

reich, wahrscheinlich um bessere Koordination des O(11) zu ermöglichen.

Die Nitrogruppe ist gegenüber der Phenoxygruppe um -42° gedreht. Eine Rotation um -13° kann mit sterischer Abstoßung zwischen einem O der Nitrogruppe und dem *ortho*-ständigen Ethersauerstoff erklärt werden (vgl. [5]). Die restliche Verdrehung ist eventuell darauf zurückzuführen, daß eine bessere Koordination beider Nitro-Sauerstoffatome mit K^+ erreicht wird.

Daß aus (1) und KSCN ein zweikerniger Komplex entsteht, hat wahrscheinlich rein geometrische Gründe. Auch die Doppelkoordination der endständigen Nitrogruppen scheint die Bildung eines zweikernigen Komplexes zu begünstigen. Aus (1) und Na^+ - sowie K^+ -Ionen entstanden nur 1:2-Komplexe. Dagegen bildet ein analoger Ligand mit 2,6-Dimethoxyphenoxy- statt *o*-Nitrophenoxygruppen mit K^+ einen 1:1-Komplex, kann das kleinere Na^+ aber im Verhältnis 1:2 aufnehmen [2].

Eingegangen am 27. Dezember 1978 [Z 161b]

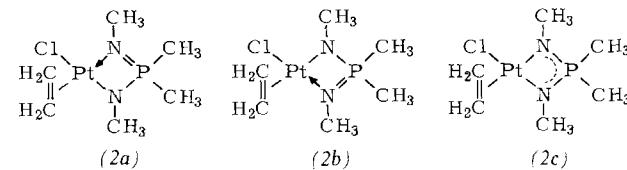
- [1] G. Weber, W. Saenger, Angew. Chem. 91, 234 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 3 (1979).
- [2] Synthese: F. Vögtle, U. Heimann, Chem. Ber. 111, 2757 (1978).
- [3] Handbook of Chemistry and Physics. 57. Aufl. CRC Press, Cleveland 1977.
- [4] W. Saenger, H. Brand, F. Vögtle, E. Weber in B. Pullman, N. Goldblum: Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry. Part 1. D. Reidel, Dordrecht 1977, S. 363.
- [5] F. Iwasaki, M. Sato, A. Aihara, Acta Crystallogr. B32, 102 (1976).

Synthese eines Zeise-Salz-Derivates mit einem Phosphor-Stickstoff-Ylid als Chelatligand^[**]

Von Otto J. Scherer und Andreas Nahrstedt^[*]

Denkt man sich im Zeise-Salz, $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$, einen Chlorid- durch den Aminoiminophosphoran-Liganden

Das Produkt (2) bildet gelbe Kristalle, die in Pentan und Hexan unlöslich, in Ether sowie Benzol mäßig löslich sind. Für seine Struktur in Lösung^[1] kommen die Grenzformen (2a)–(2c) in Frage.



Ein Gemisch aus (2a) und (2b) sollte NMR-spektroskopisch unterscheidbar sein, es sei denn, beide Formen wandeln sich bei Raumtemperatur rasch ineinander um, was Struktur (2c) zur Folge hätte. DNMR-Untersuchungen in deuteriertem Toluol ergeben bis -80°C nur eine Veränderung des ursprünglichen Signalmusters. Unterhalb von ca. -30°C wird die Rotation des Ethylen-Liganden messbar langsam. Bemerkenswert ist die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung eines CH_3N -Signals, das wir aufgrund von J_{PNCH} -Vergleichsdaten^[2] dem in *trans*-Stellung zu C_2H_4 (Ligand mit geringerem *trans*-Einfluß) gebundenen Chelatteil zuordnen^[3]. Der Vergleich von (2) mit dem verwandten Sechsring-Chelatsystem $\text{Pt}[(\text{NCH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NCH}_3)]_2$ ^[4] zeigt bei ersterem für $\delta^{(31)\text{P}}$ eine deutliche Tieffeldverschiebung; $^2J_{\text{PH}}$ steigt nahezu auf das Dreifache an ((2): 259 Hz, Sechsring-Chelat: ca. 90 Hz^[4]). Für (2c) spricht der geringe Unterschied der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PH}}$ (Tabelle 1)^[5].

Arbeitsvorschrift

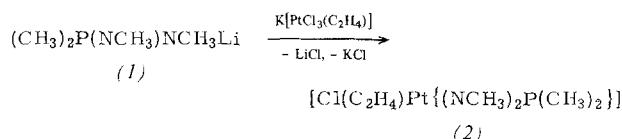
180 mg (1.5 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{NCH}_3)\text{NCH}_3\text{H}$ ^[6], gelöst in 20 ml Benzol (25 ml-Zentrifugenglas, N_2 -Schutz), werden bei 10°C mit der äquimolaren Menge $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ /Hexan metalliert und 2 h auf 55°C erwärmt. Bei Raumtemperatur werden 276 mg (0.75 mmol) pulverisiertes $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ zugegeben

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindung (2).

PCH_3	$\delta^{(1)\text{H}}, \text{J} [\text{Hz}]$ [a]	C_2H_4	$\delta^{(31)\text{P}}_h$ $\text{J} [\text{Hz}]$ [b]
0.62 (d) [c] $^2J_{\text{PH}} = 11.8$ $^4J_{\text{PH}} = 3.6$	1.64 (d) [c] $^3J_{\text{PH}} = 18.8$ $^3J_{\text{PH}} = 55.7$	2.85 (d) [c] $^3J_{\text{PH}} = 17.4$ $^3J_{\text{PH}} = 45.1$	3.72 (s) [c] $J_{\text{PH}} = 58.3$
			94.3 (s) [c] $^2J_{\text{PH}} = 259$

[a] 90 MHz; ca. 10proz. Lösung in Benzol, TMS int. [b] ca. 20proz. Lösung in Benzol, 85 % H_3PO_4 ext. [c] Alle Signale sind von einem Satellitenpaar flankiert, das durch Kopplung mit ^{195}Pt (ca. 34 %) hervorgerufen wird.

$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{NCH}_3)_2]^-$ ersetzt, so sollte durch Ringschluß und KCl -Abspaltung ein Komplextyp entstehen, bei dem das Chelatligandsystem die Funktion des Kations übernehmen könnte. In der Tat kann ausgehend vom Lithiumamid (1) nach



diese Struktur verwirklicht werden.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. A. Nahrstedt
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa, Hanau, unterstützt.

und im verschlossenen Zentrifugenglas 1.5 h gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert, der Rückstand 2mal mit je 20 ml Benzol gewaschen, abermals zentrifugiert, und die vereinigten benzolischen Lösungen werden im Ölumpenvakuum eingeengt. Ausbeute: 205 mg Rohprodukt, das mit ca. 15 ml Pentan gewaschen und aus 20 ml Ether umkristallisiert (-78°C) 85 mg (2) (30%) ergibt; Zers. ab ca. 85°C .

Eingegangen am 20. Dezember 1978 [Z 165]

[1] Massenspektrum [$18\text{ eV}; m/e = 378$ (8 % M^+)] und osmotometrische Molekulargewichtsbestimmung [in Benzol; exp. 351, ber. 377.7] ergeben keinen Hinweis auf ein Dimer oder Oligomer.

[2] T. G. Appleton, J. R. Hall, Inorg. Chem. 10, 1717 (1971).

[3] Versuche, diese Zuordnung durch Verdrängung von C_2H_4 durch einen anderen Liganden zu erhärten, blieben bisher ohne Erfolg.

[4] O. J. Scherer, A. Nahrstedt, J. Organomet. Chem., 166, C1 (1979).

[5] $^3J_{\text{PH}} = 18.8$ ist bei nicht koordinierten Aminoiminophosphoranen wesentlich größer (ca. 25–30 Hz) [6b].

[6] a) O. J. Scherer, G. Schnabl, Inorg. Chim. Acta 19, L38 (1976); b) O. J. Scherer, G. Schnabl, T. Lenhard, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.