cis-Dichloro-(1,5-bisdiphenylphosphanopentan)platin(II).

Synthese, Kristall- und Molekülstruktur

cis-Dichloro-(1,5-bisdiphenylphosphanopentan)platinum(II).

Synthesis, Crystal and Molecular Structure

Heinz-Peter Klein und Ulf Thewalt*

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, D-7900 Ulm

Heinz Zettlmeißl und Hans Albert Brune

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. **36b**, 1125–1129 (1981); eingegangen am 22. Juni 1981

Platinum(II) Complex, cis-Dichloro-(1,5-bisdiphenylphosphanopentan)platinum(II), Molecular Structure

The title compound has been prepared in high yield from $K_2[PtCl_4]$ and 1,5-bis(diphenylphosphano)pentane in dry CH_2Cl_2 . The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$ with lattice parameters $a = 11.733(3)$, $b = 17.229(5)$, $c = 13.743(4)$ Å, and $\beta = 92.37(3)^\circ$; $Z = 4$. An X-ray analysis shows that the complex is monomeric and that it has a planar cis-configuration.

Im Rahmen von Untersuchungen über Mechanismen katalytischer Reaktionen des zweiwertigen Platins bezogen wir auch Komplexe mit zweizähligen Diphosphano-Liganden vom Typ A-n** in die

Typ A-n
(X = Cl, Br, C_6H_4-R ; $n = 1-5$)

Untersuchungen ein. Dabei interessierten wir uns insbesondere für den Einfluß der Brückenlänge $-(CH_2)_n-$ zwischen den beiden koordinierenden Phosphan-Liganden auf die Aktivierungsparameter der reduktiven Eliminierung des Bisaryl-Systems aus cis-Bis(aryl)bis(phosphan)platin(II)-Verbindungen [1–4], für deren Synthesen von Ausgangsverbindungen vom Typ A-n (X = Cl, Br) ausgegangen werden mußte. Dabei stellten wir fest, daß nur die Vertreter des Typs A mit $n = 1, 2$ (A-1, A-2) als

einkernige Komplexe beschrieben werden [5–7], während für $n \geq 3$ mehrkerniger Charakter nachgewiesen wurde. So wird die Verbindung mit $n = 3$ (X = Cl) als zweikerniger [5] (Typ B-3) und mit $n = 4$ (X = Cl) als dreikerniger Komplex [5] (Typ C-4) mit Brückenfunktion der Diphosphano-Liganden beschrieben:

Typ B-n

Typ C-n

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Thewalt.
0340-5087/81/0900-1125/\$ 01.00/0

** Zur Abkürzung werden in dieser Arbeit folgende Symbole verwendet: A = einkerniger, B = zweikerniger, C = dreikerniger Komplex-Typ; n = Zahl der die beiden Diphénylphosphan-Gruppen verknüpfenden CH_2 -Gruppen.

Da jedoch der Einfluß der Brückenlänge $-(CH_2)_n-$ für die von uns speziell studierte Reaktion von grundlegender Bedeutung zu sein scheint, und wir daher an einer möglichst weiten Variation von n in Verbindungen vom Typ A- n interessiert sind, haben wir dieses Problem nochmals aufgegriffen und untersucht, ob nicht durch geeignete Maßnahmen bei der Synthese auch für $n \geq 3$ die Darstellung von einkernigen Komplexen des Typs A- n gelingt. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über die Synthese des einkernigen *cis*-Dichloro-(1.5-bisdiphenylphosphanopentan)platin(II) (A-5) [8] und belegen den einkernigen Charakter mit *cis*-Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse.

Darstellung und Charakterisierung von A-5

A-5 entsteht nahezu quantitativ, wenn man feinst verteiltes wasserfreies Dikalium-tetrachloroplatinat(II) mit einer verdünnten Lösung von 1.5-Bis(diphenylphosphano)pentan in scharf getrocknetem Dichlormethan solange intensiv rührt, bis die rosa Farbe des Ausgangskomplexes vollständig verschwunden und statt dessen ein farbloses Kristallpulver entstanden ist (Einzelheiten im experimentellen Teil).

Das Wesentliche an diesem – überraschend einfachen – Verfahren zur Darstellung des einkernigen Komplexes ist offensichtlich der vollständige Ausschluß von Wasser. Bei den bereits erwähnten Synthese-Versuchen der homologen Verbindungen mit $n=3$ und 4 wurde jeweils eine relativ hochkonzentrierte Lösung des 1.ω-Bis(diphenylphosphano)alkans in Dichlormethan intensiv mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Kaliumtetrachloroplatinat(II) gerührt; dabei entstanden die mehrkernigen Komplexe B-3 bzw. C-4 [5, 6]. Wendet man diese Zweiphasenreaktion mit wäßriger $K_2[PtCl_4]$ -Lösung auch für die Darstellung der Verbindung mit $n=5$ an, so entsteht – nach Ausweis des Massenspektrums (Felddesorption) – ebenfalls ein mehrkerniges, allerdings nicht mehr einheitliches Komplex-System; die Konstitutionen wurden jedoch nicht aufgeklärt, weil wir ausschließlich an der einkernigen Verbindung interessiert waren. – Die Bedeutung des Wassers für den Reaktionsablauf und für die Konstitution der Reaktionsprodukte wird auch dadurch bewiesen, daß inzwischen unter vollständigem Wasserausschluß auch die einkernigen Verbindungen A-3 und A-4 erhalten werden konnten [11].

A-5 wurde – außer durch Elementaranalyse – durch das IR- und Massenspektrum charakterisiert; NMR-Spektren konnten wegen der Schwerlöslichkeit in allen in Frage kommenden Lösungsmitteln nicht erhalten werden. Der einkernige Charakter wird durch das Massenspektrum (Felddesorption) mit dem Molekülpeak $M^+ = 705$ belegt. Die *cis*-Konfiguration ergibt sich aus dem Auftreten der symmetrischen und der antisymmetrischen Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum bei 314 und 288 cm^{-1} (weitere Einzelheiten im experiment. Teil). Zur endgültigen Sicherung der Konstitution von A-5 haben wir eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Kristall- und Molekülstruktur

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von A-5 ist in Abb. 1 dargestellt. Interatomare Abstände $\leq 3,80$ Å treten nur für C-C- und C-Cl-Paare auf. Die entsprechenden kürzesten Abstände betragen 3,46 und 3,62 Å. Die Packung der Moleküle im Kristall wird somit nur durch van-der-Waals-Kräfte bestimmt. Abb. 2 zeigt ein einzelnes Molekül von A-5. Die wichtigeren Bindungsabstände und -winkel werden in Tab. I aufgeführt. Der Mittelwert der C-C-Abstände der Phenylgruppen beträgt

Tab. I. Bindungsabstände und -winkel.

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Pt-Cl(1)	2,358(4)	Cl(1)-Pt-Cl(2)	88,1(1)
Pt-Cl(2)	2,344(4)	P(1)-Pt-P(2)	103,7(1)
Pt-P(1)	2,237(3)	Cl(1)-Pt-P(1)	82,6(1)
Pt-P(2)	2,256(3)	Cl(2)-Pt-P(2)	85,6(1)
P(1)-C(1)	1,860(14)	C(1)-P(1)-Pt	123,9(5)
P(2)-C(5)	1,826(13)	C(111)-P(1)-Pt	113,4(5)
		C(121)-P(1)-Pt	107,9(4)
P(1)-C(111)	1,828(15)	C(1)-P(1)-C(111)	101,2(6)
P(1)-C(121)	1,820(14)	C(1)-P(1)-C(121)	100,3(6)
P(2)-C(211)	1,816(13)	C(111)-P(1)-C(121)	108,9(6)
P(2)-C(221)	1,814(13)		
C(1)-C(2)	1,55(2)	C(5)-P(2)-Pt	123,8(5)
C(2)-C(3)	1,56(2)	C(211)-P(2)-Pt	108,4(4)
C(3)-C(4)	1,54(2)	C(221)-P(2)-Pt	112,5(4)
C(4)-C(5)	1,53(2)	C(5)-P(2)-C(211)	101,1(6)
		C(5)-P(2)-C(221)	102,2(6)
		C(211)-P(2)-C(221)	107,5(6)
		C(2)-C(1)-P(1)	115,9(10)
		C(1)-C(2)-C(3)	117,0(11)
		C(2)-C(3)-C(4)	113,3(12)
		C(3)-C(4)-C(5)	116,3(12)
		C(4)-C(5)-P(2)	116,0(10)

Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur; Projektion entlang der *x*-Achse.

1,397 Å mit $\sigma = 0,019$ Å (Bereich: 1,359(30) bis 1,443(24) Å) [12].

Das Pt-Zentrum und die mit ihm verbundenen Cl- und P-Atome liegen jeweils um weniger als 0,03 Å außerhalb der gemeinsamen besten Ebene.

Die einzelnen Bindungswinkel am Pt-Atom weichen zum Teil beträchtlich von 90° ab. Daß der P(1)–Pt–P(2)-winkel mit $103,7(1)^\circ$ vergleichsweise groß ist, deutet auf eine konformative Spannung im Chelatring. Konsistent hiermit ist die Beobachtung,

Abb. 2. Ein einzelnes Molekül mit Atomnumerierung.

daß auch die übrigen Innenwinkel des Chelatrings über den für eine spannungsfreie Anordnung zu erwartenden Werten liegen (Pt–P–C: $123,9(5)^\circ$ und $123,8(5)^\circ$; Winkel an den C-Atomen: $113,3(12)$ bis $117,0(11)^\circ$). Der achtegliedrige Chelatring weist eine (nicht-kristallographische) Spiegelsymmetrie auf, wobei die Spiegelebene durch Pt und C(3) verläuft. Es ist bemerkenswert, daß die vier Phenylgruppen sich gerade so um die jeweilige P–C-Achse einstellen, daß auch das komplette Molekül nahezu spiegel-symmetrisch ist (vgl. Abb. 2). Die Pt–Cl-Abstände ($2,358(4)$ und $2,344(4)$ Å) und die Pt–P-Abstände ($2,237(3)$ und $2,256(3)$ Å) sind mit den entsprechenden Abständen in ähnlichen Verbindungen vergleichbar (Pt–Cl und Pt–P in *cis*-[(CH₃)₃P]₂PtCl₂: $2,364(8)$ und $2,388(9)$ bzw. $2,256(8)$ und $2,239(6)$ Å) [13].

Tab. II. Ortsparameter der Atome.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Pt	0,17820(4)	0,18370(3)	0,22222(3)
Cl(1)	0,2125 (3)	0,2884 (2)	0,1168 (2)
Cl(2)	0,0111 (3)	0,1581 (2)	0,1284 (3)
P(1)	0,3405 (3)	0,2251 (2)	0,2961 (2)
P(2)	0,1235 (3)	0,0845 (2)	0,3167 (2)
C(1)	0,4003(11)	0,1848 (9)	0,4129(10)
C(2)	0,4654(12)	0,1072 (9)	0,4057(12)
C(3)	0,4019(12)	0,0393 (9)	0,3522(10)
C(4)	0,3075(12)	0,0028 (8)	0,4119(11)
C(5)	0,2024(11)	0,0532 (8)	0,4271(10)
C(111)	0,4638(12)	0,2183 (8)	0,2195(10)
C(112)	0,4485(13)	0,1757 (9)	0,1313(10)
C(113)	0,5472(16)	0,1639(10)	0,0738(14)
C(114)	0,6509(17)	0,1954(11)	0,1040(15)
C(115)	0,6630(15)	0,2378(13)	0,1888(18)
C(116)	0,5697(13)	0,2481(10)	0,2487(12)
C(121)	0,3206(12)	0,3260 (8)	0,3307(10)
C(122)	0,3874(16)	0,3868 (9)	0,2946(13)
C(123)	0,3631(19)	0,4632(11)	0,3267(15)
C(124)	0,2752(20)	0,4772(11)	0,3900(14)
C(125)	0,2098(18)	0,4161(10)	0,4232(13)
C(126)	0,2357(14)	0,3404 (9)	0,3952(11)
C(211)	—0,0140(10)	0,1085 (7)	0,3648 (9)
C(212)	—0,0165(12)	0,1555 (8)	0,4470(10)
C(213)	—0,1210(12)	0,1746 (9)	0,4862(10)
C(214)	—0,2212(11)	0,1492 (9)	0,4436(10)
C(215)	—0,2198(13)	0,1014(10)	0,3601(12)
C(216)	—0,1146(11)	0,0807 (9)	0,3213(11)
C(221)	0,1066(12)	—0,0056 (8)	0,2494 (8)
C(222)	0,0483(13)	—0,0675 (8)	0,2915(13)
C(223)	0,0415(15)	—0,1393(10)	0,2442(14)
C(224)	0,0923(21)	—0,1487(11)	0,1539(17)
C(225)	0,1488(22)	—0,0873(12)	0,1166(14)
C(226)	0,1610(16)	—0,0158 (9)	0,1625(10)

Experimentelles und Strukturbestimmung

IR-Spektren: Perkin-Elmer IR 225 und 577; Aufnahmen als CsJ-Preßlinge, Frequenzangaben in cm^{-1} . Massenspektren: Varian MAT 711, Feld-desorption; registriert in der Sektion Massenspektrometrie der Universität Ulm. Aus Platzgründen werden in dieser Mitteilung nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutionsaussagen verwendet wurden. Vollständige Daten bzw. Kopien der Spektren können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Synthese des *cis*-Dichloro-(1.5-bisdiphenylphosphanopentane)platin(II) (A-5)

Zu einer Lösung von 4,40 g (10 mmol) 1.5-Bis(diphenylphosphano)pentan (Strem Nr. 10188) in 40 ml – über Molekularsieb 4 Å getrocknetem und mit N_2 gesättigtem – Dichlormethan werden unter N_2 -Atmosphäre 4,15 g (10 mmol) feinst zerriebenes und getrocknetes $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ gegeben. Die Suspension wird dann intensiv gerührt. Die Reaktion ist beendet, wenn die rosa Färbung des eingesetzten $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ vollständig verschwunden ist (nach ca. 50 h) und völlig farbloses – ebenfalls in CH_2Cl_2

schwerlösliches – A-5 vorliegt. Der farblose Niederschlag wird auf einer Fritte isoliert und durch dreimaliges Waschen mit je 10 ml CH_2Cl_2 vom evtl. noch anhaftenden 1.5-Bis(diphenylphosphano)pentan gereinigt. Anschließend wird zur Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Kaliumchlorids und zur Abtrennung von möglichen Resten nicht umgesetzten $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 5-mal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird mit getrocknetem N_2 trockengesaugt und zweimal mit je 10 ml absol. Ethanol gewaschen; das Ethanol wird durch zweimaliges Waschen mit je 10 ml Ether entfernt und der Niederschlag mittels Durchsaugen von N_2 vom Ether befreit. Schließlich wird die kristalline Substanz drei Tage bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,92 g (98% d. Th.); Schmp. 282,5 bis 283,0 °C.

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (706,62)

Ber. C 49,30 H 4,28 Cl 10,04 P 8,77 Pt 27,62,

Gef. C 49,13 H 4,21 Cl 9,95 P 8,95 Pt 27,52.

IR: 288, 314 [$\nu_s(\text{Pt}-\text{Cl})$; $\nu_{as}(\text{Pt}-\text{Cl})$]; 540 (eine für die *cis*-Konfiguration charakteristische Absorption [2, 3]).

Massenspektrum (FD): $M^+ = 705$ (ber. 705, bezogen auf ^{195}Pt , ^{35}Cl , ^{31}P , ^{12}C , ^1H).

Herstellung der Einkristalle von A-5

In einer Soxhlet-Apparatur werden 2,00 g fein verriebenes A-5 mit 1000 ml wasserfreiem Aceton innerhalb von ca. 250 h unter einer N_2 -Atmosphäre in Lösung gebracht. Dann wird das Lösungsmittel in einem Exsiccator sehr langsam durch vorsichtiges Evakuieren entfernt. Dabei kristallisiert A-5 in Form farbloser dünner Plättchen aus, die um so besser ausgebildet sind, je langsamer das Konzentrieren erfolgt. Die Kristalle wurden nochmals durch IR- und Massenspektrum auf ihre Identität geprüft.

Kristallographische Messungen und Strukturbestimmung

Die Röntgen-Messungen wurden an einem Kristallfragment mit den Abmessungen 0,30, 0,26, 0,13 mm bei Raumtemperatur durchgeführt. Gerät: PW-1100 (Philips); Strahlung: monochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å). Die Gitterkonstanten (mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den 2θ -Werten von 21 Reflexen erhalten) betragen: $a = 11,733(3)$, $b = 17,229(5)$, $c = 13,743(4)$ Å, $\beta = 92,37(3)^\circ$. Raumgruppe der monoklinen Kristalle: $P2_1/c$ (Nr. 14). Dichten: $D(\text{gemessen}) = 1,68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Schwebemethode in $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), $D(\text{berechnet für } Z = 4) = 1,690 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Intensitätsmessungen mittels der $\theta/2\theta$ -Methode im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$. Nach dem Anbringen der Lp-Korrektur sowie einer Absorptionskorrektur ($\mu = 51,5 \text{ cm}^{-1}$) und dem Mitteln der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe ergaben sich insgesamt 5444 unabhängige Reflexe. Alle weiteren Rechnungen basieren auf den 4306 Reflexen mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$.

Die Struktur wurde mittels der Schweratom-methode bestimmt. Die Verfeinerung erfolgte mit Einheitsgewichten. H-Atome blieben unberücksichtigt. Abschließender R-Index: 0,057. Die Atomkoordinaten sind in Tab. II zusammengestellt. Benutzte Werte für die Formfaktoren von Neutralatomen aus [14]; Korrekturen aus [15]. Benutzte Rechenprogramme: INITIA (Datenreduktion), OTTO (Rechnungen zur Molekülgeometrie), beide

aus Ulm, ACXR (Absorptionskorrektur) [16], ORTEP [17] zur Anfertigung von Abb. 2, SHELX-System [18] für Verfeinerungs- und Fourier-Rechnungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

-
- [1] P. S. Braterman, R. J. Cross und C. B. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1306; **1977**, 1892.
- [2] H. A. Brune und J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 928.
- [3] J. Ertl, D. Grafl, H. A. Brune und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **114** (1981), im Druck.
- [4] T. Debaerdemaeker, H.-P. Klein, M. Wiege und H. A. Brune, *Z. Naturforsch.* **36b**, (1981), im Druck.
- [5] T. G. Appleton, M. A. Bennett und I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439.
- [6] A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1971.
- [7] D. Grafl, Diplom-Arbeit Univ. Ulm 1979.
- [8] Die Konfigurationsbezeichnung „*cis*“ ist in diesem Fall trotz des Chelat-Liganden erforderlich; denn von einer Brückenlänge mit $n = 5$ ab lassen sich im Modell die Phosphor-Atome angenähert spannungsfrei in der *trans*-Konfiguration eines quadratisch ebenen Komplexes anordnen. Beispiele für nachgewiesene *trans*-Konfigurationen finden sich für $n = 9$ in l.c. [9, 10].
- [9] F. C. March, R. Mason, K. M. Thomas und B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 584.
- [10] W. L. Steffen und G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **15**, 2432 (1976).
- [11] H. Zettlmeißl, geplante Dissertation Univ. Ulm 1981, Publikation in Vorbereitung.
- [12] $\sigma = \left(\sum_{i=1}^N (m - x_i)^2 / (N-1) \right)^{1/2}$; m = Mittelwert, x_i = i -ter Meßwert.
- [13] G. G. Messmer, E. L. Amma und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **6**, 725 (1967).
- [14] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968).
- [15] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [16] ACXR-Programm to perform absorption corrections for X-ray diffraction data in connection with a PW 1100 diffractometer, S. Harkema, Enschede.
- [17] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [18] SHELX-Programmsystem, G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.