

Zur Reaktivität von alkylthioverbrückten 44-CVE-triangularen Platinclustern: Umsetzungen mit bidentaten Phosphanliganden

On the Reactivity of Alkylthio Bridged 44 CVE Triangular Platinum Clusters: Reactions with Bidentate Phosphine Ligands

Christian Albrecht^a, Clemens Bruhn^b, Christoph Wagner^a, and Dirk Steinborn^{a,*}^a Halle/Saale, Institut für Chemie der Universität^b Kassel, Institut für Chemie der Universität

Bei der Reaktion eingegangen am 6. Februar 2008.

Professor Heinrich Nöth zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract. The 44 cve (cluster valence electrons) triangular platinum clusters $[\{Pt(PR_3)_3\}_3(\mu-SMe)_3]Cl$ ($PR_3 = PPh_3$, **2a**; $P(4-FC_6H_4)_3$, **2b**; $P(n-Bu)_3$, **2c**) were found to react with $PPh_2CH_2PPh_2$ (dppm) in a degradation reaction yielding dinuclear platinum(I) complexes $[\{Pt(PR_3)_2(\mu-SMe)(\mu-dppm)\}Cl]$ ($PR_3 = PPh_3$, **3a**; $P(4-FC_6H_4)_3$, **3b**; $P(n-Bu)_3$, **3c**) and the platinum(II) complex $[Pt(SMe)_2(dppm)]$ (**4**), whereas the addition of $PPh_2CH_2CH_2PPh_2$ (dppe) to cluster **2a** afforded a mixture of degradation products, among others the complexes $[Pt(dppe)_2]$ and $[Pt(dppe)_2]Cl_2$. On the other hand, the treatment of cluster **2a** with $PPh_2CH_2CH_2CH_2PPh_2$ (dppp) ended up in the formation of the cationic complex $[\{Pt(dppp)\}_2(\mu-SMe)_2]Cl_2$ (**5**). Furthermore, the terminal PPh_3 ligands in complex **3a** proved to be subject to substitution by the stronger donating

monodentate phosphine ligands $PMePh_2$ and PMe_2Ph yielding the analogous complexes $[\{Pt(PR_3)_2(\mu-SMe)(\mu-dppm)\}Cl]$ ($PR_3 = PMePh_2$, **3c**; PMe_2Ph , **3d**). NMR investigations on complexes **3** showed an inverse correlation of *Tolmans* electronic parameter ν with the coupling constants $^1J(Pt,P)$ and $^1J(Pt,Pt)$. All compounds were fully characterized by means of NMR and IR spectroscopy. X-ray diffraction analyses were performed for the complexes $[\{Pt\{P(4-FC_6H_4)_3\}_2(\mu-SMe)(\mu-dppm)\}Cl]$ (**3b**), $[Pt(SMe)_2(dppm)]$ (**4**), and $[\{Pt(dppp)\}_2(\mu-SMe)_2]Cl_2$ (**5**).

Keywords: Platinum clusters; Thio ligands; Degradation reactions; Crystal structures

1 Einleitung

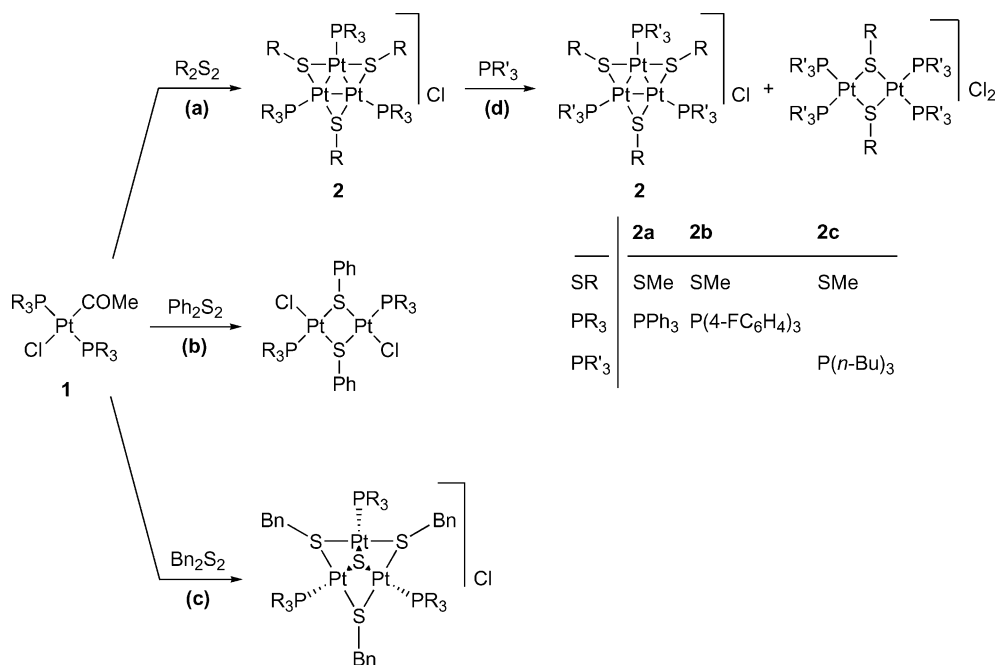
Das Studium der Metallclusterchemie gewährt nicht nur Einblicke in den metallischen Zustand, der charakteristische Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit, magnetisches und elektrisches Verhalten, Duktilität sowie metallischer Glanz aufweist, sondern beflügelt auch gleichermaßen die Gebiete der Katalyse und Biochemie [1, 2]. Eine ausgeprägte Tendenz zum Aufbau von Metallclustern zeigen die späten Übergangsmetalle, insbesondere die Platin- und Münzmetalle [3]. Die kleinste strukturelle Einheit in der Clusterchemie wird durch das trigonale Gerüst repräsentiert.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Reaktivität von Monoacetylplatin(II)-Komplexen *trans*- $[Pt(COMe)Cl(PR_3)_2]$ ($PR_3 = PPh_3$, **1a**; $P(4-FC_6H_4)_3$, **1b**) gegenüber Di-

organodisulfiden konnten wir zeigen, dass sich in Abhängigkeit des Disulfides und des koordinierten Phosphanliganden sowohl kationische triangulare Platincluster $[\{Pt(PR_3)_3\}_3(\mu-SR)_3]Cl$, dinukleare *S*-phenylverbrückte Platin(II)-Komplexe *trans*- $[\{PtCl(PR_3)_2(\mu-SPh)\}_2]$ als auch trinukleare *S*-verbrückte Platin(II)-Komplexe $[\{Pt(PR_3)_3(\mu_3-S)(\mu-SBn)\}_3]Cl$ darstellen lassen (Schema 1, **a–c**). Studien zur Reaktivität dieser symmetrischen (Punktgruppe: C_{3v}), kationischen Platincluster sind im Hinblick auf die robuste Natur der Pt–S–Pt-Brücken von besonderem Interesse. Zunächst wurde die Umsetzung der 44-CVE-Cluster **2** mit stärker Lewis-basischen monodentaten Phosphanliganden (PR'_3) erforscht. Hieraus ging hervor, dass derartige Umsetzungen maßgeblich von Substitutions- und Abbauprozessen dominiert sind (Schema 1, **d**) [4].

Nunmehr sollte geprüft werden, ob sich durch Reaktion der Cluster **2** mit den bidentaten Phosphanliganden Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) und Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) strukturell ähnliche Verbindungen darstellen lassen. Hierzu wurden systematisch die Cluster $[\{Pt(PR_3)_3\}_3(\mu-SR)_3]Cl$ ($PR_3 = PPh_3$, **2a**; $P(4-FC_6H_4)_3$, **2b**; $P(n-Bu)_3$, **2c**; $RS = SMe$) mit diesen bidentaten Liganden zur Reaktion ge-

* Prof. Dr. Dirk Steinborn
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie
– Anorganische Chemie
Kurt-Mothes-Straße 2
D-06120 Halle / Germany
E-mail: dirk.steinborn@chemie.uni-halle.de



Schema 1 Reaktivität der Monoacetylplatin(II)-Komplexe **1** gegenüber Diorganodisulfiden. Synthese von *S*-alkylverbrückten 44-CVE triangularen Platinclustern **2** (**a**), dinuklearen *S*-arylverbrückten Platin(II)-Komplexen (**b**) und trinuklearen *S*-benzylverbrückten Platin(II)-Komplexen (**c**) sowie Reaktivität der Cluster **2** gegenüber stärker Lewis-basischen monodentaten Phosphanliganden PR'₃ (**d**).

bracht. Die vorliegende Arbeit gibt Auskunft über die Resultate dieser Studien.

2 Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung einer auf -70°C abgekühlten Lösung von **2a**, **2b** bzw. **2c** in Methylenchlorid mit drei Äquivalenten dppm lieferte zunächst eine tiefrote Lösung, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten nach gelb verfärbte. Aus dieser Reaktionsmischung konnten nach einer sich anschließenden chromatographischen Reinigung die jeweiligen dinuklearen Platin(I)-Verbindungen [$\{\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})\}\text{Cl}$] ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$, **3a**; $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, **3b**; $\text{P}(n\text{-Bu})_3$, **3c**) und die mononukleare Platin(II)-Spezies $[\text{Pt}(\text{SMe})_2(\text{dppm})]$ (**4**) isoliert werden (Schema 2, **a**). Diese Komplexe sind thermisch außergewöhnlich beständig ($T_{\text{Zers.}}$ 161°C , **3a**; 182°C , **3b**; 142°C , **4**) [4].

Abbaureaktionen wie in Schema 2 dargestellt wurden in der Literatur bisher nur in geringer Anzahl diskutiert [5]. Hingegen ist die Chemie *S*-verbrückter Platin(I)-Komplexe ausführlich beschrieben worden [6]. Angeregt durch diese Arbeiten konnte gezeigt werden, dass sich ausgehend von [$\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})\}\text{Cl}$] (**3a**) durch Substitution der terminalen Phosphanliganden weitere Komplexe des Typs [$\{\text{Pt}(\text{PR}'_3)_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})\}\text{Cl}$] ($\text{PR}'_3 = \text{PMePh}_2$, **3c**; PMe_2Ph , **3d**) darstellen lassen (Schema 2, **b**). Beide Verbindungen wurden nach chromatographischer Reinigung als gelbe Öle in durchschnittlichen Ausbeuten (55 %, **3c**; 83 %, **3d**) isoliert.

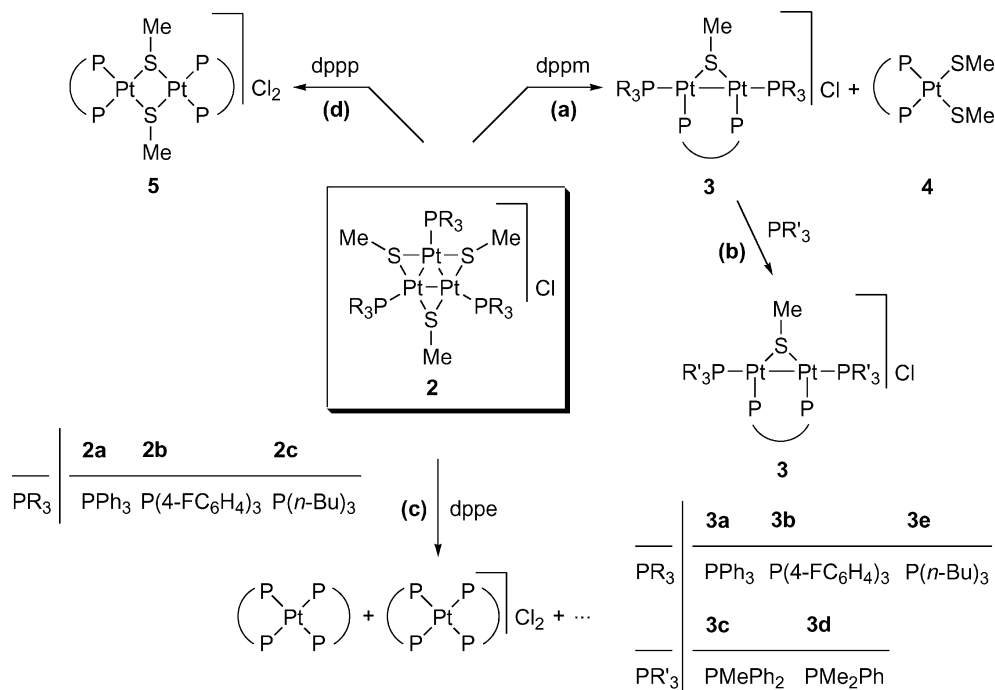
Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen wurde unter gleichen Bedingungen der 44-CVE-Cluster **2a** mit dem bidentaten Liganden dppe zur Reaktion gebracht. In dieser Reaktionslösung sind NMR-spektroskopisch unter anderem die Abbauprodukte $[\text{Pt}(\text{dppe})_2]$ ($\delta_{\text{P}} = 30.9$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3724\text{ Hz}$) und $[\text{Pt}(\text{dppe})_2]\text{Cl}_2$ ($\delta_{\text{P}} = 48.2$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2364\text{ Hz}$) nachgewiesen worden (Schema 2, **c**). Veränderte Stoffmengenverhältnisse von **2a**/dppe führten zu gleichen Produkten, jedoch in anderen Verhältnissen.

Die Reaktivität triangulärer Platincluster gegenüber dppp ist in der Literatur an speziellen Verbindungen eingehend untersucht worden. Hierbei zeigten *Mingos* et al., dass die 42-CVE-Cluster [$\{\text{Pt}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_3(\mu\text{-L})_3\}$] ($\text{L} = \text{CO}$, SO_2) durch Umsetzung mit dppp in die 44-CVE-Cluster $[\text{Pt}_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2(\text{dppe})(\mu\text{-L})_3]$ ($\text{L} = \text{CO}$, SO_2) überführt werden können [7]. Die Umsetzung des 44-CVE-Clusters **2a** mit dppp lieferte den dinuklearen, kationischen Platin(II)-Komplex [$\{\text{Pt}(\text{dppp})_2(\mu\text{-SMe})_2\}]\text{Cl}_2$ (**5**), der nach chromatographischer Reinigung als gelber, luftstabiler Feststoff in 78 %iger Ausbeute erhalten wurde (Schema 2, **d**).

Die Identität aller Komplexe ist durch NMR- (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) und IR-Spektroskopie, sowie für **3a**, **3b**, **4** und **5** durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse bewiesen. Eine ausführliche Diskussion der strukturellen Daten des Komplexes **3a** wird in [4] geführt.

Struktur von [$\{\text{Pt}\{\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})\}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (**3b** $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Kristalle des dinuklearen Platin(I)-Komplexes **3b** $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden aus einer Nitromethan/Diethylether-Lösung erhal-



Schema 2 Übersicht der Reaktivität der triangularen Platincluster **2** gegenüber den bidentaten Phosphanliganden dppm (**a**), dppe (**c**) und dppp (**d**). Das hohe Synthesepotenzial der dinuklearen Platin(I)-Komplexe **3** wird durch ihre Umsetzung mit stärker Lewis-basischen Phosphanliganden belegt (**b**).

ten. Die Kristallisation als Dihydrat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ist auf die Verwendung von nicht getrocknetem Nitromethan zurückzuführen. In Kristallen von **3b**·2H₂O finden sich Kationen und Anionen, zwischen denen keine ungewöhnlichen Wechselwirkungen bestehen. Die beiden Kristallwassermoleküle bilden O–H···Cl und C–H···O Wasserstoffbrücken aus (Cl1···O1 3.167(7) Å, Cl1···O2 3.27(1) Å, O1···C40 3.42(1) Å, O2···C59 3.22(1) Å). Die Molekülstruktur des Kations in Kristallen von **3b**·2H₂O ist in Abbildung 1 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungslegende aufgeführt. Das Pt₂P₄S-Gerüst ist in guter Näherung planar (größte Abweichung von der Pt₂P₄S-Ebene: P1, 0.093(1) Å). Die Kohlenstoffatome C1 und C2 sind oberhalb dieser Ebene angeordnet (C1···CP 1.619(5) Å, C2···CP 0.727(5) Å; CP = Pt₂P₄S-Ebene). Der Pt–Pt-Bindungsabstand in **3b**·2H₂O (Pt1–Pt2 2.620(1) Å) ist wesentlich kleiner als die entsprechenden Abstände in dem Cluster **2a** (Pt–Pt 2.887(1) – 2.907(1) Å) [4], aber ähnlich mit dem in **3a** (Pt–Pt 2.633(1) Å) [4] und denen in strukturell ähnlichen Platin(I)-Komplexen (Pt–Pt: Median: 2.648 Å, unteres/oberes Quartil: 2.580/2.707 Å, $n = 8$) [8]. Die einander entsprechenden Pt–P-Bindungslängen (Pt1–P1/Pt2–P2 2.289(1)/2.284(1) Å und Pt1–P3/Pt2–P4 2.252(1)/2.240(1) Å) unterscheiden sich erwartungsgemäß nur geringfügig. Weiterhin lassen die Strukturdaten eine weitgehend symmetrische Verbrückung durch das Schwefelatome erkennen (Pt1–S 2.305(1) Å, Pt2–S 2.308(1) Å). Der Pt–S–Pt-Winkel von 69.2(1)° ist ca. 10° kleiner als die entsprechenden Winkel in **2a** (78.2(1) – 79.2(1)°) [4].

In den stabilen Komplexen [Pt₂(CO)(PPh₃)₃(μ-S)] und [{Pt(CO)(PPh₃)₂}(μ-S)] sind ähnliche Winkel wie in **3b**·2H₂O ermittelt worden (Pt–S–Pt 70.1(1) – 73.1(1)°) [9]. Infolge der verbrückenden Koordination des dppm-Liganden ist der P–C–P-Winkel in **3b**·2H₂O größer als der im nichtkoordinierten dppm (111.9(3)° versus 106.2(1)°) [10].

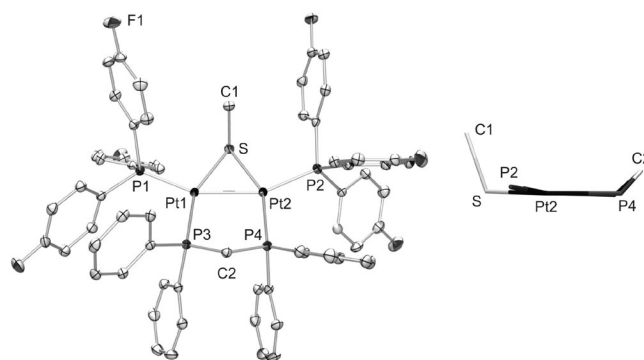


Abb. 1 Molekülstruktur des Kations [Pt₂{P(4-FC₆H₄)₃}₂(μ-SMe)(μ-dppm)]⁺ in Kristallen von [Pt₂{P(4-FC₆H₄)₃}₂(μ-SMe)(μ-dppm)]Cl·2H₂O (**3b**·2H₂O) sowie Schweratomgerüst als Stabmodell in Blickrichtung der Pt₂P₄S-Ebene. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Pt1–Pt2 2.620(1), Pt1–P1 2.289(1), Pt1–P3 2.252(1), Pt2–P2 2.284(1), Pt2–P4 2.240(1), Pt1–S 2.305(1), Pt2–S 2.308(1), S–C1 1.830(5), P3–C2 1.823(5), P4–C2 1.832(5), P3–C2–P4 111.9(3), Pt1–S–Pt2 69.2(1).

Struktur von $[\text{Pt}(\text{SMe})_2(\text{dppm})] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ ($4 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$)

Kristalle des Komplexes $[\text{Pt}(\text{SMe})_2(\text{dppm})]$ (**4**) wurden aus einer Aceton/*n*-Pentan-Lösung als $4 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in diskreten Molekülen. Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungslegende aufgeführt. Das Platinatom ist nahezu quadratisch planar koordiniert (Winkelsumme: 360.2° , größte Abweichung von der Komplexebene: P1 0.055(1) Å). Der Blick entlang der Komplexebene zeigt, dass sowohl das Atom C3 als auch das am Schwefel gebundene Kohlenstoffatom C2 etwas oberhalb dieser Ebene angeordnet sind (C3...AE 0.165(5) Å, C2...AE 0.498(6) Å; AE = PtS_2P_2 -Ebene). Prinzipiell kann der bidentate Phosphanligand dppm als Chelat-, aber auch als Brückenligand fungieren. In dem literaturbekannten Platin(I)-Komplex $[\{\text{Pt}(\text{dppm})\}_2(\mu\text{-dppm})](\text{PF}_6)_2$ sind beide Koordinationsmöglichkeiten realisiert [11]. Wie bereits in der Strukturdiskussion des Komplexes **3b** beschrieben, resultieren aus einer verbrückenden Koordination größere P–C–P-Winkel (P–C–P: Median: 111.7° , unteres/oberes Quartil: $108.0/118.9^\circ$, $n = 177$). Die P–C–P-Winkel bei chelatisierender Koordination sind signifikant kleiner (P–C–P: Median: 94.9° , unteres/oberes Quartil: $92.0/98.3^\circ$, $n = 33$ [12]). In der Verbindung $4 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ beträgt der P1–C3–P2-Winkel $94.7(2)^\circ$.

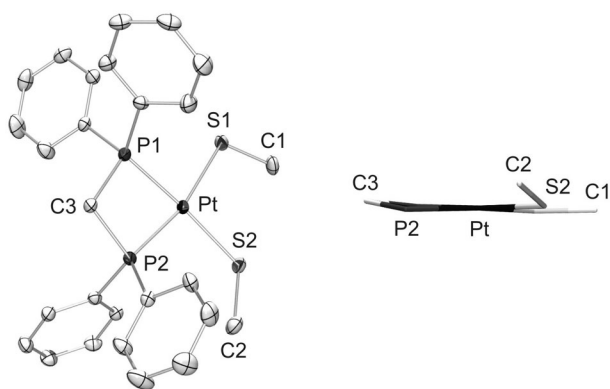


Abb. 2 Molekülstruktur von $[\text{Pt}(\text{SMe})_2(\text{dppm})]$ (**4**) in Kristallen von $4 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ sowie Schweratomgerüst als Stabmodell in Blickrichtung der PtS_2P_2 -Ebene. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): Pt–P1 2.271(1), Pt–P2 2.255(1), Pt–S1 2.341(2), Pt–S2 2.336(1), S1–C1 1.814(5), S2–C2 1.816(6), P1–C3 1.855(5), P2–C3 1.843(4), P1–Pt–P2 $73.9(1)$, S1–Pt–S2 $92.5(1)$, P1–C3–P2 $94.7(2)$.

NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ (**3**)

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der dinuklearen Platinkomplexe des Typs $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$, **3a**; $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, **3b**; PMePh_2 , **3c**;

PMe_2Ph , **3d**; $\text{P}(n\text{-Bu})_3$, **3e**) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aufgrund der natürlichen Häufigkeit des ^{195}Pt -Isotops, setzen sich die beobachteten NMR-Spektren aus den Signalen der den einzelnen NMR-aktiven Isotopomeren zugehörigen Subspektren zusammen. Demzufolge erscheinen sämtliche Resonanzen der Methylprotonen als Multipletts zwischen 1.31 und 2.66 ppm. Verglichen mit den entsprechenden Signalen der triangularen Platincluster **2a–c**, sind diese nur geringfügig nach tieferem Feld verschoben. Die ermittelten Pt–H-Kopplungskonstanten in **3** ($^3J(\text{Pt},\text{H}) = 41.50 - 43.57$ Hz) sind im Einklang mit denen in **2a–c** ($^3J(\text{Pt},\text{H}) = 42.70 - 47.31$ Hz).

Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe des Typs **3** (für **3a**, **3b** und **3e** vgl. [4]) sowie die sich anschließende Analyse soll im folgenden am Beispiel des Komplexes $[\{\text{Pt}(\text{PMePh}_2)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ (**3c**) veranschaulicht werden. Aufgrund der beiden verschiedenen Phosphanliganden wurden Multipletts symmetrisch zu den Zentren bei -4.5 ppm (dppm) und 3.5 ppm (PMePh_2) gefunden. Eine Zuordnung der NMR-Signale gelang sowohl durch selektive Entkopplung der einzelnen Phosphorresonanzen bei gleichzeitiger Aufnahme eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums als auch empirisch durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen innerhalb der homologen Reihe **3a–e**. Die entsprechenden Pt–Pt-, Pt–P- und P–P-Kopplungskonstanten wurden durch Iteration der AM- bzw. ABMN-Teile der Spinsysteme $\text{AA}'\text{MM}'$ und ABMNX mit der Software PERCH erhalten ($^2J(\text{P}^\#, \text{P}^\#) = 25$ Hz, $^2J(\text{P}^\#, \text{P}^*) = 11$ Hz; $^2J(\text{Pt}, \text{P}^*) = 122$ Hz, $^3J(\text{P}^*, \text{P}^*) = 160$ Hz; A, B, M, N = ^{31}P , X = ^{195}Pt ; $\text{P}^\# = \text{dppm}$, $\text{P}^* = \text{PMePh}_2$). Die Vorzeichen der geminalen $^2J(\text{Pt}, \text{P}^\#)$ - (87 Hz) und der vicinalen $^3J(\text{P}^\#, \text{P}^*)$ -Kopplungskonstante (20 Hz) sind entgegengesetzt denen der zuvor genannten Kopplungskonstanten [13]. Die $^1J(\text{Pt}, \text{Pt})$ -Kopplungskonstante konnte durch Analyse des $\text{AA}'\text{NN}'\text{XX}'$ -Spinsystems mit ($^1J(\text{Pt}, \text{Pt}) = 2550$ Hz) ermittelt werden.

Tabelle 1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der dinuklearen Platinkomplexe $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ (**3**) ($\text{P}^* = \text{PR}_3$, $\text{P}^\# = \text{dppm}$) (δ in ppm, J in Hz).

PR_3	$\delta(\text{CH}_3)$ [$^3J(\text{Pt}, \text{H})$]	$\delta(\text{CH}_3)$ [$^2J(\text{Pt}, \text{C})$]	$\delta(\text{P})$ PR_3	$\delta(\text{P})$ dppm	$^1J(\text{Pt}, \text{P}^*)$	$^1J(\text{Pt}, \text{P}^\#)$	$^1J(\text{Pt}, \text{Pt})$
3a PPh_3	1.31 [41.50]	22.1 [19.8]	21.9	–3.9	3010	3880	2770
3b $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$	1.63 [41.50]	22.9 [19.2]	19.9	–3.7	3055	3875	2850
3c PMePh_2	1.69 [42.33]	22.1 [21.6]	3.5	–4.5	3004	3863	2550
3d PMe_2Ph	2.28 [42.33]	23.3 [21.0]	–10.7	–5.1	2980	3895	2460
3e $\text{P}(n\text{-Bu})_3$	2.66 [43.57]	23.9 [20.6]	7.3	–5.7	2948	3925	2380

In Phosphanplatin-Komplexen und -Clustern erweisen sich vor allem die $^1J(\text{Pt}–\text{P})$ -Kopplungskonstanten von besonders hohem diagnostischem Wert. Diese Kopplungskonstanten werden jedoch durch eine Vielzahl von Faktoren, wie beispielsweise Oxidationsstufe des Platins, Koordinationszahl, *trans*-Einfluss der Co-Liganden, elektronische und sterische Parameter der Phosphanliganden beeinflusst [14]. Innerhalb der homologen Reihe der Komplexe **3a–e** wurden verschiedene $^1J(\text{Pt}, \text{P})$ - und $^1J(\text{Pt}, \text{Pt})$ -Kopplungs-

konstanten ermittelt (Tab. 1). Die Kopplungskonstanten zeigen keine Korrelation mit dem von *Tolman* beschriebenen Parameter θ , der ein Maß für den sterischen Einfluss der Phosphanliganden ist. Eine andere Tendenz zeigt der IR-spektroskopisch bestimmte Parameter ν , der indirekt mit der Basizität der Phosphanliganden korreliert [15]. In Abbildung 3 sind für die Komplexe **3** die Werte der $^1J(\text{Pt},\text{P})$ - (■) und $^1J(\text{Pt},\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten (▼) dem elektronischen Parameter ν der einzelnen Phosphanliganden gegenübergestellt. Es ist ersichtlich, dass die Basizität der Phosphane und die Werte dieser Kopplungskonstanten ebenfalls indirekt proportional zueinander sind.

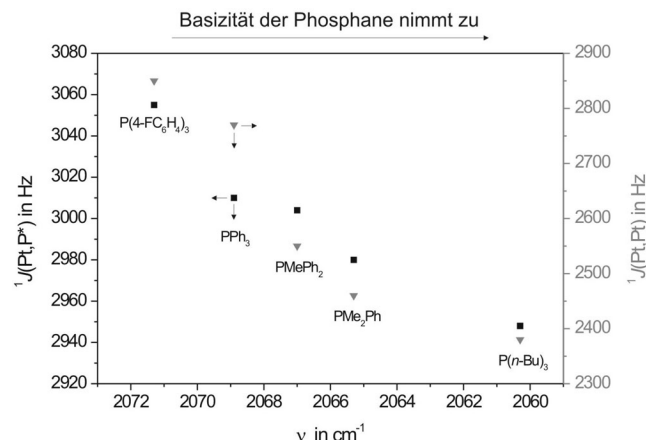


Abb. 3 Korrelation des elektronischen Parameters ν der Phosphanliganden mit den Werten von $^1J(\text{Pt},\text{P}^*)$ (■) bzw. $^1J(\text{Pt},\text{Pt})$ (▼) in den Komplexen $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ (**3**) ($\text{P}^* = \text{PR}_3$).

Struktur von $[\{\text{Pt}(\text{dpppp})\}_2(\mu\text{-SMe})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CHCl}_3$ (**5**·4CHCl₃)

Kristalle des Komplexes $[\{\text{Pt}(\text{dpppp})\}_2(\mu\text{-SMe})_2]\text{Cl}_2$ (**5**) wurden aus einer Chloroform/Diethylether-Lösung als **5**·4CHCl₃ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in isolierten Kationen und Anionen. Die Chloridionen bilden zu zwei der Solvatmoleküle $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ Wasserstoffbrücken aus ($\text{Cl1}\cdots\text{C57}$ 3.316(6) Å, $\text{Cl2}\cdots\text{C58}$ 3.295(9) Å). Die Molekülstruktur des Kations von **5**·4CHCl₃ ist in Abbildung 4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Abbildungslegende aufgeführt. Der Pt_2S_2 -Ring in **5**·4CHCl₃ ist gefaltet ($\phi = 153.3(1)^\circ$; $\phi = \text{Pt1}-\text{S1}-\text{S2}-\text{Pt2}$ -Diederwinkel), was ein Blick entlang des Schweratomgerüsts ($\text{Pt}_2\text{S}_2\text{P}_4$) zeigt. Die Anordnung der am Schwefelatom gebundenen Methylgruppen relativ zu dem Pt_2S_2 -Ring entspricht einer sogenannten *syn-exo*-Orientierung [16]. In strukturell ähnlichen Komplexen werden deutlich kleinere Diederwinkel ($\phi = 123.8 - 140.2^\circ$) gefunden [17]. Generell wird der Diederwinkel stark durch den Raumbedarf der Co-Liganden und der organischen Reste an den Brückenatomen sowie der elektronischen Natur der Metallatome beeinflusst. Vermutlich ist der große Diederwinkel in **5**·4CHCl₃ auf sterische Faktoren zurückzuführen. Die Pla-

tinatome in **5**·4CHCl₃ sind, wie für Platin(II)-Komplexe typisch, nahezu quadratisch planar koordiniert (Winkelsummen: 359.8° , Pt1; 359.6° , Pt2; größte Abweichung von den Ausgleichsebenen: Pt1, 0.069(1) Å; Pt2, 0.037 Å). Die Pt–P- und Pt–S-Bindungslängen in **5**·4CHCl₃ liegen jeweils in einem sehr engen Bereich (Pt–P 2.263(1)–2.269(1) Å, Pt–S 2.367(1)–2.373(1) Å) und entsprechen denen im strukturell ähnlichen Komplex $[\{\text{Pt}(\text{dpppp})\}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{SCH}_2\text{S}_2)]\text{Cl}_2$ (Pt–P 2.270(2)–2.274(2) Å, Pt–S 2.350(1)–2.379(1) Å) [17b].

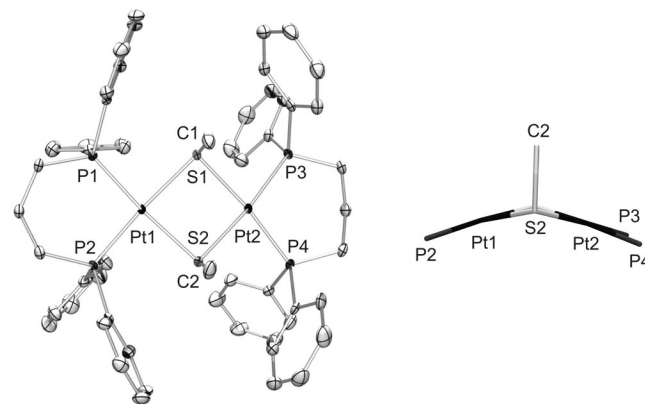


Abb. 4 Molekülstruktur des Kations $[\{\text{Pt}(\text{dpppp})\}_2(\mu\text{-SMe})_2]^{2+}$ in Kristallen von $[\{\text{Pt}(\text{dpppp})\}_2(\mu\text{-SMe})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{CHCl}_3$ (**5**·4CHCl₃) sowie Schweratomgerüst ($\text{Pt}_2\text{S}_2\text{P}_4$) als Stabmodell. Die abgebildeten Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): Pt1–P1 2.269(1), Pt1–P2 2.266(1), Pt2–P3 2.267(1), Pt2–P4 2.263(1), Pt1–S1 2.370(1), Pt2–S1 2.367(1), Pt1–S2 2.368(1), Pt2–S2 2.373(1), S1–C1 1.827(5), S2–C2 1.825(5), P1–Pt1–S1 91.8(1), S1–Pt1–S2 83.4(1), P2–Pt1–S2 92.4(1), P1–Pt1–P2 92.2(1), P3–Pt2–S1 90.3(1), S1–Pt2–S2 83.1(1), P4–Pt2–S2 90.4(1), P3–Pt2–P4 95.8(1), Pt1–S1–Pt2 93.2(1), Pt1–S2–Pt2 93.1(1).

NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\{\text{Pt}(\text{dpppp})\}_2(\mu\text{-SMe})_2]\text{Cl}_2$ (**5**)

Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **5** zeigt neben den Resonanzen der Phenyl- und CH_2 -Protonen ein symmetrisches Multipllett bei 1.35 ppm, das den Protonen der Methylgruppe zuzuordnen ist. Die $^3J(\text{Pt},\text{H})$ -Kopplungskonstante ($^3J(\text{Pt},\text{H}) = 36.52$ Hz) ist kleiner als diejenigen in den Platin(I)-Komplexen $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ (**3**) ($^3J(\text{Pt},\text{H}) = 41.50\text{--}43.57$ Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal der Methylgruppe bei 17.0 ppm gefunden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls ein Multipllett bei 2.1 ppm, das als Superposition der A- bzw. AB-Teile der Spinsysteme A_4 , $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ und $\text{A}_2\text{A}'_2\text{XX}'^{(1)}$ ($\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^{195}\text{Pt}$) zu verstehen ist. Durch Analyse der Spinsysteme

¹) Für $J(\text{A},\text{B}') - J(\text{A}',\text{B}') < 1$ Hz ergibt sich eine Vereinfachung der Spinsysteme $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ und $\text{AA}'\text{A}''\text{A}'''\text{XX}'^{(1)}$ zu $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ bzw. $\text{A}_2\text{A}'_2\text{XX}'$.

konnten die Pt–Pt-, Pt–P- und P–P-Kopplungskonstanten ($^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2788 \text{ Hz}$, $^2J(\text{Pt},\text{Pt}) = 862 \text{ Hz}$, $^3J(\text{Pt},\text{P}) = -7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{P},\text{P}) = 11 \text{ Hz}$) berechnet werden.

Schlussfolgerungen

Aus diesen Studien geht hervor, dass die Umsetzungen der 44-CVE-Cluster **2** mit bidentaten Phosphanliganden von Abbauprozessen dominiert sind. Es wurden ausschließlich mono- und dinukleare Abbauprodukte erhalten. In all diesen Umsetzungen sind rote, bisher nicht identifizierte Zwischenprodukte beobachtet worden.

In der Literatur sind Abbaureaktionen von Platinclustern eingehend beschrieben worden [18, 19]. So wurde erstmals von *Chatt* und *Chini* für die Substitution der terminalen Phosphanliganden an 42-CVE-Platinclustern des Typs $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_3(\mu\text{-CO})_3]$ ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus vorgeschlagen [19c]. Die Umsetzungen dieser 42-CVE-Cluster mit einem weiteren Äquivalent des entsprechenden monodentaten Phosphanliganden PR'_3 ergaben zunächst rote 44-CVE-Intermediate, die in einer nachfolgenden Reaktion substituierte trinangulare Platincluster und monomere Platin(0)-Spezies lieferten. Nur wenig später konnten *Venanzi* et al. diesen Additions-Eliminierungs-Mechanismus durch NMR-Experimente bestätigen [19b]. Den hier vorgestellten Degradationsreaktionen der 44-CVE-Cluster **2** scheint ebenfalls ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus zugrunde zu liegen.

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. Die präparativen zentrifugalbeschleunigten Dünnschichtchromatographien (feste Phase: Kieselgel 60PF, Fa. Merck) sind mit einem Chromatotron der Fa. Harrison Research durchgeführt worden. Das Gesamtvolumen jedes Eluenten betrug ca. 200 ml. Sind Lösungsmittelgemische verwendet worden, sind in den Synthesevorschriften die Volumenverhältnisse angegeben. Die Detektion der Reaktionsprodukte erfolgte durch eine UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$). 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 2000 (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. Multipletts höherer Ordnung sind durch den Parameter *N*, der die Differenz der beiden äußeren Linien bezeichnet, charakterisiert [20]. Für die Berechnung der NMR-Parameter aus Spektren höherer Ordnung wurde das Programm PERCH [21] benutzt. Die Datensammlungen der Röntgen-einkristallstrukturanalysen erfolgten sowohl an einem Vierkreis-

diffraktometer STADI-4 (Fa. Stoe & Cie; Euler-Geometrie; Szintillationszählrohr) als auch am Einkreisdiffraktometer IPDS (Fa. Stoe & Cie; Image-Plate) unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). Für die Lösung der Strukturen sind "direkte Methoden" unter Verwendung von SHELXS-97 [22] benutzt worden. Die Verfeinerung wurde mit der vollen Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97 durchgeführt [22]. Einzelheiten zu den Kristalldaten, zur Datensammlung und zur Verfeinerung sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Alle Schweratome sind anisotrop verfeinert worden. Die Aufnahme der Wasserstoffatome in das Strukturmodell erfolgte entweder direkt aus den Differenzfouriersynthesen oder wurden gemäß der erhaltenen Struktur berechnet und mit dem 1.2-fachem Auslenkungsparameter ihres Bindungspartners verfeinert. In **3b**·2H₂O konnten die H-Atome der Wassermoleküle nicht lokalisiert werden. In **5**·4CHCl₃ ist ein Chloratom eines Chloroformmoleküls über zwei Positionen (Besetzung: 0.676(6)/0.324(6)) fehlgeordnet. Nähere Angaben können den Hinterlegungsdaten entnommen werden [23]. Alle Abbildungen wurden mit dem Programm ORTEP-3 angefertigt [24]. Die entsprechenden bidentaten Phosphate (Aldrich, Fluka, Merck) und $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fa. Degussa) waren kommerziell erhältlich. Die Darstellung der Verbindungen $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_3(\mu\text{-SMe})_3]\text{Cl}$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$, **2a**; $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)$, **2b**; $\text{P}(n\text{-Bu})_3$, **2c**), $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$, **3a**; $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)$, **3b**; $\text{P}(n\text{-Bu})_3$, **3c**) und $[\text{Pt}(\text{SMe})_2(\text{dppm})]$ (**4**) ist in [4] eingehend beschrieben.

Tabelle 2 Kristallographische Daten der Komplexe **3b**·2H₂O, **4**·Me₂CO, und **5**·4CHCl₃.

	3b ·2H ₂ O	4 ·Me ₂ CO	5 ·4CHCl ₃
Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{53}\text{ClF}_6\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{OPtS}_2$	$\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{Cl}_{14}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2$
M_r in g·mol ⁻¹	1525.61	731.72	1857.58
Kristallgröße in mm	0.29×0.18×0.10	0.45×0.31×0.26	0.63×0.48×0.3
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> in Å	14.848(1)	11.235(4)	18.557(4)
<i>b</i> in Å	17.557(1)	21.589(8)	14.754(2)
<i>c</i> in Å	23.451(1)	12.484(5)	27.412(6)
β in °	111.97(1)	98.92(3)	99.99(2)
<i>V</i> in Å ³	5669.3(5)	2991(2)	7392(2)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ in g·cm ⁻³	1.787	1.625	1.669
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ in mm ⁻¹	5.191	4.958	4.466
<i>F</i> (000)	2976	1448	3632
Messbereich $\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$ in °	1.48–25.00	1.83–25.00	2.20–26.00
Anzahl der Reflexe	36271	5646	55814
unabhängige	12113	5255	14274
beobachtet	7975	4760	9676
Daten/Parameter/Restraints	9980/704/0	5255/325/1	14274/975/1
Goodness-of-fit on F^2	0.923	1.093	1.005
<i>R1</i> ($\Sigma F_o /R1$ ($I > 2\sigma(I)$))	0.0423/0.0293	0.0337/0.0282	0.0554/0.0341
<i>wR2</i> ($\Sigma w F_o ^2/R2$ ($I > 2\sigma(I)$))	0.0639/0.0613	0.0732/0.0677	0.0934/0.0846
Restelektronendichte	1.718/–1.620	1.194/–1.094	2.160/–1.029
$\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ in e·Å ⁻³			
Absorptionskorrektur	numerisch	γ -scans	numerisch
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.326/0.581	0.084/0.145	0.188/0.344

3.2 Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{PR}_3)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ ($\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$, **3c**; PMe_2Ph , **3d**)

Zu einer Lösung von $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})]\text{Cl}$ (**3a**) (100 mg, 0.07 mmol) in Methylenchlorid (3 ml) wird unter Rühren bei –70 °C tropfenweise eine Lösung des entsprechenden Phosphans (PMePh_2 , PMe_2Ph) (0.16 mmol) in Methylenchlorid (2 ml) gegeben. Hierbei bildet sich zunächst eine tiefrote Lösung, die sich

nach Erwärmen auf Raumtemperatur langsam nach gelb verfärbt. Nunmehr wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mittels zentrifugalbeschleunigter Dünnschichtchromatographie unter Wechsel des Eluenten (1. Diethylether/Chloroform 2/1, 2. Chloroform/Aceton/Methanol 3/3/1) gereinigt. Von der letzten Fraktion wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

$\{[\text{Pt}(\text{PMePh}_2)_2]_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})\}\text{Cl}$ (**3c**)

Ausbeute: 60 mg (55 %). Eigenschaften: Gelbes, luftstabilen Öl; löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Aceton, Methanol; unlöslich in Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.41 (m, ³J(Pt,H) = 35.69 Hz, 6H, PCH₃), 1.69 (t+d't', ³J(Pt,H) = 42.33 Hz, *N* = 10.79 Hz, 3H, CH₃), 2.37 (s(br), 2H, CH₂), 7.11 (m, 40H, *o*-, *m*-, *p*-CH, PMePh₂, dppm). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 14.7 ('quin', *N* = 61.8 Hz, PCH₃), 22.1 (t+d't', *N* = 4.0 Hz, ²J(Pt,C) = 21.6 Hz, CH₃), 60.6 (s(br), CH₂), 128.8 (m), 130.5 (s), 131.3 (s), 131.8 (m), 133.2 (m). ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ -4.5 (m, ¹J(Pt,Pt) = 2550 Hz, ¹J(Pt,P) = 3863 Hz, ²J(Pt,P) = -87 Hz, ²J(P,P) = 25 Hz, ²J(P,P(PMePh₂)) = 11 Hz, ³J(P,P(PMePh₂)) = -20 Hz, dppm), 3.5 (m, ¹J(Pt,P) = 3004 Hz, ²J(Pt,P) = 122 Hz, ³J(P,P) = 160 Hz, PMePh₂).

$\{[\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-dppm})\}\text{Cl}$ (**3d**)

Ausbeute: 73 mg (83 %). Eigenschaften: Gelbes, luftstabilen Öl; löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Aceton, Methanol; unlöslich in Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.42 (m, ³J(Pt,H) = 35.69 Hz, 12H, PCH₃), 2.28 (t+d't', ³J(Pt,H) = 42.33 Hz, *N* = 10.79 Hz, 3H, CH₃), 2.50 (s(br), 2H, CH₂), 7.16 (m, 30H, *o*-, *m*-, *p*-CH, PMe₂Ph, dppm). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 17.5 ('quin', *N* = 60.2 Hz, PCH₃), 23.3 (t+d't', *N* = 4.8 Hz, ²J(Pt,C) = 21.0 Hz, CH₃), 62.2 (s(br), CH₂), 128.7 (t', *N* = 9.6 Hz, *o*-CH, dppm), 128.8 (t', *N* = 10.9 Hz, *m*-CH, dppm), 130.0 (t', *N* = 12.4 Hz, *m*-CH, PMe₂Ph), 130.1 (s, *p*-CH, dppm), 130.1 (s, *p*-CH, PMe₂Ph), 131.3 ('quin', *N* = 6.7 Hz, *i*-C, dppm), 136.8 (t', *N* = 46.4 Hz, *i*-C, PMe₂Ph), 133.1 (t', *N* = 12.5 Hz, *o*-CH, PMe₂Ph). ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ -5.1 (m, ¹J(Pt,Pt) = 2460 Hz, ¹J(Pt,P) = 3895 Hz, ²J(Pt,P) = -85 Hz, ²J(P,P) = 24 Hz, ²J(P,P(PMePh₂)) = 11 Hz, ³J(P,P(PMePh₂)) = -21 Hz, dppm), -10.7 (m, ¹J(Pt,P) = 2980 Hz, ²J(Pt,P) = 85 Hz, ³J(P,P) = 158 Hz, PMePh₂).

3.3 Umsetzung von $\{[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]_3(\mu\text{-SMe})_3\}\text{Cl}$ (**2a**) mit dppe

In einem NMR-Röhrchen werden bei -78 °C $\{[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]_3(\mu\text{-SMe})_3\}\text{Cl}$ (**2a**) (47 mg, 0.03 mmol) und Bis(diphenylphosphino)ethan (36 mg, 0.09 mmol) vermennt und durch Zugabe von deuteriertem Methylenchlorid (0.7 ml) zur Reaktion gebracht. Hierbei ist eine Farbänderung von gelb nach rot zu beobachten. Anschließend wird das NMR-Röhrchen abgeschmolzen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nunmehr ändert sich die Farbe der Lösung von rot nach gelb. Diese Reaktionslösung wird mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.06 (d+dd, *J*(P,H) = 5.86 Hz, *J*(Pt,H) = 43.94 Hz), 2.20 - 2.54, 3.34 (m), 6.94 - 8.01 (m, Ph). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ -11.8 (s, dppe), -4.4 (s, PPh₃), 30.9 (s+d, ¹J(Pt,P) = 3724 Hz, [Pt(dppe)₂]), 48.2 (s+d, ¹J(Pt,P) = 2364 Hz, [Pt(dppe)₂]Cl₂), 48.3 (s+d, ¹J(Pt,P) = 2789 Hz), 49.6 (m+dm, ¹J(Pt,P) = 2769 Hz), 51.1 (m+dm, ¹J(Pt,P) = 3905 Hz).

3.4 Synthese von $\{[\text{Pt}(\text{dppp})]_2(\mu\text{-SMe})\}\text{Cl}_2$ (**5**)

Zu einer Lösung von $\{[\text{Pt}(\text{PPh}_3)]_3(\mu\text{-SMe})_3\}\text{Cl}$ (**2a**) (200 mg, 0.13 mmol) in Methylenchlorid (5 ml) wird unter Rühren bei

-70 °C tropfenweise eine Lösung von Bis(diphenylphosphino)propan (160 mg, 0.39 mmol) in Methylenchlorid (2 ml) gegeben. Augenblicklich ändert sich die Farbe der Lösung von gelb nach rot. Nunmehr erwärmt man auf Raumtemperatur, rührt für weitere zwei Stunden und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Das erhaltene Rohprodukt wird durch zentrifugalbeschleunigte Dünnschichtchromatographie unter Wechsel des Eluenten (1. *n*-Pentan/Diethylether 1/1, 2. Chloroform/Aceton/Methanol 6/3/1, 3. Chloroform/Aceton/Methanol 1/1/1) gereinigt. Von der letzten Fraktion wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt, der Rückstand in Chloroform (2 ml) aufgenommen und mit Diethylether (7 ml) überschichtet. Innerhalb von 48 Stunden scheidet sich **5** in Form hellgelber Kristalle ab. Diese werden abfiltriert, mit Diethylether (5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (78 %). *T*_{Zers.}: 220–222 °C. Eigenschaften: Hellgelber, luftstabiler Feststoff; löslich in Chloroform, Methylenchlorid; unlöslich in Diethylether, *n*-Pentan.

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.35 (m ³J(Pt,H) = 36.52 Hz, 6H, CH₃), 1.97 (s(br), 4H, CH₂), 3.35 (s(br), 8H, CH₂P), 7.31 (m, 24H, *o*-, *p*-CH), 7.67 (m, 16H, *m*-CH). ¹³C-NMR (50 MHz, CD₂Cl₂): δ 17.0 (s(br), CH₃), 18.5 (s(br), CH₂), 22.4 (m, CH₂P), 127.1 (t', *N* = 59.5 Hz, *i*-C), 128.7 (m, *m*-CH), 131.1 (s, *p*-CH), 133.9 (m, *o*-CH). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.1 (s+m, ¹J(Pt,P) = 2788 Hz, ²J(Pt,Pt) = 862 Hz, ³J(Pt,P) = -7 Hz, ⁴J(P,P) = 11 Hz). IR: ν 3047(w), 3008(w), 2887(m), 1483(w), 1431(s), 1302(w), 1155(w), 1101(s), 972(m), 833(w), 796(w), 748(s), 696(s), 665(m), 509(s) cm⁻¹.

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

Literatur

- [1] a) L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 25, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 21; b) A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159; c) M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049; d) M. H. Christolm, I. P. Rothwell, *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 1; e) J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 239; f) A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1; g) F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *6*, 225; h) R. B. King, *Progr. Inorg. Chem.* **1972**, *15*, 287; i) H. Schäfer, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833.
- [2] a) P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2443; b) P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1936, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1892; c) H. Paul, S. Bhaduri, G. K. Lahiri, *Organometallics* **2003**, *22*, 3019; d) L. Gucci, A. Beck, A. Horváth, D. Horváth, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 157; e) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709; f) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153; g) E. L. Muettert, M. J. Krause, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 135, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 135; h) E. L. Muettert, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 283; i) R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 455; j) M. Moskovits, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 229.
- [3] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York 1999; b) A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin 2007.
- [4] a) C. Albrecht, S. Schwieger, C. Bruhn, C. Wagner, R. Kluge, H. Schmidt, D. Steinborn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4551; b) C. Albrecht, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2007.

- [5] a) R. A. Burrow, D. H. Farrar, J. J. Irwin, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 181, 65; b) N. Hadj-Bagheri, J. Browning, K. Dehghan, K. R. Dixon, N. J. Meanwell, R. Vefghi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 369, C47; c) D. M. P. Mingos, I. D. Williams, M. J. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1509.
- [6] a) N. Hadj-Bagheri, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 29; b) A. M. Bradford, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1989**, 8, 2367; c) N. Hadj-Bagheri, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2384; d) M. C. Jennings, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3776; e) M. F. Hallam, M. A. Luke, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 271.
- [7] M. F. Hallam, N. D. Howells, D. M. P. Mingos, R. W. M. Wardle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 845.
- [8] a) H. K. Yip, C. M. Che, S. M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 179; b) X. Hong, H. K. Yip, K. K. Cheung, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 815; c) M. N. I. Khan, C. King, J. C. Wang, S. Wang, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4656; d) R. J. Blau, J. H. Espenson, S. Kim, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 757; e) L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 1237; f) L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 479; g) M. P. Brown, J. R. Fisher, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, M. A. Thomson, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 931.
- [9] a) H. Liu, A. L. Tan, K. F. Mok, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4023; b) A. C. Skapski, P. G. H. Troughton, *J. Chem. Soc., A* **1969**, 2772.
- [10] H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, F. E. Wagner, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 147, 143.
- [11] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, C13.
- [12] Cambridge Structural Database (CSD), Cambridge University Chemical Laboratory, Cambridge 2006.
- [13] a) C. T. Hunt, G. B. Matson, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2270; b) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3, Thieme, Stuttgart 1993.
- [14] a) P. S. Pregosin, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1986; b) P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, 247.
- [15] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313; b) W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2812.
- [16] a) G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1391; b) P. Conzález-Duarte, A. Lledós, R. Mas-Ballesté, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3585.
- [17] a) S. H. Chong, A. Tjindrawan, T. S. A. Hor, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 204–205, 267; b) R. Mas-Balleste, M. Capdevila, P. A. Champkin, W. Clegg, R. A. Coxall, A. Lledós, C. Megret, P. Gonzalez-Duarte, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3218; c) M. Capdevila, Y. Carrasco, W. Clegg, R. A. Coxall, P. Gonzalez-Duarte, A. Lledós, J. Sola, G. Ujaque, *Chem. Commun.* **1998**, 597.
- [18] A. Albinati, G. Carturan, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 16, L3.
- [19] a) C. S. Browning, D. H. Farrar, R. R. Gukathasan, S. A. Morris, *Organometallics* **1985**, 4, 1750; b) A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 61, 135; c) J. Chatt, P. Chini, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 1538.
- [20] H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, 19, 907, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 10, 861.
- [21] PERCH-NMR-Software, Version 1/2000, University of Kuopio 2000.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, SHELXL-97*, Programs for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen 1997.
- [23] Cambridge Crystallographic Data Centre. Kopien der Daten können unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC 676593–676595 kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (e-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk).
- [24] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.