

te S—N—S-Einheiten. In dieser Anordnung ist die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am geringsten. Die S—N-Bindungslängen betragen 1.724–1.732(3) Å im Ring und 1.650–1.657(3) Å für die an den N-Atomen gebundenen Sulfonylgruppen. Die Diederwinkel NSS/SSN haben Werte von 91.3 und 94.1°.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 4.75 g (0.01 mol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ in 30 ml CH_2Cl_2 lässt man bei Raumtemperatur unter Röhren langsam eine Lösung von 1.35 g (0.01 mol) S_2Cl_2 in 20 ml CH_2Cl_2 tropfen. Dabei fällt zunächst (1) aus, das sich bei weiterer Zugabe von S_2Cl_2 wieder löst. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 12 h gerührt, wobei ein Produktgemisch $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NS}_2)_n$ ausfällt. Man zieht das Lösungsmittel und das entstandene Me_3SnCl im Vakuum ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und sublimiert bis $140^\circ\text{C}/0.01$ Torr die Ringverbindungen mit $n < 4$ ab. Extraktion des Sublimationsrückstandes mit CH_2Cl_2 und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 ergibt 0.68 g (32 %) 3,6,9,12-Tetrakis(trifluormethansulfonyl)-cyclotetra(azadithian) (2), $\text{Fp} = 213\text{--}215^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 5. Juli 1978 [Z 64]

- [1] Vgl. H. A. Lehmann, W. Schneider, R. Hiller, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 157 (1969).
 [2] H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 735; A. J. Banister, J. A. Durrant, I. Rayment, H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 928.

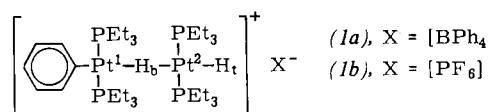
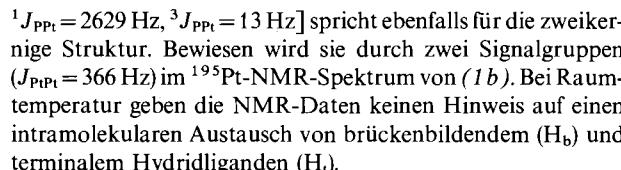
Ein neuer kationischer, monohydrido-verbrückter zweikerniger Dihydridoplatin(II)-Komplex^[**]

Von Gustav Bracher, David M. Grove, Luigi M. Venanzi, Fiorella Bachechi, Pasquale Mura und Luigi Zambonelli^[*]

Vor kurzem wurden verschiedene Typen zweikerniger Platinhydride beschrieben^[1-3]. Alle bisher bekannten Beispiele solcher Komplexe, für die eine Mono- μ -hydrido-Struktur postuliert wurde, enthalten zusätzlich zweizähnige Donorliganden, welche einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung derartiger Verbindungen haben sollten^[2].

Bei der Reaktion von *trans*-[PtH(NO₃)(Et₃P)₂] mit Na[BPh₄], die zum Produkt [PtPh₂(Et₃P)₂] führen sollte^[4], beobachteten wir die Bildung eines neuen Komplexes, der sich isolieren ließ und dessen NMR-Daten auf die Struktur (*1a*) hindeuteten. Um die Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums der kationischen Spezies im Bereich der aromatischen Protonen zu erleichtern, wurde das Gegenion [BPh₄]⁻ durch [PF₆]⁻ ausgetauscht. Das so entstandene Salz (*1b*) ist wie (*1a*) im festen Zustand weiß und an der Luft stabil; in Lösung findet langsame Zersetzung statt.

Die Hydrid-Region des ^1H -NMR-Spektrums von (1b) zeigt zwei komplexe Multipletts mit ^{195}Pt -Satelliten $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}, 360 \text{ MHz}: \delta_{\text{H}} = -11.45, ^1\text{J}_{\text{H}(\text{P})} = 1148 \text{ Hz}, ^3\text{J}_{\text{H}(\text{P})} = 108 \text{ Hz}; \delta_{\text{H}} = -9.46, ^1\text{J}_{\text{H}(\text{P})} \approx ^1\text{J}_{\text{H}(\text{P})} \approx 500 \text{ Hz}]$. Die Satellitenstruktur der beiden Signalgruppen im ^{31}P -NMR-Spektrum $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}: \delta = 19.0, ^1\text{J}_{\text{PPt}} = 2591 \text{ Hz}, ^3\text{J}_{\text{PPt}} = 12 \text{ Hz}; \delta = 8.2,$



Über die molekulare Geometrie des neuartigen Komplexkations informiert eine Röntgen-Strukturanalyse an $(1a)^{[5]}$ (vgl. Abb. 1).

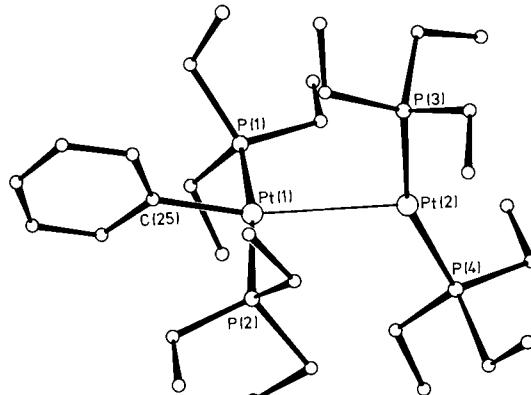
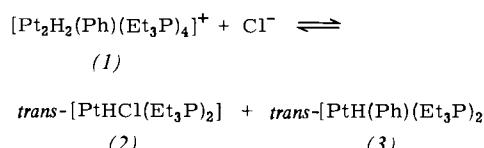


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_4]^+$. Bindungsängen [Å]: Pt(1)–Pt(2) 3.09, Pt(1)–P(1) 2.29, Pt(1)–P(2) 2.31, Pt(1)–C(25) 2.02; Pt(2)–P(3) 2.26, Pt(2)–P(4) 2.30; Bindungswinkel [°]: P(1)Pt(1)Pt(2) 93.7, P(1)Pt(1)Pt(2) 169.4, P(1)Pt(1)C(25) 87.8, Pt(2)Pt(1)Pt(2) 93.0, P(2)Pt(1)C(25) 87.9, C(25)Pt(1)Pt(2) 164.3, P(1)Pt(2)P(3) 91.1, Pt(1)Pt(2)P(4) 112.0, P(3)Pt(2)P(4) 156.8; Diederwinkel [°]: P(1)Pt(1)Pt(2)P(3) 87.4, P(1)Pt(1)Pt(2)P(4) –90.4, P(2)Pt(1)Pt(2)P(3) –100.6, P(2)Pt(1)Pt(2)P(4) 81.6.

Obwohl die beiden Hydrid-H-Atome bis zum gegenwärtigen Stand der Verfeinerung noch nicht lokalisiert werden konnten, sind ihre Positionen aus den Schweratomlagen ableitbar: H_b befindet sich annähernd in *trans*-Stellung zu C(25) und H_t an Pt(2) *trans* zu H_b . Der große Pt—Pt-Abstand (3.09 Å) entspricht einer einfachen Hydrido-Verbrückung^[3, 6]. Der C(25)Pt(1)Pt(2)-Winkel von 164.3° – wohl das wichtigste Strukturmerkmal – zeigt, daß H_b nicht colinear mit den beidseitigen Pt-Zentren angeordnet ist. Diese gewinkelte M—H—M-Anordnung scheint charakteristisch für monohydrido-verbrückte Metallkomplexe zu sein^[6]. Die Ebene durch P(3), Pt(2) und P(4) schließt mit der Koordinationsebene von Pt(1) einen Winkel von ca. 85° ein.

Verbindung (1) reagiert mit Chlorid reversibel nach



Das unseres Wissens bisher unbekannte einkernige Spaltungsprodukt (3) [^{31}P -NMR, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: $\delta = 17.3$, $^1\text{J}_{\text{PP}_1} = 2796$ Hz; ^1H -NMR, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 360 MHz: $\delta \text{H}_{\text{Hybrid}} = -7.05$ ppm, $^1\text{J}_{\text{HP}_1} = 648$ Hz, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 19$ Hz] ist im Reaktionsgemisch stabil. Versuche, es daraus (oder als Produkt der Umsetzung von (2) mit PhLi) zu isolieren, blieben bis jetzt erfolglos.

Arbeitsvorschrift

500 mg (1 mmol) *trans*-[PtH(NO₃)₂(Et₃P)₂] und 680 mg (2 mmol) Na[BPh₄] werden in 15 ml Methanol gelöst und bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Der weiße Niederschlag

[*] Prof. L. M. Venanzi, G. Bracher, Dr. D. M. Grove
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Techni-
schen Hochschule
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz).

Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Prof. L. Zambonelli, Dr. F. Bachechi, Dr. P. Mura
Laboratorio di Strutturistica Chimica „Giordano Giacomello“-CNR
C.P. 10, I-00016 Monterotondo Stazione/Roma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Dr. P. S. Pregosin für Diskussionsbeiträge.

wird von der gelben Lösung abgetrennt und aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ umkristallisiert: 410 mg (*1a*), Ausbeute 64 %.

Zur Lösung von 1.261 g (1 mmol) (*1a*) in möglichst wenig Aceton gibt man unter Röhren $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$, bis kein $\text{NH}_4[\text{BPh}_4]$ mehr ausfällt. Nach Filtration, weiterer Zugabe von $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ sowie abermaliger Filtration dampft man zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit CH_2Cl_2 . Bei Einengen des Extraks und Methanolzusatz scheidet sich kristallines (*1b*) ab; 750 mg (70 %).

Ein eingegangen am 30. Juni 1978 [Z 42]

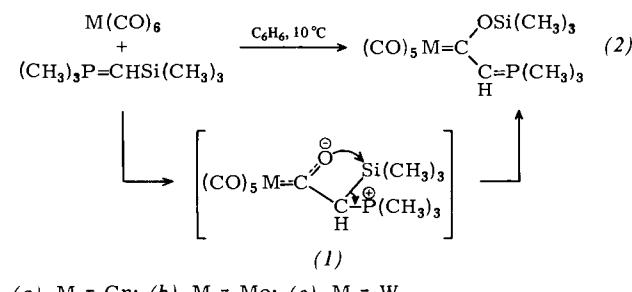
- [1] G. Minghetti, G. Banditelli, A. L. Bandini, J. Organomet. Chem. 139, C80 (1977).
- [2] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 516.
- [3] M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, C. A. Tsipis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 671.
- [4] A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1848.
- [5] Monokliner Einkristall, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1429.7(5)$, $b = 1307.8(3)$, $c = 3030.1(6)$ pm, $\beta = 92.80(2)^\circ$; $Z = 4$. 8787 Reflexe (Syntex P2₁, CuK α). Strukturbestimmung mit konventionellen Patterson- und Fourier-Methoden unter Verwendung von 5924 Strukturfaktoren [$I > 3\sigma(I)$], $R = 0.073$.
- [6] R. Bau, R. G. Teller, T. F. Koetzle, Acc. Chem. Res., im Druck. Wir danken Prof. Bau für eine Manuskriptkopie.

Trimethylphosphorandiyl- und -arsorandiylmethyl(trimethylsiloxy)carben-Komplexe durch 1,3-Silylverschiebung^{**}

Von Wolfgang Malisch, Herbert Blau und Siegfried Voran^[*]

An Übergangsmetall gebundene CO-Liganden werden von carbanionischen Nucleophilen in der Regel am Kohlenstoffatom angegriffen^[1]. Im Falle von Phosphor-Yilden gibt es für einen solchen Angriff nur indirekte Hinweise, da das primäre Metallcarbonyl-Ylid-Addukt sofort von weiterem Ylid zum Acylmetallat deprotoniert wird^[2].

Wir haben nun gefunden, daß die Reaktion mit dem silylsubstituierten Ylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ einen deutlich davon abweichenden Verlauf nimmt: Ausgehend von Hexacarbonylverbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs entstehen direkt und quantitativ neutrale Carben-pentacarbonylmakomplexe vom Typ (2), deren Carbenkohlenstoffatom als Substituenten eine Trimethylphosphorandiylmethyl- und eine Trimethylsiloxygruppe aufweist.



(a), M = Cr; (b), M = Mo; (c), M = W

Entsprechend dieser Produktbildung – formal als Addition der Ylidfragmente $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ an einen CO-Liganden aufzufassen – stabilisiert sich das durch den einleitenden Carbanion-Angriff erzeugte zwitterionische Addukt (1) nicht wie in anderen Fällen beobachtet unter Umylidierung,

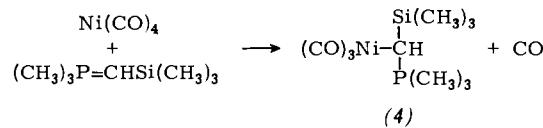
[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. H. Blau, S. Voran
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

sondern unter Übertragung der Silylgruppe auf den negativ geladenen Acylsauerstoff. Die zur Rückbildung der Ylidfunktion führende 1,3-Silylverschiebung läuft allerdings so rasch ab, daß (1) weder unter den Reaktionsbedingungen (10°C) faßbar noch bei tiefer Temperatur (-30°C) NMR-spektroskopisch nachweisbar ist^[3]. Der C-gebundenen Silylgruppe in (1) kommt also eine außerordentliche Mobilität zu, die durch die Möglichkeit zur Knüpfung der stabilen Si—O-Bindung induziert wird^[4].

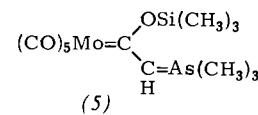
Die schwach gelben, gut kristallisierenden Carbenkomplexe (2) sind unter N_2 beständig, zersetzen sich aber in Lösung leicht u. a. zu $\text{M}(\text{CO})_6$ und Hexamethyldisiloxan. Zusammensetzung und Struktur werden durch die analytischen und spektroskopischen Befunde bestätigt. Im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Ylidprotons bzw. des Carbenkohlenstoffs als Dublett mit charakteristischer Aufspaltung ($^2J_{\text{HP}} = 40$ Hz; $^2J_{\text{CCP}} = 10$ Hz) bei niedrigster Feldstärke ($\delta \text{H} = 4.7$; $\delta \text{C} = 250$). Die Bindungen C—O, P=C und Si—O geben sich durch die Valenzschwingungsabsorptionen bei 1062 (vs), 968 (s) und 752 (m) cm⁻¹ zu erkennen. Die Pentacarbonylstruktur wird durch die vCO-Banden nachgewiesen, die für den Ylidcarbenliganden großen Raumbedarf sowie hohes σ -Donor/ π -Acceptorverhältnis anzeigen (5 IR-aktive vCO, niedrige Lage).

Während aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und dem Silylylid analog zur $\text{M}(\text{CO})_6$ -Reaktion der Komplex $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (3) erhalten wird, der trigonal-bipyramidal konfiguriert ist und den Carbenliganden in axialer Position trägt [lokale C_{3v} -Symmetrie; vCO: 2020 (s) $\text{A}_{1g}^{(2)}$, 1939 (s) $\text{A}_{1g}^{(1)}$, 1908 (vs) $\text{E}]^{[5]}$, bildet sich mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ der Ylidkomplex (4).



Diese unterschiedliche Reaktionsweise erklärt sich aus der bekannt hohen Austauschaktivität von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[6] und der geringen Elektrophilie seiner CO-Liganden^[7].

Die direkte Umwandlung von komplexgebundenem Kohlenmonoxid in einen Ylidcarbenliganden nach dem hier vorgestellten einfachen Prinzip Silylylidaddition/1,3-Silylverschiebung gelingt auch mit $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$. Aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ erhielten wir in Benzol bei 25°C als ersten Arsen-Ylidcarben-makomplex (5), $\text{Fp} = 71-73^\circ\text{C}$, der die gleichen spektroskopischen Charakteristika wie (2b) aufweist. Darüber hinaus zeigt sein ^1H -NMR-Spektrum (in Benzol) bei Raumtemperatur die Existenz zweier Isomere an, die auf gehinderte Rotation um die C_{Carben}—C_{Ylid}-Bindung zurückgeführt werden kann.



Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden unter N_2 -Schutz mit sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zur Suspension von 1.15 g (5.2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 20 ml Benzol werden bei 10°C 0.85 g (5.2 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ ^[8] in 10 ml Benzol getropft. Man röhrt 30 min, engt die klare, gelbe Lösung auf 10 ml ein und fällt (2a) durch Zugabe von 20 ml Pentan; Umkristallisation aus Benzol/Pantan (1 : 2) liefert bei -15°C blaßgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 91-93^\circ\text{C}$, Ausbeute 1.71 g (86 %). – Analog (2b): $\text{Fp} = 112-114^\circ\text{C}$ (88 %); (2c): $\text{Fp} = 118-120^\circ\text{C}$ (84 %).