

auf<sup>[7]</sup>. Somit kommen nicht sterische Wechselwirkungen zwischen den Pentamethylcyclopentadienylliganden, sondern elektronische Effekte der chelatisierenden Ylidliganden als Ursache für die unterschiedlichen Lu-Cp'-Abstände in Betracht.

Sämtliche Methylgruppen der  $C_5Me_5$ -Liganden liegen jeweils auf der dem Lutetium abgewandten Seite außerhalb der Ebenen der  $C_5$ -Ringe (maximale Abweichung 0.307 Å für C13 in Cp1 und 0.437 Å für C20 in Cp2). Die Bindungslängen P-CH<sub>2</sub> (1.769(16) und 1.782(15) Å) und P-CH<sub>3</sub> (1.816(22) und 1.823(23) Å) sind in sehr guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Abständen in Ylidkomplexen von Ni und Co (P-CH<sub>2</sub> 1.736(3), P-CH<sub>3</sub> 1.825(4) und 1.795(4) Å für  $[(CH_3)_2P(CH_2)_2]_4Ni_2$ ; P-CH<sub>2</sub> 1.734(9) und 1.717(8), P-CH<sub>3</sub> 1.793(8) Å für  $Co(CH_3)_2[P(CH_3)_3]_2[(CH_3)_2P(CH_2)_2]$ <sup>[12]</sup>). Der Winkel C1LuC2 (76.0(5)°) weicht am stärksten vom Tetraederwinkel ab; das Phosphoratom ist nahezu tetraedrisch umgeben (102.8(10)-113.2(7)°).

Eingegangen am 28. Februar,  
in veränderter Fassung am 29. Mai 1984 [Z 727]

- [1] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] a) H. Schumann, S. Hohmann, *Chem. Ztg.* 100 (1976) 336; b) Übersicht: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; H. Schumann, *ibid.* 96 (1984) 475 bzw. 23 (1984) Nr. 7.
- [3] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 287.
- [4] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C10.
- [5] H. Schumann, F. W. Reier, M. Dettlaff, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 305.
- [6] P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 176.
- [7] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3271.
- [8] 1 und 2 wurden durch vollständige Elementaranalysen charakterisiert. Fp und  $^{1}H$ -,  $^{13}C$ - sowie  $^{31}P$ -NMR-Spektren (25°C,  $C_6D_6$ , rel. TMS bzw.  $H_3PO_4$  ext.): 1: Fp = 205°C (Zers.);  $^{1}H$ -NMR (270 MHz):  $\delta$  = 2.11 (s,  $C_5(CH_3)_5$ ), 1.13 (d,  $J_{PH}$  = 11.7 Hz, PCH<sub>3</sub>), -0.4 (d,  $J_{PH}$  = 12.6 Hz, PCH<sub>2</sub>);  $^{13}C$ -NMR (20.149 MHz):  $\delta$  = 12.02 (s,  $C_5(CH_3)_5$ ), 114.5 (s,  $C_5(CH_3)_5$ ), 19.1 (d,  $J_{PC}$  = 38.8 Hz, PCH<sub>3</sub>), 17.8 (d,  $J_{PC}$  = 26.4 Hz, PCH<sub>2</sub>);  $^{31}P$ -NMR (32.380 MHz):  $\delta$  = -2.2. -2: Fp = 152°C (Zers.);  $^{1}H$ -NMR (80 MHz):  $\delta$  = 2.32 (s,  $C_5(CH_3)_5$ ), 1.17 (d,  $J_{PH}$  = 11.7 Hz, PCH<sub>3</sub>), 0.06 (d,  $J_{PH}$  = 10.8 Hz, PCH<sub>2</sub>);  $^{13}C$ -NMR (20.149 MHz):  $\delta$  = 12.04 (s,  $C_5(CH_3)_5$ ), 114.8 (s,  $C_5(CH_3)_5$ ), 21.5 (d,  $J_{PC}$  = 38.1 Hz, PCH<sub>3</sub>), 19.9 (d,  $J_{PC}$  = 34.8 Hz, PCH<sub>2</sub>);  $^{31}P$ -NMR (32.380 MHz):  $\delta$  = 4.9.
- [9] 1 kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $a$  = 9.406(14),  $b$  = 15.932(26),  $c$  = 8.253(11) Å,  $\beta$  = 106.90(12)°,  $V$  = 1183.4 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{ber}$  = 1.500 g · cm<sup>-3</sup>; Messung mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung bei -140°C,  $\omega$ -Scan, Kristallpräparation siehe [11]. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 40.46 cm<sup>-1</sup>). Lösung mit Patterson- und Fourier-Techniken, absolute Konfiguration wurde bestimmt, 2038 unabhängige Reflexe, 1833 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  benutzt für Berechnungen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50766, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics* 1 (1982) 1194.
- [11] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 29.
- [12] D. Brauner, C. Krüger, P. Roberts, Y. Tsay, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3706.

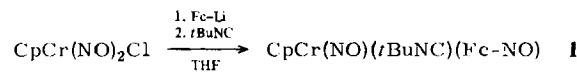
## Nitrosoferrocen\*\*

Von Max Herberhold\* und Ludwig Haumaier

Unter den Ferrocen(Fc)-Derivaten mit einfachen N-halogenen Substituenten<sup>[1]</sup> fehlte bisher Nitrosoferrocen. Ver-

gebliche Versuche zu seiner Darstellung wurden bereits 1959 beschrieben<sup>[2]</sup>. Bei der elektrochemischen Oxidation von Fc-NHOH wurde Fc-NO zwar als Produkt postuliert<sup>[3]</sup>, doch wurde es weder isoliert noch charakterisiert. Es gelang uns nun, Fc-NO als Ligand in einem Metallkomplex zu erzeugen und nach Ablösung vom Metall erstmals zu isolieren.

Ferrocenyllithium, Fc-Li, reagiert mit dem  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl(Cp)chrom-Komplex CpCr(NO)<sub>2</sub>Cl unter nucleophiler Addition des Ferrocenylrestes an das N-Atom eines Nitrosyl-Liganden. Das Primärprodukt unbekannter



Struktur läßt sich mit *tert*-Butylisocyanid in den Nitrosoferrocen-Komplex **1** umwandeln.

Der oxidative Abbau von **1** mit  $H_2O_2$  führt zur Freisetzung von Nitrosoferrocen **2**. Die Reaktion muß sorgfältig

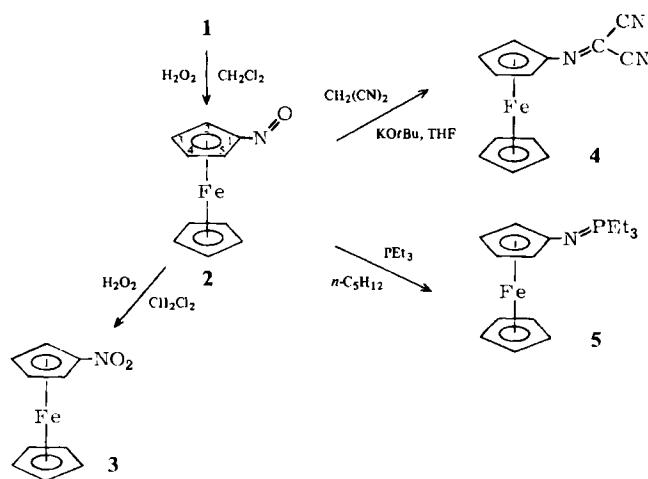


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **2-5**.

	2	3	4	5
IR [a]: $\nu(N=X)$ [cm <sup>-1</sup> ]	1465 (X = O)		1520 (X = C(CN) <sub>2</sub> )	1290 (X = PEt <sub>3</sub> )
<sup>1</sup> H-NMR [b]:				
$\delta(C_5H_5)$	4.27 (s)	4.31 (s)	4.37 (s)	4.05 (s)
$\delta(H-2,5)$	5.27 (t)	5.23 (t)	5.23 (t)	3.81 [c]
$\delta(H-3,4)$	4.94 (t)	4.49 (t)	5.06 (t)	3.78 [c, d]
<sup>13</sup> C-NMR [b]:				
$\delta(C_5H_5)$	71.4	71.6	72.6	68.5
$\delta(C-1)$	121.1	100.6 [c]	96.8	113.1 (d, $J(PC) = 2.6$ Hz)
$\delta(C-2,5)$	65.4 [c]	66.5	69.4	60.6 (d, $J(PC) = 15.4$ Hz)
$\delta(C-3,4)$	74.5	70.6	75.6 [e]	62.2 [f]
MS:				
$m/z (M^+)$	215	231	263	317
UV/VIS [g]:				
$\lambda_{max}$ [nm] ( $\lg \epsilon$ )	254 (3.80) 294 (3.87) 379 (3.01) 523 (3.12)	238 (3.96) 272 (3.80) 363 (3.11) 468 (2.87)	274 (3.82) 349 (4.12) 614 (3.50)	207 (4.45) 273 (3.66) 293 sh (3.60) 453 (2.38)

[a] In  $CCl_4$ . [b] 90 MHz ( $^1H$ -NMR) bzw. 22.5 MHz ( $^{13}C$ -NMR), in  $CDCl_3$ . [c] Breites Signal. [d]  $\delta(CH_3) = 1.15$  (dt,  $J(HH) = 7.8$  Hz,  $J(PH) = 16.6$  Hz);  $\delta(CH_2) = 1.85$  (dq,  $J(PH) = 12.2$  Hz). [e]  $\delta(N=C) = 100.6$ ;  $\delta(CN) = 112.6$  und 115.2. [f]  $\delta(CH_3) = 6.3$  ( $J(PC) = 4.3$  Hz);  $\delta(CH_2) = 17.8$  ( $J(PC) = 62.4$  Hz). [g] In  $n$ -Hexan.

[\*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. L. Haumaier

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

kontrolliert werden, weil **2** bei zu langer Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  allmählich zu Nitroferrocen **3** oxidiert wird. Im Gegensatz zu **3**<sup>[4]</sup> zersetzt sich **2** im festen Zustand bei Raumtemperatur allmählich. Die violetten Lösungen von **2** in Pentan oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind dagegen auch bei Raumtemperatur tagelang beständig. Ausgehend von **2** können neue Ferrocenyl-Verbindungen des Typs  $\text{Fc}-\text{N}=\text{X}$  erhalten werden; Beispiele sind die Umsetzungen mit Malonsäuredinitril oder Triethylphosphan zu **4** bzw. **5**.

Die spektroskopischen Daten von **2–5** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen das für Ferrocenylgruppen typische Muster<sup>[5]</sup>. In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren fällt auf, daß C-1 in **2** sehr viel stärker entschirmt ist als in **3**. Ein ähnlich großer Unterschied in der chemischen Verschiebung der den Substituenten tragenden Ringatome C-1 wird auch bei den Benzol-Derivaten  $\text{Ph}-\text{NO}$  ( $\delta(\text{C-1})=165.63$ ) und  $\text{Ph}-\text{NO}_2$  ( $\delta(\text{C-1})=148.3$ ) gefunden<sup>[6]</sup>. In den Massenspektren von **2–5** kann stets das Molekülion als sehr intensiver Peak beobachtet werden.

### Arbeitsvorschrift

**1:** Zu 400 mg (2.1 mmol) festem  $\text{Fc}-\text{Li}$  [7] werden bei  $-78^\circ\text{C}$  15 mL Tetrahydrofuran (THF) und dann eine Lösung von 425 mg (2.0 mmol)  $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{Cl}$  in 15 mL THF gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird mit 0.45 mL (4.0 mmol) *tert*-Butylisonitril versetzt und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Das Solvens wird abgezogen, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung über eine mit Silicagel (Fluka, Korngröße 0.063–0.200 mm) gefüllte Säule ( $6 \times 2 \text{ cm}$ ) chromatographiert. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden Ferrocen und wenig **2** eluiert, das Hauptprodukt **1** wird mit THF ausgewaschen. Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan ergibt dunklviolette, fast schwarz erscheinende Kristalle,  $\text{Fp}=151^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 750 mg (84%) [8].

**2:** Eine Lösung von 445 mg (1.0 mmol) **1** in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 1 mL einer 10proz. wäbrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung versetzt und kräftig gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; **1** läuft nicht, **2** langsam, **3** rasch). Ist **1** vollständig umgesetzt (ca. 45 min), wird das Reaktionsgemisch auf eine Säule ( $20 \times 2 \text{ cm}$ ) gegeben, die trockenes Silicagel enthält. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird zunächst wenig **3** als blaßrosa Zone, dann **2** als blaue Zone eluiert. Beim Austritt aus der Säule ändert **2** die Farbe; das Eluat läuft violett ab. Aus Pentan kristallisiert **2** als violette, temperaturempfindliche Kristalle,  $\text{Fp}=110^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 140 mg (65%).

**4:** 82 mg (0.38 mmol) **2** und 75 mg (1.14 mmol) Malonsäuredinitril werden in 20 mL THF gelöst. Bei Zugabe von ca. 10 mg  $\text{KORu}$  färbt sich die Lösung blau. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und die Lösung an Silicagel chromatographiert. Kristallisation aus Pentan liefert dunkelblaue Kristalle von **4**,  $\text{Fp}=114^\circ\text{C}$ , Ausbeute 23 mg (23%).

**5:** Eine Lösung von 60 mg (0.28 mmol) **2** und 0.2 mL Triethylphosphan in 20 mL Pentan wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbbraune Lösung wird (zur Entfernung von überschüssigem  $\text{PEt}_3$ ) zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, der Extrakt eingeengt und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei kristallisiert **5** als hellbraune Nadeln,  $\text{Fp}=88^\circ\text{C}$ , Ausbeute 42 mg (47%). Der Extraktionsrückstand enthält wenig Azoxyferrocen,  $\text{Fc}-\text{N}=\text{N}(\text{O})-\text{Fc}$ , das durch Chromatographie an Silicagel (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan gereinigt werden kann;  $M_r=414$  (MS).

Eingegangen am 14. März,  
ergänzt am 17. Mai 1984 [Z 759]

[1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Fe, Eisenorganische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 4, Springer, Berlin 1980.

[2] E. M. Acton, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1487.

[3] L. N. Nekrasov, *Elektrokhimiya* 11 (1975) 851; *Sov. Electrochem.* 11 (1975) 789.

[4] H. Grubert, K. L. Rinehart, *Tetrahedron Lett.* 1959, Nr. 12, S. 16.

[5] Vgl. M. Herberhold, M. Ellinger, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 227.

[6] J. Kroner, W. Schneid, N. Wiberg, B. Wrackmeyer, G. Ziegleder, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 74 (1978) 1909.

[7] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4011.

[8] Charakterisierung von **1**: Relative Molekülmasse  $M_r=445$  (MS); IR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ]:  $\nu(\text{NC})=2160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NO})=1645 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=5.32$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$ ), 4.21 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ ), 5.01, 4.21 (2 m,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$ ), 1.47 (s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=99.6$  ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}$ ), 70.1 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ ), 121.2, 67.4, 67.2, 63.4, 63.2 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$ ), 30.1 ( $\text{CH}_3$ ).

### Hydridoplatin(II)-Komplexe mit Phosphiten oder Phosphoniten und ihre Reaktionen mit Methylacrylat\*\*

Von Werner R. Meyer und Luigi M. Venanzi\*

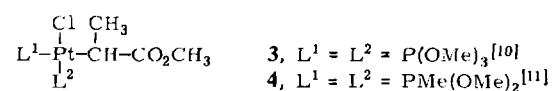
Komplexe des Typs  $\text{trans-PtHXL}_2$  ( $\text{L}$  = tertiäres Phosphan,  $\text{X}$  = Halogenid) sind seit langem bekannt<sup>[1]</sup>, die analogen Verbindungen mit  $\text{L}=\text{P}(\text{OR})_3$ ,  $\text{PR}'(\text{OR})_2$  oder  $\text{PR}_2(\text{OR})$  sind jedoch bisher nicht beschrieben worden, obwohl  $\text{PtHCl}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  als Cokatalysator für Isomerisierungen von Substraten mit beliebiger Verteilung von Doppelbindungen zu Produkten mit konjugierten Doppelbindungen postuliert wurde<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über die einfache Synthese von  $\text{trans-PtHCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  **1** und  $\text{trans-PtHCl}[\text{PMc}(\text{OMe})_2]_2$  **2** sowie die Reaktionen dieser Komplexe mit  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ .

Der Komplex **1** läßt sich mit hoher Ausbeute durch Umsetzung von  $\text{cis-PtCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ <sup>[3]</sup> mit  $\text{NaBH}_4$  in Acetonitril erhalten; durch Zugabe von Diethylether kann das farblose, feste Produkt ( $\nu(\text{Pt-H})=2050 \text{ cm}^{-1}$ ) isoliert werden. In getrocknetem Zustand zersetzt sich **1** rasch zu einem Gemisch von Folgeprodukten, wovon die Ausgangsverbindung  $\text{cis-PtCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  sowie  $\text{Pt}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ <sup>[4]</sup> anhand ihrer  $^{31}\text{P-NMR}$ -Parameter identifiziert wurden. Hingegen sind Lösungen von **1** bei Raumtemperatur sogar an der Luft stundenlang stabil.

Zur Charakterisierung des neuen Komplexes **1**<sup>[5]</sup> eignete sich vor allem die NMR-Spektroskopie<sup>[6]</sup>. So sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten in bezug auf den Hydridliganden sehr ähnlich denen von  $\text{trans-PtHCl}[\text{PEt}_3]_2$ <sup>[7]</sup>, und die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten sind typisch für einen  $\text{P}(\text{OR})_3$ -Komplex (d. h.  $\delta$  bei tiefem Feld, große Werte für  $^{1}\text{J}_{\text{P-P}}$ )<sup>[8]</sup>.

Auf ähnlichem Wege wie der Phosphit-Komplex **1** ist auch der thermisch beständiger Phosphonit-Komplex **2** zugänglich<sup>[9]</sup>.

Beide Verbindungen **1** sowie **2** reagieren in Aceton bei Raumtemperatur rasch mit  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$  zu den Insertionsprodukten **3** bzw. **4**.



An dieser Einschiebungsreaktion ist dreierlei bemerkenswert:

- Der glatte Verlauf, obwohl ein Chloridligand am Platinatom koordiniert ist; im Gegensatz zu **1** und **2** reagiert  $\text{trans-PtHCl}[\text{PEt}_3]_2$  unter ähnlichen Bedingungen nicht mit Methylacrylat<sup>[12]</sup>.
- Die Komplexe **3** und **4** haben die gewöhnliche *cis*-Konfiguration; sie wandeln sich nicht in ihre *trans*-Isomere um wie die entsprechenden  $\text{PEt}_3$ -Komplexe<sup>[13]</sup>.
- Bei der Insertion in die Pt-H-Bindung entsteht unabhängig von der Natur des verwendeten Lösungsmittels ausschließlich eine verzweigte Alkylkette; im Gegensatz dazu tritt bei den  $\text{PEt}_3$ -Komplexen neben der verzweigten Form immer auch das lineare Isomer auf, und das Verhältnis dieser beiden Formen ist abhängig vom Solvens<sup>[14]</sup>.

[\*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dipl.-Natw. W. R. Meyer  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätsstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Ciba-Geigy AG, Basel, unterstützt.