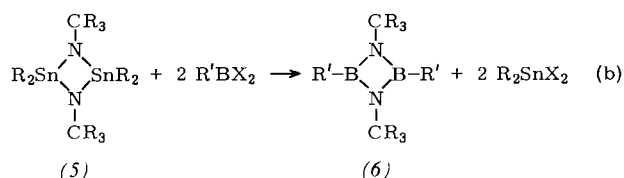


hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Diazadiboretidinen (6).



R = CH₃

Erstmals gelang so auch die Darstellung von am Bor funktionell 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 (CH₃)₂SnBr₂ mit LiHNC(CH₃)₃ im Verhältnis 1:2 und anschließender Abspaltung von H₂NCR₃ aus dem gebildeten R₂Sn(NHCR₃)₂ bei 100°C^[1].

Arbeitsvorschriften

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2λ⁵,4-diazaphosphabor-
etidin-4-oxid (2f): 2.9 g (10 mmol) (3f) wurden 5 h im schwachen N₂-Strom auf 160 bis 170°C erhitzt. In einer auf -78°C gekühlten Falle kondensierten 0.5 g (90 %) B(CH₃)₃ (δ¹¹B: -86.3; Lit.: -86.5^[1]). Im Rückstand ließ sich NMR-spektro-

- [2] K. Niedenzu, K. E. Blick, J. Boehnig, 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 λ³-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. Haberer, G. Maier, M. Sandner, Fortschr. Chem. Forsch. 8, 437 (1967).
- [7] Diazadistannetidine wurden auf diese Weise erstmals dargestellt von D. Hänssgen, 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]₂CN⁺, 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]	δ ⁽¹¹ B) [a]	δ ⁽¹⁴ N) [a]	δ ⁽³¹ P) [a]
(2a)	(CH ₃) ₂ Si	CH ₃	75	27/10 ⁻²	36.4	263	—
(2b)	CH ₃ P	CH ₃	64	40–42/10 ⁻²	33.7	271	126.6
(2c)	CH ₃ (S)P	CH ₃	86	78–80/10 ⁻²	36.5	267	87.1
(2d)	CH ₃ (S)P	F	93	55/10 ⁻²	20.1	—	71.8
(2e)	CH ₃ (S)P	C ₂ H ₅	83	72–75/10 ⁻²	37.2	269	87.3
(2f)	CH ₃ (O)P	CH ₃	78	65/0.3	34.8	240	34.5
(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 [BF₃·O(C₂H₅)₂]; gesättigte wäßrige NaNO₃-Lösung; 85proz. H₃PO₄; alle extern. [b] Sublimation.

skopisch nur (2f) nachweisen. Aus ihm destillierten bei 65°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, tropfen bei -65°C unter Rühren 4.1 ml (43 mmol) CH₃BBr₂ 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°C/10⁻² Torr 2.5 g (67 %) (6a). Die farblosen Kristalle von (6a) werden durch zweimaliges Resublimieren von (CH₃)₂SnBr₂-Spuren befreit.

Eingegangen am 4. Mai 1977 [Z 729]

CAS-Registry-Nummern:

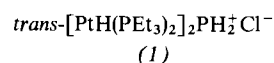
(2a): 62948-94-1 / (2b): 62948-93-0 / (2c): 62948-92-9 / (2d): 62948-91-8 / (2e): 62948-90-7 / (2f): 62948-89-4 / (3a): 62962-44-1 / (3b): 62948-88-3 / (3c): 62948-87-2 / (3d): 62948-86-1 / (3e): 62948-85-0 / (3f): 62948-84-9 / (5): 62948-83-8 / (6a): 62948-82-7 / (6b): 62948-81-6 / CH₃BBr₂: 17933-16-3 / ClBBr₂: 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)

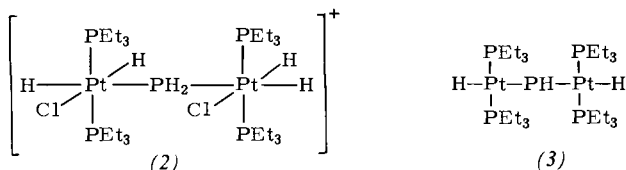


[*] Prof. E. A. V. Ebsworth [†], H. M. Ferrier, Dr. B. J. L. Henner, Dr. D. W. H. Rankin, Dr. F. J. S. Reed, Dr. H. E. Robertson, J. D. Whitelock
Department of Chemistry, Edinburgh University
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[†] Korrespondenzautor.

und Me_3SiCl . Das gleiche Kation ist bereits als Produkt der Reaktion von $\text{trans}[\text{PtClH}(\text{PEt}_3)_2]$ 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 PH_2 -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 PH_2 -Brücke. Mit $\text{trans}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ bildet sich zunächst das Kation (4), das sich dann teilweise zum *cis,trans*-Isomer (5) umlagert. Auch mit *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ erhält man beide Isomere. Außerdem findet man in beiden Reaktionsgemischen NMR-Signale, die sich dem neutralen Komplex (6) zuordnen lassen.

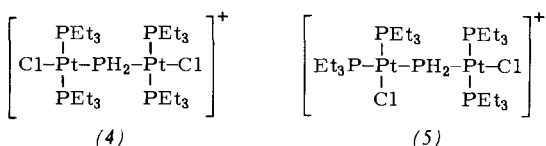
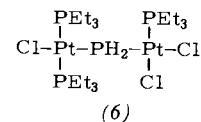


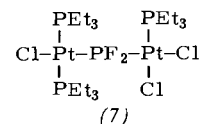
Tabelle 1. Einige NMR-Daten einfach verbrückter, zweikerniger Platin-Komplexe.

$\left[\begin{array}{c} \text{B} \quad \text{E} \\ \quad \\ \text{A}-\text{Pt}-\text{QX}_m-\text{Pt}-\text{D} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{E} \end{array} \right]^{n+}$											
Q	X	m	A	B	C	D	E	n	$\delta(\text{Q})$	$^1\text{J}(\text{PtQ})$ [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	$^3\text{J}(\text{PtP})$ [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
$\left[\begin{array}{c} \text{PEt}_3 \quad \text{PEt}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Pt}-\text{P}^{\text{I}}\text{H}_2-\text{Pt}-\text{H} \\ \quad \\ \text{PEt}_3 \quad \text{PEt}_3 \end{array} \right]^+ \quad (A) \quad \left[\begin{array}{c} \text{PEt}_3 \quad \text{PEt}_3 \\ \quad \\ \text{H}-\text{Pt}-\text{P}^{\text{I}}\text{H}_2-\text{Pt}-\text{H} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{PEt}_3 \end{array} \right]^+ \quad (B)$											
			$\delta\text{P}^{\text{I}}$	$^1\text{J}(\text{Pt}^{\text{II}}\text{P}^{\text{I}})$ [Hz]		$^1\text{J}(\text{Pt}^{\text{IV}}\text{P}^{\text{I}})$ [Hz]					
(A)			-188.4	1275		830					
(2)=(B)			-224.0	—		791					

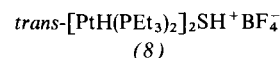


Analoge Produkte bilden sich aus $\text{trans}[\text{PtBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ und $\text{trans}[\text{PtI}_2(\text{PEt}_3)_2]$, wobei das (4) entsprechende Diiodid am leichtesten isomerisiert.

Der PF_2 -verbrückte Komplex (7) bildet sich durch Umsetzung von PF_2Cl mit entweder $\text{trans}[\text{PtClH}(\text{PEt}_3)_2]$ oder einem Gemisch aus $\text{trans}[\text{PtCl}(\text{Me}_3\text{Si})(\text{PEt}_3)_2]$ und $\text{trans}[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$.



Der Versuch, einen zweikernigen Komplex mit einer SH-Brücke aus Me_3SiSH und $\text{trans}[\text{PtClH}(\text{PEt}_3)_2]$ zu gewinnen, blieb erfolglos, doch gelang die Synthese, als ein Gemisch aus $\text{trans}[\text{PtClH}(\text{PEt}_3)_2]$ und AgBF_4 mit $\text{trans}[\text{PtH}(\text{SH})(\text{PEt}_3)_2]$ umgesetzt wurde^[4]. Die Reaktion ähnelt derjenigen, die zur Herstellung von $\text{trans}[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_2]_2\text{CN}^+$ diente^[2]. Sie ergab AgCl und den Komplex (8), dessen Selen-Analogon 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.