NOTIZEN

Über Aromaten-metall-Komplexe von Metallen LXXX¹ Cyclopentadienyl-platin-nitrosyl

VON ERNST OTTO FISCHER UND HANS SCHUSTER-WOLDAN

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen
Hochschule München

(Z. Naturforsch. **19 b**, 766 [1964]; eingegangen am 20. Juni 1964)

Nachdem wir vor einiger Zeit über das sehr labile Cyclopentadienyl-palladium-nitrosyl C_5H_5PdNO ² berichtet hatten, suchten wir noch nach einer Synthese für die entsprechende, bisher unbekannte Cyclopentadienyl-platin-nitrosyl-Verbindung.

Wir fanden, daß bei der Umsetzung eines durch Behandlung von $Pt_2(CO)_2Cl_4$ ³ mit NO in Benzol erhaltenen Produktes mit NaC_5H_5 in Hexan unter Luftaustausch eine schwach gelb gefärbte Reaktionslösung entsteht. Entfernt man daraus das Lösungsmittel bei -20° und chromatographiert anschließend an Al_2O_3 , so lassen sich durch fraktionierte Sublimation des Rückstandes im Hochvakuum orange Kristalle in sehr geringer Ausbeute erhalten. Sie entsprechen nach Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung dem gesuchten, monomeren Cyclopentadienyl-platin-nitrosyl C_5H_5PtNO ($290,3$).

Ber. Pt 67,30 C 20,96 H 1,74 N 4,82 O 5,39,
Gef. Pt 66,50 C 21,00 H 2,00 N 5,03 O 5,40.
Mol.-Gew. osmometr. in Benzol 292.

Der leidlich luftbeständige, in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliche Komplex wird von Wasser nicht angegriffen, sublimiert im Hochvakuum ab 0° , riecht stechend und schmilzt im geschlossenen Rohr scharf bei 64° ohne Zersetzung.

Im Kernresonanzspektrum, aufgenommen in Benzol, zeigt C_5H_5PtNO ein scharfes Protonensignal bei $\tau = 4,93$ mit einem symmetrisch angeordneten Satellitenpaar, hervorgerufen durch das Isotop ^{195}Pt mit Kernspin $J = 1/2$; die Kopplungskonstante $^{195}Pt - C_5H_5$ -Protonen beträgt 17,0 Hz. Dies legt bereits eine zentrische Bindung des Fünfrings nahe und sichert zugleich den Diamagnetismus der Verbindung.

Das IR-Spektrum von C_5H_5PtNO , aufgenommen im KBr-Preßling, stellt das Vorliegen eines π -gebundenen, symmetrisierten Fünfrings durch das Auftreten der entsprechenden charakteristischen Absorptionen endgültig sicher. In Tab. 1 sind diese denen des C_5H_5PdNO ² und

	C_5H_5PtNO	C_5H_5PdNO	C_5H_5NiNO
	3096	3106	3077
	1414	1429	1421
	1105	1109	1110
	1001	1004	1003
	822/812	782	797
NO-Banden	1739	1789	1802

Tab. 1. IR-Spektren von C_5H_5PtNO , C_5H_5PdNO , C_5H_5NiNO

denen des schon länger bekannten⁴ und in seiner Molekelgestalt unabhängig gesicherten⁵ C_5H_5NiNO vergleichend gegenübergestellt.

Die Lage der NO-Schwingung (1739 cm^{-1} , Tab. 1) im C_5H_5PtNO spricht für eine positive Aufladung des NO-Liganden. Ferner läßt sich aus ihrer Verschiebung gegenüber der des entsprechenden Ni- und Pd-Komplexes nach kleineren Wellenzahlen hin eine in der Reihenfolge Ni, Pd, Pt stetig stärker werdende Me-NO-Bindung folgern.

Präparative Vorschrift

3 g $Pt_2(CO)_2Cl_4$ ³ werden in einem 1-l-Rundkolben unter N_2 -Schutz in 300 ml abs., N_2 -ges. Benzol gelöst. Der Kolben wird anschließend evakuiert, mit NO gefüllt und eine Woche bei 50° mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Dabei bildet sich ein dunkelroter, voluminöser Niederschlag, den man auf einer G_4 -Fritte sammelt, je zweimal mit Benzol und Hexan wäscht und dann mit der ca. fünffachen Menge NaC_5H_5 und 150 ml Hexan zwei Tage mit einem Magnetrührer kräftig bei Raumtemperatur rührt. Nach Filtrieren durch eine G_3 -Fritte mit $CaCO_3$ als Filterhilfe in ein Schlenk-Rohr wird das Lösungsmittel bei -20° an der Ölpumpe entfernt, das zurückbleibende Öl über eine 70 cm lange Säule, gefüllt mit Al_2O_3 ⁶ der Aktivitätsstufe III, mit Hexan chromatographiert. Dabei enthält die schwach gelb gefärbte Zone den Komplex. Das Lösungsmittel wird wiederum bei -20° abgezogen und der Rückstand an einem Rechen im Hochvakuum bei -5° von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit und anschließend der Komplex bei $+5^\circ$ in eine mit Trockeneis gekühlte Falle sublimiert. Die Operation am Rechen im Hochvakuum wird noch dreimal wiederholt. Orangerote Kristalle vom Schmp. 64° . Ausbeute 4–6 mg.

¹ LXXIX. Mitteil.: E. O. FISCHER u. E. MOSER, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

² E. O. FISCHER u. A. VOGLER, Z. Naturforsch. **18 b**, 771 [1963].

³ W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 883 [1926].

⁴ a) E. O. FISCHER u. R. JIRA, Z. Naturforsch. **9 b**, 618 [1954].

b) E. O. FISCHER, O. BECKERT, W. HAFNER u. H. O. STAHL, Z. Naturforsch. **10 b**, 598 [1955]. c) T. S. PIPER, F. A. COTTON u. G. WILKINSON, J. inorg. nuclear Chem. **1**, 165 [1955].

⁵ A. P. COX, L. F. THOMAS u. J. SHERIDAN, Nature [London] **181**, 1157 [1958].

⁶ Firma Woelm, Eschwege.