2.21 (m, 4H, CH₂), 7.43 (m, 12H, *o*-, *p*-CH), 7.66 (m, 8H, *m*-CH). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 27.6 ('q', *N* = 47.6 Hz, CH₂), 43.3 ('d'+d'd', ²J(Pt,C) = 292.7 Hz, *N* = 28.6 Hz, COCH₃), 128.8 ('d', *N* = 10.1 Hz, *m*-CH), 130.8 (s, *p*-CH), 131.3 (m, *N* = 45.0 Hz, *i*-C), 133.0 ('t', *N* = 11.6 Hz, *o*-CH), 250.6 ('q'+d'q', ¹J(Pt,C) = 962.3 Hz, *N* = 111.9 Hz, CO). ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ 39.1 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1498 Hz). ¹⁹⁵Pt-NMR (107 MHz, CDCl₃): δ -4302 (t, ¹J(Pt,P) = 1495 Hz). IR: ν 3071(w), 3050(w), 2955(w), 2890(w), 1614(s), 1594(s), 1482(m), 1435(s), 1408(m), 1325(m), 1185(w), 1100(s), 1085(s), 1025(w), 996(w), 970(w), 823(w), 755(m), 693(s), 532(s) cm⁻¹.

[Pt(COMe)₂(dppp)₂] (**3c**). Ausbeute: 160 mg (73 %). *T*_{dec.}: 169–172 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.63 (s+d, ³J(Pt,H) = 16.60 Hz, 6H, COCH₃), 1.86 (m, 2H, CH₂), 2.48 (m, 4H, CH₂), 7.33 (m, 12H, *o*-, *p*-CH), 7.57 (m, 8H, *m*-CH). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 19.4 (s(br), CH₂), 25.8 ('t', *N* = 30.4 Hz, CH₂), 42.9 ('quin'+d'quin', ²J(Pt,C) = 289.9 Hz, *N* = 57.8 Hz, COCH₃), 128.4 ('t', *N* = 10.5 Hz, *m*-CH), 130.3 (s, *p*-CH), 132.0 ('t', *N* = 47.6 Hz, *i*-C), 132.8 ('t', *N* = 10.5 Hz, *o*-CH), 250.9 ('q'+d'q', ¹J(Pt,C) = 1012.3 Hz, *N* = 120.9 Hz, CO).

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ -5.3 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1516 Hz). IR: ν 3074(w), 3049(w), 2959(w), 2899(w), 1625(s), 1606(s), 1483(w), 1434(m), 1409(w), 1323(m), 1155(w), 1097(m), 1074(m), 966(m), 912(w), 897(w), 829(w), 796(w), 745(m), 694(s), 662(m), 518(s), 494(m) cm⁻¹.

3.4 Synthese von *cis*-[Pt(COMe)₂]₂(μ -dppm)₂ (**4**)

Zu einer Lösung von **1** (100 mg, 0.16 mmol) in Methylenchlorid (1 ml) wird unter Rühren bei -70 °C schnell eine Lösung von Bis(diphenylphosphino)methan (122 mg, 0.32 mmol) in Methylenchlorid (1 ml) sowie eine Lösung aus Natriummethanolat (0.32 mmol) in Methanol (100 μ l) gegeben. Nunmehr wird die Reaktionslösung auf -40 °C erwärmt und für weitere zehn Minuten gerührt. Anschließend wird bei dieser Temperatur das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid (2 ml) aufgenommen, vom gebildeten NaCl abfiltriert und mit Diethylether (10 ml) überschichtet. Innerhalb von 24 Stunden scheidet sich **4** in Form von farblosen Nadeln ab. Diese werden bei -40 °C abfiltriert, mit Diethylether (5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Komplex **4** ist luft- und temperaturempfindlich, Lösungen zersetzen sich bei Raumtemperatur zu [Pt(COMe)₂(dppm)] (**3a**). Ausbeute: 180 mg (86 %). *T*_{dec.}: 94–96 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C): δ 2.12 (s(br), 12H, COCH₃), 3.20 (s(br), 4H, CH₂), 7.29 (m, 40H, *o*-, *m*-, *p*-CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C): δ 29.1 (s(br), CH₂), 41.7 (m, COCH₃), 128.0 (s(br), 128.7 (s(br), 129.4 (s(br), 130.4 (s(br), 131.0 (s(br), 132.6 (s(br), 135.2 (s(br), 244.5 (m, CO). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C): δ -2.7 (m, ¹J(Pt,P) = 1545 Hz, ²J(P,P) = 41 Hz, ³J(Pt,P) = 18 Hz, ⁴J(P,P) < 1 Hz, ⁴J(Pt,Pt) = 50 Hz). ¹⁹⁵Pt-NMR (107 MHz, CD₂Cl₂, 27 °C): δ -4023 (m). IR: ν 3051(w), 2958(w), 2899(w), 1610(s), 1481(w), 1433(m), 1321(w), 1090(w), 733(w), 694(w), 513(w) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 0 °C): δ 1.68/1.78 (s(br), 8H, COCH₃), 2.63 (s(br), 4H, COCH₃), 2.76/3.60 (s(br), 4H, CH₂), 6.67/7.08/7.41/7.57 (m, 40H, *o*-, *m*-, *p*-CH). ³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 0 °C): δ -3.3/-3.2 (m, ¹J(Pt,P) = 1575 Hz).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -30 °C): δ 1.62/1.91 (s(br), 8H, COCH₃), 2.67 (s(br), 4H, COCH₃), 2.75/3.58 (s(br), 4H, CH₂), 5.71–9.26 (m, 40H, *o*-, *m*-, *p*-CH). ³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, -30 °C): δ -3.7/-3.5 (m, ¹J(Pt,P) = 1561 Hz).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, -50 °C): δ 1.61/2.08 (s(br), 8H, COCH₃), 2.68 (s(br), 7H, COCH₃, CH₂), 3.54 (m, 2, CH₂), 5.68–9.61m, 40H, *o*-, *m*-, *p*-CH). ³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, -50 °C): δ -3.9 (m, ¹J(Pt,P) = 1559 Hz).

3.5 Synthese von [Pt(COMe)₂(dppm)] (**3a**)

Eine Lösung von **4** (40 mg, 0.03 mmol) in Aceton (3 ml) wird für 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf 1 ml reduziert und die nunmehr hellgelbe Lösung mit *n*-Pentan (10 ml) vermischt. Innerhalb von 24 Stunden scheidet sich **3a** in Form eines hellgelben Feststoffes ab, der abfiltriert, mit *n*-Pentan (5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 30 mg (76 %). *T*_{dec.}: 97–100 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.15 (s+d, ³J(Pt,H) = 19.52 Hz, 6H, COCH₃), 4.29 (t, ²J(P,H) = 9.77 Hz, 2H, CH₂), 7.38 (m, 12H, *o*-, *p*-CH), 7.59 (m, 8H, *m*-CH). ¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ 44.2 (d+dd, ³J(P,C) = 33.3 Hz, ²J(Pt,C) = 325.4 Hz, COCH₃), 44.6 (t, ¹J(P,C) = 12.9 Hz, CH₂), 129.1 ('t', *N* = 10.8 Hz, *m*-CH), 130.5 (m, *i*-C), 131.3 (s, *p*-CH), 132.8 (m, *N* = 14.8 Hz, *o*-CH), 245.0 ('q', *N* = 116.1 Hz, CO). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ -30.4 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1184 Hz). IR: ν 3047(m), 2958(m), 2927(m), 2852(m), 1622(s), 1599(s), 1435(s), 1099(m), 735(m), 692(m), 503(m) cm⁻¹.

3.6 Synthese von mononuklearen Platina- β -diketonen [Pt{(COMe)₂H}(L)(L)]Cl (**5a**, **b**)

Zu einer Lösung von **1** (100 mg, 0.16 mmol) in Methylenchlorid (1 ml) wird unter Rühren bei -70 °C schnell eine Lösung des bidentaten Phosphans dppe bzw. dppp (0.35 mmol) in Methylenchlorid (1 ml) gegeben. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung nach hellgelb. Sofort nach Eintreten der Farbänderung wird die Lösung bei gleicher Temperatur mit *n*-Pentan (20 ml) vermischt. Hierbei scheidet sich ein farbloser Feststoff von **5a** bzw. **5b** ab. Dieser wird bei -70 °C abfiltriert, mit Diethylether bei -70 °C gewaschen und im Vakuum getrocknet. Komplexe **5** sind luft- und temperaturempfindlich, die Feststoffe sind bei -50 °C über mehrere Wochen stabil. Lösungen zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde vollständig unter Bildung von [Pt(COMe)Cl(dppe)] bzw. [Pt(COMe)Cl(dppp)].

[Pt{(COMe)₂H}(dppe)]Cl (**5a**). Ausbeute: 190 mg (84 %). *T*_{dec.}: 61–64 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.02 (s+d, ³J(Pt,H) = 16.60 Hz, 6H, COCH₃), 2.34 (m, 4H, CH₂), 7.51 (m, 12H, *o*-, *p*-CH), 7.74 (m, 8H, *m*-CH), 12.83 (s(br), 1H OHO). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 2.07 (s+d, ³J(Pt,H) = 16.65 Hz, 6H, COCH₃), 2.32 (m, 4H, CH₂), 7.46 (m, 12H, *o*-, *p*-CH), 7.69 (m, 8H, *m*-CH), 18.22 (s(br), 1H OHO). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ 40.0 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1691 Hz). ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ 39.8 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1729 Hz). IR: ν 3049(w), 2954(w), 2895(w), 1624(s), 1481(m), 1433(s), 1406(m), 1329(m), 1099(s), 916(w), 874(w), 820(w), 746(m), 698(s), 528(s), 480(m) cm⁻¹.

[Pt{(COMe)₂H}(dppp)]Cl (**5b**). Ausbeute: 80 mg (70 %). *T*_{dec.}: 55–58 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.81 (s+d, ³J(Pt,H) = 18.55 Hz, 6H, COCH₃), 1.95 (m, 2H, CH₂), 2.75 (m, 4H, CH₂), 7.37 (m, 12H, *o*-, *p*-CH), 7.62 (m, 8H, *m*-CH), 8.10 (s(br), 1H OHO). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ -7.3 (s+d, ¹J(Pt,P) = 1712 Hz). IR: ν 3099(m), 2954(w), 2899(w), 1622(s), 1483(w), 1433(m), 1406(w), 1331(m), 1157(w), 1099(s), 970(m), 833(w), 744(m), 696(s), 661(w), 517(s) cm⁻¹.

3.7 Synthese von [Pt{(COMe)₂H}(dppe)](BF₄) (**5c**)

Zu einer Lösung von **3b** (100 mg, 0.15 mmol) in Methylenchlorid (2 ml) wird unter Rühren bei -70 °C eine 54 %ige Lösung von H(BF₄) in Diethylether (0.15 mmol) gegeben. Sofort nach der Zugabe ändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach hellgelb. Nunmehr wird diese bei -70 °C für weitere zehn Minuten gerührt und anschließend mit *n*-Pentan (15 ml) versetzt. Hierbei scheidet sich **5c** in Form eines hellgelben Feststoffes ab. Dieser wird bei

gleicher Temperatur abfiltriert, mit *n*-Pentan (5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. **5c** ist luft- und temperaturempfindlich, der Feststoff ist bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ über mehrere Wochen stabil. Lösungen zerfallen bei Raumtemperatur innerhalb von einer Stunde vollständig unter Bildung von $[\text{PtMe}(\text{CO})(\text{dppe})](\text{BF}_4)$. Ausbeute: 75 mg (66 %). $T_{\text{dec.}}$: $62\text{--}64\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): δ 2.01 (s+d, $^3J(\text{Pt,H}) = 16.60\text{ Hz}$, 6H, COCH_3), 2.40 (m, 4H, CH_2), 7.55 (m, 12H, *o*-, *p*-CH), 7.65 (m, 8H, *m*-CH), 12.99 (s(br), 1H, *OHO*). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ 28.0 (m, CH_2), 43.6 ('t'+d't', $^2J(\text{Pt,C}) = 189.0\text{ Hz}$, $N = 20.0\text{ Hz}$, COCH_3), 128.5 ('t', $N = 50.4\text{ Hz}$, *i*-C), 129.4 (m, $N = 16.2\text{ Hz}$, *m*-CH), 132.0 (s, *p*-CH), 133.0 ('quin', $N = 16.2\text{ Hz}$, *m*-CH), 270.1 (m, CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CD_2Cl_2): δ 40.8 (s+d, $^1J(\text{Pt,P}) = 1741\text{ Hz}$). IR: ν 3053(m), 2958(m), 2904(w), 1630(s), 1481(w), 1435(s), 1408(m), 1335(m), 1186(w), 1101(s), 1057(s), 822(w), 748(m), 696(s), 528(s) cm^{-1} .

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderungen dieser Arbeiten.

Literatur

- [1] a) C. M. Lukehart, J. V. Zeile, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2365; b) C. M. Lukehart, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 109; c) C. M. Lukehart, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 45.
- [2] D. Steinborn, M. Gerisch, K. Merzweiler, K. Schenzel, K. Pelz, H. Bögel, J. Magull, *Organometallics* **1996**, *15*, 2454.
- [3] D. Steinborn, *Dalton Trans.* **2005**, 2664.
- [4] a) C. Albrecht, C. Wagner, K. Merzweiler, T. Lis, D. Steinborn, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1155; b) C. Albrecht, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2007.
- [5] M. Gerisch, F. W. Heinemann, C. Bruhn, J. Scholz, D. Steinborn, *Organometallics* **1999**, *18*, 564.
- [6] M. Gerisch, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 1998.
- [7] a) L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, A. A. Frew, S. S. M. Ling, M. A. Thomson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1984**, *3*, 1637; b) L. Manojlovic-Muir, I. R. Jobe, B. J. Maya, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2117; c) K. A. Azam, G. Ferguson, S. S. M. Ling, M. Parvez, R. J. Puddephatt, D. Srokowski, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2799; d) S. S. M. Ling, R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *77*, L95.
- [8] J. T. Chen, T. M. Huang, M. C. Cheng, Y. Wang, *Organometallics* **1990**, *9*, 539.
- [9] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [10] a) T. Steiner, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1099; b) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [11] D. Steinborn, T. Hoffmann, M. Gerisch, C. Bruhn, H. Schmidt, K. Nordhoff, J. A. Davies, K. Kirschbaum, I. Jolk, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 661.
- [12] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335.
- [13] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 587.
- [14] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.
- [15] a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1991; b) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen*, Thieme, Stuttgart 1986.
- [16] a) A. Zschunke, *Molekülstruktur – Form, Dynamik, Funktionalität*, Spektrum, Heidelberg 1993; b) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1983.
- [17] a) V. W.-W. Yam, C. K. Hui, K. M.-C. Wong, N. Zhu, K.-K. Cheung, *Organometallics* **2002**, *21*, 4326; b) V. W.-W. Yam, K. L. Yu, K. M.-C. Wong, K.-K. Cheung, *Organometallics* **2001**, *20*, 721; c) M. Janka, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **2000**, *19*, 5071; d) R. Huang, I. A. Guzei, J. H. Espenson, *Organometallics* **1999**, *18*, 5420; e) K. A. Azam, A. A. Frew, B. R. Lloyd, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1400; f) N. Hadj-Bagheri, R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, A. Stefanović, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 535.
- [18] a) C.-M. Che, V. W.-W. Yam, W.-T. Wong, T.-F. Lai, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2908; b) C.-K. Hui, B. W.-K. Chu, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6178.
- [19] S. Schwieger, *Dissertation* Universität Halle, noch nicht abgeschlossen.
- [20] K. P. Darst, P. G. Lenhert, C. M. Lukehart, L. T. Warfield, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 317.
- [21] a) M. Gerisch, C. Bruhn, A. Vyater, J. A. Davies, D. Steinborn, *Organometallics* **1998**, *17*, 3101; b) D. Steinborn, A. Vyater, C. Bruhn, M. Gerisch, H. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 10; c) T. Gosavi, E. Rusanov, H. Schmidt, D. Steinborn, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1781; d) T. Gosavi, C. Wagner, H. Schmidt, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3229.
- [22] H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 907, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 861.
- [23] PERCH-NMR-Software, *Version 1/2000*, University of Kuopio 2000.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXSn97*, *SHELXLn97*, Programs for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen 1997.
- [25] Cambridge Crystallographic Data Centre. Kopien der Daten können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-680277 kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).
- [26] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [27] A. A. Tolmachev, E. S. Kozlov, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 971.
- [28] J. T. Chen, Y. S. Yeh, C. S. Yang, F. Y. Tsai, G. L. Huang, B. C. Shu, T. M. Huang, Y. S. Chen, G. H. Lee, M. C. Cheng, C. C. Wang, Y. Wang, *Organometallics* **1994**, *13*, 4804.