

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

	Pd(mal) <sub>2</sub>	Ni(ptt) <sub>2</sub>	Pd(ptt) <sub>2</sub>	Pt(ptt) <sub>2</sub>
Farbe (Kristall)	gelb	schwarz	schwarzrot	schwarz
Farbe (Lösung)	gelb	blaugrün	purpurrot	blau
UV/VIS [a] (λ <sub>max</sub> [nm] (ε))	342 (7500) 278 sh 261 sh 255 sh 249 sh 243 sh 221 (27000)	725 (225) 575 (2300) 410 sh (2690) 335 (21400) 284 sh (17400) 262 (51700) 237 (15250) 206 (19600)	566 (2750) 527 (5800) 508 sh 450 sh 360 (4600) 295 (23050) 246 (106400) 212 (18100)	725 (60) 620 (4220) 595 (4020) 337 (10750) 280 (7300) 260 (12500) 235 (53600)
IR (in KBr [cm <sup>-1</sup> ], 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
<sup>1</sup> H-NMR (δ, J) in CDCl <sub>3</sub>	H <sub>B</sub> : t 5.56 4 Hz H <sub>a</sub> : d 7.10	t 7.40 9 Hz d 8.73	t 7.48 9 Hz d 9.02	t 7.40 [b] d 9.35 [c] 9 Hz

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

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

Die Dithiomalonaldehyd-Komplexe M(ptt)<sub>2</sub> waren synthetisiert worden, um planare, sterisch anspruchlose Übergangsmetall-Verbindungen zu erhalten, die als Elektronendonor-Komponenten in Charge-Transfer-Komplexen fungieren können. Donor-Acceptor-Komplexe der lange bekannten Sac-Sac-Derivate sind bisher nicht beschrieben worden. Pd(ptt)<sub>2</sub> und Pt(ptt)<sub>2</sub> bilden mit Tetracyanbenzochinodimethan (TCNQ) in Acetonitril die 1:1-Charge-Transfer-Komplexe<sup>[3]</sup>. Unsere frühere Voraussage<sup>[7]</sup>, daß solche Komplexe den elektrischen Strom nicht leiten, selbst wenn sie im Kristall getrennte Donor- und Acceptor-Kolonnen enthalten, schien durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit parallel zur Kristall-Hauptachse von Pt(ptt)<sub>2</sub>-TCNQ (σ = 2 · 10<sup>-8</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) bestätigt zu werden. Jedoch zeigte die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup>, daß im Molekülkristall gemischte 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)<sub>2</sub>, Pd(acac)<sub>2</sub>, Pt(acac)<sub>2</sub>, Pd(Sac-Sac)<sub>2</sub> und Pt(Sac-Sac)<sub>2</sub> konnten ebenfalls hergestellt werden<sup>[3]</sup>. Die ptt-Komplexe bilden mit Iod als Elektronenacceptor keine partiell oxidierten Mixed-Valence-Systeme, sondern reagieren ausschließlich unter oxidativer Addition: Aus Pt(ptt)<sub>2</sub> und I<sub>2</sub> in Chloroform entsteht beispielsweise *trans*-Pt(ptt)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (dunkelrotbraune Kristalle, Fp = 131 °C). Ähnlich ist Pt(Sac-Sac)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> zu erhalten. Die entsprechende Reaktion von 2,4-Pentandionaten wie Pt(acac)<sub>2</sub> ist bekannt<sup>[9]</sup>.

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. B7, 295 (1972).

[2] Der Chrom-Komplex Cr(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> mit drei Malonaldehyd-Liganden ist bekannt: J. P. Collman, E. T. Kittelman, J. Am. Chem. Soc. 83, 3529 (1961).[3] Für alle angeführten Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten. Die einzige Ausnahme ist Pd(mal)<sub>2</sub>-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] C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sub>3</sub>, Fp = 98 °C; λ<sub>max</sub> (Methanol) = 255 nm (ε = 14600); m/e = 174, M<sub>r</sub> = 174, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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(ptt)<sub>2</sub>, Pd(ptt)<sub>2</sub> und Pt(ptt)<sub>2</sub> 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(phosphazene)komplexe mit P-koordiniertem PdX<sub>2</sub> und PtX<sub>2</sub><sup>[\*\*]</sup>

Von Alfred Schmidpeter, Klaus Blanck, Heinz Hess und Heinz Riffel<sup>[1]</sup>

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie elektropositiv substituierter Cyclophosphazene ist erst wenig untersucht<sup>[1]</sup>. Metallierte Cyclotri(phosphazene) (1), M = Li<sup>[2]</sup> und Cu<sup>[13]</sup>, erwiesen sich als präparativ wertvolle, wenngleich empfindliche oder nicht isolierbare Zwischenstufen. Sie werden vorschlagsweise ionisch oder als (1a) mit N-koordiniertem Metall M formuliert.



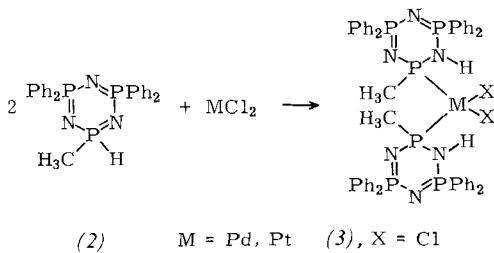
Wir beschreiben hier Derivate vom Koordinationstyp (1b), M = Pd und Pt.

Das Cyclotri(λ<sup>5</sup>-phosphazene) (2)<sup>[4]</sup> setzt sich mit den Nitrikomplexen von PdCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>2</sub> oder auch direkt mit PdCl<sub>2</sub> bzw. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 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 beobachtbare<sup>[4]</sup>, zu (2) prototrope NH-Form fixiert. In den Komplexen kann Chlorid leicht gegen Bromid zu (3), X = Br ausgetauscht 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 Chemischen Industrie unterstützt. – 71. Mitteilung: J. Högel, A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. B 34, 915 (1979).

Struktur (3) wird durch die NMR-Spektren (Tabelle 1) bestätigt, insbesondere durch die starke und metallabhängige Tieffeld-Verschiebung des P-2-Signals [in (2):  $\delta(^3\text{P}) = 6.9$ ] und durch das Verschwinden der  $^1\text{J}_{\text{PH}}$ - und das Auftreten einer  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -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<sup>[5]</sup>, 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  $^3\text{P}$ -Verschiebung).

Da zwei M—Cl-Schwingungsbanden für (3) beobachtet werden, sollte es sich um *cis*-Komplexe handeln. Nur bei M=Pt sind jedoch die  $^1\text{H}$ -Multipletts der 2-Methylgruppen damit in Einklang, während sie bei M=Pd auf eine  $^2\text{J}_{\text{PPdP}}$ -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 Cl	Pd Br	Pt Cl	Pt Br
Lösungsmittel	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
$\delta(^3\text{P})$	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
$J_{\text{PP}}$			4590	4590
$\delta(^1\text{H})$ CH <sub>3</sub> [a]	1.77	1.76	1.88	2.15
$J_{\text{PCl}} + J_{\text{PMPCH}}$	9.8	9.8	11.2	6.4 [b]
$J_{\text{PNPCH}}$ [c]	0.8	1.0	0.9	1.0
$J_{\text{PPCH}}$			22.8	
$\nu$ M—Cl [d]	260	260		
	289	288		

[a] X-Teil eines [ABCX<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-Spinsystems. [b] L=14.6 :  $J_{\text{PCl}} = \pm 10.5$ ,  $J_{\text{PPCH}} = \mp 4.1$  Hz. [c] Aus der Linienbreite des N-Dubletts abgeschätzt. [d] KBr-Pressling,  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>.

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

stimmen dagegen gut mit dem Vergleichswert 160 pm für (Ph<sub>2</sub>PN)<sub>3</sub> überein.

#### Arbeitsvorschrift

Zur heißen Lösung von 178 mg (1 mmol) PdCl<sub>2</sub> in 20 ml CH<sub>3</sub>CN werden 920 mg (2 mmol) (2) gegeben. (3), M=Pd, X=Cl scheidet sich in blaßgelben Kristallen vom Fp=267–268 °C (Zers.) ab; Ausbeute 1000 mg (92%).

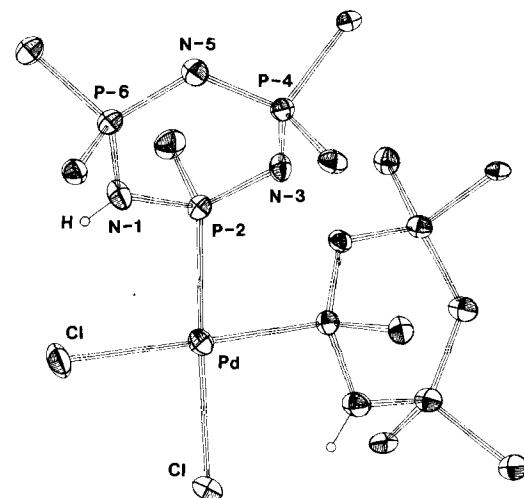


Abb. 1. Molekülstruktur des PdCl<sub>2</sub>-Komplexes (3) im Kristall; wichtigste Bindungslängen [pm], Winkel am Pd und Ringinnenswinkel (Mittelwerte):

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)°	N-1 126.2(3)°
P-6—N-1	165.2(4)	P-4 115.4(2)°	N-3 124.2(2)°
P-6—N-5	157.9(4)	P-6 111.3(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<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 10 ml Wasser gegeben. Die rote Farbe verschwindet sofort, und beim Einengen fällt (3), M=Pt, X=Cl aus; farblose Kristalle vom Fp=279–281 °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 eingeengten Lösung wird (3), X=Br mit Ether gefällt; hellgelbe (M=Pd) bzw. gelbe Kristalle (M=Pt).

Eingegangen am 29. Januar 1980 [Z 530]

- A. Schmidpeter, J. Högel, K. Blanck, 2nd Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds, Prag 1974, Abstract 3.6.
- J. Högel, A. Schmidpeter, Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 168 (1979).
- 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).
- A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary, C. Weingand, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 171 (1972).
- A. Schmidpeter, H. Eiletz, Chem. Ber. 109, 2340 (1976).
- Raumgruppe PI;  $a = 1090.5(2)$ ,  $b = 1327.2(1)$ ,  $c = 1954.9(2)$  pm,  $\alpha = 80.34(1)$ ,  $\beta = 79.88(1)$ ,  $\gamma = 65.34(1)$ °,  $V = 2517.1(5) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{rel.}} = 1.446$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu_{\text{Mö}} = 7.0$  cm<sup>-1</sup>. Tieftemperaturmessungen, Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffaktometer,  $2\theta \leq 45$ °, 6578 Reflexe, davon 5146 mit  $1 > 2\sigma$ , Strukturlösung mit Programm MULTAN, Strukturverfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome aus der Differenz-Fourier-Synthese,  $R_1 = 0.049$ ,  $R_2 = 0.033$ .
- Eine entsprechende Verzerrung des Phosphazeringes beobachtet man für die protonierte Hälfte eines Spirobi(cyclophosphazens); A. Schmidpeter, H. Eiletz, J. von Seyerl, G. Huttner, Z. Naturforsch. B 34, 911 (1979).