Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von planaren Dipseudohalogeno-bis(phosphin)-platin(II)-Komplexen¹

Preparation and Spectroscopic Properties of Planar
Dipseudohalogeno-bis(phosphine)-platinum(II) Complexes

PETER H. KREUTZER, KARL T. SCHORPP und WOLFGANG BECK

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **30b**, 544–549 [1975]; eingegangen am 13. Mai 1975)

Diazido-bis(phosphine)-platinum(II) Complexes, ¹⁴N NMR Spectra, Pseudohalogeno-bis(phosphine)
Complexes, ³¹P NMR Spectra, IR Spectra

The preparation and properties of *cis*-diazido platinum complexes (R₃P)₂Pt(N₃)₂ are described. The dipole moments, the IR, ³¹P- and ¹⁴N NMR spectra and the data of analogous *cis* and *trans* pseudohalogeno-bis(phosphine) compounds (R₂P)₂Pt(X)Y (X = N₃, NCO, NCS; Y = N₃, NCO, NCS, H, CN) are reported.

Die koordinierte Azidgruppe in planaren Diazido-bis(phosphin)-palladium- und platin(II)-Komplexen zeichnet sich durch große Reaktivität aus; die Reaktionen der komplexgebundenen Azidliganden in diesen Verbindungen mit CO und 1.3-Dipolarophilen wurden von uns eingehend untersucht². In letzter Zeit fanden *cis*- und *trans*-Verbindungen des Typs (R₃P)₂PtX₂ (X = Halogenid, Pseudohalogenid im Hinblick auf den Mechanismus der *cis* – *trans*-Isomerisierung Interesse³.

In der vorliegenden Arbeit werden Darstellung und Eigenschaften der von uns häufig als Ausgangsverbindungen eingesetzten Diazido-bis(phosphin)-platin- sowie verwandter Komplexe beschrieben.

Darstellung

Die Palladium- und Platin-Komplexe (R₃P)₂M(N₃)₂ (M = Pd, Pt) sind nach verschiedenen Methoden zugänglich:

Die Substitution von Azidliganden in Tetraazidopalladat- und platinat(II) wurde früher beschrieben⁴. Eine bequeme und zugleich gefahrlose Methode ist die heterogene Umsetzung der entsprechenden Dichloro-Komplexe (R₃P)₂MCl₂ (M = Pd, Pt) mit NaN₃ in CHCl₃^{3,5,6}. Auf diesem Weg sind auch andere Pseudohalogeno-Verbindungen (R₃P)₂MX₂ (X = NCO, NCS, SR *etc.*) zugänglich.

Nach neueren Arbeiten lassen sich *cis*-Platin(II)-Komplexe thermisch – unter Zugabe von Phosphin^{7–11} – oder photochemisch^{12,13} in die *trans*-Isomeren überführen.

Die Anwendung dieser Methoden auf Diazidoplatin(II)-Komplexe blieb erfolglos, da die Bestrahlung von (Ph₃P)₂Pt(N₃)₂ unter langsamer Zersetzung der Azidliganden zu stickstoffärmeren Produkten höheren Molekulargewichtes führt. Ein dimerer Komplex (Ph₃P)(N₃)M(N₃)₂M(N₃)(PPh₃), der sich beim Bestrahlen von (Ph₃P)₂Pd(N₃)₂ bildet¹⁴, konnte mit Platin auf diesem Weg nicht erhalten werden.

IR-Spektren

(Ph₃P)₂Pd(N₃)₂ liegt nach dem Schwingungsspektrum im festen Zustand als *trans*-Isomeres vor¹⁵, (Me₂PhP)₂Pd(N₃)₂ und (MePh₂P)₂Pd(N₃)₂ dagegen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. BECK, Institut für Anorganische Chemie der Univ. München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

in der *cis*-Form³. In Lösung stellt sich für die Palladiumverbindungen ein *cis-trans*-Isomeren-Gleichgewicht ein. Der Mechanismus der *cis-trans*-Isomerisierung wurde kürzlich eingehend untersucht³. Die Diazido-bis-(phosphin)platin-Komplexe $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ sind wesentlich konfigurationsstabiler. Die IR- sowie die ^{31}P -NMR-Spektren und die Dipolmomentmessungen beweisen die *cis*-Struktur dieser Verbindungen in festem Zustand und in Lösung (Tab. I–III).

Tab. I. $\nu_{as}N_3$ -Banden [cm^{-1}] von *cis*-(R_3P)₂Pt(N_3)₂-Verbindungen.

<i>cis</i> -L ₂ Pt(N_3) ₂ L	$\nu_{as}N_3$ in CH ₂ Cl ₂		$\nu_{as}N_3$ fest in KBr		ν_sN_3
	A ₁	B ₁	A ₁	B ₁	
(<i>n</i> -Bu) ₃ P	2059	2042	2060	2042	1290
(<i>n</i> -Bu) ₃ PhP	2058	2043	2055	2035	1284
(<i>n</i> -Bu)Ph ₂ P	2057	2044	2052	2037	1282
Ph ₃ P	2057	2042	2054	2035	1280
(MeOC ₆ H ₄)Ph ₂ P			2054	2042	1278
($\ddot{A}tO$) ₃ P			2060	2025	1280

In Übereinstimmung mit der Punktgruppe C_{2v} treten jeweils zwei $\nu_{as}N_3$ -Banden auf, wobei die Absorption bei größeren Wellenzahlen stets intensiver auftritt und nach dem Ra-Spektrum¹⁵ der A₁-Schwingung zuzuordnen ist.

^{31}P -NMR-Spektren

Mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektren kann bei phosphinhaltigen Platinkomplexen eindeutig zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren unterschieden werden. In allen bisher vermessenen Platin(II)-Komplexen sind die Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ bei den *cis*-Isomeren etwa um den Faktor 1,5 größer als bei den entsprechenden *trans*-Isomeren^{8,16}. Als besonders günstig erweist sich auch die geringe Abhängigkeit von $^1J_{Pt-P}$ vom Lösungsmittel (siehe

Tab. III). Überraschenderweise liegen die $^1J_{Pt-P}$ -Werte auch in Lösungsmitteln, die als Komplexliganden fungieren können (Benzonitril oder Schwefelkohlenstoff) innerhalb des normalen Streubereichs von $\pm 2\%$.

Aufgrund der gefundenen Kopplungskonstanten im Bereich von 3350–3540 Hz sind alle dargestellten $[(n-Bu)_x(Ph)_{3-x}P]_2Pt(N_3)_2$ -Komplexe in Lösung ausschließlich *cis*-Isomere; neben dem „Triplet“ im Intensitätsverhältnis 1:4:1 wurden auch in konzentrierten Lösungen keine weiteren Signale beobachtet.

Zum Gewinn weiterer Informationen über die σ -Donor bzw. π -Akzeptor Eigenschaften des Azidions sowie anderer Pseudohalogenidionen wurden die ^{31}P -NMR Spektren weiterer planarer Platin(II)-Komplexe $(R_3P)_2Pt(X)(Y)$ sowie einiger tetraedrisch koordinierter $[(n-Bu)_3P]_2HgX_2$ Verbindungen aufgenommen.

Tab. III. ^{31}P -chemische Verschiebungen (in ppm; bezogen auf 85-proz. H₃PO₄) und Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ (in Hz).

<i>cis</i> -(Bu ₃ P) ₂ PtCl ₂	δ_P [ppm]	J_{Pt-P} [Hz]
CHCl ₃	—1,4	3508
CH ₂ Cl ₂	—1,4	3505
CHCl ₃ / <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (1:4)	—1,08	3494
CCl ₄	—1,0	3497
C ₆ H ₅ NO ₂	—0,96	3497
C ₆ H ₅ CN	—1,20	3489
CS ₂	—1,06	3487
CH ₃ COCH ₃	—0,9	3487
[(CH ₃) ₂ N] ₃ PO	—1,57	3481

Tab. III a. Lösungsmittelabhängigkeit der ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplungskonstanten.

<i>trans</i> -(Bu ₃ P) ₂ PtJ ₂	δ_P [ppm]	J_{Pt-P} [Hz]
CH ₂ Cl ₂	+7,7	2257
CHCl ₃	+7,9	2266
CHCl ₃ / <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (1:1)	+8,1	2287
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	+8,3	2304
C ₆ H ₅ CN	+7,6	2262

Tab. II. Dipolmomente (in Debye) von $(R_3P)_2PtX_2$ -Komplexen (in Benzol).

(Bu ₃ P) ₂ Pt(N_3) ₂	13,1	(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-CH ₃) ₂	14,6
(Bu ₃ PhP) ₂ Pt(N_3) ₂	13,2	(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₂ H ₅) ₂	14,0
(BuPh ₂ P) ₂ Pt(N_3) ₂	13,5	(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₃ H ₇) ₂	13,7
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N_3) ₂	13,6	(Bu ₃ P) ₂ Pt(SPh) ₂	1,6
(Bu ₃ P) ₂ Pt(NCO) ₂	13,7	(Ph ₃ P) ₂ Pt(H)NCO	6,8
(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(NCO) ₂	12,4	(Bu ₃ P) ₂ HgCl ₂	9,2
(BuPh ₂ P) ₂ Pt(NCO) ₂	13,8	[($\ddot{A}tO$) ₃ P] ₂ Pt(N_3) ₂	11,6
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO) ₂	14,0	[($\ddot{A}tO$)Ph ₂ P] ₂ Pt(N_3) ₂	11,8

Tab. IIIb. $(R_3P)_2PtX_2$ -Komplexe (in CH_2Cl_2).

	δ_P	K. V.*	$^1J_{Pt-P}$
<i>cis</i> -(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	+ 0,5	— 31,8	3350
<i>cis</i> -(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(N ₃) ₂	+ 2,1	— 24,1	3400
<i>cis</i> -(BuPh ₂ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	— 4,5	— 21,6	3485
<i>cis</i> -(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	— 11,5	— 17,6	3540
<i>cis</i> -(Bu ₃ P) ₂ Pt(NCO) ₂	+ 3,5	— 28,8	3408
<i>cis</i> -(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(NCO) ₂	+ 6,8	— 19,4	3445
<i>cis</i> -(BuPh ₂ P) ₂ Pt(NCO) ₂	+ 1,1	— 18,2	3525
<i>cis</i> -(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO) ₂	— 7,2	— 13,3	—
<i>cis</i> -($\ddot{A}tO$) ₃ P] ₂ Pt(N ₃) ₂	— 71,5	+ 66,5	5786
<i>cis</i> -($\ddot{A}tO$) ₂ PhP] ₂ Pt(N ₃) ₂	(— 94,8	+ 59,0	5244)
<i>cis</i> -($\ddot{A}tO$)Ph ₂ P] ₂ Pt(N ₃) ₂	(— 72,7	+ 36,9	4262)
<i>trans</i> -(Ph ₃ P) ₂ Pt(SC ₆ H ₅) ₂	— 22,2	— 28,3	2869
<i>trans</i> -(Ph ₃ P) ₂ Pt(SC ₆ F ₅) ₂	— 18,0	— 24,1	2984
<i>cis</i> -(Ph ₃ P) ₂ PtS ₂ R	— 19,6	— 25,7	2885
<i>cis</i> -(Ph ₂ (<i>n</i> -Bu)P] ₂ PtS ₂ R	— 6,1	— 23,2	2834
<i>cis</i> -(Ph(<i>n</i> -Bu) ₂ P] ₂ PtS ₂ R	+ 4,7	— 21,5	2746
<i>cis</i> -(<i>n</i> -Bu) ₃ P] ₂ PtS ₂ R	+ 2,6	— 29,7	2743

<i>cis</i> -(Bu ₃ P) ₂ PtX ₂	δ_P	K. V.**	$^1J_{Pt-P}$
X = Cl	— 1,4	— 33,7	3508*
Br	— 0,8	— 33,1	3479*
J	+ 1,1	— 31,2	3372*
N ₃	+ 0,5	— 31,8	3350
NCO	+ 3,5	— 28,8	3408
N ₄ C-CH ₃	+ 5,5	— 26,8	3193
N ₄ C-C ₆ H ₄ CO ₂ $\ddot{A}t$	+ 6,2	— 26,1	3152
N(CN) ₂	— 1,4	— 33,7	3422
N(SO ₂ CH ₃) ₂	— 1,3	— 33,6	3492

<i>trans</i> -(Bu ₃ P) ₂ PtX ₂	δ_P	K. V.**	$^1J_{Pt-P}$
X = Cl	— 4,9	— 37,2	2380*
Br	0	— 32,3	2334*
J	+ 7,7	— 24,6	2257*
N ₃	— 12,0	— 44,3	2348
NCO	— 10,5	— 42,8	2340
NCS	— 10,6	— 42,9	2190
NO ₂	— 9,8	— 42,1	2654
N(CN) ₂	— 10,8	— 43,1	2258
N(SO ₂ CH ₃) ₂	— 10,8	— 43,1	2263
Phthalimid	— 10,9	— 43,2	2376
SC ₆ H ₅	— 4,7	— 37,0	2495
N ₄ C-CH ₃	— 10,8	— 43,1	2460
N ₄ C-CF ₃	— 11,3	— 43,6	2372
N ₄ C-C ₆ H ₄ CO ₂ $\ddot{A}t$	— 11,0	— 43,3	2431
SC ₆ F ₅	— 5,0	— 37,3	2442

* Die Koordinationsverschiebung ist definiert als Differenz der NMR-Signale des koordinierten und freien Liganden.

** siehe Lit.¹⁶.

Tab. IIIc. *trans*-(Ph₃P)₂Pt(CN)X (in $CHCl_3$).

	δ_P	K. V.	J_{Pt-P}
X = Br	— 17,7	— 33,8	—
N ₃	— 18,3	— 24,4	2560
NCO	— 16,7	— 22,8	2470
NCS	— 16,7	— 22,8	2417
C(CN) ₃	— 16,5	— 22,6	2331
Phthalimid	— 18,6	— 24,7	2575
C ₆ F ₅ S	— 29,2	— 35,3	—
<i>p</i> -Cl(C ₆ H ₄)CN ₄	— 17,7	— 23,4	—
<i>p</i> -O ₂ N(C ₆ H ₄)CN ₄	— 17,9	— 24,0	—
CH ₃ CN ₄	— 17,7	— 23,4	—

Tab. III d. *trans*-(Ph₃P)₂Pt(H)X.

X	δ_P	K. V.	J_{Pt-P}
Cl	— 28,3	— 34,4	3001
Br	— 28,5	— 34,6	2981
J	— 28,3	— 34,4	2928
N ₃	— 29,9	— 36,0	3046
NCO	— 26,7	— 32,8	3016
NCS	— 26,7	— 32,8	3002
SCN	— 29,9	— 36,0	2934
N(CN) ₂	— 26,9	— 33,0	2973
C(CN) ₃	— 27,0	— 33,1	2933
C(SO ₂ C ₂ H ₅) ₃	— 22,8	— 28,9	2804
OC ₆ H ₄ (NO ₂) ₃	— 22,4	— 28,5	2812
S-CCH ₃	— 13,2	— 19,3	—
$\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$			
SC ₆ F ₅	— 28,7	— 34,8	3027

Tab. IIIe. (Bu₃P)₂HgX₂.

	δ_P	K. V.	J_{Pt-P}
X = Cl	— 27,9	— 58,4	5018
Br	— 26,9	— 58,2	4951
NO ₂	— 31,5	— 62,8	5127
NO ₃	— 32,5	— 63,8	5080
N ₃	— 30,0	— 61,3	4978
NCO	— 29,3	— 60,6	5122
N ₄ C-H	— 31,9	— 63,2	5046
N ₄ C-CH ₃	— 28,7	— 60,0	5013

Soweit bisher bekannt, liefert die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung^{17,18} auch für die schwereren Elemente den überwiegenden Beitrag zur Kopplung, d. h. für die Größe der Kopplungskonstanten ist der σ -Orbitalanteil in den Metall-Ligand-Bindungen und die s-Elektronendichte an beiden Kernen maßgebend^{16–18}. Aufgrund von Berechnungen von J. A. POPLÉ^{19,22} wurde der Betrag der $^1J_{Pt-P}$ Kopplungen im wesentlichen auf die Stärke und den kovalenten Charakter (σ -Orbitalanteil) der Metall-Phosphorbindung zurückgeführt^{16,17,20}.

Dieser Annahme zufolge sollten die Kopplungskonstanten mit zunehmender Ligandenfeldstärke der koordinierten Gruppen R₃P und X abnehmen¹⁶.

Die im Elektronenspektrum der farblosen Verbindungen $cis-(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ als Schulter der CT-Banden auftretenden Ligandenfeldbanden verschieben sich wie erwartet entsprechend dem zunehmenden π -Akzeptorvermögen der Phosphine in der Reihe $Bu_3P < Bu_2PhP < BuPh_2P < Ph_3P$ nach größeren Wellenzahlen.

Tab. IV. Ligandenfeldbanden [cm^{-1}] planarer d^8 -Komplexe $cis-(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ in $CHCl_3$ bei 25 °C.

$cis-(Bu_3P)_2Pt(N_3)_2$	29200
$cis-(Bu_2PhP)_2Pt(N_3)_2$	30100
$cis-(BuPh_2P)_2Pt(N_3)_2$	30700
$cis-(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$	31300

Eine starke Abnahme der Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ wird bei einer Substitution von X in $cis-(R_3P)_2PtX_2$ (X = Pseudohalogenid) durch einen Alkyl- oder Hydrid-Liganden beobachtet²⁰. Da diese Liganden keine $d\pi-p\pi$ Rückbindungen ausbilden, können sie die Metall-Phosphor-Bindung – und damit die Kopplungskonstante $^1J_{M-P}$ – nur über die σ -Bindung beeinflussen. Dabei wird vorausgesetzt^{16,20}, daß die Metall-Phosphor-Bindung um so schwächer wird, je kovalenter die Metall-X-Bindung ist.

In den Dichloro-, Dibromo-, Diazido-, Diisocyanato- und *o*-Dithiophenolato-Platin(II)-Komplexen $cis-(R_3P)_2PtX_2$ steigen die $^1J_{Pt-P}$ Werte mit steigender π -Akzeptorfähigkeit der Phosphinliganden an. Besonders große Kopplungen treten in den Bisphosphitkomplexen $cis-[(\ddot{A}tO)_{3-n}Ph_nP]_2Pt(N_3)_2$ auf. Die gleiche Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^1J_{Rh-P}$ vom Phosphin wurde in Rhodiumkomplexen $trans-(R_3P)_2Rh(CO)X$ festgestellt²⁴.

Für tetraedrische Quecksilberverbindungen sind $d\pi-d\pi$ Rückbindungen nicht anzunehmen. Die Kopplungskonstanten $^1J_{Hg-P}$ von $(R_3P)_2HgBr_2$ entsprechen daher der Basizität, d. h. dem σ -Donorvermögen der koordinierten Phosphinliganden.

Vernachlässigt man π -Bindungseffekte in Metall-Phosphor-Kopplungen, so sollten sich die Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ der Komplexe $trans-(\ddot{A}t_3P)_2Pt(H)X^{25}$, $trans-(\ddot{A}t_3P)_2Pt(CH_3)X^{20}$, $trans-(Bu_3P)_2PtX_2$ und $trans-(Ph_3P)_2Pt(H)X$ in Abhängigkeit vom Liganden X für alle Komplexe gleichsinnig ändern. Ebenso ist aus den Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ und $^1J_{Hg-P}$ der Komplexe $cis-(Bu_3P)_2PtX_2$ und $(Bu_3P)_2HgX_2$ eine übereinstimmende Folge für die Liganden X zu erwarten.

Die gemessenen Kopplungskonstanten $^1J_{M-P}$ (Tab. III) zeigen jedoch nicht die nach der σ -Hypothese^{16,20} geforderte Gesetzmäßigkeit der Metall-Phosphor-Kopplungen für die Komplexe $(R_3P)_2PtXY$, $(R_3P)_2PtX_2$ und $(R_3P)_2HgX_2$. Wir führen dies auf einen $d\pi-d\pi$ -Rückbindungsanteil in Metall-Phosphor-Bindungen zurück.

Diese Annahme wird auch durch einen Vergleich der IR-Frequenzen der (Pt–Cl)- und (Pt–H)-Schwingungen der Komplexe $trans-[(\ddot{A}t_3P)_2Pt(Cl)L]^+$ und $trans-[(\ddot{A}t_3P)_2Pt(H)L]^+$ (L = $\ddot{A}t_3P$, Ph_3P , $(CH_3O)_3P^{26,27}$ mit den Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-L}$ in $cis-L_2PtX_2$ gestützt. Hierbei sinken die IR-Frequenzen mit kleiner werdender Pt–Cl- bzw. Pt–H- σ -Bindungsstärke^{28,29} und zunehmendem σ -Donorvermögen der Liganden L:

Die σ -Hypothese fordert die gleiche Reihenfolge für die Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-L}$ in $cis-L_2PtX_2$; unsere ^{31}P -NMR-Messungen stehen dazu im Widerspruch (Tab. III).

Die ^{31}P -NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-Komplexen $(Bu_3P)_2PtX_2$ mit verschiedenen anionischen Liganden wurden unabhängig von uns beschrieben⁶; die Abstufung in den Pt–P-Kopplungskonstanten wurde mit der Änderung der Pt–P- σ -Bindung und mit sterischen Effekten in Abhängigkeit vom anionischen Liganden diskutiert.

^{14}N -NMR-Spektren

Die ^{14}N -NMR-Spektren der *cis*-Diazido-Komplexe zeigen drei ^{14}N -Signale entsprechend der Nichtäquivalenz der N-Atome bei kovalenter M–N₃-Bindung. Das Signal des metallgebenden N-Atoms mit der geringsten Symmetrie weist die größte Linienbreite auf³⁰. Im Vergleich zu den freien Liganden N_3^- , NCO^- , NCS^- sind die ^{14}N -Signale der koordinierten N-Atome stets nach höherem Feld verschoben.

Tab. V. ^{14}N -chemische Verschiebungen (mit gesättigter wäßriger $NaNO_3$ -Lösung als externem Standard) von Diisocyanato-, Diisothiocyanato- und Diazidoplatin(II)-Komplexen; Koordinationsverschiebungen.

K. V. in ppm	NCO	NCS	N ₃	
<i>cis</i> -(Ph ₃ P) ₂ PtX ₂	+ 52 ^a	+ 50 ^b	+ 66 ^b	+ 74 ^a
<i>cis</i> -(BuPh ₂ P) ₂ PtX ₂	+ 59	+ 58	+ 67	+ 88
<i>cis</i> -(Bu ₂ PhP) ₂ PtX ₂	+ 78	+ 81	—	+ 67
<i>cis</i> -(Bu ₃ P) ₂ PtX ₂	+ 94	+ 98	+ 71	+ 49

^a Messungen in CH_2Cl_2 ,
K. V. [ppm] = $\delta_{M-L} - \delta_L$.

^b Messungen in $CHCl_3$.

Bei NCO-Komplexen wurde ein Anstieg der Koordinationsverschiebung mit zunehmender Basizität des Phosphins gefunden ($\text{Ph}_3\text{P} < \text{BuPh}_2\text{P} < \text{Bu}_2\text{PhP} < \text{Bu}_3\text{P}$), die ^{14}N -Werte von Isothiocyanato-Komplexen bleiben bei Variation des Phosphins konstant, bei Azidokomplexen dagegen nehmen sie in Richtung $\text{Ph}_3\text{P} > \text{BuPh}_2\text{P} > \text{Bu}_2\text{PhP} > \text{Bu}_3\text{P}$ ab.

Experimentelles

I. Darstellung von *cis*-Azidoplatin(II)-Verbindungen

1. Darstellung der *cis*-Diazidobis(triorganylphosphin)platin(II)-Komplexe *cis*-(R_3P)₂Pt(N_3)₂

A. Darstellung aus den Dichloro-Komplexen (R_3P)₂PtCl₂: Je ein mMol der entsprechenden Dichloro-Komplexe³¹ wird in 50 ml Chloroform gelöst und mit einem 100-fachen Überschuß von fein zerriebenem Natriumazid (6,3 g) in einem Schlenckrohr mit Schliffkappe 30 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach wird filtriert, mit 20 ml CHCl₃ nachgewaschen; die vereinigten Filtrate werden fast bis zur Trockne eingeeengt. Füllen mit Äther und Umkristallisieren aus Chloroform ergibt farblose Kristalle, die durch Schlag oder Erwärmung nicht zur Explosion gebracht werden können und in der Flamme lediglich rasch verbrennen.

B. Darstellung aus Tetrachloroplatinat(II) [PtCl_4]²⁻: 0,4 g (1 mMol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) werden ebenso wie 6,5 g (0,1 Mol) Natriumazid in je 30 ml Wasser gelöst. Unter heftigem Rühren wird die rote Komplexlösung zur Lösung des Alkaliazids getropft. Da die lokale Bildung von explosiblem Platinazid verhindert werden muß, ist ein Überschuß an Azid, eine langsame Tropfgeschwindigkeit und kräftiges Rühren notwendig.

Man rührt nach dem Zutropfen weitere 5 Minuten und bläst anschließend durch die Lösung einen schwachen Stickstoffstrom, der gelösten Sauerstoff austreiben soll. Unter Stickstoffatmosphäre werden 2 mMol Phosphin (0,4 g Bu₃P, 0,44 g Bu₂PhP,

0,48 g BuPh₂P), gelöst in 10 ml Aceton, in die Lösung gespritzt und acht Stunden heftig gerührt oder geschüttelt. An der Glaswand des Reaktionsgefäßes hat sich ein – mitunter schleimiger – Niederschlag abgeschieden. Man extrahiert zweimal mit Chloroform (je 20 ml), trocknet die Chloroform-Phase mit Natriumsulfat und fällt die farblosen Komplexe mit Petroläther/Äther (1:1) aus.

Im Falle von $\text{R}_3\text{P} = \text{Triphenylphosphin}$ wird die rote, wäßrige Lösung des Komplexes $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ in eine alkoholische Lösung (60 °C) von 5,2 g (20 mMol) Ph₃P getropft. Nach dem Abkühlen hat sich der farblose Komplex *cis*-(Ph₃P)₂Pt(N_3)₂ abgesetzt. Man filtriert und arbeitet wie oben beschrieben auf.

C. Darstellung aus dem Carbonato-Komplex

(Ph₃P)₂Pt C=O: Ein mMol von Carbonatobis(triphenylphosphin)platin(II) (≅ 0,8 g) werden in 100 ml einer 1-proz. benzolischen Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung suspendiert und sechs bis sieben Stunden gerührt. Man filtriert, wäscht mit Benzol und kristallisiert aus Chloroform/Äther um. Durch Zugabe von Petroläther zur Mutterlauge kann die Ausbeute des Azido-Komplexes erhöht werden.

2. Darstellung von *cis*- und *trans*-(Bu₃P)₂PtX₂ (Bu = C₄H₉) und *trans*-(Ph₃P)₂Pt(H)X (Ph = C₆H₅)

Die Verbindungen *cis*- und *trans*-(Bu₃P)₂PtX₂ und *trans*-(Ph₃P)₂Pt(H)X werden durch 24-stündiges Schütteln der entsprechenden Chloroverbindungen (Bu₃P)₂PtCl₂³¹ bzw. (Ph₃P)₂Pt(H)Cl in CH₂Cl₂ oder CHCl₃ mit festem, feingepulvertem NaX (20–50-facher molarer Überschuß) gewonnen.

Die Verbindungen *trans*-(Bu₃P)₂PtX₂ können auch durch Zugabe geringer Mengen freien Phosphins (1 Tropfen) Bu₃P zu CH₂Cl₂-Lsg. der *cis*-Verbindung erhalten werden.

3. Die Darstellung der Komplexe (Ph₃P)₂Pt(X)CN ist an anderer Stelle beschrieben³².

Tab. VI. Analysenwerte der dargestellten Azidoplatin(II)-Komplexe.

Verbindung	C		H		N		Molgew.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.*
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	42,15	42,22	7,96	7,70	12,28	12,16	683,9	711
(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(N ₃) ₂	46,47	46,09	6,41	6,47	11,61	11,53	723,8	742
(BuPh ₂ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	50,33	50,93	5,02	5,58	11,00	10,60	763,7	767
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	53,80	53,86	3,76	3,87	10,45	10,25	803,7	821
((ÄtO) ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	23,57	24,23	4,94	5,19	13,74	14,12	611,4	
((ÄtO) ₂ PhP) ₂ Pt(N ₃) ₂	35,96	36,22	4,17	4,37	12,43	13,08	675,5	
((ÄtO)Ph ₂ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	45,50	45,41	4,09	4,30	11,37	11,35	739,6	
((CH ₃ OC ₆ H ₄)Ph ₂ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	52,80	52,50	3,94	3,91	9,72	9,82	863,4	

* In Chloroform.

4. Darstellung von Thiolat-Komplexen

Die Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_7\text{H}_6)$ werden durch Umsetzung von 1 mMol $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ in 50 ml CHCl_3 mit der stöchiometrischen Menge der entsprechenden Thioverbindung erhalten. Das entstehende HCl Gas wird zusammen mit CHCl_3 bei einer

Badtemp. von 40 °C im schwachen Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der (meist) ölige Rückstand wird aus CHCl_3 /Petroläther umkristallisiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Tab. VII. Analysenwerte einiger Thiolat-Platin(II)-Komplexe.

	Ber.		Gef.		Mol.-Gew. Ber. /Gef.
	C	H	C	H	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_2\text{C}_7\text{H}_6$	59,10	4,15	57,19	4,09	873,9/—
$(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{PtS}_2\text{C}_7\text{H}_6$	56,17	5,32	55,72	5,28	834,0/ 870
$(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{PtS}_2\text{C}_7\text{H}_6$	52,95	6,60	51,28	6,44	794,0/ 780
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	51,57	2,70	51,44	3,25	1117,9/1116
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	43,32	5,45	44,01	5,60	998,0/1054

- ¹ XLVIII. Mitteilung über Pseudohalogeno-Metallverbindungen. XLVII. Mitteil.: W. BECK und K. SCHORPP, Chem. Ber., im Druck.
- ² W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN und H. SCHÄCHL, Chem. Ber. **102**, 1976 [1969]; W. BECK und W. P. FEHLHAMMER, Angew. Chem. **79**, 146 [1967]; W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, H. BOCK und M. BAUDER, Chem. Ber. **102**, 3637 [1969]; P. KREUTZER, CH. WEIS, H. BOEHME, T. KEMMERICH, W. BECK, D. SPENCER und R. MASON, Z. Naturforsch. **27b**, 745 [1972]; vergleiche auch zusammenfassende Darstellung Z. DORI und R. F. ZIOLO, Chem. Rev. **73**, 247 [1973].
- ³ D. A. REDFIELD, J. H. NELSON, R. A. HENRY, D. W. MOORE und H. J. JONASSEN, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6898 [1974]; D. A. REDFIELD, L. W. CARY, und J. H. NELSON, Inorg. Chem. **14**, 50 [1975].
- ⁴ W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN, E. SCHUIERER und K. FELD, Chem. Ber. **100**, 3335 [1967].
- ⁵ K. BOWMAN und Z. DORI, Inorg. Chem. **9**, 395 [1970].
- ⁶ G. G. MATHER, G. J. N. RAPSEY und A. PIDCOCK, Inorg. Nucl. Chem. Letters **9**, 567 [1973].
- ⁷ J. CHATT und R. G. WILKINS, J. Chem. Soc. **1952**, 273.
- ⁸ S. O. GRIM, R. L. KEITER und W. MC. FARLANE, Inorg. Chem. **6**, 1133 [1967].
- ⁹ J. CHATT und R. G. WILKINS, J. Chem. Soc. **1952**, 4300.
- ¹⁰ J. CHATT und R. G. WILKINS, J. Chem. Soc. **1956**, 525.
- ¹¹ P. HAAKE und R. M. PFEIFFER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 1330.
- ¹² P. HAAKE und TH. A. HYLTON, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3774 [1962].
- ¹³ S. H. MASTIN und P. HAAKE, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 202.
- ¹⁴ W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN und R. S. TOBIAS, Inorg. Chim. Acta **2**, 467 [1968]; Chem. Ber. **102**, 3903 [1969].
- ¹⁵ C.-J. OETKER und W. BECK, Spectrochim. Acta **29A**, 1975 [1973].
- ¹⁶ A. PIDCOCK, R. E. RICHARDS und L. M. VENANZI, J. Chem. Soc. (A) **1966**, 1707.
- ¹⁷ W. G. SCHNEIDER und A. D. BUCKINGHAM, Disc. Faraday Soc. **34**, 147 [1962].
- ¹⁸ J. W. EMSLEY, J. FEENEY und L. H. SUTCLIFFE, High Resolution NMR Spectroscopy, Vol. I, Pergamon Press, Oxford 1965.
- ¹⁹ J. A. POPLÉ und D. P. SANTRY, Mol. Phys. **8**, 1 [1964].
- ²⁰ F. H. ALLEN und A. PIDCOCK, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 2700.
- ²¹ L. M. VENANZI, Chemistry in Britain **1968**, 162.
- ²² J. A. POPLÉ, Mol. Phys. **1**, 126 [1958].
- ²³ R. R. DEAN und J. C. GREEN, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 3047.
- ²⁴ B. E. MANN, C. MASTERS und B. L. SHAW, J. Chem. Soc. (A) **1971**, 1104.
- ²⁵ G. SOCRATES, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 1667 [1969].
- ²⁶ P. A. ATKINS, J. C. GREEN und M. L. H. GREEN, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 2275.
- ²⁷ M. J. CHURCH und M. MAYS, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 3074.
- ²⁸ D. M. ADAMS, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold Ltd., London 1967.
- ²⁹ R. J. GOODFELLOW, P. L. GOGGIN und D. A. DUDDELL, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 504.
- ³⁰ W. BECK, W. BECKER, K. F. CHEW, W. DERBYSHIRE, N. LOGAN, D. M. REVITT und D. B. SOWERBY, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 245; J. MÜLLER, J. Organometal. Chem. **51**, 119 [1973].
- ³¹ K. A. JENSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 225 [1936]; J. CHATT, J. Chem. Soc. **1950**, 2301; J. CHATT und R. G. WILKINS, J. Chem. Soc. **1951**, 2532.
- ³² W. BECK und K. SCHORPP, Chem. Ber., im Druck.