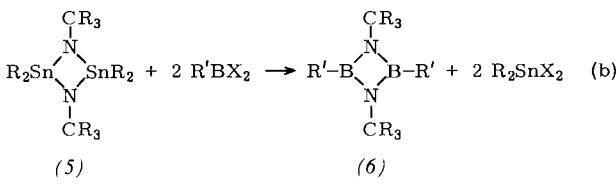


hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Diazadiboretidinen (6).



Erstmals gelang so auch die Darstellung von am Bor funktionalen substituierten Verbindungen (z. B. (6b) mit R' = Cl). Schwierigkeiten bei der Abtrennung von den daneben entstehenden Zinnhalogeniden lassen die Ausbeuten an reinem Produkt trotz quantitativer Umsetzungen 75 % nicht übersteigen. Das Edukt (5) erhält man bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ mit $\text{LiHNC}(\text{CH}_3)_3$ im Verhältnis 1:2 und anschließender Abspaltung von H_2NCR_3 aus dem gebildeten $\text{R}_2\text{Sn}(\text{NHCRR}_3)_2$ bei 100°C ^[7].

Arbeitsvorschriften

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2*λ*⁵,4-diazaphosphaboretidin-4-oxid (2f): 2.9 g (10 mmol) (3f) wurden 5 h im schwachen N_2 -Strom auf 160 bis 170°C erhitzt. In einer auf -78°C gekühlten Falle kondensierten 0.5 g (90 %) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: -86.3; Lit.: -86.5^[1]). Im Rückstand ließ sich NMR-spektro-

- [2] K. Niedenzu, K. E. Blick, J. Boehning, Z. Anorg. Allg. Chem. 387, 107 (1972); P. Fritz, K. Niedenzu, W. Dawson, Inorg. Chem. 4, 886 (1965).
- [3] J. Geisler, H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2234 (1970); H. Nöth, M. J. Sprague, J. Organomet. Chem. 23, 323 (1970); H. Nöth, W. Tinkhof, Chem. Ber. 108, 3109 (1975).
- [4] W. Storch, z. T. vorgetragen beim III. Int. Meeting Boron Chem., Ettal, Juli 1976.
- [5] Über ein Sila-diazaboretidin berichtete erstmals W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963), über λ^3 -Phospha-diazaboretidine E. Niecke, W. Bitter, Angew. Chem. 87, 34 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 56 (1975).
- [6] M. F. Lappert, M. K. Majumdar, Adv. Chem. Ser. 42, 208 (1964); P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 499 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 633 (1964); P. J. Paetzold, P. P. Habereder, G. Maier, M. Sandner, Fortschr. Chem. Forsch. 8, 437 (1967).
- [7] Diazadistannetidine wurden auf diese Weise erstmals dargestellt von D. Hänsgen, J. Pohl, Angew. Chem. 86, 676 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 607 (1974).

Neue einfach verbrückte, zweikernige Platin-Komplexe

Von E. A. V. Ebsworth, Hugh M. Ferrier, Bernard J. L. Henner, David W. H. Rankin, Francis J. S. Reed, Heather E. Robertson und John D. Whitelock^[*]

In den meisten zweikernigen Platin-Komplexen sind die Platinatome durch zwei brückenbildende Liganden verknüpft. Dimethylsulfid und -tellurid sind Liganden, die *einfach* verbrückte Komplexe zu bilden vermögen^[1]. Kürzlich beschrieben Manzer und Parshall^[2] das cyanid-verbrückte Kation *trans*-[PtH(PEt₃)₂]CN⁺, in dem die einsamen Elektronenpaare am Kohlenstoff- und am Stickstoffatom der Cyanidgrup-

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften einiger Verbindungen des Typs (2) und (6).

E	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	$\delta^{11}\text{B}$ [a]	$\delta^{14}\text{N}$ [a]	$\delta^{31}\text{P}$ [a]
(2a)	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	CH ₃	75	$27/10^{-2}$	36.4	—
(2b)	CH ₃ P	CH ₃	64	$40-42/10^{-2}$	33.7	271
(2c)	CH ₃ (S)P	CH ₃	86	$78-80/10^{-2}$	36.5	267
(2d)	CH ₃ (S)P	F	93	$55/10^{-2}$	20.1	—
(2e)	CH ₃ (S)P	C ₂ H ₅	83	$72-75/10^{-2}$	37.2	269
(2f)	CH ₃ (O)P	CH ₃	78	65/0.3	34.8	240
(6a)	CH ₃ B	CH ₃	58	$80/10^{-2}$ [b]	38.5	267
(6b)	Cl-B	Cl	75	$85/10^{-2}$ [b]	31.5	—

[a] Positives Vorzeichen kennzeichnet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard $[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$; gesättigte wässrige NaNO₃-Lösung; 85proz. H₃PO₄; alle extern]. [b] Sublimation.

skopisch nur (2f) nachweisen. Aus ihm destillierten bei $65^\circ\text{C}/0.3$ Torr 1.8 g (78 %) (2f) als farblose, nadelförmig kristallisierende Flüssigkeit (Fp = 53 bis 55°C).

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (6a): Zu 9.5 g (22 mmol) (5), gelöst in 15 ml CH₂Cl₂, tropften bei -65°C unter Röhren 4.1 ml (43 mmol) CH₃BrBr₂ in 10 ml CH₂Cl₂. Nach Auftauen und 2 h Kochen unter Rückfluß wurde alles Flüchtige im Vakuum abkondensiert und der Rückstand durch Sublimation fraktioniert. Bei 30 bis 65°C (Ölbadtemperatur) und 10^{-2} Torr sublimierten 12 g (90 %) (CH₃)₂SnBr₂ und zwischen 80 und $100^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 2.5 g (67 %) (6a). Die farblosen Kristalle von (6a) werden durch zweimaliges Resublimieren von (CH₃)₂SnBr₂-Spuren befreit.

Ein eingegangen am 4. Mai 1977 [Z 729]

CAS-Registry-Nummern:

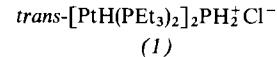
(2a): 62948-94-1 / (2b): 62948-93-0 / (2c): 62948-92-9 / (2d): 62948-91-8 / (2e): 62948-90-7 / (2f): 62948-89-4 / (3a): 62962-44-1 / (3b): 62948-88-3 / (3c): 62948-87-2 / (3d): 62948-86-1 / (3e): 62948-85-0 / (3f): 62948-84-9 / (5): 62948-83-8 / (6a): 62948-82-7 / (6b): 62948-81-6 / CH₃BrBr₂: 17933-16-3 / ClIBr₂: 13709-71-2.

[1] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 22. Springer-Verlag, Heidelberg 1975.

pe als Nucleophile wirken. In diesem Komplex sind die beiden Metallatome jedoch durch drei und nicht durch nur zwei Bindungen getrennt. Unseres Wissens sind echte *einfach* verbrückte Bis-platin(IV)-Komplexe bisher nicht beschrieben worden.

Wir berichten hier über die Bildung mehrerer *einfach* verbrückter Bis-platin(II)-Komplexe und eines *einfach* verbrückten Bis-platin(IV)-Kations. Sie wurden NMR-spektroskopisch und in einem Falle IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse charakterisiert (siehe Tabelle 1).

Setzt man zwei Äquivalente *trans*-[PtClH(PEt₃)₂] mit einem Äquivalent Trimethylsilylphosphan, Me₃SiPH₂, um, so erhält man die Verbindung (1)



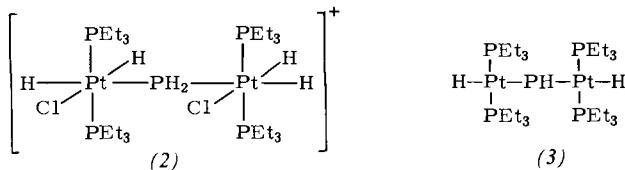
[*] Prof. E. A. V. Ebsworth [+], H. M. Ferrier, Dr. B. J. L. Henner, Dr. D. W. H. Rankin, Dr. F. J. S. Reed, Dr. H. E. Robertson, J. D. Whitelock

Department of Chemistry, Edinburgh University
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[+] Korrespondenzautor.

und Me_3SiCl . Das gleiche Kation ist bereits als Produkt der Reaktion von *trans*-[PtClH(PEt₃)₂] mit H_3SiPH_2 identifiziert worden^[3]. Verbindung (1) bildet gelbe Kristalle. Ihre Lösung in Dichlormethan leitet den elektrischen Strom. NMR- und IR-Daten sowie die Ergebnisse der C,H-Analyse belegen ihre Identität.

Das PH₂-verbrückte Kation (1) zeigt die Reaktionen eines Platin(II)-hydrids und eines Phosphonium-Ions. Mit HCl bildet sich je nach der eingesetzten Menge entweder die vollkommen oxidierte Spezies (2) oder der teilweise oxidierte Komplex mit einem vierfach und einem sechsfach koordinierten Platinatom (siehe (A) in Tabelle 1). Behandelt man (1) hingegen mit Kalium-*tert*-butanolat, so verliert die verbrückende Gruppe ein Proton, und es entsteht die neutrale Verbindung (3).



Auch aus Me_3SiPH_2 und $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ erhält man Komplexe mit einer PH₂-Brücke. Mit *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] bildet sich zunächst das Kation (4), das sich dann teilweise zum *cis,trans*-Isomer (5) umlagert. Auch mit *cis*-[PtCl₂(PEt₃)₂] erhält man beide Isomere. Außerdem findet man in beiden Reaktionsgemischen NMR-Signale, die sich dem neutralen Komplex (6) zuordnen lassen.

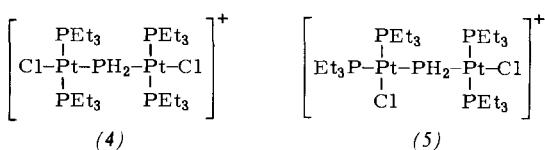
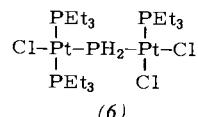


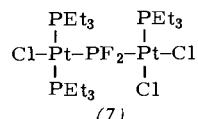
Tabelle 1. Einige NMR-Daten einfach verbrückter, zweikerniger Platin-Komplexe.

Q	X	m	A	B	C	D	E	n	$\delta(Q)$	$^1J(\text{Pt}Q)$ [Hz]	
(1)=P	H	2	H	PEt ₃	PEt ₃	H	PEt ₃	1	-169.7	1202	
(4)=P	H	2	Cl	PEt ₃	PEt ₃	Cl	PEt ₃	1	-152.0	2804	
P	H	2	Br	PEt ₃	PEt ₃	Br	PEt ₃	1	-147.8	2788	
P	H	2	I	PEt ₃	PEt ₃	I	PEt ₃	1	-148.7	2631	
(5)=P	H	2	PEt ₃	PEt ₃	Cl	Cl	PEt ₃	1	-117.1	3054, 1887	
P	H	2	PEt ₃	PEt ₃	Br	Br	PEt ₃	1	-121.8	3090, 1830	
P	H	2	PEt ₃	PEt ₃	I	I	PEt ₃	1	-136.6	3048, 1745	
(6)=P	H	2	Cl	PEt ₃	Cl	Cl	PEt ₃	0	-120.9	2630, 1880	
P	H	2	Br	PEt ₃	Br	Br	PEt ₃	0	-124.9	2680, 1850	
P	H	2	I	PEt ₃	I	I	PEt ₃	0	-138.7	2630, 1758	
(3)=P	H	1	H	PEt ₃	PEt ₃	H	PEt ₃	0	-155.8	463	
(7)=P	F	2	Cl	PEt ₃	Cl	Cl	PEt ₃	0	+211.0	4519, 4453	
									δQH	$^3J(\text{Pt}P)$ [Hz]	
(8)=S	H	1	H	PEt ₃	PEt ₃	H	PEt ₃	1	-0.4	12.4	
Se	H	1	H	PEt ₃	PEt ₃	H	PEt ₃	1	-3.3	10.9	
<hr/>											
(A)						(B)					
δP^1						$^1J(\text{Pt}^{\text{II}}\text{P}^1)$ [Hz]					
(A)											830
(2)=(B)											791
<hr/>											

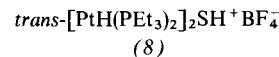


Analoge Produkte bilden sich aus *trans*-[PtBr₂(PEt₃)₂] und *trans*-[PtI₂(PEt₃)₂], wobei das (4) entsprechende Diiodid am leichtesten isomerisiert.

Der PF₂-verbrückte Komplex (7) bildet sich durch Umsetzung von PF₂Cl mit entweder *trans*-[PtClH(PEt₃)₂] oder einem Gemisch aus *trans*-[PtCl(Me₃Si)(PEt₃)₂] und *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂].



Der Versuch, einen zweikernigen Komplex mit einer SH-Brücke aus Me_3SiSH und *trans*-[PtClH(PEt₃)₂] zu gewinnen, blieb erfolglos, doch gelang die Synthese, als ein Gemisch aus *trans*-[PtClH(PEt₃)₂] und AgBF_4 mit *trans*-[PtH(SH)(PEt₃)₂] umgesetzt wurde^[4]. Die Reaktion ähnelt derjenigen, die zur Herstellung von *trans*-[PtH(PEt₃)₂]₂CN⁺ diente^[2]. Sie ergab AgCl und den Komplex (8), dessen Selen-Analogen ähnlich dargestellt werden konnte.



Eingegangen am 5. Mai 1977 [Z 730]

- [1] P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, F. J. S. Reed, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 576; P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 176.
- [2] L. E. Manzer, G. W. Parshall, Inorg. Chem. 15, 3114 (1976).
- [3] J. M. Edward, Ph. D. Thesis, Edinburgh 1975.
- [4] I. M. Blacklaws, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, unveröffentlicht.