

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, eingeengt und an $SiO_2/CHCl_3$ chromatographiert. Elution mit $CHCl_3$ und anschließend $CHCl_3/CH_3OH$ (9:1) ergab (6) (4.5%), Edukt (2) (13%) und Acetanilid (43%).

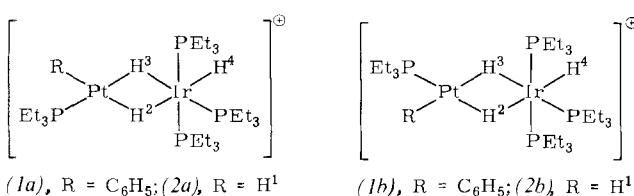
Eingegangen am 10. März,
ergänzt am 7. Juli 1980 [Z 551]

- [1] C. Wentrup, H.-W. Winter, *Angew. Chem.* 90, 643 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 609 (1978); C. Wentrup, 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. Lán, C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 59, 2068 (1976).
- [5] J. Becker, C. Wentrup, 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. Wentrup, noch unveröffentlicht.
- [7] Fabrikat der Firma Air Products. Abstand zwischen dem Ende des Pyrolyserohrs und dem KBr-Träger: ca. 1 cm.
- [8] Experimente in Zusammenarbeit mit H. Briehl.
- [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).

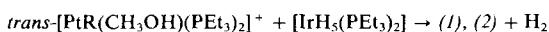
Neue Bishydrido-überbrückte zweikernige Platin-Iridium-Komplexe^{**}

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 Röntgen-Strukturanalyse 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.

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 (Cy₃P)(Me₃Si)Pt(μ-H)₂Pt(Me₃Si)(Cy₃P)] (Cy = Cyclohexyl)^[7] überein und ist etwas länger als der Ir···Ir-Abstand (2.518 Å) in [(Ph₃P)₂(H)Ir(μ-H)₃Ir(H)(Ph₃P)₂][PF₆]^[8], d. h. in einer Verbindung mit drei Hydridobrücken.

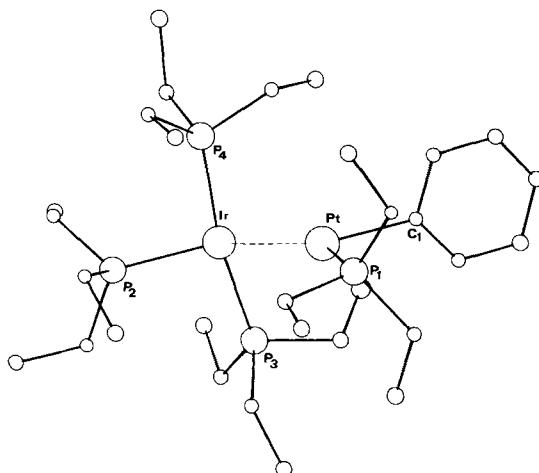


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations (1a). Bindungslängen [Å]: Pt···Ir 2.687(2), Pt···C1 2.08(2), Pt···P1 2.213(6), Ir···P2 2.323(5), Ir···P3 2.354(6), Ir···P4 2.341(6); Bindungswinkel [°]: Pt···Ir···P2 138.2(1), Pt···Ir···P3 86.6, Pt···Ir···P4 91.2(1), Ir···Pt···C1 133.0(3), Ir···Pt···P1 140.7(1), P2···Ir···P3 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 $-60^\circ C$ gelöst und gemessen, werden wie folgt zugeordnet: $\delta = -7.05$ (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 $-30^\circ C$ treten neue Signale auf, die dem Isomer (1b) zugeordnet werden: $\delta = -4.18$ (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 ²J(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)

[*] 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.

[IrH₅(PEt₃)₂] in 5 ml Methanol zugefügt. Nach Zusatz von 0.252 g (0.73 mmol) NaBPh₄ in 5 ml Methanol zu der gelben Lösung fielen 0.663 g (72%) gelbes, mikrokristallines (1a)-[BPh₄] aus, die aus CH₂Cl₂/CH₃OH umkristallisiert werden. – (2a) [BPh₄] wurde analog aus *trans*-[PtCl(H)(PEt₃)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 P2₁/a; $a = 20.578(3)$, $b = 15.046(3)$, $c = 18.222(3)$ Å, $\beta = 94.52(2)$ °, $Z = 4$. 6852 Reflexe ($d > 0.95$ Å) wurden mit einem automatischen Diffraktometer (Philips PW-1100) mit Cu_{Kα}-Strahlung gemessen. Die 5603 Reflexe mit $l > 3\sigma$ 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. Muettterties: *Transition Metal Hydrides*. Marcel Dekker, New York 1971.

Photochemische reduktive *cis*-Eliminierung bei *cis*-Diazidobis(triphenylphosphoran)platin(II); Hinweise auf die Bildung von Bis(triphenylphosphoran)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[⊖] oxidiert, die im ersten Schritt der Photoreaktion entweder als Radikale X[·] austreten oder sich direkt als neues energieärmeres Moleköl X₂ abspalten. Aus sterischen Gründen sollte bei *trans*-Eliminierungen die Bildung von Radikalen X[·] begünstigt sein, bei *cis*-Eliminierungen dagegen der Austritt von X₂. Beide Reaktionstypen wurden beobachtet. Bestrahlung von *trans*-[Pt(CN)₄(N₃)₂]²⁻ führt zu [Pt(CN)₄]²⁻ und N₃[·]-Radikalen, die durch ESR-Spektroskopie^[11] und Blitzlichtphotolyse^[12] nachgewiesen wurden. Dagegen photolysiert *cis*-[IrCl₂(PPh₃)₃] direkt zu [IrCl(PPh₃)₃] und H₂ ohne zwischenzeitliche Entstehung von H-Atomen^[13].

Wir konnten nun zeigen, daß auch der Komplex *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] photochemisch unter *cis*-Eliminierung reagiert. Dabei wurden Hinweise gefunden, daß die Azidliganden als N₆-Moleköl (Hexaazabenzol, Cyclohexaazatrien) unter gleichzeitiger Bildung von [Pt(PPh₃)₂] abgespalten werden.

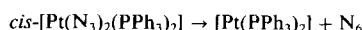
Die reduktive Photoeliminierung von [Pt(C₂O₄)PPh₃] war bereits bekannt. Der zweizähnige Oxalatligand wird zu CO₂ oxidiert. Daneben entsteht [Pt(PPh₃)₂], das allerdings nicht direkt, sondern nur als stabiles Dimer [Pt(PPh₃)₂]₂ nachgewiesen wurde^[4].

Bei Bestrahlung^[5] von *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂]^[6] in Lösungsmitteln wie Ethanol oder Tetrahydrofuran mit kurzwelligem Licht ($\lambda = 280$ nm)^[7] bei Raumtemperatur entstand unter N₂-Entwicklung ebenfalls [Pt(PPh₃)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*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] und [Pt(C₂O₄)PPh₃)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 photolierten Gläser auf Raumtemperatur entstand [Pt(PPh₃)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 N₂-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 [Pt(PPh₃)₂] sein kann. Beim Erwärmen und Schmelzen der Gläser entsteht daraus das stabile Dimer [Pt(PPh₃)₂]₂^[4]. Der reaktive Komplex [Pt(PPh₃)₂] wird bei vielen Reaktionen von Platin-triphenylphosphoran-Komplexen als Zwischenstufe angenommen, konnte aber bisher noch nicht gefaßt werden^[9]. Andere [Pt(PL₃)₂]-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten L wurden allerdings isoliert^[10].

Während die ESR-Spektren der Produkte der Tieftemperaturphotolyse von *trans*-[Pt(CN)₄(N₃)₂]²⁻ eindeutig zeigten, daß Azidradikale gebildet wurden^[11], konnte die Entstehung solcher Radikale aus *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] nicht nachgewiesen werden. In Analogie zur H₂-Eliminierung aus *cis*-[IrCl₂(PPh₃)₃]^[13] nehmen wir daher an, daß die Azidliganden als N₆-Moleköl aus *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] abgespalten werden. Die Gelbfärbung ($\lambda_{\text{max}} = 380$ nm) schreiben wir dem nur bei tiefen Temperaturen stabilen N₆ zu, das beim Erwärmen der Matrix zu N₂ zerfällt.

Zur Ergänzung wurden Blitzlichtphotolysen von *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] in Ethanol und Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt. Während der Nachweis auf N₃[·]-Radikale^[11] negativ verlief, wurde ein Zwischenprodukt beobachtet, das bei $\lambda = 380$ nm absorbiert und mit $k = 1.66 \times 10^2$ s⁻¹ nach einer Reaktion 1. Ordnung zerfällt (Abb. 1).

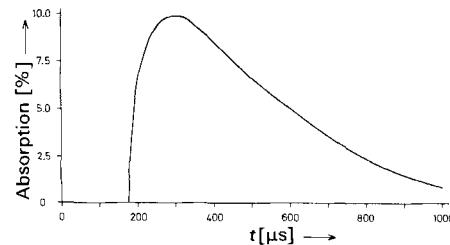


Abb. 1. Zerfallskurve eines Transients ($\lambda_{\text{Abs}} = 380$ nm) bei der Blitzlichtphotolyse von *cis*-[Pt(N₃)₂(PPh₃)₂] ($7 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in Ethanol; 900 J Blitzenergie.

Die mögliche Existenz von N₆ (Hexaazabenzol) wird in einigen theoretischen Arbeiten diskutiert^[12]. Die Labilität von N₆ beruht nach allgemeiner Ansicht darauf, daß die Resonanzstabilisierung eines aromatischen N₆-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.