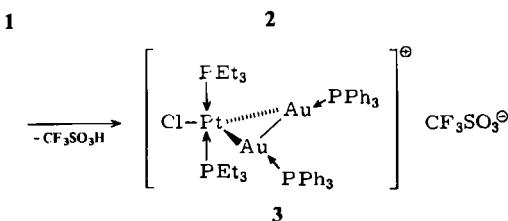
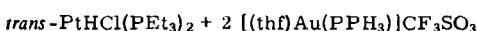


- [8] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 877.
[9] Zu einer vergleichbaren Tieffeldverschiebung führt der Ersatz einer Me₃C- durch eine Me₃Sn-Gruppe im Di-*tert*-butylacetylen: B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 353.
[10] Ergänzung (19. Dezember 1983): Inzwischen wurden für die chemischen Verschiebungen der Ringatome von 1e folgende Werte gemessen: $\delta^{(13)\text{C}} = 180.1$, $\delta^{(11)\text{B}} = 35.9$ oder 38.5. P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung.
[11] Den Vergleich von 1d mit einem Boran anstelle des bisher unbekannten 1-Bis(trimethylsilyl)aminoborans halten wir für gerechtfertigt, da Trialkylborane ähnliche $\delta^{(11)\text{B}}$ -Werte aufweisen.
[12] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 49.

Synthese des ersten Pt-Au-Clusters durch unerwarteten H⁺-Austausch an trans-PtH(Cl)L₂**

Von Pierre Braunstein*, Hans Lehner, Dominique Matt, Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio-Camellini

Bei den Monohydridokomplexen *trans*-PtH(Cl)L₂ (L = Phosphan) waren bisher zwei Typen von Austauschreaktionen bekannt: Entweder wird das Chlorid-Ion (z. B. gegen Carbanionen^[1]) oder Carbonylmallate^[2]) oder das Hydridion (z. B. gegen ein Chlorid-Ion (mit HCl)^[3]) ausgetauscht. Wir berichten hier über einen neuen Reaktionstyp, bei dem H⁺ durch ein Au₂-Fragment ersetzt wird.



Bei der Umsetzung von *trans*-PtHCl(PEt₃)₂ 1 mit zwei Äquiv. [(thf)Au(PPPh₃)]CF₃SO₃ 2 (thf = Tetrahydrofuran) entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute der PtAu₂-Cluster 3^[9]. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 3 enthält zwei Signalgruppen bei $\delta = 42.0$ und 35.7, die von den PPh₃- bzw. PEt₃-Gruppen herrühren. Beide Signalgruppen bestehen aus einem zentralen Triplet ($^3J_{\text{P},\text{P}} \approx 4$ Hz) mit zugehörigen Pt-Satellitensignalen ($^1J_{\text{P},\text{Pt}} = 2197$ Hz, $^2J_{\text{P},\text{Pt}} = 792$ Hz).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[4] bildet das Metallgerüst ein gleichschenkliges Dreieck mit einem fünfach koordinierten Pt-Atom und zwei dreifach koordinierten Au-Atomen. Die Pt-Au-Abstände (ca. 2.601 Å) sprechen für Metall-Metall-Bindungen. Zwar wurden schon früher Komplexe mit Au-Übergangsmetall-Bindungen charakterisiert^[5], doch ist 3 der erste mit einer Pt-Au-Bindung. Der Abstand zwischen den beiden Au-Atomen (2.737 Å) ist kürzer als der Au-Au-Abstand im Metall (2.884 Å), und er ist einer der kürzesten Abstände, die in Au-Clustern überhaupt gefunden wurden^[6]; dies spricht für eine bindende Au-Au-Wechselwirkung.

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. H. Lehner, Dr. D. Matt
Laboratoire de Chimie de Coordination, ERA 670 CNRS
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Prof. A. Tiripicchio, Dr. M. Tiripicchio-Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del C.N.R.
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)
[**] Diese Arbeit wurde vom Ministère des Relations Extérieures (Stipendium für H. L.), von Johnson-Matthey Co. Ltd. (Leihgabe von NaAuCl₄), vom CNRS und von der NATO (Grant 257/83 an P. B. und A. T.) unterstützt.

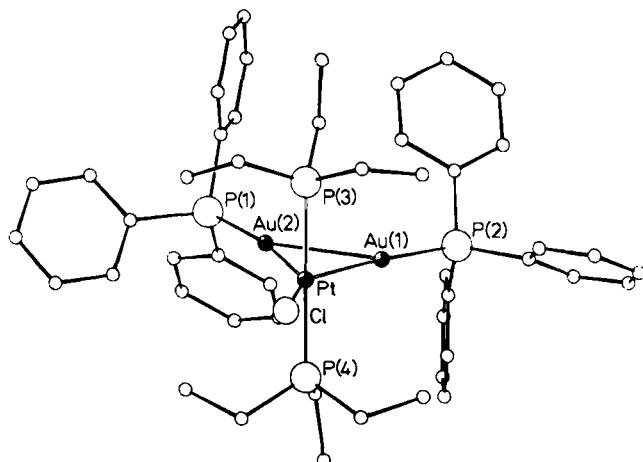


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall [4]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Au1–Au2 2.737(3), Pt–Au1 2.601(3), Pt–Au2 2.601(4), Au1–P2 2.261(10), Au2–P1 2.264(7), Pt–Cl 2.396(11), Pt–P3 2.298(9), Pt–P4 2.298(9), Pt–Au1–Au2 58.2(1), Pt–Au2–Au1 58.2(1), Au1–Pt–Au2 63.5(1), Pt–Au1–P2 173.1(3), Au2–Au1–P2 128.6(3), Au1–Au2–P1 136.6(3), Pt–Au2–P1 165.1(3), P3–Pt–P4 178.3(4), Au1–Pt–Cl 148.6(3), Au2–Pt–Cl 147.9(3).

Das Pt-Atom in 3 ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (P1, P2, Cl, Au1, Au2 und Pt befinden sich fast in einer Ebene), was an die Struktur anderer Dimetall-Platin-Komplexe erinnert^[7,8]. Diese Koordination, der geringe Au-Au-Abstand und die PtAuP-Winkel sind in Einklang mit der in Abbildung 2 gezeigten Zweielektronen-Dreizentren(2e_{3z})-Bindung. 3 ähnelt damit den kationischen Alkinmetall-Komplexen 4. Dies unterstreicht, daß Alkine RC≡CR und das Au₂-Fragment L→Au–Au←L sich ähnlich verhalten.

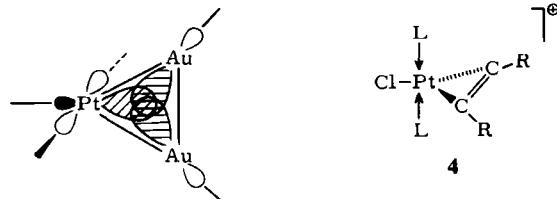


Abb. 2. 2e_{3z}-Bindung des Metallgerüsts von 3 (links) und Struktur kationischer Alkinkomplexe 4 (rechts).

Die unerwartete Reaktivität von 1 ist erklärbar, wenn man einen Elektronentransfer vom Pt-Atom auf [AuPPPh₃]⁺ mit nachfolgender H⁺-Abspaltung aus 1 annimmt; die entstehende PtAu-Zwischenstufe könnte dann ein weiteres Fragment [AuPPPh₃]⁺ addieren, wobei 3 entstünde. Es könnte aber auch eine μ_2 -H-Spezies involviert sein. Dies wäre im Zusammenhang mit Reaktivitätsstudien an Dimetall-Platin-Hydridokomplexen von Bedeutung^[7].

Eingegangen am 19. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 15. Februar 1984 [Z 658]

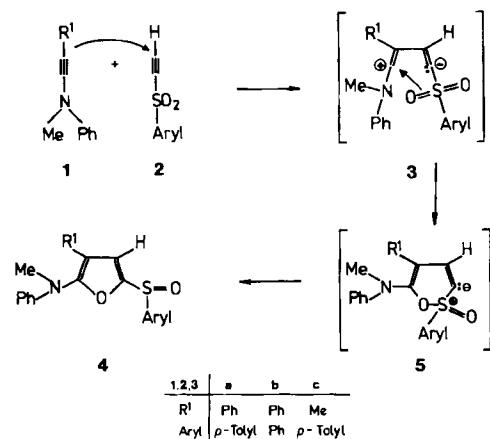
- [1] L. Abis, R. Santis, J. Halpern, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 263.
[2] O. Bars, P. Braunstein, *Angew. Chem.* 94 (1982) 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 308.
[3] R. Ros, R. A. Michelin, R. Bataillard, R. Roulet, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 75.
[4] Triklin; Raumgruppe PT, Z=2, a=14.209(14), b=21.938(14), c=10.614(5) Å, $\alpha=81.65(6)$, $\beta=106.89(7)$, $\gamma=76.57(7)$ °, V=2998(4) Å³, 4204 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), Mo_{Kα}-Strahlung, R=0.062, R_w=0.068. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50764, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[5] P. Braunstein, J. Dehand, *J. Organomet. Chem.* 88 (1975) C24; P. Braunstein, U. Schubert, M. Burgard, *Inorg. Chem.*, im Druck.
[6] P. G. Jones, *Gold Bull.* 14 (1981) 102; C. E. Bryant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 843; E. Roland, K. Fischer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 95 (1983) 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 326.

- [7] Siehe z. B.: G. Bracher, D. M. Grove, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 155; R. S. Paonessa, W. C. Trostler, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1038.
[8] R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 42.
[9] Arbeitsvorschrift: Alle Operationen einschließlich der Destillation von Lösungsmitteln wurden unter N_2 durchgeführt. 260 mg (1.01 mmol) $AgCF_3SO_3$ wurden mit 500 mg (1.01 mmol) $AuCl(PPh_3)$ in 20 mL THF umgesetzt. $AgCl$ wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde zu einer Lösung von 235 mg (0.50 mmol) 1 in 10 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gelb und sauer (pH-Kontrolle). Nach 1 min Rühren wurde filtriert und eingeengt. Zugabe von Hexan und Abkühlung auf $-15^\circ C$ führten zur Bildung farbloser Kristalle von 3. Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan ($-15^\circ C$) erhalten. Ausbeute 709 mg (92%); $F_p = 148^\circ C$ (Zers.). Korrekte Elementaranalyse (C,H) liegt vor.

2-Amino-5-sulfinylfurane aus Sulfonylacetylenen und Inaminen

Von Gerhard Himbert*, Steffen Kosack und Gerhard Maas

Inamine reagieren mit elektrophilen Olefinen in einer [2+2]-Cycloaddition zu Cyclobutenen, die entweder stabil sind oder spontan isomerisieren^[1]. Dagegen ergaben Inamine mit Acetylendicarbonsäureestern oder Nitroacetylenen bisher keine Cyclobutadiene, sondern Benzolderivate (1:2-Addition)^[2] und je nach Struktur auch Eniamine (Aminoethinylmetallierung)^[3] oder Nitriloxide^[4]. Auch als Zwischenstufen für diese Produkte kommen eher offenkettige 1,4-dipolare Spezies als Cyclobutadiene in Frage^[1]. Kürzlich wurde berichtet, daß *N,N*-Diethyl(1-propinyl)amin mit Phenyl(1-propinyl)sulfon quantitativ zum entsprechenden Cyclobutadien reagieren soll^[5,6]. Wir fanden nun, daß die Umsetzungen der etwas weniger reaktiven Inamine 1 (diese tragen den Methylanilinorest statt der Diethylaminogruppe) mit den Sulfonylacetylenen 2 glatt zu den 2-Amino-5-sulfinylfuranen 4 führen^[7].



Wir vermuten, daß die Reaktion durch einen nucleophilen Angriff des Inamin- β -C-Atoms am endständigen C-Atom des Sulfonylacetylenes eingeleitet wird. Das entstehende Zwitterion 3 cyclisiert dann über die S=O-Bindung zum „ylidischen“ Heterocyclus 5, der schließlich im Sinne einer Pummerer-Umlagerung die Furane 4 liefert^[8].

Erste Hinweise auf die Struktur unserer 1:1-Addukte und damit auf eine Beteiligung der Sulfonylgruppe an der Reaktion enthielten die IR-Spektren: Sie sind in den für SO_2 -Schwingungen charakteristischen Bereichen um 1150

und 1300–1350 cm^{-1} weitgehend bandenfrei. Eine intensive Absorption bei etwa 1045 cm^{-1} (Tabelle 1) deutete auf die Anwesenheit einer Sulfinylgruppe hin. In den NMR-Spektren sind besonders die ^1H -Singulets der 4-ständigen Furanprotonen und das Dublett des entsprechenden ^{13}C -Atoms ($^1J_{\text{C},\text{H}} = 178$ Hz) charakteristisch (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der 2-Amino-5-sulfinylfurane 4.

4	Ausb. [%] (F_p [$^\circ C$]) [a]	IR (KBr) [cm^{-1}] C=C S=O	$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$; δ -Werte) Charakteristische Signale [b]
a [d]	52–64 [c] (116–117)	1616 m 1592 s 1578 Sh 1509 Sh 1488 s	2.42 (s; 3 H, Aryl-Me) 3.17 (s; 3 H, NMe) 7.04 (s; 1 H, Furyl-4-H)
b	67 (114–115)	1611 m 1592 s 1578 Sh 1511 Sh 1492 s	3.16 (s; 3 H, NMe) 7.09 (s; 1 H, Furyl-4-H)
c	55 (61–62)	1625 m 1595 s 1576 Sh 1488 s	1.76 (s; 3 H, Furyl-Me) 2.42 (s; 3 H, Aryl-Me) 3.21 (s; 3 H, NMe) 6.61 (s; 1 H, Furyl-4-H)

[a] Schmelzen unter Zersetzung. [b] Das Singulett für das Furylproton in 4-Position ist mit Sicherheit erkennbar; im Fall von **4a** ist die Zuordnung durch Verwendung des deuterierten Sulfonylacetylen gesichert. [c] 87% Ausbeute bei einem 2.5fachen Überschub an Inamin. [d] $^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$, 50.28 MHz): $\delta = 21.50$ (q; Aryl-CH₃), 38.00 (q; N-CH₃), 114.61, 125.06, 126.45, 128.74, 129.06, 130.01 (6d; o- und m-C der drei Phenylringe), 120.18, 127.43, 141.86 (2d+1s; p-C der drei Phenylringe), 130.70, 138.27, 145.70 (3s; ipso-C der drei Phenylringe), 116.02 (s; C3), 116.89 (d; $J = 178$ Hz; C4), 148.74 (s; C5), 152.51 (s; C2).

Das Furanderivat **4a** läßt sich zwar zum Sulfid [Ausb. 10%; $F_p = 108$ – $109^\circ C$; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 7.03$ (s; 1 H, Furyl-4H)] reduzieren und zum Sulfon [36%; $F_p = 137$ – $138^\circ C$; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 7.46$ (s; 1 H, Furyl-4H); IR (KBr): $\nu = 1327$ s, 1161 s, 1141 s cm^{-1} (SO₂-Bereich)] oxidiieren, eine sichere chemische Identifizierung durch Derivatisierung oder Hydrolyse gelang aber bisher nicht. Für **4a** wurde daher die Konstitution durch eine Röntgen-Strukturanalyse geklärt (Abb. 1)^[9].

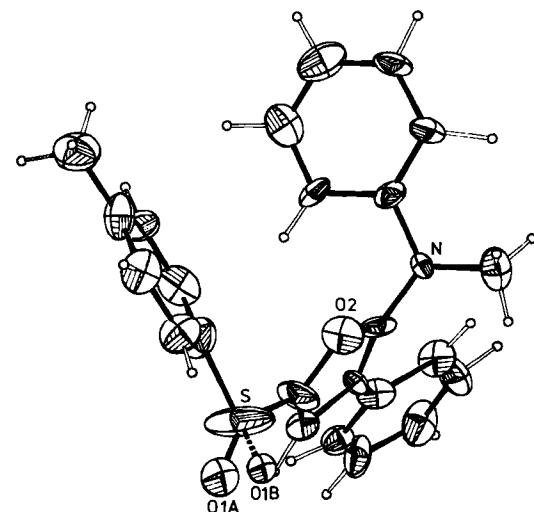


Abb. 1. Struktur eines unabhängigen Moleküls von **4a** im Kristall (ORTEP-Plot). Schwingungsellipsoide: 33proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das Sauerstoffatom der Sulfoxidgruppe ist fehlgeordnet (Platztausch mit einem nichtbindenden Elektronenpaar am Schwefel). Im zweiten unabhängigen Molekül scheint ebenfalls eine solche Fehlordnung vorhanden zu sein; sie ließ sich jedoch nicht sinnvoll verfeinern.

[*] Prof. Dr. G. Himbert, S. Kosack, Priv.-Doz. Dr. G. Maas
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern