

Komplexchemie P-reicher Phosphane und Silylphosphane. XXI [1]

Zum Einfluß der PR₃-Liganden auf Bildung und Eigenschaften der Phosphinophosphiniden-Komplexe $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{R}_3)(\text{P}^4\text{R}'_3)]$

Eberhard Matern^a, Jerzy Pikies^b und Gerhard Fritz^{a*}

^aKarlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)

^bGdańsk/Polen, Chemische Fakultät der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 2000.

Inhaltsübersicht. Die aus (R₃P)₂PtCl₂ und C₂H₄ gebildeten Verbindungen $[\{\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ (PR₃ = PMe₃, PEt₃, PPhEt₂, PPh₂Et, PPh₂Me, PPh₂ⁱPr, PPh₂^tBu und P(p-Tol)₃) reagieren mit ^tBu₂P-P=PMe^tBu₂ zu den Phosphinophosphiniden-Komplexen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPhEt}_2)_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Pr})_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Bu})_2]$ und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]$. $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ reagiert mit PMe₃ und PEt₃ sowie mit ^tBu₂PMe, PⁱPr₃ und P(c-Hex)₃ unter Substitution eines PPh₃-Liganden zu den

Verbindungen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_3)(\text{P}^4\text{Me}_3)]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Et}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Pr}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3(\text{c-Hex})_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$. $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]$ bildet mit ^tBu₂PMe das $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$. Es werden die NMR-Daten der Verbindungen angegeben und im Hinblick auf den Einfluß der PR₃-Liganden diskutiert.

Coordination Chemistry of P-rich Phosphanes and Silylphosphanes XXI [1] The Influence of the PR₃ Ligands on Formation and Properties of the Phosphinophosphinidene Complexes $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ and $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{R}_3)(\text{P}^4\text{R}'_3)]$

Abstract. (R₃P)₂PtCl₂ and C₂H₄ yield the compounds $[\{\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ (PR₃ = PMe₃, PEt₃, PPhEt₂, PPh₂Et, PPh₂Me, PPh₂ⁱPr, PPh₂^tBu and P(p-Tol)₃); which react with ^tBu₂P-P=PMe^tBu₂ to give the phosphinophosphinidene complexes $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPhEt}_2)_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Pr})_2]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Bu})_2]$ and $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]$. $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ reacts with PMe₃ and PEt₃ as well as with ^tBu₂PMe, PⁱPr₃ and P(c-Hex)₃ by substituting one PPh₃ ligand to give $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_3)(\text{P}^4\text{Me}_3)]$,

$[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Et}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Pr}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ and $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3(\text{c-Hex})_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$. With ^tBu₂PMe, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]$ forms $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$. The NMR data of the compounds are given and discussed with respect to the influence of the PR₃ ligands.

Keywords: Platinum(0) complexes; η^2 -Phosphinophosphinidene; NMR spectroscopy (³¹P, ¹³C, ¹H)

1 Einleitung

Die Ethenkomplexe $[\{\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ (PR₃ = PPh₂Et, PPh₃) reagieren mit ^tBu₂P-P=PMe^tBu₂ zu $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$ bzw. zu $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)(\text{PPh}_3)]$, wobei der ^tBu₂PMe-Ligand dem ^tBu₂P-P=PMe^tBu₂ ent-

stammt [2]. Ebenso wurden $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{dppe})]$ und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{dppp})]$ zugänglich [5]. Um den Einfluß der PR₃-Liganden auf die Eigenschaften dieser Komplexe und auf die Bindung des ^tBu₂P-P-Liganden an das Pt-Atom zu erforschen, ist der Zugang zu einer größeren Gruppe derartiger Komplexe erforderlich. Wir berichten nun über die Bildung der Phosphinophosphiniden-Komplexe $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ mit PR₃ = PMe₃, PEt₃, PPhEt₂, PPh₂Me, PPh₂ⁱPr, PPh₂^tBu und P(p-Tol)₃, über die durch Ligandenaustausch gebildeten Komplexverbindungen

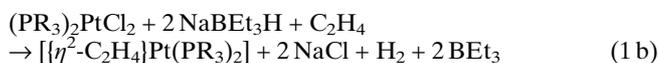
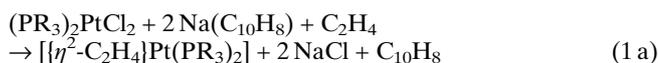
* Prof. Dr. Dr. h.c. G. Fritz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstr. Geb.Nr. 30.45
D-76128 Karlsruhe

$[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{R}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ mit $\text{P}^3\text{R}_3 = \text{PMe}_3$, PEt_3 , PMe^tBu_2 , P^iPr_3 und $\text{P}(\text{c-Hex})_3$ sowie über das aus $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]$ mit $^t\text{Bu}_2\text{PMe}$ gebildete $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$. Es werden die Bildungsreaktionen sowie der Einfluß der PR_3 -Liganden auf die Eigenschaften der Pt-Komplexe diskutiert.

2 Gang der Untersuchungen

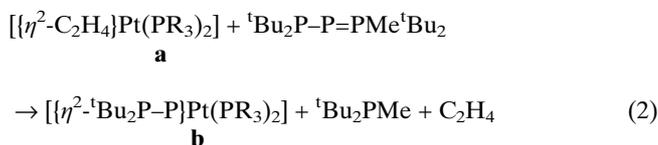
2.1 Die Bildung der Komplexe $[\{\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ und ihre Umsetzung mit $^t\text{Bu}_2\text{P-P=PMe}^t\text{Bu}_2$ zu den Verbindungen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$

Voraussetzung für die Bildung der Phosphinophosphiniden-Komplexe ist die Synthese der entsprechenden Ethenverbindungen $[\{\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ (**a**), die nach den Gleichungen (1 a), (1 b) und (1 c) in Anlehnung an [3] erfolgte.



Reaktion (1 c) ist der geeignete Syntheseweg. Die nach (1 a) gebildeten Verbindungen enthalten noch Naphthalin, das die Kristallisation der Komplexe stört. Das nach (1 b) entstehende BEt_3 stört bei der anschließenden Reaktion mit $^t\text{Bu}_2\text{P-P=PMe}^t\text{Bu}_2$.

Die Ethenkomplexe **a** reagieren mit $^t\text{Bu}_2\text{P-P=PMe}^t\text{Bu}_2$ nach Gl. (2) zu den Phosphinophosphiniden-Pt-Komplexen **b**:

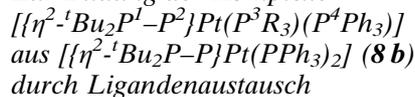


Statt **b** kann mit einem Überschuß an $^t\text{Bu}_2\text{P-P=PMe}^t\text{Bu}_2$ auch $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PP}=\text{PP}^t\text{Bu}_2\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ entstehen [6], doch unter den gewählten Bedingungen spielt diese Reaktion keine Rolle.

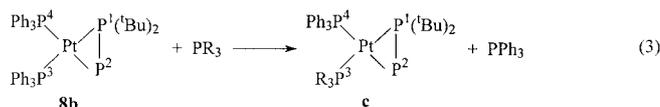
Die Verbindungen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ (**1b**) und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**2b**) bilden farblose, $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPhEt}_2)_2]$ (**3b**) hellgelbe Kristalle, die sich sehr gut in Pentan und Et_2O lösen. $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$ (**4b**) bildet rote, in THF oder Toluol mäßig lösliche Kristalle [2]. $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**5b**) ist ein gelbes Pulver, mäßig löslich in Toluol oder THF. $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Pr})_2]$ (**6b**) und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{tBu})_2]$ (**7b**) sind nur in der Reaktionslösung über das ^{31}P -NMR-Spektrum nachgewiesen; sie sind nicht beständig und konnten nicht isoliert werden.

$[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8b**) ist ein orangerotes Pulver, das sich nur schlecht in THF oder Toluol löst [2]. $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]$ (**9b**) bildet orangefarbene Kristalle und ist schlecht löslich in Toluol und THF.

2.2 Zur Bildung der Komplexe



Bereits bei den Umsetzungen zwischen $[\{\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ und $^t\text{Bu}_2\text{P-P=PMe}^t\text{Bu}_2$ entsteht neben $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ das $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)(\text{PPh}_3)]$ [2]. Entsprechend entsteht $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$ (**9c**) mit $^t\text{Bu}_2\text{P-P=PMe}^t\text{Bu}_2$ aus $[\{\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\}\text{Pt}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]$ (**9a**). Dagegen reagiert **1b** nicht mit $^t\text{Bu}_2\text{PMe}$. Der Zugang zu den in Abs. 2.1 beschriebenen Verbindungen veranlaßte eine eingehendere Untersuchung solcher Komplexe mit zwei verschiedenen PR_3 -Liganden, zumal das in [1] beschriebene Problem der Zuordnung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten anstand. Der Zugang zu dieser Verbindungsgruppe erfolgt nach Gleichung (3):



Mit $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PEt_3 , PMe^tBu_2 , P^iPr_3 , $\text{P}(\text{c-Hex})_3$ und PH^tBu_2 bilden sich die entsprechenden Verbindungen der Gruppe **c** (Tab. 1). $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]$ (**9b**) bildet mit PMe^tBu_2 das $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$ (**9c**). Die Zuordnung der PR_3 -Liganden [1] erfolgte nach den ^{31}P -NMR-Daten.

2.3 Konzentrationsabhängigkeit der Austauschreaktionen

Die Umsetzungen nach Gleichung (3) sind konzentrationsabhängig. Bei einem Verhältnis von **8b** zu PMe_3 wie 1:1 bilden sich die Verbindungen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**1c**), $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_3)(\text{P}^4\text{Me}_3)]$ (**1d**) und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ (**1b**) im Molverhältnis 7,8:1,2:1. Erfolgt die Umsetzung im Verhältnis von 1:15, so entsteht **1b**. Doch schon beim Abdampfen des überschüssigen PMe_3 tritt die Rückreaktion ein und **1c**, **1d** und **1b** liegen im Verhältnis 6:1:13. Wird zu diesem Reaktionsgemisch PPh_3 zugesetzt (Abs. 4.5), so verschiebt sich das Produktverhältnis nach 7:1,3:1,7, wobei **1b** zugunsten von **1c** und **1d** reagiert. Trotz eines Überschusses an PPh_3 bildet sich jedoch nicht das $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8b**).

Tabelle 1 ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{R}_3)(\text{P}^4\text{R}_3)]$ **b** und **c**. Die Bezeichnung der Atome entspricht Gl. (3)

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$			1J (Hz)			2J (Hz)			
	P ¹	P ²	P ³	Pt-P4	Pt-P2	Pt-P1	P1-P2	P1-P3	P2-P4	P3-P4
1b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Me}_3)]$	82,5	-81,8	-26,8	3329,0	-102,4	1787,7	-614,1	212,1	18,7	-3,9
2b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Et}_3)(\text{P}^4\text{Et}_3)]$ ^{b)}	81,8	-66,2	14,9	3370,5	-96,0	1830,5	-608,5	211,1	18,7	-2,8
3b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{PhEt}_2)(\text{P}^4\text{PhEt}_2)]$ ^{c)}	82,0	-68,1	12,5	3374,5	-85,6	1857,9	-607,7	210,8	20,6	-4,3
4b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_2\text{Et})(\text{P}^4\text{Ph}_2\text{Et})]$ [2]	78,3	-52,3	23,3	3417,0	-78,4	1900,2	-611,7	206,7	18,3	-3,2
5b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_2\text{Me})(\text{P}^4\text{Ph}_2\text{Me})]$	82,8	-52,3	7,9	3415,5	-68,7	1841,0	-615,8	204,7	20,0	-2,6
6b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_2\text{Pr})(\text{P}^4\text{Ph}_2\text{Pr})]$	70,9	-57,0	35,9	3477,0	-50,0	1938,8	-603,9	211,9	14,5	-0
7b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_2\text{Bu})(\text{P}^4\text{Ph}_2\text{Bu})]$ ^{a)}		-68,7					-619,3			
8b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ [2]	78,9	-31,7	32,1	3437,5	-44,9	1918,3	-614,8	202,0	20,9	-5,6
9b $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3(\text{p-Tol})_3)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$ ^{d)}	77,5	-38,8	30,5	3452,2	-52,1	1906,0	-614,7	205,1	21,0	-6,1
1c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ ^{a)}	79,9	-54,2	-24,6	3306,8	-104,6	1866,6	-605,0	210,0	24,0	-10,7
1d $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_3)(\text{P}^4\text{Me}_3)]$ ^{a)}		-56,3					-620,1		18,3	
2c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Et}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ ^{a)}	78,3	-54,7	10,6	3339,4	-94,8	1855,2	-604,8	206,2	22,0	-7,3
9c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$ ^{a)}		-57,0					-602,1			
10c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ [2]	50,6	-55,0	-38,5	3445,4	-71,7	1819,8	-606,5	205,1	13,6	-1,1
11c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{H}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ [1]	53,5	-75,5	71,3	3353,3	-93,3	1916,3	-614,3	198,5	11,8	-4,9
12c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Pr}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$	64,8	-57,2	40,4	3425,4	-82,6	1802,0	-603,4	206,0	14,1	
13c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3(\text{c-Hex})_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$	68,0	-50,5	30,5	3385,0	-69,0	1795,2	-604,6	203,6	15,8	
14c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{H}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_2\text{Me})]$ ^{a)}		-85,8	70,5	~3290			~621			-6,5
15c $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{H}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$ ^{a)}		-79,2	71,6	~3400			~613			-4,5

^{a)} wegen zu geringer Menge keine weiteren bzw. genaueren Angaben möglich ^{b)} $\delta^{31}\text{P}$ -5329 ^{c)} $\delta^{31}\text{P}$ -5310 ^{d)} $\delta^{31}\text{P}$ -5260

2.4 Die NMR-Untersuchungen

In Tabelle 1 sind für die Verbindungsgruppen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ (**b**) und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)(\text{PR}_3)]$ (**c**) die ^{31}P -NMR-Daten angegeben; Tabelle 2 enthält die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten. Für die Verbindungen **2b**, **8b**, **10c** und **11c** wurden die NMR-Parameter iterativ optimiert [7], doch selbst bei den ^{31}P -Spektren höherer Ordnung mit asymmetrischen ^{195}Pt -Satelliten lassen sich nicht alle Vorzeichen der Kopplungskonstanten festlegen. Da aber die Beträge der Kopplungskonstanten wie z. B. $^2J_{\text{P}1\text{-P}4}$ nur wenig schwanken und zudem deutlich von Null verschieden sind, wird nach dem Muster der eindeutig festgelegten Verbindungen hier generell ein negativer Wert angegeben.

3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

1) Die Natur der PR_3 -Gruppen beeinflusst die nach Gleichung (2) entstehenden Komplexverbindungen der Gruppe **b** (Tab. 1). Während die Umsetzungen mit $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PEt_3 , PPhEt_2 , PPh_2Me , $\text{P}(\text{p-Tol})_3$ sowie PPh_2Et und PPh_3 übersichtlich zu relativ beständigen Verbindungen ablaufen, führen die Reaktionen mit PPh_2^iPr und PPh_2^iBu neben den Derivaten der Gruppe **b** auch zu Polymeren von bisher unbekannter Zusammensetzung.

Die Beständigkeit der Verbindungen nimmt mit steigendem sterischen Anspruch und abnehmender Basizität der PR_3 -Liganden ab; nach einer qualitativen Abschätzung läßt sie sich wie folgt einstufen: **2b** \approx **3b** \approx **4b** $>$ **1b** $>$ **5b** $>$ **9b** $>$ **8b** $>$ **6b** \gg **7b**.

2) $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8b**) bildet bei Umsetzungen mit den Phosphanen PMe_3 und PEt_3 im Molverhältnis von ca. 1:1 – sowie mit $\text{P}(\text{c-Hex})_3$, P^iPr_3 und PMe^tBu_2 im Überschuß – unter Ligandenaustausch – die Verbindungen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{R}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ der Gruppe **c** (Tab. 1), wobei die Position der PR_3 -Liganden im Komplex aus den ^{31}P -NMR-Daten entsprechend [1] ermittelt wird. Die Konzentrationsverhältnisse beeinflussen den Reaktionsablauf: mit einem Überschuß an PMe_3 bzw. PEt_3 entstehen $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ (**1b**) bzw. $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**2b**) aus **8b**. Dagegen führt die Umsetzung von **1b** selbst mit einem Überschuß an PPh_3 nur zu $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**1c**), aber nicht zu **8b**.

3) Sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften der PR_3 -Liganden bestimmen ihre Position in den Phosphinophosphinidenkomplexen (**c**). Auch der sterisch anspruchsvollere Ligand wird in der P^3 -Position angelagert, wie z. B. die Bildung von $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**10c**) (Gl. (3)) zeigt. Die Position P^3 ist im Vergleich zu P^4 günstiger.

4) Mit dem Zugang zu den Verbindungen der Tabelle 1 verbindet sich auch die Frage, wie weit die un-

Tabelle 2 ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **1b**, **2b**, **3b**, **5b**, **9b** und **10c**. Die Bezeichnung der Atome entspricht Gl. (3).

	$\delta^1\text{H}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{P}^1)$ $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ (Hz)	$\delta^1\text{H}(\text{P}^3\text{R}_3)$ $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ (Hz)	$\delta^1\text{H}(\text{P}^4\text{R}_3)$ $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{P}^1)$ $\text{J}_{\text{P-C}}$ $\text{J}_{\text{Pt-C}}$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}(\text{P}^3\text{R}_3)$ $\text{J}_{\text{P-C}}$ $\text{J}_{\text{Pt-C}}$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}(\text{P}^4\text{R}_3)$ $\text{J}_{\text{P-C}}$ $\text{J}_{\text{Pt-C}}$ (Hz)
1b	1,43 15,0 $^4\text{J}_{\text{Pt-H}}$ 4,0		1,40 $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ 8,1			
2b	1,51 14,8 $^4\text{J}_{\text{Pt-H}}$ 3,0	CH_2 1,95–1,80 (m) CH_3 0,97 (d,t) 15,9; $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 7,5	CH_2 1,82–1,68 CH_3 0,91 (d,t) 15,4; $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ 7,6	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 34,5 12,7; 0,8; 3,8; $^2\text{J}_{\text{Pt-C}}$ ~ 5 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 33,9 4,5; 2,2; 2,2; $^3\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 20	CH_2 21,2 8,0; 3,8; 28,8; 4,2; $^2\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 42 CH_3 8,6 1,0; 1,0; 2,1; $^3\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 24,0	CH_2 23,3 3,4; 3,6; 0,1; 23,6; $^2\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 33 CH_3 8,9 0,3; 0,5; 0,3; $^3\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 21,5
3b	1,56 14,9	CH_2 2,12; 1,89 ^{a)} CH_3 0,83 ^{b)}	CH_2 2,03 ^{b)} CH_3 0,71 ^{b)}	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 35,2 (d,d) 11,8; 3,1 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 33,7 (m)	CH_2 20,8 (m) $^2\text{J}_{\text{Pt-C}}$ ~ 30 CH_3 9,5 (m); $^3\text{J}_{\text{Pt-C}}$ ~ 33	CH_2 23,9 (m) ~ 24; $^2\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 34 CH_3 9,7; $^3\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 24
9b	1,45 (d) 15,2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ 1,997 u. 1,993 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ 7,88–7,70 (m) u. 6,85–6,73 (m)		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 36,4 (d,d) 3,7; 12,7 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 34,3 ^{c)}	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ 21,9–21,7 ^{c)} C_6H_4 139,8 (d) 12,7; 139,2 (s); 136,2 (d) 9,4; 135,7 (d) 13,3; 135,9 (s); 135,1 (s); 134,9 (s)	
10c	1,382 15,2	^tBu 1,365; 13,0 Me 0,89 (m) $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ 7,3; $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ 2,3 $^3\text{J}_{\text{Pt-H}}$ 10,5	C_6H_5 7,9–7,8 (m) u. 7,1–6,95 (m)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 35,8 14,2; 3,6 (d) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 34,4 2,2; 2,2; $^2\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 13,4	$\text{C}(\text{CH}_3)$ 36,9 21,1; $^2\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 51,8 $\text{C}(\text{CH}_3)$ 30,9; 4,1; 7,4 Me 10,5; 21,7	140,7; 37,0; $^2\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 7,0 135,5; 12,3; $^3\text{J}_{\text{Pt-C}}$ 15,6 128,6 130,3

^{a)} Multiplett ^{b)} diastereotop Protonen, Multiplett ^{c)} überlappend ^{d)} nicht vollständig aufgelöst

verschiedlichen PR_3 -Liganden in den Phosphinophosphiniden-Komplexen das Bindungssystem beeinflussen. Nach den Kristallstrukturuntersuchungen von $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$ (**4b**) [2] und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{H}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**11c**) [1] sind die Abstände Pt–P1 und Pt–P2 verschieden (Pt–P2 in **4b** um 7,55 pm länger, in **11c** um 5,29 pm). Der Abstand P1–P2 beträgt in **4b** 207,1 pm, in **11c** 206,7 pm. In Übereinstimmung mit den Strukturdaten der Verbindungen **4b** und **11c** ist Pt–P2 in allen untersuchten Beispielen der größte Pt–P-Abstand, und auch Pt–P1 ist generell größer als Pt–P3 bzw. Pt–P4.

5) In Tabelle 1 sind die Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ der Verbindungsgruppen **b** und **c** zusammengestellt. Die Kopplungen $^1\text{J}_{\text{Pt-P}_3}$ und $^1\text{J}_{\text{Pt-P}_4}$ zeigen die höchsten Werte, $^1\text{J}_{\text{Pt-P}_1}$ liegt im mittleren Bereich und die Werte für $^1\text{J}_{\text{Pt-P}_2}$ sind die niedrigsten. Der Austausch des P^3R_3 -Liganden beeinflusst besonders stark die Kopplungen $^1\text{J}_{\text{Pt-P}_2}$ in den Verbindungen der Gruppen **b** und **c**. Zudem werden die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}^2$ stärker und mit einem eindeutigeren Gang als $\delta^{31}\text{P}^1$ und $\delta^{31}\text{P}^4$ verändert. Je kleiner der Ligand P^3R_3 ist und je stärker er als Elektronendonator wirkt, desto größer sind die Beträge der Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$. Je mehr aromatische Gruppen P^3 trägt, umso mehr verschiebt sich die Resonanz von P^2 nach Tieffeld. Ebenso auffällig ist die Hochfeldverschiebung des P^2 -Signals in den Verbindungen **11c**, **14c** und **15c** mit $\text{P}^3\text{R}_3 = \text{PH}^t\text{Bu}_2$ im Vergleich zu **9c** und **10c**. Dagegen liegen die Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{P-P}}$ und $^2\text{J}_{\text{P-P}}$ jeweils in einem eng begrenzten Bereich.

Tabelle 3 Differenzen der Kopplungskonstanten für Verbindungs-paare mit unterschiedlichen Liganden PR_3

$(\text{PR}_3)_2$	(P^3R_3)	(P^4R_3)	$\Delta^1\text{J}_{\text{Pt-P}_4}$	$\Delta^1\text{J}_{\text{Pt-P}_3}$	$\Delta^1\text{J}_{\text{Pt-P}_1}$	$\Delta^1\text{J}_{\text{Pt-P}_2}$
1b PMe_3	8b PPh_3		-261,9	-108,5	-130,6	-57,5
2b PEt_3	8b PPh_3		-178,2	-67,0	-87,8	-51,1
3b PPhEt_2	8b PPh_3		-221,3	-63,0	-60,4	-40,7
5b PPh_2Me	8b PPh_3		-145,3	-22,0	-77,3	-23,8
4b PPh_2Et	8b PPh_3		-108,3	-20,5	-18,1	-33,5
6b PPh_2^tPr	8b PPh_3		-99,9	39,5	20,8	-5,1
1b PMe_3	1c PMe_3	PPh_3	-163,8	22,2	-78,9	2,2
2b PEt_3	2c PEt_3	PPh_3	-112,0	31,4	-25,0	-0,2

6) Um den Einfluß der Liganden in der P^3 -Position auf die übrigen Kopplungen im Komplex zu charakterisieren, sind in Tabelle 3 die Differenzen der Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ jeweils zweier Pt-Komplexe mit unterschiedlichen P^3R_3 -Liganden angegeben. Danach treten beim Vergleich von **1b** mit **8b** für alle vier Reihen von Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ die negativsten Differenzen auf. Mit Ausnahme einer einzigen Differenz ($^1\text{J}_{\text{Pt-P}_4}$ bei **2b**) ist dann beim Vergleich von **2b**, **3b**, **5b**, **4b** und **6b** mit dem Bezugspunkt **8b** ein stetiger Verlauf zu beobachten. Die Vergleiche **1b–1c** und **2b–2c** zeigen, daß auch hier die Kopplungen $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ überwiegend durch den Charakter der P^3R_3 -Liganden bestimmt werden. Für einen aussagekräftigen Vergleich der Tripel $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ (**b**) mit $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{R}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**c**) und $[\{\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8b**) fehlen leider zu viele Verbindungen.

4 Experimentelle Einzelheiten

4.1 Darstellung der Verbindungen $(R_3P)_2PtCl_2$

Ihre Bildung erfolgte bei 25 °C analog der beschriebenen Reaktion von K_2PtCl_4 mit PR_3 [4]. Die Umsetzung mit PMe_3 bzw. PEt_3 führt zu löslichen Produktgemischen, von denen bei Unterdruck die Lösungsmittel abgedampft werden. Aus dem verbliebenen Rückstand wird das gebildete $(Me_3P)_2PtCl_2$ mit CH_2Cl_2 und das $(Et_3P)_2PtCl_2$ mit Toluol extrahiert. In allen weiteren Fällen bilden sich nach Rühren der Edukt-Suspension Niederschläge der betreffenden Verbindungen, die filtriert, mit H_2O , $EtOH$ und Et_2O bzw. Toluol gewaschen werden. In Tabelle 4 sind die Ansätze für die einzelnen Umsetzungen zusammengestellt.

4.2 Darstellung der Verbindungen $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PR_3)_2$ (**a**)

Die Synthesen basieren auf vorausgehenden Untersuchungen [2, 5]. In Tabelle 5 sind die Ansätze zu den durchgeführten Synthesen und Angaben zu den zum Teil nicht vollständig aufgeklärten Nebenprodukten zusammengestellt.

4.3 Darstellung der Verbindungen $[\eta^2-{}^tBu_2P-P]Pt(PR_3)_2$ (**1b**, **2b**, **3b**, **5b**, **6b** und **7b**) aus ${}^tBu_2P-P=PMe{}^tBu_2$ und $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PR_3)_2$ (**a**)

Bei -78 °C wird ${}^tBu_2P-P=PMe{}^tBu_2$ in Toluol gelöst, in 1,5–2 h zu einer Lösung von $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PR_3)_2$ in THF

getropft und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Sofern dann im ${}^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung restliches ${}^tBu_2P-P=PMe{}^tBu_2$ nachzuweisen war, wurde noch eine kleine Menge der THF-Lösung von **a** zur Reaktionslösung hinzugefügt. Nach weiteren 1–2 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Bodenkörper bei 10^{-3} Torr von Lösungsmittelresten und tBu_2PMe befreit. Der Rückstand wurde mit Pentan versetzt, der unlösliche Anteil abfiltriert und die Lösung zur Kristallisierung der angestrebten Verbindung bei -78 °C gehalten. Die Mutterlauge wurde von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt, diese mit Pentan gewaschen und bei Unterdruck von Lösungsmittelresten befreit.

Im einzelnen: **1b** und **2b** bilden farblose Kristalle, die sich aufgrund ihrer guten Löslichkeit nur zum Teil von der Mutterlauge abtrennen lassen. Ausserdem verhindert die parallele Bildung von Polymeren und $Pt(PMe_3)_4$ eine bessere Ausbeute von **1b**. **2b** zersetzt sich schon bei 0 °C langsam. Dabei entsteht ${}^tBu_2PMe \delta^{31}P\{^1H\}$ 46,7. **3b** bildet gelbe Kristalle, die noch Naphthalin und eine Verbindung mit $\delta^{31}P$ 39,22 enthalten. **5b** wird als gelber Feststoff aus Hexan isoliert und enthält trotz Umkristallisierens vier Verunreinigungen: a) $\delta^{31}P$ 51,3 ${}^1J_{Pt-P}$ 2855,6 Hz, b) δ -14,2 (breit) ${}^1J_{Pt-P}$ 3724 Hz, c) δ 24,9 sowie **14c**. Das Konzentrat von **6b** in 1 ml Pentan bildet nach 14 d bei -34 °C keine Kristalle; bei -78 °C erstarrt die Lösung ohne Kristallbildung. Zudem zerfällt **6b** unter Polymerenbildung sowie unter Ausscheidung von Pt (Schwarzfärbung), $PPh_2{}^tPr$ und einer Verbindung mit $\delta^{31}P$

Tabelle 4 Angaben zur Synthese der Verbindungen $(R_3P)_2PtCl_2$

Verbindung	K_2PtCl_4 g (mmol)	H_2O ml	PR_3 (mmol)	EtOH ml	Reaktions- zeit h	Ausbeute g (%) cis: trans	NMR $\delta^{31}P\{^1H\}$; ${}^1J_{Pt-P}$ (Hz)
1 $(Me_3P)_2PtCl_2$	1,70 (4,10)	10	PMe_3 0,84 ml (8,20)	5	24	1,18 (68) 60:30	-24,0; 3480 -12,1; 2303
2 $(Et_3P)_2PtCl_2$	0,92 (2,22)	6	PEt_3 1,2 ml (8,14)	6	24	0,85 (76) cis	9,7; 3517
3 $(PhEt_2P)_2PtCl_2$	1,64 (3,95)	10	$PPhEt_2$ 1,31 g (7,9)	10	24	1,72 (72) 76:24	3,4; 3504 11,9; 2400
5 $(Ph_2MeP)_2PtCl_2$	1,73 (4,2)	10	PPh_2Me 1,67 g (8,35)	10	20	2,60 (75) cis	-0,6; 3578
6 $(Ph_2{}^tPrP)_2PtCl_2$	1,56 (3,7)	10	$PPh{}^tPr$ 1,71 g (7,5)	10	24	2,27 (85) trans	27,5; 2533
7 $(Ph_2{}^tBuP)_2PtCl_2$	1,66 (4,0)	10	$PPh_2{}^tBu$ 1,93 g (8,0)	17	48	2,62 (95,3) 6:94	25,7; 3997 32,5; 2644
9 $(p-Tol_3P)_2PtCl_2$	0,75 (1,8)	7	$P(p-Tol)_3$ 1,10 g (3,6)	CH_2Cl_2 10	12	1,17 (74,4) 72:28	14,1; 3627 19,7; 2650

Tabelle 5 Angaben zur Synthese der Verbindungen $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PR_3)_2$ **a**

$(R_3P)_2PtCl_2$ g (mmol)	THF ml	Na(0,5%)/Hg (g) bzw. 0,152 M Na/C ₁₀ H ₈ (ml)	Zeit h	Filtrat ml	Produkte	NMR $\delta^{31}P\{^1H\}$; ${}^1J_{Pt-P}$ (Hz)
1 0,40 (0,95)	15	22,7 g	2	10,6	1a $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PMe_3)_2$ 72% $Pt(PMe_3)_4$ 12% Verb.** 16%	-18,9; 3453 -52,7; 3829 31,3;
2 0,41 (0,82)	20	32,1 g	3	16,6	2a $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PEt_3)_2$ 100%	21,8; 3524
3 0,70 (1,17)	20	15,4 ml	4	34,1	3a $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PPhEt_2)_2$ 96% Verb.*** 4%	23,7; 3574 38,4; 4832
5 0,44 (0,65)	14	8,6 ml	3	20,0	5a $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PPh_2Me)_2$ 75% Verb.* 20%; cis- $(Ph_2MeP)_2PtCl_2$ 5%	13,3; 3613 *24,6;
6 0,47 (0,65)	20	37,2 g	3	18,3	6a $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PPh_2{}^tPr)_2$ 100%	42,9; 3661
7 0,64 (0,85)	30	13 ml	6	40,5	7a $[\eta^2-C_2H_4]Pt(PPh_2{}^tBu)_2$ mit 7 u. $PPh_2{}^tBu$	54,9; 3680
9 0,57 (0,65)	20	22 g	2	17,0	9a $[\eta^2-C_2H_4]Pt(P(p-Tol)_3)_2$ 93% Verb.*** 7%	32,6; 3737 24,1;

Tabelle 6 Angaben zur Synthese der Verbindungen $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ **b**

$^1\text{Bu}_2\text{P-P=PMe}^1\text{Bu}_2$ g (mmol)	$[\{\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ als Filtrat aus Tab. 5	Produkte	Ausbeute g (%)
0,068 (0,20)	1a 4 ml	1b $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$	0,050 (48%)
0,158 (0,47)	2a 14 ml	2b $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$	0,125 (44%)
0,190 (0,57)	3a 27 ml	3b $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPhEt}_2)_2]$	0,011 (27%)
0,117 (0,34)	5a 20 ml	5b $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$	0,173 (66%)
0,108 (0,32)	6a 18,3 ml	6b $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2^1\text{Pr})_2]$	nicht
0,138 (0,41)	7a 19 ml	7b $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_2^1\text{Bu})_2]$	isoliert
0,111 (0,33)	9a 10 ml	9b $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{p-Tol})_3]$	0,211 (68%)

57,7 $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} \approx 4380$ Hz. **7b** ist nur in geringem Anteil neben nicht umgesetztem $^1\text{Bu}_2\text{P-P=PMe}^1\text{Bu}_2$ in der Reaktionslösung enthalten, zerfällt leicht unter Bildung von Pt und PPh_2^1Bu und wurde deshalb nicht isoliert. **8b** zerfällt ohne Pt-Abscheidung zu Polymeren und u. a. zu **11c**. Weitere Angaben zu den Synthesen enthält Tabelle 6.

4.4 Darstellung von $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ (**9b**)

Die Synthese von **9b** erfolgte analog zu der von **8b** [2]. In der Reaktionslösung wird **9b** von **9c** begleitet. Nach dem Kristallisieren enthält der gelbe Feststoff von **9b** noch eine geringe Menge von **15c**.

4.5 Bildung von $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Et}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**2c**)

Zu einer Suspension von 0,087 g (0,097 mmol) $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8b**), das 15% $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ enthielt, in 3 ml Toluol wurden 0,016 ml (0,112 mmol) PEt_3 gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gehalten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt dann Verbindung **2c** und $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**2b**) im Verhältnis 3:2 sowie ein breites Signal bei $\delta^{31}\text{P}$ 35, das auf eine Polymerenbildung schließen läßt. Das Lösungsmittel wurde bei Unterdruck abgedampft, der Rückstand 2 h bei 10^{-3} Torr von restlichen Lösungsmittelanteilen befreit und in einer gerade ausreichenden Menge Toluol gelöst. Bei Zugabe von Hexan entstand eine gelbe Fällung von Polymeren, die abfiltriert wurde. Aus der Mutterlauge wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Toluol gelöst, mit Hexan versetzt, wobei sich erneut die Polymerenbildung zeigte. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die gelbe Fällung ausblieb und nur das $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ (**2c**) zu isolieren war.

4.6 Die Bildung von $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**1c**) und $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P}^1\text{-P}^2\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_3)(\text{P}^4\text{Me}_3)]$ (**1d**)

a) Umsetzung von **8b** mit PMe_3 im Verhältnis 1:1,09: 0,128 g (0,143 mmol) $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8b**), das 15% $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ enthielt, wurde in 5 ml Toluol gelöst und mit 0,017 ml (0,157 mmol) PMe_3 gemischt. Nach 12 h bei Raumtemperatur enthielt die Reaktionslösung $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**1c**) (78%) und $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_3)(\text{P}^4\text{Me}_3)]$ (**1d**) (12%) sowie $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ (**1b**) (10%). Verbindung **1c** konnte auch bei wiederholten Versuchen nicht kristallin erhalten werden (Lösungsmittel Toluol-Hexan 1:5 oder Hexan), weil entstehende Polymere die Kristallisation stören.

Aus der Verunreinigung $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ bildeten sich $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4$ ($\delta^{31}\text{P}$ -52,8 $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ 3833 Hz) und $\text{trans-Pt}(\text{PMe}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\delta^{31}\text{P}$ 20,3 (PPh_3) $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ 3786 Hz; $\delta^{31}\text{P}$ -52,7 (PMe_3) $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ 3836 Hz).

b) Umsetzung von **8b** mit PMe_3 im Verhältnis 1:14,9: 0,059 g (0,065 mmol) $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8b**) wurden mit 3 ml Toluol und 0,1 ml (0,97 mmol) PMe_3 bei 20 °C gemischt, wobei sich eine homogene, gelbe Lösung bildet, die $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ (**1b**) enthält. Nach 24 h bei 20 °C wurden alle leichtflüchtigen Anteile abgedampft, der Rückstand mit Hexan versetzt und der gebildete gelbe Niederschlag abgetrennt. Die Lösung enthält nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]$ (**1b**) (65%), $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**1c**) (30%) und $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Ph}_3)(\text{P}^4\text{Me}_3)]$ (**1d**) (5%). Aus diesem Reaktionsgemisch wurden die flüchtigen Anteile abgedampft, der Rückstand in Toluol gelöst und 0,110 g (0,42 mmol) PPh_3 zugesetzt. Nach 4 d bei 20 °C enthält die Lösung **1c** (70%), **1d** (13%) und **1b** (17%).

4.7 Bildung von $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^1\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**10c**)

0,111 g (0,125 mmol) $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8b**) wurden in 2 ml Toluol und 1 ml (5,5 mmol) $^1\text{Bu}_2\text{PMe}$ suspendiert, 8 d bei 20 °C gerührt, anschließend bei 20 °C bei Unterdruck die leichtflüchtigen Anteile abgetrennt. Nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum enthält die Lösung $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^1\text{Bu}_2)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**10c**) (71%) und 12% einer Verbindung mit $\delta = -72,8$ $^1\text{J}_{\text{P-P}}$ -599 Hz. Der bei der Umsetzung gebildete gelbe Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat bei Raumtemperatur in wenig Hexan gelöst. Nach 2 d bei -78 °C bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert wurde. Von dem dabei erhaltenen Filtrat wurde das Lösungsmittel bei Unterdruck abgetrennt und der Rückstand in Hexan gelöst. Aus dieser Lösung bilden sich in 4 d bei -78 °C dunkelrote Kristalle von **10c**, Ausbeute 0,032 g (32%).

4.8 Bildung von $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3\text{Pr}_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**12c**)

0,103 g (0,11 mmol) **8b** und 0,067 ml (0,335 mmol) $^i\text{Pr}_3\text{P}$ in 2 ml THF wurden 12 d bei Raumtemperatur gerührt. Wegen zu starker Polymerenbildung gelang es nicht, **12c** durch Kristallisation zu isolieren.

4.9 Bildung von $[\{\eta^2\text{-}^1\text{Bu}_2\text{P-P}\}\text{Pt}(\text{P}^3(\text{c-Hex})_3)(\text{P}^4\text{Ph}_3)]$ (**13c**)

0,071 g (0,079 mmol) **8b** und 0,102 g (0,36 mmol) $\text{c-Hex}_3\text{P}$ in 2 ml THF wurden 72 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach war **8b** immer noch in der Reaktionslösung nachweisbar. Wegen des Überschusses an $\text{P}(\text{c-Hex})_3$ und der Polymerenbildung konnte **13c** nicht durch Kristallisation isoliert werden.

4.10 Bildung von $[(\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P-P})\text{Pt}(\text{P}^3\text{Me}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^4(\text{p-Tol})_3)]$ (**9c**)

0,080 g (0,083 mmol) **9b** und 0,9 ml (4,5 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{PMe}$ in 2 ml Toluol wurden 66 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach war immer noch etwas **9b** vorhanden. **9c** ließ sich nicht durch Kristallisation isolieren.

4.11 Angaben zu den NMR-Messungen

Die ^{31}P -, ^{195}Pt -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker AMX 300 und AC 250 gemessen. ^1H - und ^{13}C -Standard ist TMS, externer ^{31}P -Standard ist 85% H_3PO_4 , externer ^{195}Pt -Standard ist Na_2PtCl_6 in D_2O . Hochfeldverschiebungen sind mit negativem Vorzeichen angegeben. Als Lösungsmittel wurde C_6D_6 und bei Tieftemperaturmessungen Tol_{d8} verwendet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Literatur

- [1] H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2133, voranstehender Artikel.
- [2] H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovacs, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1917.
- [3] R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 132.
- [4] F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. A* **1970**, 6, 119.
- [5] H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 501.
- [6] H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 253.
- [7] Programme *Winnmr* und *Windaisy*, Bruker Daltonik, Bremen 1999; G. Hägele, M. Engelhardt, W. Boenigk, *Simulation und automatisierte Analyse von NMR-Spektren*, VCH, Weinheim 1987.