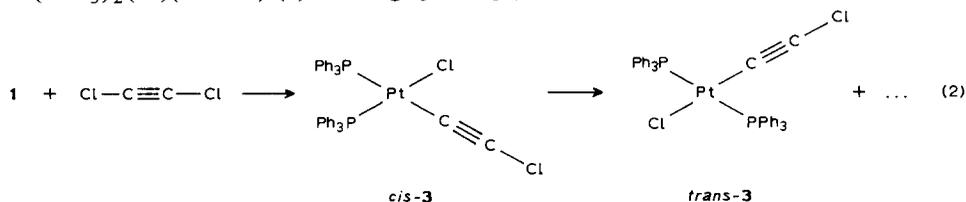


Fig. 1. Struktur von **3** im Kristall; die thermischen Ellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.

Die grosse bathochrome Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande von 2216 cm^{-1} im freien Alkin [13] auf 1684 cm^{-1} in **2** ($\Delta\nu\ 532\text{ cm}^{-1}$), lässt auf eine feste Koordination des Fluoralkins schliessen (übliche Werte für $\Delta\nu$ in Pt- π -Alkinkomplexen sind $300\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ [11b]).

Bei der Reaktion von **1** mit einer Lösung des Etheraddukts von $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ bildet sich ein Niederschlag, dessen ^{31}P -NMR-Spektren eine Struktur als *cis*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CCl})$ (**3**) nahelegt [3,14*] (Gl. 2).



Beim Stehenlassen einer solchen Lösung bilden sich Kristalle, deren Röntgenstrukturanalyse sie als das *trans*-Isomere derselben Verbindung ausweist (Fig. 1) [15*]. Man darf also annehmen, dass das *cis*-Isomere nur wegen seiner Schwerlöslichkeit im Reaktionsmedium gefasst werden konnte, während sich das *trans*-Isomere erst nach Wiederauflösen im NMR-solvens CH_2Cl_2 bildet. Auffällig an der Struktur sind vor allem die ausgesprochen kurzen $\text{C}\equiv\text{C}$ und $\text{C}-\text{Cl}$ Bindungslängen von $115.4(19)$ und $169.0(15)$ pm (im freien $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ sind die entsprechenden Abstände 119.5 und 164 pm [16] (Tab. 1).

Tabelle 1

Vergleich einiger Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in Pt-acetylidkomplexen *trans*-Pt(PR₃)₂(Cl)(C≡CX)

R ₃	X	Pt-Cl	Pt-C	C≡C	Pt-C≡C	ref.
Ph ₃	Cl	237.3(3)	193.3(12)	115.4(19)	178(1)	
Et ₂ Ph	Ph	240.7(5)	198(2)	118(3)	163(2)	11c
Ph ₃	C ₆ H ₁₀ OEt	234.5(3)	193.5(15)	122(2)	172(1)	11c

Eine weitere auffällige Eigenschaft von **3** ist das völlige Fehlen intensiver IR-Absorptionen zwischen 1600 und 2500 cm⁻¹, während normalerweise in σ -acetylid-Komplexen eine ν (C≡C)-Bande mittlerer Intensität bei 1980–2200 cm⁻¹ gefunden wird [4,17].

Dank. Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln, Herrn M. Steimann für die Mithilfe bei der Kristallstrukturanalyse.

Literatur

- 1 K. Sünkel, D. Motz, *Angew. Chem.*, 100 (1988) im Druck.
- 2 S.V. Delavarenne, H.G. Viehe in H.G. Viehe (Ed.), *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, 1969, S. 651.
- 3 G. Butler, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 403.
- 4 J. Burgess, M.E. Howden, R.D.W. Kemmitt, N.S. Sridhara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1577.
- 5 R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1319.
- 6 I.T. Horváth, G. Pályi, L. Markó, G.D. Andreotti, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1049.
- 7 G. Varadi, G. Palyi, *Inorg. Chim. Acta*, 20 (1976) L33.
- 8 C.G. Krespan, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 261.
- 9 (a) K. Stahl, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 95; (b) A. El-Kholi, K. Stahl, U. Müller, K. Dehnicke, *ibid.*, 317 (1986) C9; (c) K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 533 (1986) 73.
- 10 C.D. Cook, G.S. Jauhal, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 301.
- 11 F.R. Hartley in F.G.A. Stone, E. Abel, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1980, (a) S. 694; (b) S. 700; (c) S. 538.
- 12 Spektroskopische Daten von **2**: IR (cm⁻¹, in Nujol): ν (C≡C) 1684 m cm⁻¹; ν (C-F) 1014s, 1005s cm⁻¹; ³¹P{¹H}-NMR (ppm rel. ext. H₃PO₄, in C₇D₈): δ (P_a) 30.2 dd (³J(P-F) 50.5 Hz; ²J(P-P) 14.3 Hz; ¹J(Pt-P) 3400 Hz); δ (P_b) 24.5 dd (³J(P-F) 124 Hz; ¹J(Pt-P) 3106 Hz); ¹⁹F-NMR (ppm rel. CFCl₃, in C₇D₈): δ -148.0 ddd (³J(F-H) 10.5 Hz; ²J(Pt-F) 148 Hz). Im ¹H- und ¹³C-NMR sind ausser den Phenylsignalen keine weiteren Zuordnungen zu machen.
- 13 M. Huhnanntti, R. Anttiila, H.J. Ruotsalainen, *Spectrochim. Acta*, 31A (1976) 1403.
- 14 Spektroskopische Eigenschaften von **3**: IR: (cm⁻¹, in Nujol) ν (Pt-Cl) 302/295 w; ³¹P{¹H}-NMR (ppm rel. H₃PO₄, in CH₂Cl₂): δ (P_a) 18.67d (²J(P-P) 17.1 Hz; ¹J(Pt-P) 2382 Hz); δ (P_b) 11.6 d (²J(P-P) 17.4 Hz; ¹J(Pt-P) 3724 Hz).
- 15 Kristallographische Daten von **3**: Kristallgrösse 0.35 × 0.2 × 0.1 mm³; monoklin *P2*₁/*n*; *a* 1206.67(25), *b* 2492.75(93), *c* 1225.83(34) pm, β 115.392(18) $^{\circ}$; 7823 Reflexe gemessen, davon 3509 unabhängige beobachtet. *R* 5.27%, *R*_w 5.12%. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53089, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 16 O. Hassel, H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, 1 (1947) 149.
- 17 H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 271.