

die kalten Pyrolyseprodukte mit 50 ml 10% HCl versetzt. Nach 2 h bei Raumtemperatur wurde die Mischung mit Essigester extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, eingeeengt und an $\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$ chromatographiert. Elution mit CHCl_3 und anschließend $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1) ergab (6) (4.5%), Edukt (2) (13%) und Acetanilid (43%).

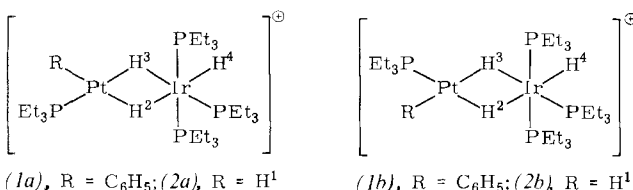
Eingegangen am 10. März,
ergänzt am 7. Juli 1980 [Z 551]

- [1] C. Wenstrup, H.-W. Winter, Angew. Chem. 90, 643 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 609 (1978); C. Wenstrup, W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976).
[2] F. B. Dains, E. L. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 35, 959 (1913).
[3] H.-J. Wollweber, Dissertation, Universität Marburg 1980.
[4] N. M. Lân, C. Wenstrup, Helv. Chim. Acta 59, 2068 (1976).
[5] J. Becker, C. Wenstrup, E. Katz, K.-P. Zeller, J. Am. Chem. Soc., im Druck. R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. P. Jackman, Aust. J. Chem. 30, 1757 (1977).
[6] H.-W. Winter, L. A. J. Köhler, C. Wenstrup, noch unveröffentlicht.
[7] Fabrikat der Firma Air Products. Abstand zwischen dem Ende des Pyrolyse-
rohrs und dem KBr-Träger: ca. 1 cm.
[8] Experimente in Zusammenarbeit mit H. Briebl.
[9] H. Staudinger, E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 887 (1921). Spektren siehe
auch J. K. Crandall, W. W. Conover, J. Org. Chem. 39, 63 (1974).

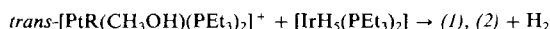
Neue Bishydrido-überbrückte zweikernige Platin-Iridium-Komplexe^[**]

Von Attilio Immirzi, Alfredo Musco, Paul S. Pregosin und
Luigi M. Venanzi^[*]

Carbonylkomplexe mit überbrückenden Wasserstoffatomen sind in der Übergangsmetallchemie recht häufig^[1]. Vor kurzem sind auch derartige Komplexe ohne CO-Liganden bekanntgeworden^[2]. Die meisten dieser Komplexe enthalten zwei gleiche Metallatome^[1]; für Komplexe mit verschiedenen Metallatomen^[3,4] existieren nur wenige Beispiele. Wir berichten über Synthese und strukturelle Charakterisierung der stabilen Pt-Ir-Kationen (1) und (2) mit doppelten Hydridobrücken.



Die Kationen (1) und (2) bilden sich wie folgt:



Bei der Reaktion wird ein Phosphanligand von Platin auf Iridium übertragen – ein recht ungewöhnliches Phänomen in Abwesenheit freier Liganden^[5]. Wir haben eine Röntgenstrukturanalyse von (1a)[BPh₄] durchgeführt (Abb. 1)^[6]. Die Molekülgeometrie des Kations (1a) ist in Einklang mit quadratisch-planarer Koordination an Pt^{II}, oktaedrischer Koordination an Ir^{III}, zwei Hydridobrücken zwischen den beiden Metallatomen und einem terminalen H-Atom an Ir.

[*] Prof. L. M. Venanzi, Dr. A. Musco, Dr. P. S. Pregosin
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich (Schweiz)
Dr. A. Immirzi
Istituto di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.
Via A. Corti 12, Milano (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Die Atome Pt, P1, C1, Ir und P2 liegen nahezu in einer Ebene; P1 und P2 sind cisoid angeordnet. Die axialen Liganden Et₃P3 und Et₃P4 sind etwas zu den H-Brücken verschoben und verringern dadurch die sterische Wechselwirkung mit dem äquatorialen Phosphanliganden Et₃P3. Der Pt...Ir-Abstand stimmt praktisch mit dem Pt...Pt-Abstand (2.692(3) Å) in $(\text{Cy}_3\text{P})(\text{Me}_3\text{Si})\text{Pt}(\mu\text{-H})_2\text{Pt}(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Cy}_3\text{P})$ (Cy = Cyclohexyl)^[7] überein und ist etwas länger als der Ir...Ir-Abstand (2.518 Å) in $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{H})\text{Ir}(\mu\text{-H})_3\text{Ir}(\text{H})(\text{Ph}_3\text{P})_2][\text{PF}_6]$ ^[8], d. h. in einer Verbindung mit drei Hydridobrücken.

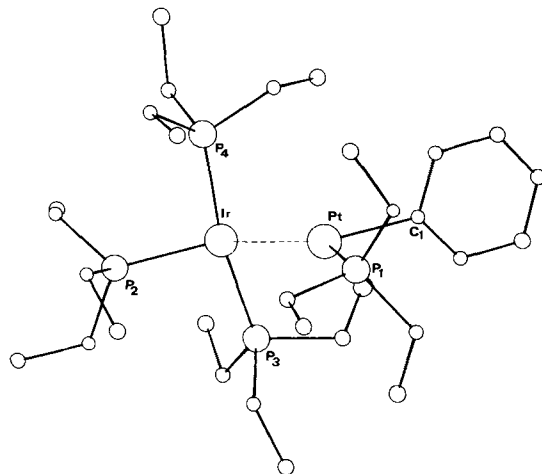


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations (1a). Bindungslängen [Å]: Pt...Ir 2.687(2), Pt—C1 2.08(2), Pt—P1 2.213(6), Ir—P2 2.323(5), Ir—P3 2.354(6), Ir—P4 2.341(6); Bindungswinkel [°]: Pt—Ir—P2 138.2(1), Pt—Ir—P3 86.6, Pt—Ir—P4 91.2(1), Ir—Pt—C1 133.0(3), Ir—Pt—P1 140.7(1), P2—Ir—P3 96.6, P2—Ir—P4 94.5(2), P3—Ir—P4 165.7(1), Diederwinkel (°, mittlerer Fehler 1°): P1—Pt—Ir—P2 –2, P1—Pt—Ir—P3 94, P1—Pt—Ir—P4 –100, P2—Ir—Pt—C1 –178, P3—Ir—Pt—C1 –82, P4—Ir—Pt—C1 84.

Die Annahme, daß (1) und (2) terminale und brückenbildende Hydridoliganden enthalten, wird ¹H-NMR-spektroskopisch gestützt. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum von (1a), in CD_2Cl_2 bei –60 °C gelöst und gemessen, werden wie folgt zugeordnet: δ = –7.05 (H2, ¹J(PtH) = 671 Hz), –9.04 (H3, ¹J(PtH) = 662 Hz), –15.27 (H4); 16.3 (P1, ¹J(PtP1) = 3656 Hz, ⁴J(P1P2) = 43 Hz, ⁴J(P1P3) = 4 Hz), 6.0 (P2, ²J(P2P3) = 18 Hz), –4.5 (P3, ³J(PtP3) = 40 Hz). Beim Erwärmen auf –30 °C treten neue Signale auf, die dem Isomer (1b) zugeordnet werden: δ = –4.18 (H2 oder H3, ¹J(PtH2 oder H3) = 826 Hz), –11.64 (H3 oder H2, ¹J(PtH3 oder H4) = 525 Hz), –14.61 (H4), 18.7 (P1, ¹J(PtP1) = 3349 Hz), ⁴J(P1P3) = 4 Hz), 5.6 (P2, ²J(P2P3) = 18 Hz), –2.3 (P3, ³J(PtP3) = 36 Hz). Bei dieser Temperatur bildet sich in ca. 1 h eine 1:1-Mischung von (1a) und (1b). Die gleiche Isomerenzusammensetzung wird bei Raumtemperatur beobachtet. Beim Isomer (1a) ist es vorteilhaft, daß a) das Signal für H3 sofort zugeordnet werden kann, da sich dieses H-Atom trans zu zwei PEt₃-Gruppen befindet und daher zwei starke Kopplungen ²J(P1H3) und ²J(P2H3) aufweist (66 Hz)^[9] und b) H2 keine starke Kopplung (>20 Hz) ²J(P1H2 oder P2H2) zeigt. Im Isomer (1b) haben jedoch sowohl H2 als auch H3 je eine starke ²J(PH)-Kopplung (ca. 74 Hz).

Die Struktur von (2a) und (2b) ließ sich aufgrund der NMR-Spektren analog zuordnen.

Arbeitsvorschrift

(1a)[BPh₄]: Eine Lösung von 0.143 g (0.73 mmol) AgBF₄ in 3 ml Methanol wurde zu einer Suspension von 0.400 g (0.73 mmol) trans-[PtCl(C₆H₅)(PEt₃)₂] in 5 ml Methanol gegeben und vom Niederschlag (AgCl) abfiltriert. Dem farblosen Filtrat wurde eine Lösung von 0.319 g (0.73 mmol)

[$\text{IrH}_5(\text{PET}_3)_2$] in 5 ml Methanol zugefügt. Nach Zusatz von 0.252 g (0.73 mmol) NaBPh_4 in 5 ml Methanol zu der gelben Lösung fielen 0.663 g (72%) gelbes, mikrokristallines (*1a*)- $[\text{BPh}_4]$ aus, die aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ umkristallisiert werden. – (*2a*) $[\text{BPh}_4]$ wurde analog aus *trans*- $[\text{PtCl}(\text{H})(\text{PET}_3)_2]$ erhalten.

Eingegangen am 26. März 1980 [Z 552]

- [1] R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* 12, 176 (1979).
- [2] G. Bracher, D. M. Grove, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 91, 169 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 155 (1979), zit. Lit.
- [3] N. W. Alcock, O. W. Howarth, P. Moore, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1160.
- [4] J. P. C. M. Van Dongen, C. Masters, J. P. Visser, *J. Organomet. Chem.* 94, C 29 (1975).
- [5] R. Huis, C. Masters, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1796.
- [6] (*1a*) ist monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$; $a=20.578(3)$, $b=15.046(3)$, $c=18.222(3)$ Å, $\beta=94.52(2)^\circ$, $Z=4$. 6852 Reflexe ($d>0.95$ Å) wurden mit einem automatischen Diffraktometer (Philips PW-1100) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die 5603 Reflexe mit $I>3\sigma$ wurden zur Strukturbestimmung benutzt. Die Atomlagen wurden nach der Patterson-Fourier-Methode erhalten und bis $R=9.1\%$ verfeinert.
- [7] M. Ciriano, M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 801.
- [8] R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, T. J. King, J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* 113, C 7 (1976).
- [9] J. P. Jesson in E. L. Muetterties: *Transition Metal Hydrides*. Marcel Dekker, New York 1971.

Photochemische reduktive *cis*-Eliminierung bei *cis*-Diazidobis(triphenylphosphan)platin(II); Hinweise auf die Bildung von Bis(triphenylphosphan)platin(0) und Hexaazabenzol^[**]

Von Arnd Vogler, Robin E. Wright und Horst Kunkely^[*]

Reduktive *cis*- und *trans*-Eliminierungen bei Übergangsmetallkomplexen finden nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch statt. Dabei werden zwei Liganden X^\ominus oxidiert, die im ersten Schritt der Photoreaktion entweder als Radikale X^\ominus austreten oder sich direkt als neues energieärmeres Molekül X_2 abspalten. Aus sterischen Gründen sollte bei *trans*-Eliminierungen die Bildung von Radikalen X^\ominus begünstigt sein, bei *cis*-Eliminierungen dagegen der Austritt von X_2 . Beide Reaktionstypen wurden beobachtet. Bestrahlung von *trans*- $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ führt zu $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ und N_3^\ominus -Radikalen, die durch ESR-Spektroskopie^[1] und Blitzlichtphotolyse^[2] nachgewiesen wurden. Dagegen photolytisiert *cis*- $[\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3]$ direkt zu $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und H_2 ohne zwischenzeitliche Entstehung von H-Atomen^[3].

Wir konnten nun zeigen, daß auch der Komplex *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ photochemisch unter *cis*-Eliminierung reagiert. Dabei wurden Hinweise gefunden, daß die Azidliganden als N_6 -Molekül (Hexaazabenzol, Cyclohexaazatrien) unter gleichzeitiger Bildung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ abgespalten werden.

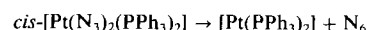
Die reduktive Photoeliminierung von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ war bereits bekannt. Der zweizählige Oxalatligand wird zu CO_2 oxidiert. Daneben entsteht $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$, das allerdings nicht direkt, sondern nur als stabiles Dimer $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$ nachgewiesen wurde^[4].

Bei Bestrahlung^[5] von *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ ^[6] in Lösungsmitteln wie Ethanol oder Tetrahydrofuran mit kurzzeitigem Licht ($\lambda=280$ nm)^[7] bei Raumtemperatur entstand unter N_2 -Entwicklung ebenfalls $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$. Um Aufschlüsse über

den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden Tieftemperaturphotolysen durchgeführt. Zur Analyse der Photoprodukte in Gläsern organischer Lösungsmittel bei 77 K wurden ESR- und Lumineszenzspektroskopie herangezogen, die sich besonders gut zur Identifizierung von Platin(0)-phosphankomplexen eignen^[8].

Die Bestrahlung von *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ in Ethanol oder Methyltetrahydrofuran bei 77 K führte zu Photoprodukten, die keinerlei ESR-Signale gaben, aber in beiden Fällen ein intensives Emissionsmaximum bei $\lambda=445$ nm aufwiesen. Beim Erwärmen der photolysierten Gläser auf Raumtemperatur entstand $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$, das durch seine intensive rote Lumineszenz ($\lambda_{\text{max}}=665$ nm) bei 77 K identifiziert wurde. Während bei der Tieftemperaturphotolyse des Oxalatkomplexes das organische Glas farblos blieb, trat beim Azidkomplex rasch eine Gelbfärbung auf (Absorptionsmaximum bei $\lambda=380$ nm), die beim Erwärmen der Matrix unter gleichzeitiger N_2 -Entwicklung sofort verschwand.

Wir schlagen aufgrund dieser Beobachtungen vor, daß die Photolyse des Azidkomplexes nach der Gleichung



verläuft. Oxalat- und Azidkomplex bilden ein gemeinsames, nur bei tiefen Temperaturen stabiles Photoprodukt (Emission bei $\lambda=445$ nm), das nur $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ sein kann. Beim Erwärmen und Schmelzen der Gläser entsteht daraus das stabile Dimer $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ^[4]. Der reaktive Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ wird bei vielen Reaktionen von Platin-triphenylphosphankomplexen als Zwischenstufe angenommen, konnte aber bisher noch nicht gefaßt werden^[9]. Andere $[\text{Pt}(\text{PL}_3)_2]$ -Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten L wurden allerdings isoliert^[10].

Während die ESR-Spektren der Produkte der Tieftemperaturphotolyse von *trans*- $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ eindeutig zeigten, daß Azidradikale gebildet wurden^[1], konnte die Entstehung solcher Radikale aus *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ nicht nachgewiesen werden. In Analogie zur H_2 -Eliminierung aus *cis*- $[\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ^[3] nehmen wir daher an, daß die Azidliganden als N_6 -Molekül aus *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ abgespalten werden. Die Gelbfärbung ($\lambda_{\text{max}}=380$ nm) schreiben wir dem nur bei tiefen Temperaturen stabilen N_6 zu, das beim Erwärmen der Matrix zu N_2 zerfällt.

Zur Ergänzung wurden Blitzlichtphotolysen von *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ in Ethanol und Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt. Während der Nachweis auf N_3^\ominus -Radikale^[11] negativ verlief, wurde ein Zwischenprodukt beobachtet, das bei $\lambda=380$ nm absorbiert und mit $k=1.66 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ nach einer Reaktion 1. Ordnung zerfällt (Abb. 1).

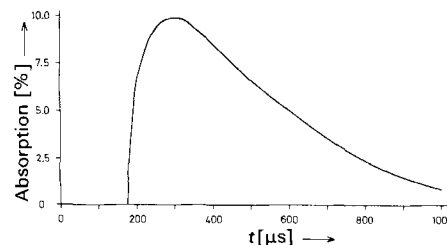


Abb. 1. Zerfallskurve eines Transients ($\lambda_{\text{Abs}}=380$ nm) bei der Blitzlichtphotolyse von *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($7 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in Ethanol; 900 J Blitzenergie.

Die mögliche Existenz von N_6 (Hexaazabenzol) wird in einigen theoretischen Arbeiten diskutiert^[12]. Die Labilität von N_6 beruht nach allgemeiner Ansicht darauf, daß die Resonanzstabilisierung eines aromatischen N_6 -Ringes durch die

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. R. E. Wright, Dr. H. Kunkely
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.