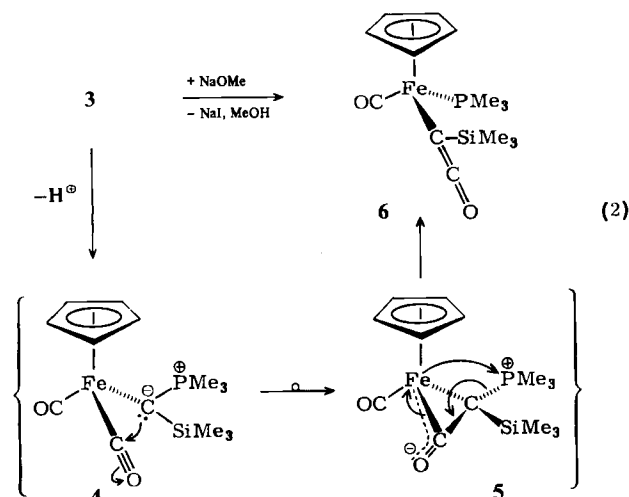
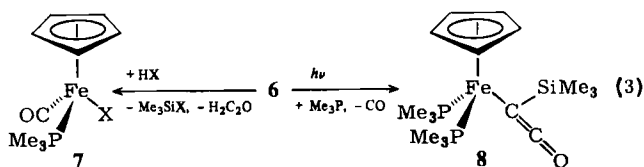


3 ist zwar gegen Umylidierung mit 2 oder $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ inert, kann aber mit Natrium-methanolat glatt deprotoniert werden. Dabei entsteht nicht der korrespondierende neutrale Komplex 4, sondern sein Isomer 6 mit η^1 -gebundenem Ketenyl-Liganden, der formal aus der Insertion des Carbins C(SiMe_3) in eine Fe-CO-Bindung resultiert. 6 bildet tiefrote Kristalle (Fp = 65 °C), ist in Pentan und Cyclohexan extrem gut löslich und an Luft kurzzeitig beständig [IR (Pentan): $\nu_{\text{CO}_{\text{Keten}}}$ 2025 (s), ν_{CO} 1938 (s) cm^{-1}]. Die plausible Umlagerung 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 stellt einen für Metall-Ylide^[5a, b] neuartigen Reaktionstyp dar.



Der Versuch eines SiMe_3/H -Austauschs an 6 mit HCl (oder HOSO_2CF_3) führt zum Abbau der Metall-Ketenyl-Anordnung unter Bildung von 7, Me_3SiCl und Keten, das unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert.



X = Cl, OSO_2CF_3

6 läßt sich mit Trimethylphosphan photochemisch in 8 umwandeln, das ebenso wenig wie 6, in siedendem Benzol oder Acetonitril, die für Ketenyl-Komplexe des Molybdäns und Wolframs charakteristische η^2 -Koordination unter Ligandeneliminierung zeigt^[5b].

Die in Schema (2) skizzierte intramolekulare Carbonylierung eines Carbin-Metall-Fragments ist unseres Erachtens im Zusammenhang mit der homogenen sowie heterogen katalysierten Reduktion von CO mit H_2 ^[7a, b] von Bedeutung, wenngleich es für das Auftreten von $\text{M}\equiv\text{CR}$ -Einheiten als primäre, für die CC-Verknüpfung wesentliche Spezies bei der Fischer-Tropsch-Synthese bisher nur in einem Fall Hinweise gibt^[7c]. Die aus solchen Spezies durch CO-Addition aufgebauten Ketenyl-Derivate kommen unter anderem auch als Zwischenstufen bei der Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen in Frage. Reaktion (2)

zeigt darüber hinaus, daß das CR-Teilchen einer metallgebundenen Ylid-Einheit $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}$ synthetisch verfügbar ist und sich wie ein Carbin-Ligand verhält^[8].

Eingegangen am 28. September,
in veränderter Fassung am 8. November 1982 [Z 159]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 114–119

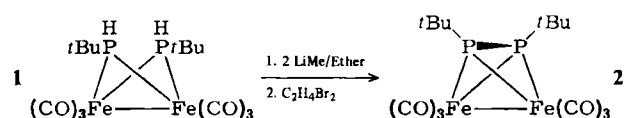
- [1] Zur Reaktion von Metall-koordiniertem Kohlenmonoxid mit Yliden, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Werk Knapsack, unterstützt. – 8. Mitteilung: H. Blau, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) C1.
[2] H. Blau, W. Malisch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1020; H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C33; S. Voran, H. Blau, W. Malisch, U. Schubert, *ibid.* 232 (1982) C33; W. Malisch, H. Blau, U. Schubert, *Chem. Ber.*, im Druck.
[5] a) F. R. Kreib, D. Stückler, E. W. Meineke, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3040; b) F. R. Kreib, K. Eberl, W. Uedelhoven, *ibid.* 110 (1977) 3782; 112 (1979) 3376.
[7] a) C. K. Rofer-De Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117; c) R. W. Joyner, *J. Catal.* 50 (1977) 176.
[8] M. R. Churchill, H. J. Wasserman, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Organometallics* 1 (1982) 766.

Ein Diphosphen als Tetraederbaustein: Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu}_2)]^{**}$

Von Heinrich Vahrenkamp* und Doris Wolters

Freie Diorganodiphosphene R_2P_2 sind nur mit sehr sperrigen Substituenten R stabil^[1]. Als Komplex-Liganden waren sie unseres Wissens – anders als die analogen Verbindungen Ph_2As_2 und Ph_2Sb_2 ^[2] – bisher unbekannt^[***]. Uns gelang jetzt der gezielte Aufbau einer R_2P_2 -Spezies ($\text{R} = t\text{Bu}$) in der Ligandensphäre eines Komplexes.

Der doppelt $t\text{BuPH}$ -verbrückte Zweikernkomplex 1^[3] wurde mit MeLi (Ether, 0 °C) deprotoniert; in-situ-Oxidation der Zwischenstufe mit 1,2-Dibromethan (Ether, 0 °C \rightarrow RT) ergab nach Einengen zur Trockne, Aufnehmen in n -Hexan und Chromatographie (Silicagel, n -Hexan/Benzol 10:1) den Komplex 2 (rote Kristalle, Fp = 120 °C (Zers.), 11% Ausbeute).



2 wurde durch Elementaranalyse und Spektren identifiziert: IR (C_6H_{12}): $\nu = 2053$ (m), 2015 (s), 1988 (vs), 1968 (s), 1958 (m) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): $\delta = 1.52$, $J = 22.0$ Hz; EI-MS: m/z 456 (M^+). Die Kristallstrukturanalyse ergab die in Figur 1 wiedergegebene Molekülgeometrie^[4].

Das Tetraeder-Molekül 2 ist isoelektronisch und strukturverwandt mit den R_2N_2 - und S_2 -Analoge^[5]. Während jedoch die N-N-Bindung in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{N}_2\text{Me}_2)]$ und die S-S-Bindung in $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$ etwa so lang sind wie eine normale N-N- bzw. S-S-Einfachbindung, ist die P-P-Bin-

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, D. Wolters
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren.

[***] Anmerkung bei der Korrektur (10. 1. 1983): Kürzlich wurde ein Einkernkomplex von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}_2$ beschrieben: B. Deppisch, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 490 (1982) 129.

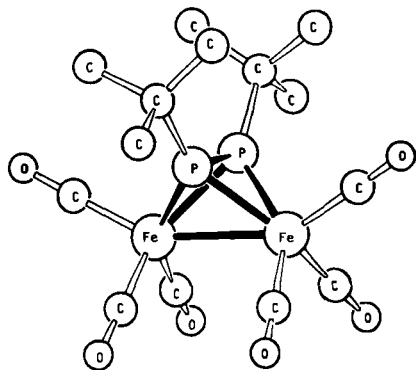


Fig. 1. Struktur von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}_2\text{fBu}_2)]$ **2** im Kristall [4]. Abstände: Fe-Fe 274.0(1), P-P 205.9(3), Fe-P 221.2–223.2(2) pm.

dung in **2** mit ca. 206 pm deutlich kürzer als eine P-P-Einfachbindung in Oligophosphanen; sie ist fast so lang wie die P-P-Bindung im stabilen Diphosphen $\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{fBu}_3)_2$ (203 pm)^[1]. Die Klassifizierung des Liganden P_2fBu_2 in **2** als Diphosphen erscheint damit gerechtfertigt.

Um eine 18-Elektronen-Bilanz für jedes Eisenatom zu erreichen, muß das Diphosphen als 6-Elektronen-Ligand fungieren (ein π -Elektronenpaar und zwei σ -Elektronenpaare). Nach Hoffmanns Isolobal-Analogie^[6] $[(\text{CO})_3\text{Fe}]^{\ominus} \longleftrightarrow \text{CH}$ und $\text{RP}^{\oplus} \longleftrightarrow \text{CH}$ läßt sich der Komplex **2** als Abkömmling des Tetrahedrans $(\text{CH})_4$ betrachten.

Eingegangen am 30. September 1982 [Z 163]

- [1] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; siehe aber auch A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *ibid.* **104** (1982) 5820; C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4941; E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 2.
- [2] M. Jacob, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **153** (1978) 31; G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* **94** (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 411.
- [3] P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1609.
- [4] Monoklin, $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 1543.5(2)$, $b = 1543.1(2)$, $c = 853.9(1)$ pm, $\beta = 91.34(1)^\circ$, $Z = 4$, 3336 Reflexe, R (anisotrop, ohne H-Atome) = 0.051. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50242, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Vgl. B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 3103.
- [6] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711 (Nobel-Vortrag).

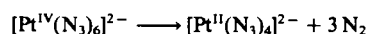
Photochemische Vierelektronen-Redoxreaktion von Hexaazidoplatinat(IV)**

Von Arnd Vogler* und Joachim Hlavatsch

In vielen Übergangsmetallkomplexen laufen intramolekulare Photoredoxreaktionen ab, bei denen ein Ligand ein Elektron auf das Metall überträgt (Einphoton-Einelektron-Redoxreaktion). Dagegen sind nur wenige lichtinduzierte Zweielektronenübertragungen bekannt. Solche Reaktionen finden im Zusammenhang mit der Photosynthese oder der photochemischen Wasserspaltung zunehmendes Interesse^[1]. Reduktive Eliminierungen sind besonders einfache

intramolekulare Zweielektronen-Redoxreaktionen von Metallkomplexen. Dabei werden zwei Liganden oxidativ abgespalten, und das Metall wird durch die Ligandenelektronen um zwei Einheiten reduziert. Einige Reaktionen dieses Typs wurden auch als photochemische Prozesse beobachtet^[2] (Einphoton-Zweielektronen-Redoxreaktion). Wir berichten nun über zwei aufeinanderfolgende reduktive Photoeliminierungen (Zweiphotonen-Vierelektronen-Redoxreaktion). Dabei wird Pt^{IV} über Pt^{II} zu Pt^0 reduziert, während insgesamt vier Liganden oxidativ abgespalten werden.

Das Komplexion $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$, erstmals von Beck et al. hergestellt und charakterisiert^[3], hat eine Charge-Transfer- $(\text{N}_3 \rightarrow \text{Pt})$ -Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 308$ nm ($\epsilon = 37\,154$)^[3]. Bestrahlung von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ in CH_2Cl_2 ($\lambda = 314$ nm) führte zur Photolyse des Komplexions. Im gesamten Absorptionsbereich des Ions zwischen 590 und 285 nm^[4] nahm die Extinktion bei allen Wellenlängen im gleichen Verhältnis ab. Gleichzeitig bildeten sich in der Lösung Gasblasen aus Stickstoff. Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß die Photolyse gemäß



stattfindet. Die Extinktionsabnahme wird dadurch erklärt, daß die Absorption des primären Photolyseproduktes $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ im gesamten Absorptionsbereich sehr viel kleiner ist als die von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ^[3]. Bei vollständiger Lichtabsorption ($A \geq 2$) von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ verläuft die Photolyse nach nullter. Ordnung. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 314$ nm beträgt die Quantenausbeute $\phi = 0.27$.

Wurde die Bestrahlung fortgesetzt, färbte sich die Lösung durch Abscheidung von kolloidalem Platin schwarz. Im Absorptionsspektrum wurde dadurch eine Extinktionszunahme hervorgerufen, die mit abnehmender Wellenlänge wuchs, wie dies für die Lichtstreuung durch die Kolloidteilchen erwartet wird. Gleichzeitig hielt die Bildung von Stickstoffblasen an. Außerdem wurde Azid freigesetzt, das über seinen Fe^{III} -Komplex quantitativ spektrophotometrisch bestimmt wurde^[2a]. Nach diesen Beobachtungen findet folgende Sekundärphotolyse statt:



Die gleichen Resultate wurden auch bei direkter Photolyse von $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ ^[3] in einem getrennten Experiment erhalten. Die Quantenausbeute für die Photolyse von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ beträgt bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 314$ nm, $\phi = 0.17$.

Die Bildung von kolloidalem Platin während der Photolyse von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ und von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ interessiert auch im Zusammenhang mit der heterogenen Katalyse durch metallisches Platin. Es ist bekannt, daß die katalytische Aktivität mit abnehmender Größe der Kolloidteilchen zunimmt^[1]. Die Photolyse von Azidoplatinat-Komplexen könnte eine bessere Steuerung der Teilchengröße ermöglichen.

Eingegangen am 30. September, in veränderter Fassung am 10. Dezember 1982 [Z 165]

- [1] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 376.
- [2] a) A. Vogler, A. Kern, B. Fußeder, J. Hüttermann, *Z. Naturforsch. B* **33** (1978) 1352; b) A. Vogler, R. E. Wright, H. Kunkely, *Angew. Chem.* **92** (1980) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 717; c) A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6222.
- [3] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldt, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2335.
- [4] $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ wurde als $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ -Salz untersucht. Unterhalb von 285 nm hat das Kation intensive Eigenabsorptionen.

[*] Prof. Dr. A. Vogler, J. Hlavatsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

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