

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften von Komplexen des Typs (1) und (2).

	Pd(mal) ₂	Ni(plt) ₂	Pd(plt) ₂	Pt(plt) ₂
Farbe (Kristall)	gelb	schwarz	schwarzrot	schwarz
Farbe (Lösung)	gelb	blaugrün	purpurrot	blau
UV/VIS [a]	342 (7 500)	725 (225)	566 (2 750)	725 (60)
(λ _{max} [nm] (ε))	278 sh	575 (2 300)	527 (5 800)	620 (4 220)
	261 sh	410 sh (2 690)	508 sh	595 (4 020)
	255 sh	335 (21 400)	450 sh	337 (10 750)
	249 sh	284 sh (17 400)	360 (4 600)	280 (7 300)
	243 sh	262 (51 700)	295 (23 050)	260 (12 500)
	221 (27 000)	237 (15 250)	246 (106 400)	235 (53 600)
		206 (19 600)	212 (18 100)	
IR (in KBr [cm ⁻¹], starke Banden kursiv)		2920, 1445, 1325, 1210, 840, 710	2990, 1445, 1325, 1225, 840, 710	2990, 1455, 1330, 1230, 845, 710
Fp [°C]	137	159	177	175
¹ H-NMR (δ, J) in CDCl ₃	H _B : t 5.56 4 Hz H _A : d 7.10	t 7.40 9 Hz d 8.73	t 7.48 9 Hz d 9.02	t 7.40 [b] 9 Hz d 9.35 [c]

[a] In Methanol; Pd(mal)₂ in Cyclohexan. [b] Triplett mit Satelliten bei ±4 Hz. [c] Dublett mit Satelliten bei ±52 Hz.

Liganden im Komplex Pt(plt)₂ zeigt sich an den ¹⁹⁵Pt-¹H-Kopplungskonstanten: Das Signal des α-Protons bei δ=9.35 hat Satelliten bei ±52 Hz (J=104 Hz) mit einem Viertel der Intensität des Hauptdubletts (entsprechend dem natürlichen ¹⁹⁵Pt-Vorkommen von 33.8%); im Triplett bei δ=7.40 ist die ¹⁹⁵Pt-¹H_B-Kopplung mit J=8 Hz deutlich erkennbar. Für die ¹³C-¹⁹⁵Pt-Kopplung findet man die umgekehrte Ordnung: Die α-C-Atome bei δ=155.56 (rel. TMS) haben J_{C-Pt}=40 Hz, die β-C-Atome bei δ=133.42 J_{C-Pt}=137.2 Hz. Diese Daten weisen auf eine starke Elektronendelokalisierung hin. Ob die plt- (und Sac-Sac-)Komplexe als aromatische Systeme zu betrachten sind, ist noch nicht endgültig entschieden. Für die acac-Komplexe gibt es eindeutige Be- weise gegen einen aromatischen Charakter^[6].

Die Dithiomalonalddehyd-Komplexe M(plt)₂ waren syn- thetisiert worden, um planare, sterisch anspruchslöse Über- gangsmetall-Verbindungen zu erhalten, die als Elektronen- donor-Komponenten in Charge-Transfer-Komplexen fun- gieren können. Donor-Acceptor-Komplexe der lange be- kannten SacSac-Derivate sind bisher nicht beschrieben wor- den. Pd(plt)₂ und Pt(plt)₂ bilden mit Tetracyanbenzochino- dimethan (TCNQ) in Acetonitril die 1:1-Charge-Transfer- Komplexe^[3]. Unsere frühere Voraussage^[7], daß solche Kom- plexe den elektrischen Strom nicht leiten, selbst wenn sie im Kristall getrennte Donor- und Acceptor-Kolonnen enthal- ten, schien durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit parallel zur Kristall-Hauptachse von Pt(plt)₂-TCNQ (σ=2·10⁻⁸ Ω⁻¹ cm⁻¹) bestätigt zu werden. Jedoch zeigte die Röntgen-Strukturanalyse^[8], daß im Molekülkristall ge- mischte D-A-D-A-Kolonnen vorliegen und daß zudem, wie aus den Bindungslängen von TCNQ abzuschätzen ist, der Charge Transfer gering sein muß.

Ähnlich isolierende Donor-Acceptor-Komplexe von TCNQ mit den Donoren Pd(mal)₂, Pd(acac)₂, Pt(acac)₂, Pd(SacSac)₂ und Pt(SacSac)₂ konnten ebenfalls hergestellt werden^[3]. Die plt-Komplexe bilden mit Iod als Elektronen- acceptor keine partiell oxidierten Mixed-Valence-Systeme, sondern reagieren ausschließlich unter oxidativer Addition: Aus Pt(plt)₂ und I₂ in Chloroform entsteht beispielsweise *trans*-Pt(plt)₂I₂ (dunkelrotbraune Kristalle, Fp=131 °C). Ähnlich ist Pt(SacSac)₂I₂ zu erhalten. Die entsprechende Re- aktion von 2,4-Pentandionaten wie Pt(acac)₂ ist bekannt^[9].

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 529]

[1] a) J. P. Fackler, Prog. Inorg. Chem. 7, 361 (1966); b) S. W. Schneller, Int. J. Sulfur Chem. B 7, 295 (1972).

[2] Der Chrom-Komplex Cr(C₃H₃O₂)₃ mit drei Malonaldehyd-Liganden ist be- kannt: J. P. Collman, E. T. Kittleman, J. Am. Chem. Soc. 83, 3529 (1961).[3] Für alle angeführten Verbindungen wurden befriedigende Elementaranaly- sen erhalten. Die einzige Ausnahme ist Pd(mal)₂-TCNQ, welches sich zu rasch zersetzt.

[4] R. L. Martin, I. M. Stewart, Nature 219, 522 (1966); E. Fromm, P. Ziersch, Chem. Ber. 39, 3699 (1906).

[5] C₆H₆S₃, Fp=98 °C; λ_{max} (Methanol)=255 nm (ε=14 600); m/e=174, M_r=174, ¹H-NMR (CDCl₃): δ=4.85 (d, J=7.5 Hz, 2H), 6.15 (dd, J=7.5 und 11 Hz, 2H), 7.55 (d, J=11 Hz, 2H), Ausbeute bei der Synthese von Ni(plt)₂, Pd(plt)₂ und Pt(plt)₂ ca. 10–15%.

[6] M. Kuhr, B. Bock, H. Musso, Chem. Ber. 109, 1195 (1976).

[7] U. T. Mueller-Westerhoff, F. Heinrich, ACS Symp. Ser. 5, 392 (1974); U. T. Mueller-Westerhoff, Adv. Chem. Ser. 150, 31 (1976).

[8] J. J. Mayerle, Inorg. Chem. 16, 916 (1977).

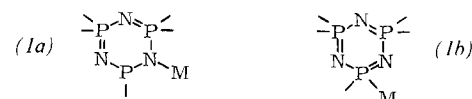
[9] P. M. Cook, L. F. Dahl, D. Hopgood, R. A. Jenkins, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 294.

Cyclotri(phosphazen)komplexe mit P-koordiniertem PdX₂ und PtX₂^[**]

Von Alfred Schmidpeter, Klaus Blanck, Heinz Hess und Heinz Riffel^[*]

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie elektropositiv substituierter Cyclophosphaze- ne ist erst wenig untersucht^[1]. Metallierte Cyclotri(phospha- zene) (1), M=Li^[2] und Cu^[3], erwiesen sich als präparativ wertvolle, wenngleich empfindliche oder nicht isolierbare Zwischenstufen. Sie werden vorschlagsweise ionisch oder als (1a) mit N-koordiniertem Metall M formuliert.



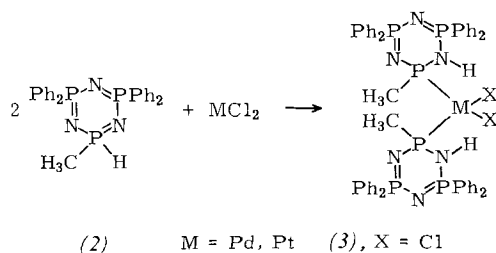
Wir beschreiben hier Derivate vom Koordinationstyp (1b), M=Pd und Pt.

Das Cyclotri(λ⁵-phosphazen) (2)^[4] setzt sich mit den Ni- trilkomplexen von PdCl₂ und PtCl₂ oder auch direkt mit PdCl₂ bzw. K₂PtCl₄ zu den kristallinen 2:1-Komplexen (3) um. Das Metall verdrängt dabei den Wasserstoff von P-2 nach N-1. Im Komplex ist also die sonst nicht beob- achtbare^[4], zu (2) prototrope NH-Form fixiert. In den Kom- plexen kann Chlorid leicht gegen Bromid zu (3), X=Br aus- getauscht werden.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. K. Blanck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2
Prof. Dr. H. Hess, Dr. H. Riffel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] 72. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Che- mischen Industrie unterstützt. – 71. Mitteilung: J. Högel, A. Schmidpeter, Z. Na- turforsch. B 34, 915 (1979).

Struktur (3) wird durch die NMR-Spektren (Tabelle 1) belegt, insbesondere durch die starke und metallabhängige Tieffeld-Verschiebung des P-2-Signals [in (2): $\delta(^{31}\text{P})=6.9$] und durch das Verschwinden der $^1J_{\text{PH}}$ - und das Auftreten einer $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung. Diese liegt erwartungsgemäß zwischen den für Phosphan- und Phosphitkomplexe des Platins charakteristischen Bereichen um 3500 bzw. 6200 Hz. Durch die



Protonierung von N-1, das stärker basisch als N-5 ist^[5], werden P-4 und P-6 anisochron; in Pyridin oder Nitrobenzol als Lösungsmittel, zum Teil auch schon bei hoher (3)-Konzentration in Dichlormethan, wird der Austausch des Protons zwischen N-1 und N-3 aber rasch genug, um sie wieder äquivalent erscheinen zu lassen (bei gemittelter ^{31}P -Verschiebung).

Da zwei M—Cl-Schwingungsbanden für (3) beobachtet werden, sollte es sich um *cis*-Komplexe handeln. Nur bei M = Pt sind jedoch die ^1H -Multipletts der 2-Methylgruppen damit in Einklang, während sie bei M = Pd auf eine $^2J_{\text{PPdP}}$ -Kopplung schließen lassen, die für eine *cis*-Anordnung viel zu groß ist und deshalb in Lösung ein Gleichgewicht mit der *trans*-Form nahelegt.

Tabelle 1. NMR- und IR-spektroskopische Daten der Komplexe (3). J in Hz.

M	Pd	Pd	Pt	Pt
X	Cl	Br	Cl	Br
Lösungsmittel	CH_2Cl_2	CHCl_3	CH_2Cl_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
$\delta(^{31}\text{P})$ P-6	17.9	18.4	16.8	15.1
P-4	13.3	15.2	13.5	
P-2	69.8	70.5	36.3	37.5
J_{PIP}			4590	4590
$\delta(^1\text{H})$ CH_3 [a]	1.77	1.76	1.88	2.15
$J_{\text{PCH}} + J_{\text{PPdPCH}}$	9.8	9.8	11.2	6.4 [b]
J_{PPdPCH} [c]	0.8	1.0	0.9	1.0
J_{PPdPCH}			22.8	
$\nu \text{M—Cl}$ [d]	260		260	
	289		288	

[a] X-Teil eines $[\text{ABCX}_3]_2$ -Spinsystems. [b] $L=14.6$: $J_{\text{PCH}} = \pm 10.5$, $J_{\text{PPdPCH}} = \mp 4.1$ Hz. [c] Aus der Linienbreite des N-Dubletts abgeschätzt. [d] KBr-Pressling, ν in cm^{-1} .

Eine Röntgen-Strukturanalyse^[6] von (3), M = Pd, X = Cl bestätigt die Bindung des Metalls an den Phosphor und belegt die *cis*-Anordnung im Kristall (Abb. 1). Die Cyclophosphazenringe zeigen ausgeprägte Bootkonformation und ragen nach entgegengesetzten Richtungen aus der P_2PdCl_2 -Ebene heraus. Bei den Ringen fällt der ungewöhnlich kleine Innenwinkel am Pd-substituierten P-2 auf und erinnert an dessen partiellen P^{III} -Charakter. Der Winkel am benachbarten, protonierten N-1 ist dagegen leicht aufgeweitet; insbesondere sind die Bindungen von N-1 zum Phosphor stark verlängert^[7]. Die übrigen, nicht aufgeführten PN-Bindungen

stimmen dagegen gut mit dem Vergleichswert 160 pm für $(\text{Ph}_2\text{PN})_3$ überein.

Arbeitsvorschrift

Zur heißen Lösung von 178 mg (1 mmol) PdCl_2 in 20 ml CH_3CN werden 920 mg (2 mmol) (2) gegeben. (3), M = Pd, X = Cl scheidet sich in blaßgelben Kristallen vom $\text{Fp} = 267\text{--}268^\circ\text{C}$ (Zers.) ab; Ausbeute 1000 mg (92%).

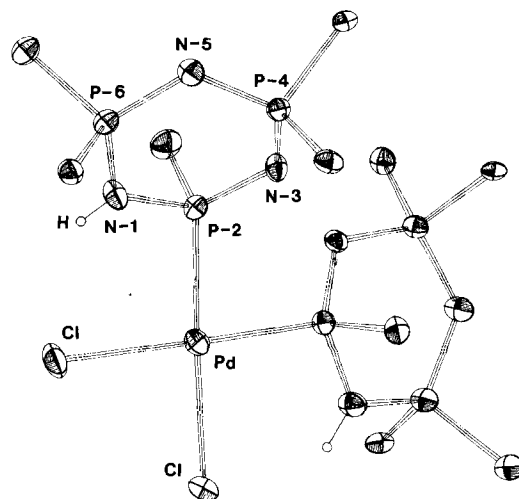


Abb. 1. Molekülstruktur des PdCl_2 -Komplexes (3) im Kristall; wichtigste Bindungslängen [pm], Winkel am Pd und Ringinnenwinkel (Mittelwerte):

Pd—Cl	239.8(1)	Cl—Pd—Cl	89.5(5)°
Pd—P-2	224.2(1)	P-2—Pd—P-2'	87.4(5)°
P-2—N-1	170.4(4)	P-2	106.7(2)°
P-6—N-1	165.2(4)	P-4	115.4(2)°
P-6—N-5	157.9(4)	P-6	111.3(2)°
		N-1	126.2(3)°
		N-3	124.2(2)°
		N-5	124.7(2)°

Der Übersichtlichkeit wegen ist von den Phenylsubstituenten an P-4 und P-6 jeweils nur das C-Atom 1 gezeichnet.

Zur siedenden Lösung von 920 mg (2 mmol) (2) in 45 ml Ethanol werden 415 mg (1 mmol) K_2PtCl_4 in 10 ml Wasser gegeben. Die rote Farbe verschwindet sofort, und beim Einengen fällt (3), M = Pt, X = Cl aus; farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 279\text{--}281^\circ\text{C}$ (aus Anisol); Ausbeute 1130 mg (95%).

Zum Cl/Br-Austausch wird (3), X = Cl in Dichlormethan (M = Pd) oder heißem Anisol (M = Pt) 10 h mit überschüssigem, feingepulvertem KBr gerührt. Aus der filtrierten, eventuell eingengten Lösung wird (3), X = Br mit Ether gefällt; hellgelbe (M = Pd) bzw. gelbe Kristalle (M = Pt).

Eingegangen am 29. Januar 1980 [Z 530]

- [1] A. Schmidpeter, J. Högel, K. Blanck, 2nd Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds, Prag 1974, Abstract 3.6.
- [2] J. Högel, A. Schmidpeter, Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 168 (1979).
- [3] P. J. Harris, H. R. Allcock, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 714; H. R. Allcock, P. J. Harris, J. Am. Chem. Soc. 101, 6221 (1979).
- [4] A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary, C. Weingand, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 171 (1972).
- [5] A. Schmidpeter, H. Eiletz, Chem. Ber. 109, 2340 (1976).
- [6] Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; $a = 1090.5(2)$, $b = 1327.2(1)$, $c = 1954.9(2)$ pm. $\alpha = 80.34(1)$, $\beta = 79.88(1)$, $\gamma = 65.34(1)^\circ$, $V = 2517.1(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{form}} = 1.446 \text{ g/cm}^3$, $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 7.0 \text{ cm}^{-1}$. Tieftemperaturmessungen, Syntex-P2-Diffraktometer, $2\theta \leq 45^\circ$; 6578 Reflexe, davon 5146 mit $I > 2\sigma$, Strukturlösung mit Programm MULTAN, Strukturverfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome aus der Differenz-Fourier-Synthese, $R_1 = 0.049$, $R_2 = 0.033$.
- [7] Eine entsprechende Verzerrung des Phosphazenrings beobachtet man für die protonierte Hälfte eines Spirobicyclophosphazens; A. Schmidpeter, H. Eiletz, J. von Seyerl, G. Huttner, Z. Naturforsch. B 34, 911 (1979).