

**Komplexchemie P-reicher Phosphane und Silylphosphane. XIV [1]****Phosphinophosphiniden  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$  als Ligand in den Pt-Komplexen  
 $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$** 

H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovacs, G. Fritz\*

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

J. Pikies

Gdansk/Polen, Chemische Fakultät der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1997.

**Inhaltsübersicht.**  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  **1** und  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  **2** sind die ersten Komplexverbindungen des  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$  **5**. Sie entstehen bei der Umsetzung von  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{Me}){}^t\text{Bu}_2$  **3** mit  $[\eta^2-\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  **6** bzw.  $[\eta^2-\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  **7** unter Abspaltung von  ${}^t\text{Bu}_2\text{PMe}$ . Verbindung **2** ist beständiger als **1**. Mit  ${}^t\text{Bu}_2\text{PMe}$  bildet **1** das  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{P}{}^t\text{Bu}_2\text{Me})]$  **10**. Bei der

Umsetzung von **6** mit **3** entsteht ebenfalls **10**, weil das bei der Bildung von **1** freiwerdende  ${}^t\text{Bu}_2\text{PMe}$  mit **1** weiterreagiert. Die Strukturen von **1** und **2** sind über ihre  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, die von **2** zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. **2** kristallisiert monoklin in  $\text{P}2_1/n$  mit  $a = 1222,36(7)$  pm,  $b = 1770,1(1)$  pm,  $c = 1729,7(1)$  pm,  $\beta = 108,653(6)^\circ$ .

**Coordination Chemistry of P-rich Phosphanes and Silylphosphanes. XIV.  
The Phosphinophosphinidene  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$  as a Ligand in the Pt Complexes  
 $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  and  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$** 

**Abstract.**  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  **1** and  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  **2** are the first complex compounds of  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$  **5**. They are formed in the reaction of  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{Me}){}^t\text{Bu}_2$  **3** with  $[\eta^2-\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  **6** or  $[\eta^2-\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  **7**, respectively. Compound **1** is less stable than **2** and reacts on to  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{P}{}^t\text{Bu}_2\text{Me})]$  **10** with the coincidentally formed  ${}^t\text{Bu}_2\text{PMe}$ . The molecular structures of **1** and **2** were derived from their  ${}^1\text{H}$  and  ${}^{31}\text{P}$ -NMR spectra, **2** was addition-

ally characterized by a X ray structure determination. **2** crystallizes in the monoclinic space group  $\text{P}2_1/n$  with  $a = 1222.36(7)$  pm,  $b = 1770.7(1)$  pm,  $c = 1729.7(1)$  pm,  $\beta = 108.653(6)^\circ$ .

**Keywords:** Platinum complexes,  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$ ;  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ ;  $[\eta^2-\{{}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$ ;  ${}^1\text{H}$ -,  ${}^{13}\text{C}$ -,  ${}^{31}\text{P}$ -NMR Spectra; Crystal Structure

**1 Einleitung**

Das Phosphinophosphiniden  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$  **5** wurde bereits bei der Bildung der Cyclophosphane  $\text{P}_4(\text{P}{}^t\text{Bu}_2)_4$  und

\* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Dr. h. c. G. Fritz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstr. Geb.Nr. 30.45  
D-76128 Karlsruhe

$\text{P}_3(\text{P}{}^t\text{Bu}_2)_3$  während der Zersetzung von  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  als Zwischenstufe angenommen [2].

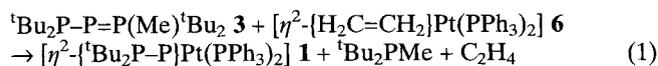
Während das in Übergangsmetallkomplexen gebundene Phosphiniden R-P bei der thermischen Behandlung bestimmter P-Komplexe entsteht [3] oder wie  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ment})\text{PCr}(\text{CO})_5$  aus  $\text{MentPBr}_2\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$  mit  $\text{Mg}/\text{THF}$  [4], ist das  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$  aus  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}=\text{P}(\text{Br}){}^t\text{Bu}_2$  **4** zugänglich. Daraus bilden sich zunächst  ${}^t\text{Bu}_2\text{PBr}$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}$  **5**, das über Abfang-

reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen wurde [5]. Über die Existenz von Metallkomplexen eines Phosphinophosphinidens  $R_2P-P$  wurde bisher nicht berichtet, aber das allgemeine Interesse zeigt sich an entsprechenden theoretischen Arbeiten [6]. Aus unseren Untersuchungen zur Bildung, Struktur und Zersetzung des Phosphinophosphinidenphosphorans  ${}^tBu_2P-P=P(Br){}^tBu_2$  **4** entwickelte sich die Zielsetzung, das  ${}^tBu_2P-P$  im Hinblick auf weitere Untersuchungen als Ligand in einem Metallkomplex zu binden. Die Umsetzungen von **4** mit  $[\eta^2\text{-}\{H_2C=CH_2\}Pt(PPh_3)_2]$  **6** führten jedoch nicht zum  $[\eta^2\text{-}\{{}^tBu_2P-P\}Pt(PPh_3)_2]$  **1**, sondern über die Halogenierung des Platins bildet sich  $[\eta^2\text{-}\{{}^tBu_2P-P=P{}^tBu_2\}Pt(Br)PPh_3]$  **11** [1]. Als halogenfreie Ausgangsverbindung für die weitere Untersuchung bot sich das  ${}^tBu_2P-P=P(Me){}^tBu_2$  **3** [7] an, dessen thermische Zersetzung daraufhin untersucht wurde [8]. Sie beginnt mit der P-P-Spaltung unter Bildung von  ${}^tBu_2PMe$  und  ${}^tBu_2P-P$ . Über Umsetzungen von **3** mit den Pt-Komplexen  $[\eta^2\text{-}\{H_2C=CH_2\}Pt(PPh_3)_2]$  **6** und  $[\eta^2\text{-}\{H_2C=CH_2\}Pt(PEtPh_2)_2]$  **7** erreichten wir den Einbau des  ${}^tBu_2P-P$  als Komplexligand, worüber wir hier berichten.

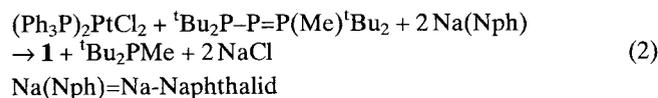
## 2 Ergebnisse der Untersuchung

### 2.1 Synthese und Eigenschaften des $[\eta^2\text{-}\{{}^tBu_2P-P\}Pt(PPh_3)_2]$ **1**

Die Bildung von **1** erfolgt durch Umsetzung von **3** mit **6** in Toluol bei Raumtemperatur unter Abspaltung von  ${}^tBu_2PMe$  nach Gl. (1)



**1** bildet rote Lösungen, ist wenig löslich in Toluol und THF, schlecht löslich in  $Et_2O$  und Hexan und zersetzt sich in  $CH_2Cl_2$ . **1** ist auch direkt aus  $(Ph_3P)_2PtCl_2$  zugänglich nach Gl. (2).



Als Nebenprodukte entstehen dabei  $(Ph_3P)_3Pt$  und Platin, die aus der Reaktion von  $(Ph_3P)_2PtCl_2$  mit  $Na(Nph)$  resultieren [9].

Es ist auffallend, daß die Reaktion von **3** mit **6** bzw. von  $(Ph_3P)_2PtCl_2/Na(Nph)$  mit **3** bei Vereinigung der Komponenten bei  $20^\circ C$  umgehend einsetzt (erkennlich an der roten Farbe von **1**), obwohl der Zerfall von **3** in  ${}^tBu_2P-P$  und  ${}^tBu_2PMe$  bei  $20^\circ C$  nur sehr langsam erfolgt [8].

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion ( ${}^{31}P$ -NMR-Messungen) zeigen, daß bei  $-60^\circ C$  keine Umsetzung zwischen **3** und **6** erfolgt,

aber bei  $-34^\circ C$  die Reaktion langsam einsetzt, wobei Verbindung **1** gebildet wird. Freies  ${}^tBu_2PMe$  ist nicht nachzuweisen, jedoch entsteht

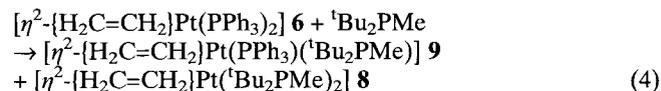
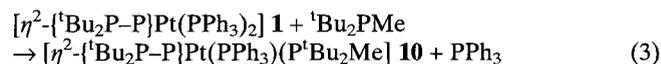
$[\eta^2\text{-}\{H_2C=CH_2\}Pt(PPh_3)({}^tBu_2PMe)]$  **9**. Die Reaktionsfähigkeit von **3** wird offenbar durch die Anwesenheit der Pt-Verbindung erhöht. Ist in der Reaktionslösung Verbindung **3** gegenüber **6** im Überschuß, so verläuft die Umsetzung unter Bildung von **1**, und der überschüssige Anteil von **3** verbleibt in der Reaktionslösung. Bei Zusatz von **6** setzt die Reaktion umgehend wieder unter Verbrauch von **3** ein.

Verbindung **1** ist bei Raumtemperatur in Lösung wenig beständig. Versuche zur Kristallisation aus Toluol führten zur Ausbildung orangefarbener, sehr kleiner Kristalle von **1**, die für die Einkristallstrukturanalyse ungeeignet waren.

In den Lösungen von **1** und in den bei den Kristallisationsversuchen verbleibenden Mutterlaugen entsteht in geringen Anteilen  $(Ph_3P)_3Pt$ .

### 2.2 Nebenreaktionen bei der Bildung von **1**; Reaktionen von $[\eta^2\text{-}\{{}^tBu_2P-P\}Pt(PPh_3)_2]$ **1** und $[\eta^2\text{-}\{H_2C=CH_2\}Pt(PPh_3)_2]$ **6** mit ${}^tBu_2PMe$

Bei der Bildung von **1** aus  $[\eta^2\text{-}\{H_2C=CH_2\}Pt(PPh_3)_2]$  **6** und **3** treten Nebenreaktionen auf, die auf das bei der Umsetzung aus  ${}^tBu_2P-P=P(Me){}^tBu_2$  **3** freiwerdende  ${}^tBu_2PMe$  zurückzuführen sind. Die Bildung von  ${}^tBu_2PMe$  bewirkt sowohl in **1** als auch in **6** den Austausch einer  $PPh_3$ -Gruppe gegen  ${}^tBu_2PMe$  nach Gl. (3) und Gl. (4) analog [10].

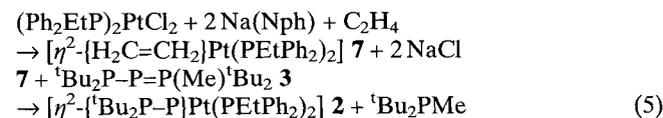


Mit einem Überschuß an  $PPh_3$  reagiert **6** unter Bildung von  $(Ph_3P)_3Pt$  entsprechend [13]. Mit dem aus **3** entstehenden  ${}^tBu_2P-P$  bildet **9** ebenfalls das  $[\eta^2\text{-}\{{}^tBu_2P-P\}Pt(PPh_3)({}^tBu_2PMe)]$  **10**.

Verbindung **1** reagiert nicht mit Hexen oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter Bildung von Phosphinophosphiniden-Additionsverbindungen.

### 2.3 Synthese und Eigenschaften des $[\eta^2\text{-}\{{}^tBu_2P-P\}Pt(PEtPh_2)_2]$ **2**

Verbindung **2** wurde analog (Gl. 1) hergestellt nach



**2** bildet in Toluol eine rote Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Hexan rote Kristalle von **2** bilden.

## 2.4 Die Ergebnisse der NMR-Untersuchung der Verbindungen **1**, **2** und **10**

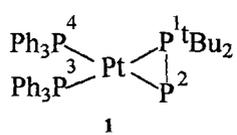
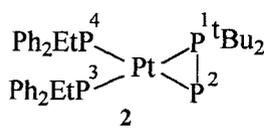
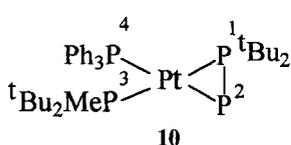
Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Verbindungen **1** und **2** (und ebenso **10**) besitzen nahezu identische  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, abgesehen von den durch die verschiedenen Phosphanliganden bedingten Unterschiede. Alle P-Atome koppeln miteinander, nicht nur die direkt gebundenen Atome P1 und P2. Die Kopplungskonstanten  $J_{\text{P-P}}$  bzw.  $J_{\text{P-Pt}}$  stimmen so gut überein, daß für die beiden Verbindungen von völlig übereinstimmenden geometrischen und elektronischen Verhältnissen auszugehen ist.

Das als  $\eta^2$ -Ligand in der Ebene der vier P-Atome koordinierte  $^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2$  begründet die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden  $\text{PR}_3$ -Liganden. Dennoch liegen ihre Kopplungskonstanten  $J_{\text{P-Pt}}$  mit 3405 und 3442 Hz für **1** sowie 3295 und 3425 Hz für **2** in einem ganz engen Bereich. Eine ganz andere Größe besitzen diese Kopplungskonstanten für P1 mit

1925 Hz in **1** und 1903 Hz in **2** sowie für P2 mit ca. 55 Hz **1** bzw. 78 Hz **2**. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{P-P}}$  sind offenbar für gegenüberliegende P-Atome besonders groß; das gilt vor allem, wenn auch die zugehörigen Beträge der Kopplungskonstanten  $J_{\text{P-Pt}}$  sehr groß sind. So beträgt  $J_{\text{P1-P3}} = 201,8$  Hz in **1** kombiniert mit  $J_{\text{P1-Pt}} = 1925$  Hz und  $J_{\text{P3-Pt}} = 3442$  Hz, während  $J_{\text{P2-P4}} = 19,7$  Hz dem Wertepaar  $J_{\text{P2-Pt}} \approx 55$  Hz und  $J_{\text{P4-Pt}} = -3405$  Hz gegenübersteht. Für **2** ergibt sich ein übereinstimmendes Bild:  $J_{\text{P1-P3}} = 206,6$  Hz ist verbunden mit  $J_{\text{P1-Pt}} = 1903$  Hz und  $J_{\text{P3-Pt}} = 3425$  Hz, daneben steht  $J_{\text{P2-P4}} = 17,8$  Hz mit  $J_{\text{P2-Pt}} = 78$  Hz und  $J_{\text{P4-Pt}} = -3295$  Hz. Unter den Kopplungskonstanten benachbarter P-Atome besitzen  $J_{\text{P1-P4}} = 33,5$  Hz in **1** und  $J_{\text{P1-P4}} = 34,7$  Hz in **2** die höchsten Werte.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen die gut separierten Signale der ortho-Phenylprotonen das Vorliegen von zwei unterschiedlichen  $\text{PR}_3$ -Gruppen an. Auch die Ethyl-Signale von **2** bestätigen dies durch unterschiedliche chemische Verschiebungen der

**Tabelle 1** NMR-Daten der Verbindungen **1**, **2** und **10**  
(Die Bezeichnung der Atome entspricht Abb. 1)

	$^{31}\text{P}$ , $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	J [Hz]
 <p><b>1</b></p>	P1	79,29 $J_{\text{P1-Pt}} 1925$ ; $J_{\text{P1,P2}} -616,2$ ; $J_{\text{P1,P4}} 33,5$ ; $J_{\text{P1,P3}} 201,8$
	P2	-28,58 $J_{\text{P2-Pt}} \approx 55$ ; $J_{\text{P2,P4}} 19,7$ ; $J_{\text{P2-P3}} 3,8$
	P3	32,21 $J_{\text{P3-Pt}} 3442$ ; $J_{\text{P3-P4}} 5,6$
	P4	24,36 $J_{\text{P4-Pt}} 3405$
$\delta^1\text{H}$ :	ortho-Ph 7,796 und 7,624 ppm (sym. Mult.), übrige arom. H 7,000–6,809 ppm $^t\text{Bu}$ 1,280 ppm; $J_{\text{H-P}} 15,3$ ; $J_{\text{H-Pt}} 3,5$ ; $\text{Lw } 1,5^a$ )	
$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :	CCH <sub>3</sub> 36,3 ppm; $J_{\text{P-C}} 2,9$ Hz; $J_{\text{P-C}} 13,4$ Hz; CCH <sub>3</sub> 34,1 ppm; $J_{\text{P-C}} 10,5$ Hz	
 <p><b>2</b></p>	P1	78,4 $J_{\text{Pt-P}} 1903$ ; $J_{\text{P1,P2}} -611,6$ ; $J_{\text{P1,P4}} 34,7$ ; $J_{\text{P1,P3}} 206,6$
	P2	51,2 $J_{\text{P2-Pt}} 78,4$ ; $J_{\text{P2-P4}} 17,8$ ; $J_{\text{P2-P3}} 5,8$
	P3	23,2 $J_{\text{P3-Pt}} 3425$ ; $J_{\text{P3-P4}} = 3,2$
	P4	19,6 $J_{\text{P4-Pt}} 3295$
$\delta^1\text{H}$ :	ortho-Ph 7,618 und 7,508 ppm (sym. Mult.); übrige H 7,010 ppm (Max.) $^t\text{Bu}$ 1,490 ppm, $J_{\text{H-P}} 15,1$ ; $J_{\text{H-Pt}} \approx 3$ Hz; $\text{Lw } 1,5^a$ ) Et(1)CH <sub>3</sub> 1,058 ppm; $J_{\text{H-H}} 7,7$ ; $J_{\text{H-P}} 16,7$ ; $\text{Lw } 1,0$ ; CH <sub>2</sub> 1,808 ppm; $\text{Lw } 2,0$ Et(2)CH <sub>3</sub> 1,142 ppm; $J_{\text{H-H}} 7,6$ ; $J_{\text{H-P}} 16,9$ ; $\text{Lw } 1,0$ ; CH <sub>2</sub> 2,649 ppm; $\text{Lw } 3,5$	
$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :	CCH <sub>3</sub> 36,84 ppm; $J_{\text{P-C}} 13,2$ ; $J_{\text{P-C}} 3,4$ ; $J_{\text{P-C}} 0,8$ ; $J_{\text{Pt-C}} \approx 4,5$ ; CCH <sub>3</sub> 34,36 ppm; $J_{\text{P-C}} 4,3$ ; $J_{\text{P-C}} 2,1$ ; $J_{\text{P-C}} 2,1$ , $J_{\text{Pt-C}} 20,6$ Et (ohne Zuordnung) CH <sub>3</sub> 12,59 ppm; $J_{\text{H-C}} 127$ ; $J_{\text{P-C}} 1,5$ ; $J_{\text{Pt-C}} 27,5$ CH <sub>3</sub> 11,23 ppm; $J_{\text{H-C}} 128$ ; CH <sub>2</sub> 27,03 ppm; CH <sub>2</sub> 26,62 ppm	
 <p><b>10</b></p>	P1	50,9 $J_{\text{P1-Pt}} 1813$ ; $J_{\text{P1-P2}} -604$ ; $J_{\text{P1-P4}} 36$ ; $J_{\text{P1-P3}} 204$
	P2	-51,6 $J_{\text{P2-Pt}} \approx 20$ ; $J_{\text{P2-P4}} 12$ ; $J_{\text{P2-P3}} 22$
	P3	38,4 $J_{\text{P3-Pt}} 3449$ ;
	P4	20,5 $J_{\text{P4-Pt}} 3268$ ;

<sup>a)</sup> Signalbreite auf halber Höhe [Hz]

CH<sub>3</sub>- und – noch deutlicher – der CH<sub>2</sub>-Signale. Während die CH<sub>3</sub>-Signale durch Phosphorkopplungen als Dubletts von Triplets vorliegen, ist das Kopplungsschema der Methylenprotonen nicht so offensichtlich und die Aufklärung durch ungewöhnlich hohe Linienbreiten (das Dreifache der Methyllinien) erschwert. Nur im Dublett der <sup>1</sup>Bu-Protonen zeigt sich eine Pt–H-Kopplung in Form von Signalschultern.

### 2.5 Die Kristallstrukturuntersuchung von Verbindung 2

Verbindung 2 neigt bei der Kristallisation zur Zwillingsbildung, so daß nur schwer ein geeigneter Einkristall für die Strukturbestimmung aufzufinden war. Die kristallographischen Daten von 2<sup>1)</sup> sind in Tab. 2, die Ortsparameter und isotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3 angegeben. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von 2 mit ausgewählten Atomabständen und Bindungswinkeln und Abb. 2 die Packung der Moleküle in der Elementarzelle.

**Tabelle 2** Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von 2

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> P <sub>4</sub> Pt
Molekulargewicht [g/mol]	799,7
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten [pm]	a = 1222,36(7) b = 1770,7(10) c = 1729,69(10)
	β = 108,653(6)
	V = 3547,2(4)
Röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,497
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Meßtemperatur [K]	203
Meßgerät	STOE IPDS
Kristallgröße	0,08 × 0,10 × 0,18 mm <sup>3</sup>
μ(Mo–Kα) [cm <sup>-1</sup> ]	41,6
Meßbereich 2θ [°]	4–52
Zahl der gemessenen Reflexe	14485
Zahl der unabhängigen Reflexe	6556
R <sub>int</sub>	0,030
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	5394
Zahl der Parameter	378
Absorptionskorrektur	numerisch
R1 (beobachtete Reflexe)	0,0253
wR2 (alle Reflexe)	0,0545
Verwendete Programme	SHELXTL [11] SCHAKAL 92 [12]

<sup>1)</sup> Weitere Einzelheiten zur Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407597, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Tabelle 3** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U<sub>eq</sub> [Å<sup>2</sup>] von 2

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Pt	0.17689(1)	0.27641(1)	0.38580(1)	0.0204(1)
P(1)	0.08348(8)	0.32676(5)	0.47103(6)	0.0240(3)
P(2)	0.0900(1)	0.39818(5)	0.37777(7)	0.0313(3)
P(3)	0.23640(9)	0.29490(4)	0.27426(6)	0.0229(3)
P(4)	0.23919(8)	0.15532(4)	0.41720(6)	0.0226(3)
C(1)	-0.0598(3)	0.2846(2)	0.4673(3)	0.033(1)
C(2)	-0.1313(4)	0.2764(3)	0.3764(3)	0.044(2)
C(3)	-0.1256(4)	0.3352(3)	0.5085(3)	0.048(2)
C(4)	-0.0432(4)	0.2054(2)	0.5050(3)	0.047(2)
C(5)	0.1681(4)	0.3595(2)	0.5780(3)	0.039(1)
C(6)	0.2932(4)	0.3687(3)	0.5792(3)	0.051(2)
C(7)	0.1230(5)	0.4377(3)	0.5929(3)	0.053(2)
C(8)	0.1640(5)	0.3046(3)	0.6453(3)	0.051(2)
C(9)	0.2357(3)	0.2109(2)	0.2119(2)	0.026(1)
C(10)	0.3322(4)	0.1641(2)	0.2251(2)	0.030(1)
C(11)	0.3229(4)	0.0965(2)	0.1829(3)	0.036(1)
C(12)	0.2189(5)	0.0752(2)	0.1274(3)	0.046(2)
C(13)	0.1240(5)	0.1203(2)	0.1141(3)	0.045(2)
C(14)	0.1319(4)	0.1880(2)	0.1564(3)	0.036(1)
C(15)	0.3792(3)	0.3382(2)	0.2950(2)	0.027(1)
C(16)	0.4471(4)	0.3287(2)	0.2436(3)	0.038(1)
C(17)	0.5522(5)	0.3648(3)	0.2612(3)	0.049(2)
C(18)	0.5909(4)	0.4109(2)	0.3288(3)	0.047(2)
C(19)	0.5242(4)	0.4220(2)	0.3788(3)	0.042(2)
C(20)	0.4183(4)	0.3858(2)	0.3623(3)	0.034(1)
C(21)	0.1464(4)	0.3617(2)	0.1990(3)	0.036(1)
C(22)	0.1803(5)	0.3732(2)	0.1228(3)	0.045(2)
C(23)	0.2420(3)	0.1132(2)	0.5152(3)	0.030(1)
C(24)	0.1718(4)	0.0534(2)	0.5217(3)	0.046(2)
C(25)	0.1782(5)	0.0246(3)	0.5978(4)	0.057(2)
C(26)	0.2544(5)	0.0534(3)	0.6670(3)	0.060(2)
C(27)	0.3268(5)	0.1122(3)	0.6626(3)	0.050(2)
C(28)	0.3188(4)	0.1421(2)	0.5866(3)	0.040(1)
C(29)	0.3898(3)	0.1412(2)	0.4220(2)	0.026(1)
C(30)	0.4632(3)	0.2031(2)	0.4345(2)	0.026(1)
C(31)	0.5724(4)	0.1966(2)	0.4279(3)	0.034(1)
C(32)	0.6112(4)	0.1277(3)	0.4096(3)	0.043(2)
C(33)	0.5409(4)	0.0650(2)	0.4008(3)	0.042(2)
C(34)	0.4320(4)	0.0711(2)	0.4070(3)	0.036(2)
C(35)	0.1613(4)	0.0844(2)	0.3414(3)	0.031(1)
C(36)	0.0310(4)	0.0964(2)	0.3094(3)	0.040(1)

Verbindung 2 kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das PtP<sub>4</sub>-Gerüst des Moleküls ist eben, die Winkelsumme am Pt-Atom ergibt 360°, die maximale Abweichung aus der besten Ebene beträgt 2,3(4) pm. Die <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>P–P-Gruppe (P1–P2 207,1(1) pm) koordiniert als η<sup>2</sup>-Ligand an das Pt-Atom. Die Bindung Pt–P1 ist mit 231,26(9) pm um 7,5 pm kürzer als die Bindung Pt–P2 (238,81(9) pm), während sich Pt–P3 und Pt–P4 (229,28(9) bzw. 228,20(8) pm) nur minimal voneinander unterscheiden.

Die Koordination des Pt-Atoms in 2 durch die beiden tertiären Phosphanliganden und die <sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>P–P-Einheit kann als verzerrt trigonal planar beschrieben

werden, wobei der Winkel P4–Pt–M (M = Mittelpunkt zwischen P1 und P2) aufgrund des sterischen Anspruchs der beiden <sup>t</sup>Bu-Substituenten an P1 auf 140,5° aufgeweitet ist. Dagegen schließen die beiden Phos-

phoratome P3 und P4 mit dem Zentralatom einen Winkel von 99,38(3)° ein. Die Bindung P1–P2 ist um nur 1,24(5)° gegen die durch P3, P4 und Pt definierte Ebene geneigt.

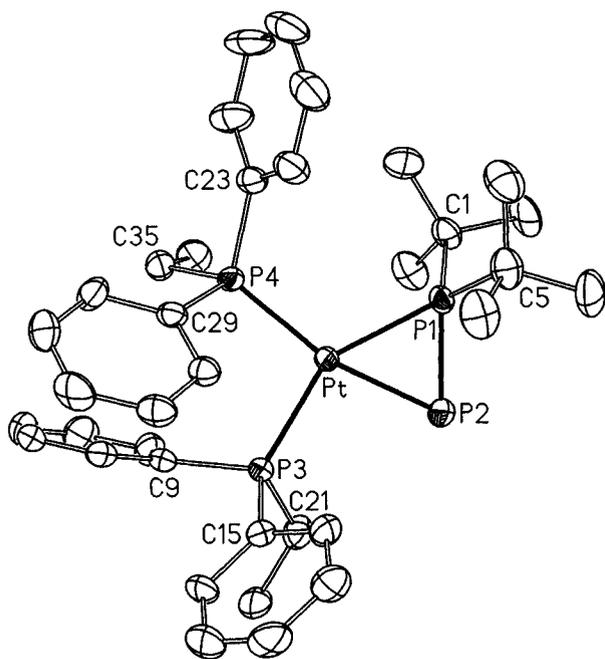
Neben der monoklinen Form beobachtet man einen kleinen Anteil an triklinen Kristallen derselben Verbindung (Elementarzelle:  $a = 960,01(8)$  pm,  $b = 1221,2(1)$  pm,  $c = 1592,8(2)$  pm;  $\alpha = 83,050(10)^\circ$ ,  $\beta = 80,245(10)^\circ$ ,  $\gamma = 74,694(8)^\circ$ ,  $V = 1768$ ,  $Z = 2$ ).

### 3 Diskussion der Ergebnisse

$[\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}]\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  **1** ist bei 20°C nicht über längere Zeit beständig. Es reagiert mit <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe unter Austausch eines PPh<sub>3</sub>-Liganden zum  $[\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}]\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)$  **10**. Entsprechend bildet  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  **6** mit <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe das  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})]$  **9**. Darauf beruhen die Nebenreaktionen bei der Synthese von **1**.  $[\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}]\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2$  **2** ist erheblich beständiger als **1** und leichter rein darzustellen. Der leicht eintretende Ligandenaustausch in **1** ist auf die elektronischen Unterschiede zwischen den PPh<sub>3</sub>- und <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe-Liganden zurückzuführen.

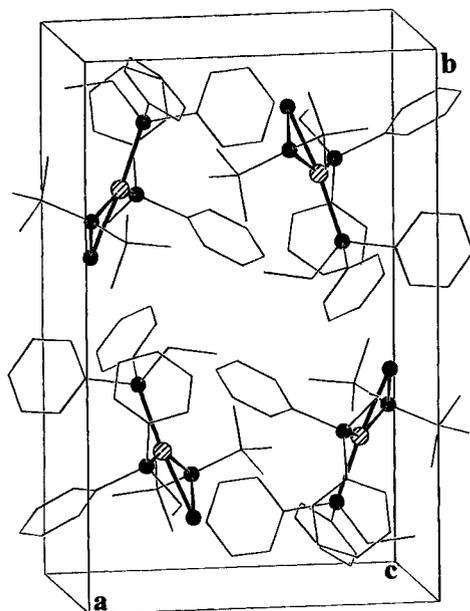
Da vom  $[\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}]\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  **1** keine Einkristalle erhalten werden konnten, stützt sich dessen Strukturbeweis auf folgende Fakten: Die Bildung von **1** erfolgte durch Umsetzung der reinen Ausgangsverbindungen  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  **6** und <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P–P=P(Me)<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> **3**, wobei **1** und <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe als Hauptprodukte neben geringen Anteilen an Nebenprodukten entstehen. Die Reaktion setzt bei einer Temperatur um –34°C ein, bei der die Zersetzung von **3** noch nicht erfolgt, so daß die Umsetzung offensichtlich durch die Pt-Verbindung ausgelöst wird. Die <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchung eines Gemisches von **3** mit **6** bei tiefen Temperaturen ergibt keinen Hinweis auf eine Anlagerung von **3** unter Bildung von Derivaten von **6**.

Verbindung **1** ist die erste Komplexverbindung mit dem Phosphinophosphiniden-Liganden, und somit kommt ihr eine besondere Bedeutung zu. Da die Kenntnis des P–P-Abstandes im Liganden von besonderem Interesse ist, publizieren wir diese Ergebnisse erst jetzt, nachdem wir die Synthese des  $[\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}]\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2$  **2** erreichten und über geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse verfügen. Danach ist das PtP<sub>4</sub>-Gerüst des Moleküls **2** eben (Abb. 1) und die <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P–P-Gruppe an das Pt-Atom als  $\eta^2$ -Ligand koordiniert. Die Abstände Pt–P<sub>3</sub> bzw. Pt–P<sub>4</sub> mit 229,28(9) bzw. 228,20(8) pm entsprechen dem im  $[\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}=\text{P}^t\text{Bu}_2]\text{Pt}(\text{Br})\text{PPh}_3$  **11** [1]. Die Abstände Pt–P<sub>3</sub> und Pt–P<sub>4</sub> zu den PR<sub>3</sub>-Liganden sind deutlich kürzer als die Abstände Pt–P<sub>1</sub> und Pt–P<sub>2</sub>, was nicht auf sterische, sondern auf elektronische Einflüsse zurückzuführen ist. In **2** ist die Pt–P<sub>1</sub>-Bindung (231,26(9) pm) um 7,5 pm kürzer als der Pt–P<sub>2</sub>-Abstand (238,8(9) pm), und die Bindungslänge



**Abb. 1** Molekülstruktur des  $[\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}]\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2$  **2** mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und Winkeln [°] (50% Ellipsoide)

P1–P2 207,1(1); Pt–P1 231,26(9); Pt–P2 238,81(9); Pt–P3 229,28(9); Pt–P4 228,20(8); Pt–P1–P2 65,75(4); Pt–P2–P1 62,00(3); P1–Pt–P2 52,25(3); P2–Pt–P3 94,42(3); P1–Pt–P4 113,93(3); P1–Pt–P3 146,67(3); P3–Pt–P4 99,38(3).



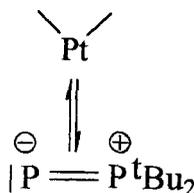
**Abb. 2** Anordnung der Moleküle von **2** in der Elementarzelle. Blick etwa entlang [001].

**Tabelle 4** Gegenüberstellung der Bindungslängen in **2** und **11** mit den  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **1**, **2** und **11**

Bindung	d (ppm)		J(Hz)		
	in <b>2</b>	in <b>11</b>	in <b>2</b>	in <b>1</b>	in <b>11</b>
P1-P2	207	215	-611,6	-616,2	-482
Pt-P1	231	223	1903	1925	2740
Pt-P2	239	240	78,4	≤55	95
Pt-P4	228	229	3295	3405	3432

P1-P2 ist mit 207,1(1) pm um 7,8 pm kleiner als der entsprechende Wert in **11** (214,9 pm). In Tab. 4 sind die Atomabstände der Verbindungen **2** und **11** den  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **1**, **2**, und **11** gegenüber gestellt. Der Vergleich belegt eindeutig, daß die Struktur der Verbindung **1** der von **2** entspricht. Die  $J_{\text{P1-P2}}$ -Werte von **1** und **2** unterscheiden sich um 4 Hz. Die weiteren  $J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstanten von **1**, **2** und **11** zeigen den gleichen Gang, mittlere Werte für  $^1J_{\text{P1-Pt}}$ -Kopplungen, sehr niedrige für  $^1J_{\text{P2-Pt}}$  und praktische Übereinstimmung in den  $^1J_{\text{P3-Pt}}$  und  $^1J_{\text{P4-Pt}}$ -Kopplungen. Die Gegenüberstellung der jeweiligen Kopplungskonstanten mit den Atomabständen der Verbindungen bestätigt, daß kürzeren Bindungen höhere Kopplungskonstanten und längeren Abständen niedrigere Werte der Kopplungskonstanten entsprechen.

Die  $\eta^2$ -Komplexbildung bedingt allgemein eine Verlängerung der Atomabstände im Liganden gegenüber denen im freien Molekül: Im  $[\eta^2\text{-}\{\text{PhP}=\text{PPh}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  beträgt der P-P-Abstand 212,1 pm und im  $\text{PhP}=\text{PPh}$  203,4 pm [14], der C-P-Abstand im  $[\eta^2\text{-}\{\text{BuC}\equiv\text{P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  167,2 pm und im  $^1\text{BuC}\equiv\text{P}$  154,4 pm [15], weitere Beispiele in [16–19]. Da im  $[\eta^2\text{-}\{\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  **2** der P-P-Abstand 207,1 pm beträgt, ist im  $^1\text{Bu}_2\text{P-P}$  eine kürzere P-P-Bindung zu erwarten. Für  $[\{\mu, \eta^2\text{-P}_2\}\{\text{Mocp}(\text{CO})_2\}_2]$  wird ein P-P-Abstand von 207,9 pm angegeben [20]. Somit liegt in **2** der P-P-Abstand im Bereich einer P-P-Dreifachbindung. Für die qualitative Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Phosphinophosphiniden-Komplexen **1** und **2** bietet sich folgende Darstellung an:



#### 4 Experimentelle Einzelheiten

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Benzol, Toluol und Hexan wurden mit Na-Benzophenon, ge-

trocknet. Alle Reaktionen wurden mit Hilfe der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kontrolliert (Spektrometer Bruker AC 250 und AMX 300). Sofern Kopplungskonstanten ohne Vorzeichen angegeben werden, sind die Beträge gemeint.

#### 4.1 Darstellung von $[\eta^2\text{-}\{^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ **1**

##### 4.1.1 Umsetzung von $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ **6** mit $^1\text{Bu}_2\text{P-P}=\text{P}(\text{Me})^1\text{Bu}_2$ **3**, 0,1139 g (0,34 mmol)

$^1\text{Bu}_2\text{P-P}=\text{P}(\text{Me})^1\text{Bu}_2$  **3** werden in 5 ml Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  gelöst und innerhalb 2 h mittels einer Pasteur-Pipette in eine Lösung von 0,2555 g (0,34 mmol) **6** (nach [23]) in Toluol ( $20^\circ\text{C}$ ) eingetropfelt. Die dabei entstehende dunkelrote Lösung wird 5 h auf  $20^\circ\text{C}$  gehalten. Sie enthält hauptsächlich die Verbindungen **1** und  $[\eta^2\text{-}\{^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{P}^1\text{Bu}_2\text{Me})]$  **10** (85:15) sowie nicht umgesetztes  $^1\text{Bu}_2\text{P-P}=\text{P}(\text{Me})^1\text{Bu}_2$  **3** und  $^1\text{Bu}_2\text{PMe}$ . Diese Lösung wird im Vakuum bis auf 1–2 ml eingeeengt, mit 10 ml Hexan versetzt und zwei Tage auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Der dann gebildete Niederschlag wird bei Raumtemperatur mittels einer Umkehrfritte abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum (5 h) getrocknet. Man erhält 0,1178 g eines orangefarbenen Pulvers (Ausbeute ~ 29%). Analyse: P 12,8%, Pt 20,9%; Pt:P = 1:3,85. Es enthält nach dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Integration der ortho-Protonen) 75% von Verbindung **1** und 25% von  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$ .

In der Mutterlauge sind  $[\eta^2\text{-}\{^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  **1**,  $[\eta^2\text{-}\{^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{P}^1\text{Bu}_2\text{Me})]$  **10** (1:1), nicht umgesetzte Verbindung **3** und  $[\eta^2\text{-}\{^1\text{Bu}_2\text{P-P}=\text{P-P}^1\text{Bu}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  nachzuweisen, über das wir später berichten.

##### 4.1.2 Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ mit $\text{Na}(\text{Nph})$ und $^1\text{Bu}_2\text{P-P}=\text{P}(\text{Me})^1\text{Bu}_2$ , 0,0702 g (0,21 mmol)

$^1\text{Bu}_2\text{P-P}=\text{P}(\text{Me})^1\text{Bu}_2$  **3** werden bei  $-30^\circ\text{C}$  in 8 ml Toluol gelöst und mittels einer Pasteur-Pipette zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 0,1650 g (0,21 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  in 10 ml THF gegeben. Dazu werden mit einer Spritze innerhalb 10 min unter Rühren 3,15 ml einer 0,132 molaren Lösung von  $\text{Na}(\text{Nph})$ -Lösung gegeben, wobei sich der Niederschlag löst und die Lösung rot wird. Nach Einengen des Reaktionsgemisches auf 4–5 ml ( $20^\circ\text{C}$ , Ölpumpenvakuum) und nach weiteren 12 h bei  $20^\circ\text{C}$  enthält die Reaktionslösung Verbindung **1**,  $^1\text{Bu}_2\text{PMe}$  und nicht umgesetzte Anteile von **3**. Zu dieser Lösung wurde eine Suspension von 0,105 mol  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  in 10 ml THF gegeben und 2,2 ml einer 0,132 molaren Lösung von  $\text{Na}(\text{Nph})$  in THF langsam zugesetzt. Nach 5 h bei  $20^\circ\text{C}$  wurde sie auf 5 ml eingeeengt. Verbindung **3** hatte sich nun vollständig umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden alle Lösungsmittelanteile abgedampft, der Rückstand mit 5 ml Hexan gewaschen, über eine Umkehrfritte abgetrennt und anschließend in Toluol gelöst. Nach Abdampfen des Toluols wurden 0,1383 g eines Feststoffes aus Verbindung **1** (14%) und  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$  (86%) isoliert.

#### 4.2 Untersuchung zur Bildung von $[\eta^2\text{-}\{^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$ **2**

**4.2.1 Bildung von  $(\text{Ph}_2\text{EtP})_2\text{PtCl}_2$ .** Analog [22] wurde zu einer Lösung von 1,59 g (0,37 mmol)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  eine Lösung von 1,65 g (0,77 mmol)  $\text{Ph}_2\text{EtP}$  in 17 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  gegeben und das Gemisch zwei Tage bei  $20^\circ\text{C}$  ge-

rührt, dann der Niederschlag mit einer Umkehrfritte abgetrennt, anschließend mit H<sub>2</sub>O und danach mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gewaschen und im Ölpumpenvakuum 6 h getrocknet. Ausbeute: 2,23 g (87%) eines hellgelben Pulvers, das ca. 75% cis-(Ph<sub>2</sub>EtP)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> ( $\delta^{31}\text{P} = 10,6$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} = 3605$  Hz) und 25% trans-(Ph<sub>2</sub>EtP)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> ( $\delta^{31}\text{P} = 15,4$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} = 2558$  Hz) enthält; nach der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchung (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 20 °C).

**4.2.2 Bildung von  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  **7**.** Analog [21] wurde in eine Suspension von 0,4603 g (0,66 mmol) (Ph<sub>2</sub>EtP)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> in 20 ml THF ein C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Strom eingeleitet und mittels einer Spritze innerhalb 30 min. 10 ml einer 0,132 molaren Lösung von Na(Nph) in THF zugegeben, wobei sich das (Ph<sub>2</sub>EtP)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> auflöst.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **7**: (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 20 °C)  $\delta = 28,2$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} = -3632$  Hz.

**4.2.3 Bildung von  $[\eta^2\text{-}\{\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  **2**.** In die nach 4.2.2 erhaltene Lösung von  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$  wurde bei 20 °C innerhalb 2 h eine auf -40 °C gekühlte Lösung von 0,1169 g (0,35 mmol) <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P-P(Me)<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> **3** eingetropft, wobei die Lösung langsam rot wurde. Nach 4 h bei 20 °C wurde die Lösung auf 4–5 ml eingeeengt (Ölpumpenvakuum). Sie enthielt überwiegend Verbindung **2** und <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe sowie noch nicht umgesetztes <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P-P(Me)<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> **3** und einen geringen Anteil an Ph<sub>2</sub>EtP, aber kein  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$ . Diese Lösung wurde auf -30 °C gekühlt und zur weiteren Umsetzung in 5 ml der  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)_2]$ -Lösung eingetropft, das Reaktionsgemisch noch 2 h auf 20 °C gehalten, dann auf 2–3 ml eingeeengt (Ölpumpenvakuum). Neben **2** sind geringe Anteile von  $[\eta^2\text{-}\{\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEtPh}_2)(\text{Bu}_2\text{PMe})]$  **12** gebildet (4% bezogen auf **2**);  $\delta(\text{P}^2) = 67,2$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{P1-P2}} = -588,4$  Hz. <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P-P(Me)<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> **3** war nahezu vollständig verbraucht.

Die Lösung wurde mit 10 ml Hexan versetzt, 12 h bei -78 °C gehalten und danach der ausgefallene Niederschlag mit Hilfe einer Umkehrfritte abgetrennt. Beim Verdünnen der Lösung mit Hexan bildeten sich kleine Kristalle von **2**. Nach Abdampfen der leichtflüchtigen Anteile des Filtrats verblieb ein öliger, dunkelroter Rückstand, aus dem sich nach 2 Tagen bei 20 °C rote Kristalle von **2** bildeten. Mit einer Pipette wurde der flüssige Anteil abgesaugt, die Kristalle mit Hexan gewaschen und die Kristalle 9 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Isoliert wurden 0,1553 g der Kristalle von **2** (55% der theoretischen Ausbeute).

#### 4.3 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Umsetzung von <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P-P(Me)<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> **3** mit $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ **6**

0,0957 g (0,28 mmol) von **3** wurden in 15 ml Toluol gelöst, bei -60 °C 0,182 g (0,24 mmol) **6** zugetropft und die Lösung  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

a) Bei -60 °C ist auch nach 2 Wochen keine Veränderung zu beobachten, kein Anzeichen für eine Komplexbildung.

b) Bei -34 °C ist nach 7 d eine langsam verlaufende Bildung von  $[\eta^2\text{-}\{\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  **1** zu erkennen. Es werden keine Signale des freien PPh<sub>3</sub> und <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe beobachtet.

c) Bei -25 °C verläuft die Reaktion schneller. Die Umsetzung von 0,0986 g (0,29 mmol) **3** in 3 ml Toluol und 0,114 g (0,15 mmol) **6** in 4 ml Toluol führt zur Bildung von **1**,  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)]$  **9** und

$[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)_2]$  **8**. Die Lösung enthält noch den überschüssigen Anteil an **3**. Es ist kein PPh<sub>3</sub> und kein <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe nachzuweisen.

#### 4.4 Umsetzung von $[\eta^2\text{-}\{\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ **1** mit <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe

0,0302 g (0,033 mmol) **1** und 0,099 g (0,618 mmol) <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe wurden in ~0,5 ml Toluol mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 20 °C vereinigt. Nach 4 d bei 20 °C enthielt die Lösung die Verbindungen **1** und  $[\eta^2\text{-}\{\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)]$  **10** im Verhältnis 3 : 1, zudem freies PPh<sub>3</sub> und <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe. Es entsteht nur ein Isomer von **10**.

#### 4.5 Umsetzung von $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ **6** mit <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe im Molverhältnis 1 : 1

Eine Lösung von 0,0110 g (0,014 mmol) **6** und 0,0022 g (0,014 mmol) <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe in 0,47 ml Toluol/Toluol-d<sub>8</sub> bei 20 °C wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Produkte:  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{Bu}_2\text{PMe})_2]$  **8**,  $\delta = 51,4$  ppm,  $\text{J}_{\text{Pt-P}} = 3643$  Hz,  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{P}^1\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^2\text{Ph}_3)]$  **9**  $\delta(\text{P}^1) = 51,4$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P1}} = 3729$  Hz,  $\delta(\text{P}^2) = 32,5$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P2}} = 3631$ ,  $^2\text{J}_{\text{P1-P2}} = 63$  Hz; kein freies PPh<sub>3</sub>, jedoch <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe sowie eine Verbindung mit einem breiten Signal bei +50 ppm mit Pt-Satelliten ( $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} \sim 3200$  Hz).

#### 4.6 Umsetzung von $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ **6** mit einem Überschuß an <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe

Eine Lösung von 0,0065 g (0,009 mmol) **6** in 0,5 ml Toluol und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurde mit 0,11 ml <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PMe bei 20 °C versetzt. Hauptprodukt ist  $[\eta^2\text{-}\{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\}\text{Pt}(\text{Bu}_2\text{PMe})_2]$  **8** ( $\delta = 51,0$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} = 3627$  Hz), daneben ein Produkt mit  $\delta(\text{P}^1) = 55,8$  ppm,  $\delta(\text{P}^2) = 48,9$  ppm,  $\text{J}_{\text{P-P}} = 154$  Hz, dazu ein breites Signal bei +3 ppm.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung, Herrn Prof. Dr. R. Ahlrichs für sein Interesse und Diskussionen.

#### Literatur

- [1] J. Pikies, I. Kovacs, H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1088.
- [2] G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 85.
- [3] F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 16, 275; G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 4, 705.
- [4] A. M. Hinke, A. Hinke, W. Kuchen, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41 b, 629.
- [5] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 315; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 570, 54.
- [6] G. Trinquier, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3842.
- [7] I. Kovacs, V. Balema, A. Bassowa, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, H. Borrmann, R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 2033.
- [8] J. Pikies, E. Matern, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1769.
- [9] L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2915; R. S. Paonessa, A. L. Prignano, W. C. Troglor, *Organometallics* **1985**, 4, 647.

- [10] P. A. Chaloner, S. T. Broodwood-Strong, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, C21.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXTL – Programmpaket zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Siemens Industrial Automation, Inc. (1994).
- [12] E. Keller, SCHAKAL 92, A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1992).
- [13] C. A. Tolman, W. C. Seidel, D. H. Gerlach, *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2669.
- [14] J. Chatt, P. Hitchcock, A. Pidcock, C. Warrens, K. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 932.
- [15] J. Burckett St. Laurent, P. Hitchcock, H. Kroto, J. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 1141.
- [16] P. Cheng, C. Cook, S. Nyburg, K. Wan, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2210.
- [17] B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr.* **1982**, B 38, 748.
- [18] J. O. Glandville, J. M. Stevard, S. O. Grim, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, P9.
- [19] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4907.
- [20] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C9.
- [21] R. Head, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 132.
- [22] T. Yoshida, T. Metsude, S. Otake, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 108.
- [23] C. Cook, G. S. Jauhal, *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1464.