

Notizen

Einfache Synthese von (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0)

Ulrich Nagel

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

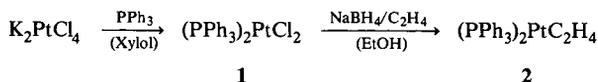
Eingegangen am 23. November 1981

Simple Synthesis of (η^2 -Ethene)bis(triphenylphosphane)platinum(0)

The title compound **2** is easily accessible through reduction of dichlorobis(triphenylphosphane)platinum(II) (**1**) with sodium tetrahydridoborate in ethanol under ethene pressure or without pressure in methylene chloride/ethanol. No nitrogen atmosphere or purified solvents are necessary.

(η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) (**2**) verliert in Lösung leicht Ethen und bildet einen koordinativ ungesättigten Platin(0)-Komplex, der zahlreiche oxidative Additionen eingeht. Deshalb wurde **2** in den letzten Jahren häufig als Ausgangssubstanz verwendet. Es wurde bisher durch Reduktion der Platin(II)-Verbindungen Carbonatobis(triphenylphosphan)platin(II)¹ und Disauerstoffbis(triphenylphosphan)platin(II)² mit NaBH_4 dargestellt.

Beide Ausgangsverbindungen werden durch mehrstufige Synthesen erhalten, wobei das toxische Lösungsmittel Benzol, das nach unseren Versuchen nicht durch Toluol ersetzt werden kann, und Luftausschluß nötig sind. **2** entsteht auch durch Reduktion von Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**1**) mit Natriumpropylat in Benzol in unbekannter Ausbeute³.



Wir fanden, daß **2** durch Reduktion von **1** mit Natriumborant in Ethanol bei 60 °C in sehr guten Ausbeuten zugänglich ist. Dabei ist ein Ethen-Überdruck nötig, um eine Zersetzung des gebildeten **2** zu vermeiden. Der so dargestellte Komplex ist über Monate an Luft haltbar. Wenn kein Autoklav zur Verfügung steht, kann statt in Ethanol auch in einem Gemisch aus Methylenechlorid und Ethanol bei Raumtemperatur gearbeitet werden. Das bei dieser Variante gebildete **2** ist analytisch und spektroskopisch rein, enthält aber noch eine Verunreinigung oder Kristalldefekte, die nach einigen Wochen Lagerung an Luft zu Verfärbung nach Braun führen. **2** wurde in unserem Arbeitskreis bereits bei zahlreichen Umsetzungen eingesetzt.

Da **1** auf einfache Weise aus Kaliumtetrachloroplatinat(II) zugänglich ist, stellt die Reduktion von **1** mit Natriumborant den einfachsten Syntheseweg für **2** dar. Die Ausbeute an **2** beträgt dabei 93%, bezogen auf K_2PtCl_4 ; in keinem Schritt ist Schutzgas oder ein absolutes Lösungsmittel notwendig.

Herrn Prof. W. Beck danke ich für die stete Förderung der Arbeit, Fräulein I. Drotleff für experimentelle Mitarbeit.

Chem. Ber. 115, 1998 – 1999 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009 – 2940/82/0505 – 1998 \$ 02.50/0

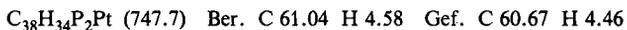
Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in handelsüblichen, nicht weiter gereinigten Lösungsmitteln an Luft durchgeführt.

cis-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (1): Das Verfahren⁴⁾ wurde etwas modifiziert. 4.15 g (10 mmol) K_2PtCl_4 werden mit 7.9 g (30 mmol) PPh_3 verrieben. Das Gemisch wird in 50 ml Xylol unter Rückfluß gekocht, bis die rote Farbe von $PtCl_4^{2-}$ verschwindet (ca. 5 h). Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit Ethanol, viel Wasser, Ethanol und viel Ether gewaschen. Ausb. 7.46 g (94%).

(η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) (2)

a) *Mit Autoklav*: 1.58 g (2.0 mmol) 1 werden in einem 50-ml-Autoklaven mit Magnetrührer in 20 ml Ethanol suspendiert. In die Suspension wird Ethen geleitet, wobei ein Stück Alufolie, die an der Gefäßöffnung angebracht wird, den Luftausschluß verbessert. Man gibt in 10 min 0.37 g (10 mmol) $NaBH_4$ in Portionen zu, verschließt den Autoklaven und preßt 40 bar Ethen auf; dabei darf die Ethenzufuhr nur kurz unterbrochen werden. Anschließend wird 4 h bei 60 °C gerührt, wobei der Druck auf 50 bar ansteigt. Nach Entspannen des Autoklaven wird abgesaugt und mit Wasser, Ethanol und Pentan gewaschen. Ausb. 1.48 g (99%), Schmp. 126–128 °C (Zers., ab 124 °C Rotfärbung) (Lit.¹⁾ 126–128 °C (Zers.)).



b) *Ohne Autoklav*: 7.46 g (9.44 mmol) 1 werden in einem 1-l-Erlenmeyerkolben in einem Gemisch von 80 ml Methylenchlorid und 80 ml Ethanol suspendiert. Der Kolben wird in ein großes Wasserbad von ungefähr 10 °C gestellt und in die Suspension ein rascher Ethenstrom geleitet, der die Luft aus dem Kolben verdrängt (dabei verbessert ein am Erlenmeyershals angebrachtes Stück Alufolie den Luftausschluß). Dann werden unter Rühren innerhalb 15 min 1.75 g (46.3 mmol) $NaBH_4$ zugegeben, danach wird 30 min weitergerührt, mit 330 ml Ethanol versetzt und noch 5 min gerührt. Jetzt wird das Ethen-Einleiten abgebrochen, sofort abgesaugt und mit Wasser, Ethanol und Pentan gewaschen. Das Produkt wird an Luft getrocknet, muß aber zur Lagerung unter Stickstoff oder besser unter Ethen aufbewahrt werden. Ausb. 6.33 g (90%), Schmp. 125–127 °C (Zers.)

¹⁾ D. M. Blake und D. M. Roundhill, *Inorg. Synth.* **18**, 120 (1978).

²⁾ C. D. Cook und G. S. Jauhal, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 31 (1967).

³⁾ P. Roffia, G. Gregorio, F. Conti, G. F. Pregaglia und R. Ugo, *J. Mol. Catal.* **2**, 191 (1977).

⁴⁾ L. Malatesta und C. Cariello, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2323.