

## Synthese und Struktur von { [Bis-(dibenzyl-methylphosphin)]- [bis-(diethylsulfid)]-platin(II)-chlorid }

H.-P. Abicht, K. Jurkschat,

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-4010 Halle (S.) (D.D.R.)*

K. Peters \*, E.-M. Peters und H.G. von Schnering

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. September 1988)

### Abstract

Depending on whether *cis*- or *trans*-[Et<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] is used, reaction with Bz<sub>2</sub>PMe gives either the mixed-ligand complex *cis*-[(Bz<sub>2</sub>PMe)(Et<sub>2</sub>S)PtCl<sub>2</sub>] (I) or *cis*-[(Bz<sub>2</sub>PMe)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] (II). The complex I was characterized by <sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and by X-ray diffraction studies.

### Zusammenfassung

In Abhängigkeit vom Einsatz von *cis*- oder *trans*-[Et<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] resultiert nach Umsetzung mit Bz<sub>2</sub>PMe der gemischt-Ligand-Komplex *cis*-[(Bz<sub>2</sub>PMe)(Et<sub>2</sub>S)PtCl<sub>2</sub>] (I) oder *cis*-[(Bz<sub>2</sub>PMe)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] (II). Die Verbindung I wird mittels <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

---

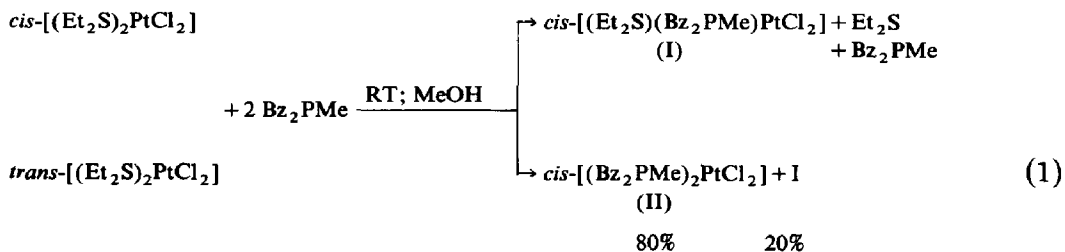
Gemischt-Ligand-Komplexe sind von besonderem Interesse im Hinblick auf kinetische und mechanistische Untersuchungen. Ihre Darstellung ist nicht in jedem Fall trivial, da die Tendenz zur Symmetrisierung teilweise recht groß ist.

Zur Darstellung und den Eigenschaften von gemischt-Ligand-Phosphin-Platin-komplexen existiert eine umfangreiche Literatur. Zur Synthese von Thioether-Phosphin-Komplexen des Platins, die hier von Interesse sind, geht man normalerweise von Zweikernkomplexen des Typs [Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = Phosphin, Arsin) [1] aus und setzt diese mit einem Mol Thioether (R<sub>2</sub>S) um [2–4]. Bevorzugt resultieren dabei die *cis*-Komplexe, während mit sterisch anspruchsvollem L (z.B. PCy<sub>3</sub>) auch die *trans*-Isomeren entstehen [5], die durch Erhitzen in der festen Phase in die thermodynamisch stabilere *cis*-Form überführt werden können [3]. Ebenso kann man von dimeren Thioether-Verbindungen ausgehen und diese mit einem Phosphin umsetzen [6] oder das Bis(acetato)-bis(diethylsulfid)-platin als Startverbindung

einsetzen [7]. Auf die Vielzahl der P/S-Hybridligandkomplexe sei hier nicht eingegangen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Eigenschaften von Dibenzylorganophosphin-Platin- und -Palladium-Komplexen mittels NMR-Spektroskopie [8] stellen wir fest, daß das  $\text{Bz}_2\text{PMe}$  in unterschiedlicher Weise mit *cis*- bzw. *trans*- $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$  reagiert. Ein derartiges Verhalten ist beispielsweise auch gegenüber Lithiumorganylen beobachtet worden [9].

Wie Gl. 1 zeigt, bleibt im Falle von *cis*-Bis(diethylsulfid)-Platindichlorid trotz Wahl der entsprechenden Molverhältnisse die Umsetzung auf der Stufe des Gemischt-Ligand-Komplexes I stehen, während unter gleichen Bedingungen mit dem *trans*-Isomeren vorzugsweise der Bis-Phosphin-Komplex II resultiert, dessen spektroskopische Daten in [8] publiziert sind.



In Lösung wird *cis*- $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2]$  bei RT langsam in das *trans*-Isomere überführt [10]. Durch Waschen und Umkristallisieren können die dadurch entstehenden Nebenprodukte von I abgetrennt werden, was jedoch mit Ausbeuteverlusten verbunden ist.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheint das P-Signal für I als Singulett bei  $\delta(\text{P}) -0.91$  ppm mit einer  $^1J(\text{PtP})$  3.586 Hz, was die *cis*-Konfiguration belegt (II:  $\delta(\text{P})$  1.20 ppm (S);  $^1J(\text{PtP})$  3.674 Hz [8]).

Die Methylprotonen beider Liganden zeigen folgende Werte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:  $\delta(\text{MeP})$  1.27 ppm (d);  $^2J(\text{PH})$  6.1,  $^3J(\text{PtH})$  32.9 Hz und  $\delta(\text{MeCH}_2\text{S})$  0.75 ppm (t);  $^2J(\text{HH})$  7.4 Hz.

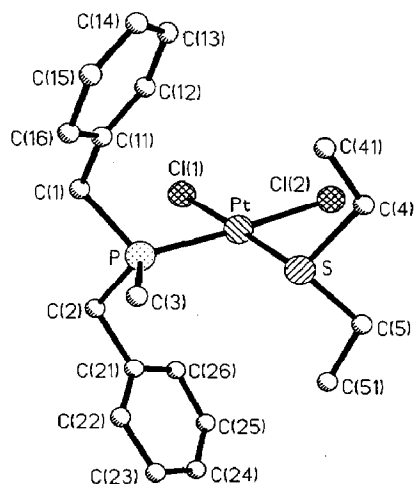


Fig. 1. Molekülstruktur von I.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) in I

|          |           |
|----------|-----------|
| Pt-P     | 222.9(4)  |
| Pt-S     | 227.3(4)  |
| Pt-Cl(1) | 230.4(4)  |
| Pt-Cl(2) | 236.4(4)  |
| P-C(1)   | 182.7(19) |
| P-C(2)   | 184.6(17) |
| P-C(3)   | 178.6(16) |
| S-C(4)   | 180.2(21) |
| S-C(5)   | 181.1(24) |

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungswinkel (°) in I

|                |           |
|----------------|-----------|
| S-Pt-P         | 93.3(2)   |
| Cl(1)-Pt-P     | 86.6(2)   |
| Cl(2)-Pt-S     | 91.7(2)   |
| Cl(1)-Pt-Cl(2) | 88.5(2)   |
| C(1)-P-Pt      | 113.7(5)  |
| C(1)-P-C(2)    | 102.9(8)  |
| C(1)-P-C(3)    | 103.6(8)  |
| P-C(2)-C(21)   | 112.4(13) |
| P-C(1)-C(11)   | 113.3(12) |
| C(4)-S-C(5)    | 99.5(12)  |
| Pt-S-C(5)      | 107.5(6)  |
| Pt-S-C(4)      | 107.4(7)  |

Die Signalgruppen für die Methylprotonen erscheinen für den Phosphin-Liganden als bei 4.09 bzw. 3.03 ppm zentrierte Multipletts, während für den Thioether Multipletts um 2.96 bzw. 2.44 ppm beobachtet werden.

Die Molekülstruktur von I ist in Fig. 1 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen [11\*]. Das Metallzentrum ist planar-quadratisch koordiniert, und die Abstände des Platins zu seinen Liganden entsprechen denen in vergleichbaren Komplexverbindungen, wobei von solch einfachen Verbindungen wenig Vergleichsmaterial vorliegt. Die Pt<sup>II</sup>-Cl-Bindungslänge dient häufig als Charakteristikum zur Bestimmung des relativen *trans*-Einflusses koordinierter Liganden. Der Vergleich der Bindungslängen Pt-Cl(1) und Pt-Cl(2) belegt den stärkeren *trans*-Einfluß des P-Liganden gegenüber dem Thioether-Schwefel. Letzterer ist in pyramidalen Umgebung koordiniert.

## Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker aufgenommen, <sup>31</sup>P bei 81.026 MHz gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. und <sup>1</sup>H bei 200.13 MHz gegen HMDS int.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 3

## Kristallographische Daten von I

|                                          |                                 |
|------------------------------------------|---------------------------------|
| Summenformel; Molmasse (amu)             | $C_{19}H_{27}Cl_2PpTS$ ; 584.24 |
| Kristallgröße (mm)                       | 0.25·0.9·0.2                    |
| Kristallsystem                           | tetragonal                      |
| Gitterkonstanten                         |                                 |
| $a$ (pm)                                 | 2876.7(12)                      |
| $c$ (pm)                                 | 1108.5(6)                       |
| $V$ (pm <sup>3</sup> ·10 <sup>-6</sup> ) | 9173.0(9)                       |
| $Z$                                      | 16                              |
| $d_{\text{ber.}}$ (g cm <sup>-3</sup> )  | 1.693                           |
| Raumgruppe                               | $I4_1/a$ (88)                   |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )                | 6.57                            |
| $N(hkl)$ ; $N(F > 3\sigma(F))$           | 3992; 2729                      |
| $R$ ; $R_w$                              | 0.068; 0.062                    |

*Darstellung von I*

Unter Argon werden 1.6 g (7.0 mmol)  $Bz_2PMe$  und 1.5 g (3.4 mmol) *cis*- $[Et_2S)_2PtCl_2]$  [12] in 50 ml Methanol 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene reinweiße Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen (Verluste) und aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert.

Weiß, nadelförmige Kristalle; Ausbeute: 0.8 g (40.8% d.Th.); Fp. 216–218°C; Gef.: S, 5.66; C, 39.19; H, 4.66,  $C_{19}H_{27}Cl_2PpTS$  (584.24) ber.: S, 5.49; C, 39.02; H, 4.66%.

*Kristallstrukturbestimmung*

Einkristalle von I wurden aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan erhalten. Die Zellparameter der transparenten Kristalle wurden auf der Basis von 36 Reflexen auf einem Nicolet R3m/V-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) im Bereich  $\theta = 1.75$ – $25.0^\circ$  erhalten. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS auf einer Rechenanlage DEC-Microvax II. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen, wobei die Lage der Wasserstoffatome geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei der Verfeinerung berücksichtigt wurde. Einzelheiten der Strukturbestimmung sind Tab. 3 zu entnehmen.

**Literatur**

- 1 R.J. Goodfellow und L.M. Venanzi, J. Chem. Soc., (1965) 7533.
- 2 J.A. Davies, C.S. Hasselkus, Ch.N. Scimar, A. Sood und V. Uma, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 209.
- 3 N.Yu. Kukushin, V.F. Budanova, G.N. Sedova und V.G. Pogareva, Zh. Neorg. Khim., 22 (1977) 1305.
- 4 H.C. Clark, A.B. Goel, R.G. Goel und S. Goel, Inorg. Chem., 19 (1980) 3220.
- 5 G.K. Anderson, H.C. Clark und J.A. Davies, Inorg. Chem., 20 (1981) 944.
- 6 B.R. Steele und K. Vrieze, Trans. Met. Chem., 2 (1977) 140.
- 7 J. Kuyper, Inorg. Chem., 18 (1979) 1484.
- 8 H.-P. Abicht und K. Jurkschat, Z. Chem., im Druck.

- 9 C. Cornioley-Deuschel und Av. Zelewski, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3354.
- 10 R.J. Cross, Th.H. Green und R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 382.
- 11 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53311, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 12 G.B. Kaufmann und D.O. Cowan, *Inorg. Synth.*, 6 (1980) 211.