

gesetzt worden^[4,5]. Über die Bildung von hochmolekularem PE war in diesem Zusammenhang nichts bekannt.

Die **2a**-Katalysatoren sind in unpolaren Solventien löslich, die **2b**- und **2c**-Katalysatoren hingegen schwerlöslich. Die **2b**-Katalysatoren sind in Dimethylformamid (DMF) löslich, und Polymerisationen können mit DMF/Toluol-Lösungen gestartet werden; das entstehende Polyethen hat dann jedoch ein relativ niedriges Molekulargewicht (Tabelle 1); die Grenzviskositäten liegen gewöhnlich unter 1 dL/g, d.h. die Molekulargewichte unterhalb $5 \cdot 10^4$ g/mol. Unter dem Aspekt der Molekulargewichtsstreuung^[6] bietet das **2c**-Katalysatorsystem den größten Spielraum. Die Grenzviskositäten der PE-Proben in Tetralin bei 140°C erreichen, je nachdem welches nichtstabilisierte Ylid verwendet wird, Werte bis 10 dL/g und darüber, woraus sich Molekulargewichte von $\geq 10^6$ g/mol berechnen. Abbruch- und Übertragungsreaktionen lassen sich demnach in diesen von Alkylaluminium-Verbindungen freien Katalysatorsystemen^[7] zugunsten eines ungestörten Wachstums der Polymerketten ligandenabhängig zurückdrängen. Mit dem zweiten Ylidliganden^[8] und der Polarität des Lösungsmittels stehen chemische Steuerungsinstrumente für das „Tuning“ des **2c**-Katalysatorsystems zur Verfügung.

Eingegangen am 19. August,
ergänzte Fassung am 2. Oktober 1986 [Z 1906]

- [1] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 97 (1985) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 599.
- [2] Die Polymerisate sind mit Molekulargewichten M von ca. 10^3 g/mol PE-Wachs, Höhermolekulare Typen sind Hartwachs ($M \leq 10^4$ g/mol), HDPE ($M \approx 10^5$ g/mol) und UHMW-PE ($M \approx 10^6$ g/mol).
- [3] a) A. Schönberg, A. F. A. Ismail, *J. Chem. Soc.* 1940, 1374; b) R. F. Hudson, P. A. Chopard, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2178; c) G. Aksnes, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 692.
- [4] a) D. L. Beach, J. J. Harrison, US-Pat. 4293727 (6. Oktober 1981), Gulf Research and Development Company; b) V. Y. Kissin, D. L. Beach, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22 (1984) 333.
- [5] P. Häublé, DOS 2923206 (11. Dezember 1980), Chemische Werke Hüls AG.
- [6] HDPE-Molekulargewichte werden gewöhnlich von einem katalysatorspezifisch hohen auf ein niedrigeres Niveau „heruntergeregt“. Übliche Maßnahmen sind Temperaturerhöhung oder die Verwendung von Wasserstoff, Comonomeren oder einer zweiten Metallkomponente, d.h. allgemein von Abbruch- oder Übertragungsreagentien. Vgl. beispielsweise a) K.-Y. Choi, W. H. Ray, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* C25 (1985) 1; b) W. Kaminsky, K. Küpper, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 3 (1986) 377; c) J. Boor: *Ziegler-Natta-Catalysis and Polymerizations*, Academic Press, New York 1979, Kap. 10.
- [7] Unter Verwendung von Organoaluminium-Verbindungen erhalten wir modifizierte Katalysatoren.
- [8] Zum Vergleich der Elektronenstruktur von R_3PCH_2 mit R_3PNX - und R_3PO -Liganden vgl. auch K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3307, zit. Lit.
- [9] R. Kuhn, H. Krömer, G. Roßmanith, *Angew. Makromol. Chem.* 40/41 (1974) 361.

Heterometallcluster durch Carbonylmetallat-induzierten Bruch einer Pt-P-Bindung in $[PtCl_2(Ph_2PCH_2PPh_2)]^{**}$

Von Pierre Braunstein*, Nicolas Guarino,
Claude de Méric de Bellefon und Jean-Luc Richert

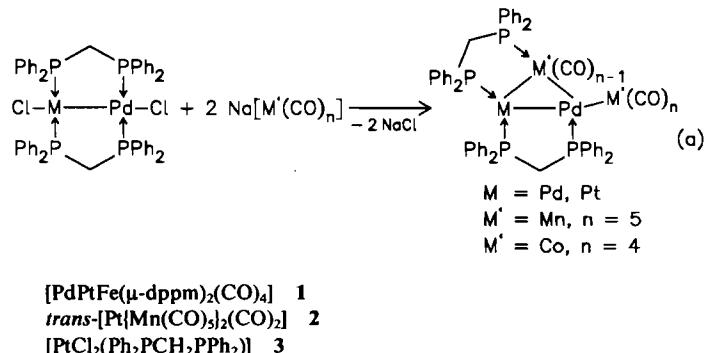
Die Synthese und Strukturaufklärung der ersten Heterometallcluster mit $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm) als Ligand [Gl.

[*] Dr. P. Braunstein, N. Guarino, Dr. C. de Méric de Bellefon, J.-L. Richert

Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS,
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde durch Atochem (Stipendium für J.-L. R.), das CNRS (ATP Chimie Fine 4384) und die Johnson-Matthey Co. Ltd. ($PtCl_2$) gefördert.

(a)^[1] zeigte, daß die Mobilität dieses Liganden, d.h. die Labilität der Pt-P-Bindung, wahrscheinlicher ist, als nach Befunden an $Pd(\mu\text{-dppm})_2Pd$ -Systemen^[2] erwartet worden war. Im $Pd(\mu\text{-dppm})_2Pt$ -System wird ein Metalcarbonyl-Fragment regioselektiv in die Pt-P-Bindung inseriert^[3], obwohl die Isomerisierung von **1**^[4] auch auf eine Labilität der Pt-P-Bindung hinweist; das $Pd(\mu\text{-dppm})_2Pt$ -System ist bis auf wenige Ausnahmen^[5] starr^[6].



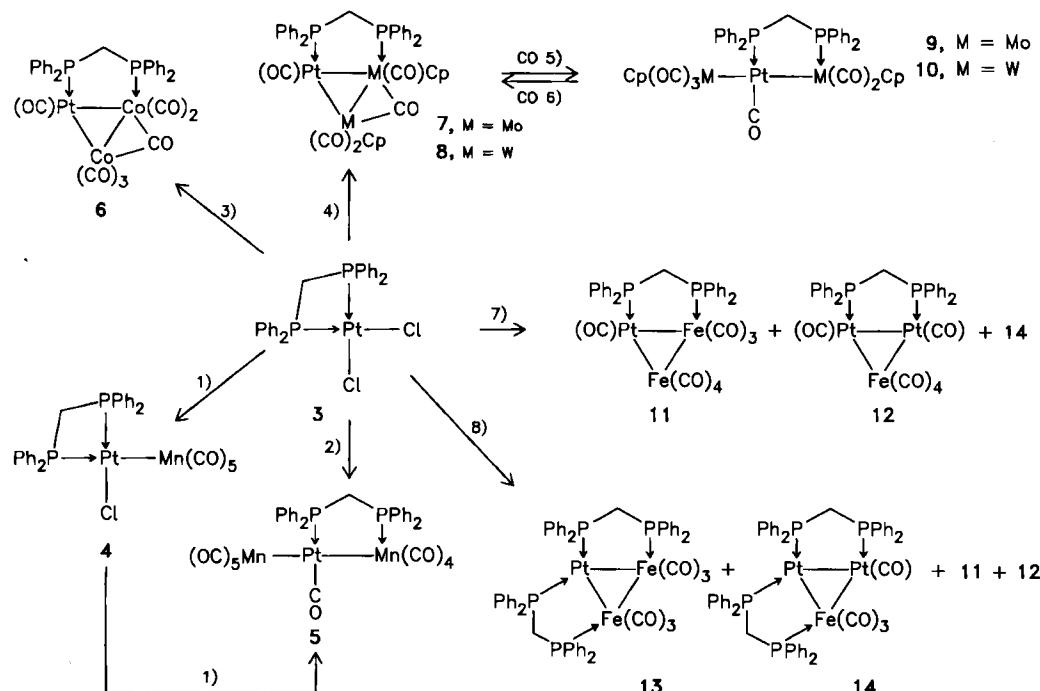
Wir hofften, durch eine Übertragung von Reaktion (a) auf einfache einkernige Komplexe (z.B. 3) zu neuen dppm-verbrückten Heterometallclustern zu gelangen und stellen nun unsere ersten Ergebnisse vor (Schema 1). Allen Reaktionen von Schema 1 ist gemeinsam, daß eine oder mehrere Pt-M-Bindungen geknüpft werden und daß mindestens eine Pt-P-Bindung erhalten bleibt. Die Unterschiede in Art oder Reaktivität der neuen Komplexe sind auf die verschiedenen Carbonylmetallate als Reagenzien zurückzuführen.

Komplex 4 entsteht durch Ersatz eines Chlorid-Liganden in 3 durch $[Mn(CO)_5]^{\ominus}$ und ist damit eines der wenigen Beispiele für einen zweikernigen Heterometallkomplex mit chelatisierendem (und nicht verbrückendem) dppm-Ligand^[7]. Mit einem zweiten Moläquivalent $[Mn(CO)_5]^{\ominus}$ entsteht aus 4 der Komplex 5. Dies spricht für 4 als Zwischenstufe der direkten Synthese von 5 aus 3 (Reaktion 2). Die Kristallstruktur des mit 5 verwandten linearen Komplexes 2 ist bereits bekannt^[8].

Aus 3 und zwei Äquivalenten $[Co(CO)_4]^{\ominus}$ (Reaktion 3) oder $[M(CO)_3Cp]^{\ominus}$ ($M = Mo, W$; $Cp = \eta^5-C_5H_5$) (Reaktion 4) entstehen die dreikernigen Heterometallcluster 6 bzw. 7 oder 8. Mit nur einem Äquivalent an Anion konnten hier keine 4 entsprechenden Zwischenstufen, sondern das Edukt 3 in 50% Ausbeute und der entsprechende Cluster 6, 7 oder 8 isoliert werden. 7 und 8 können unter milden Bedingungen reversibel CO zu 9 bzw. 10 addieren (Reaktion 5, Rückreaktion 6). Dabei wird selektiv die M-M-Bindung gespalten. Eine zu Reaktion 6 analoge reversible Abspaltung von CO aus 5 ist wegen der stärkeren Mn-CO-Bindungen nicht möglich.

Für eine transoide M-Pt-M-Anordnung in 5, 9 und 10 sprechen sterische Gesichtspunkte und die $^1J(PtP)$ -Werte, die nicht mit einem zu einer Pt-M-Bindung *trans*-ständigen Phosphoratom in Einklang sind^[7d].

Welcher Eisen-Platin-Cluster aus 3 entsteht, hängt vom verwendeten Eisencarbonyl-Reagens ab: Mit dem als Dehalogenierungsmittel bekannten $[Fe_2(CO)_9]$ (Reaktion 7) entstanden die neuen Cluster 11 und 12 sowie das bereits bekannte 14^[5c], die säulenchromatographisch getrennt wurden. $Na_2[Fe_2(CO)_9]$ (Reaktion 8) dagegen ergab neben 11, 12 und 14 (30% Ausbeute) den neuen Cluster 13. Die – vor allem im Pt-Fe-System ablaufenden – komplexen Redoxreaktionen beinhalten Ligandenwanderungen unter



Schema 1. 1) 1 Äquivalent $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, Tetrahydrofuran (THF), 20°C, 3 h. 2) 2 Äquivalente $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, THF, 20°C, 3 h. 3) 2 Äquivalente $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, THF, in 1 h von 0 auf 20°C, dann 3 h bei 40°C. 4) 2 Äquivalente $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}]$, 2 DME (Dimethoxyethan), THF, 50°C, 4 h. 5) 1 atm CO, THF, 0.1 h. 6) Trocknen bei 20°C im Vakuum. 7) 10 Äquivalente $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, THF, 20°C, 12 h. 8) 1 Äquivalent $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, THF, 0–20°C, 5 h.

sehr milden Bedingungen: Bei den Synthesen von **5–8**, **11** und **12** wandern CO-Gruppen vom Metall- zum Platinatom; in **5–8** und **11–14** ist ein Phosphoratom des dppm-Liganden an das Metall- oder ein zweites Platinatom gebunden; bei **13** wurde ein dppm-Ligand sogar vollständig übertragen, da dieser Cluster nur ein Platinatom, aber zwei dppm-Liganden enthält.

Die hier vorgestellten Heterometalcluster interessieren vor allem wegen der dppm-unterstützten Bildung von Metall-Metall-Bindungen und der Verwendung des Palladium-Analogons von **14** als Vorstufe für einen heterogenen Carbonylierungskatalysator, der selektiv *o*-Nitrophenol in Benzoxazol-2-on umwandelt^[4]. Die in den beschriebenen Reaktionen enthaltene Öffnung der P-M-Bindung eines chelatisierenden dppm-Liganden gelingt auch mit anderen Reagentien^[6, 7c, 9]. Die Produkte **5–14** enthalten mindestens einen fünfgliedrigen $\text{Pt}(\mu\text{-dppm})\text{M}$ -Ring, der stabiler ist als der viergliedrige $\text{Pt}(\eta^2\text{-dppm})$ -Ring in **3** und **4**. Die allgemeine Anwendbarkeit des hier vorgestellten Syntheseprinzips auf leicht zugängliche Edukte bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Arbeitsvorschriften und spektroskopische Daten

Von allen neuen Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten. Die ^1H -, $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ - und $^{195}\text{Pt}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren wurden mit einem FT-Bruker-WP200-SY-Spektrometer bei 200.13, 81.02 bzw. 42.95 MHz aufgenommen. Als externe Standards dienten TMS, 85proz. wäßrige H_3PO_4 bzw. eine 0.3 molare Lösung von $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ in D_2O .

4: 65% Ausbeute nach Umkristallisation aus THF/Hexan bei 20°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2056$ (vs), 1976 (s, br), 1954 (vs, br), 1933 (vs, br). – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (THF/ C_6D_6): $\delta = -36.2$ (d mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{PP}) = 60$, $^1J(\text{PtP}) = 2241$ Hz, 1P; P *trans* zu Mn), -47.4 (d mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{PP}) = 60$, $^1J(\text{PtP}) = 3364$ Hz, 1P; P *trans* zu Cl).

5 (aus Reaktion 2): 90% Ausbeute nach Umkristallisation aus THF/Hexan bei –30°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2073$ (m), 2022 (s), 1996 (m), 1966 (s, br), 1923 (m, br). – ^1H (CDCl_3): $\delta = 4.28$ (t mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{PH}) = 10.3$, $^3J(\text{PtH}) = 50.8$ Hz, 2H; CH_2). – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (THF/ C_6D_6): $\delta = 57.5$ (quadrupolverbreitetes, nicht aufgelöstes Signal, 1P; MnP), 19.3 (d mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{PP}) = 79$, $^1J(\text{PtP}) = 3515$ Hz, 1P; PtP).

6: 81% Ausbeute nach Umkristallisation aus THF/Pentan bei –30°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2052$ (vs), 2017 (vs), 1995 (s, br), 1988 (s, br), 1757 (m, br). – ^1H (CDCl_3): $\delta = 4.63$ (t mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{PH}) = 10.7$, $^3J(\text{PtH}) = 48.0$ Hz, 2H; CH_2). – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (CDCl_3): $\delta = 22.2$ (quadrupolverbreitetes, nicht aufgelöstes Signal, 1P; CoP), -1.5 (d mit Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 26$, $^1J(\text{PtP}) = 3295$ Hz, 1P; PtP). – $^{195}\text{Pt}[^1\text{H}]$ (CDCl_3): $\delta = -2502$ (dd, $^1J(\text{PtP}) = 3294$, $^2J(\text{PtP}) = 47$ Hz).

7: 71% Ausbeute nach Umkristallisation aus Toluol bei –30°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1921$ (s), 1901 (vs), 1849 (s), 1778 (s). – ^1H (CDCl_3): $\delta = 5.32$ (s, 5H; Cp), 5.24 (s, 5H; Cp), 4.13 (t mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{PH}) = 9.5$, $^3J(\text{PtH}) = 55$ Hz, 2H; CH_2). – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (CDCl_3): $\delta = 46.3$ (d mit Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 45$, $^2J(\text{PtP}) = 118$ Hz, 1P; MoP), 27.3 (d mit Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 45$, $^1J(\text{PtP}) = 4062$ Hz, 1P; PtP).

8: 47% Ausbeute nach Extraktion mit CH_2Cl_2 /Hexan = 1/1 und Umkristallisation aus THF/Et₂O bei –30°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1918$ (s), 1895 (vs), 1838 (s), 1776 (s). – ^1H (CDCl_3): $\delta = 5.41$ (s, 5H; Cp), 5.27 (s, 5H; Cp). – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (CDCl_3): $\delta = 15.3$ (d mit W- und Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 53$, $^1J(\text{WP}) = 327$, $^2J(\text{PtP}) = 114$ Hz, 1P; WP), 21.6 (d mit Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 53$, $^1J(\text{PtP}) = 3936$ Hz, 1P; PtP).

9 und 10: Sie wurden nur in Lösung charakterisiert; die spektroskopisch bestimmte Ausbeute betrug 100%. – **9:** IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1935$ (s), 1899 (vs), 1832 (s). – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ ($\text{C}_6\text{D}_6\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 42.8$ (d mit Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 71$, $^2J(\text{PtP}) = 213$ Hz, 1P; MoP), 6.6 (d mit Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 71$, $^1J(\text{PtP}) = 3445$ Hz, 1P; PtP). – **10:** IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1932$ (s), 1900 (vs), 1822 (s).

11 (aus Reaktion 7): 65% Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, CH_2Cl_2 /Hexan = 35/100 v/v). – IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2054$ (s), 2019 (s), 1979 (s, br), 1960 (s, br), 1930 (w, sh), 1908 (w). – ^1H ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): $\delta = 5.12$ (dd mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{P}_{\text{Pt}}\text{H}) = 12.0$, $^2J(\text{P}_{\text{Fe}}\text{H}) = 10.6$, $^3J(\text{PtH}) = 45.1$ Hz, 2H; CH_2). – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (THF/ $\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): $\delta = 53.9$ (d mit Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 49$, $^2J(\text{PtP}) = 12$ Hz, 1P; FeP), 14.7 (d mit Pt-Satelliten, $J(\text{PP}) = 49$, $^1J(\text{PtP}) = 3151$ Hz, 1P; PtP). – MS (CI): m/z 915 (M^+), schrittweiser Verlust von acht CO-Molekülen. Dieser Cluster wurde auch röntgenographisch charakterisiert: P. Braunstein et al., unveröffentlicht.

12 (aus Reaktion 8): 19% Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, CH_2Cl_2 /Hexan = 70/100 v/v). – IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2047$ (s), 2018 (s), 1994 (s), 1942 (s), 1909 (s). – ^1H ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): $\delta = 6.14$ (t mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{PH}) = 11.5$, $^3J(\text{PtH}) = 68.0$ Hz, 2H; CH_2). – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (THF/ $\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): $\delta = -2.4$ (s mit Pt-Satelliten, $^1J(\text{PtP}) = 3187$, $^2J(\text{PtP}) = -74$, $^3J(\text{PtPt}) = 1373$, $J(\text{PP}) = 30$ Hz; die Parameter wurden mit dem Spinsimulationsprogramm PANIC (Bruker) bestimmt). – MS (CI): m/z 998 (M^+), schrittweiser Verlust von sechs CO-Molekülen. Dieser Cluster wurde auch röntgenographisch charakterisiert: P. Braunstein et al., unveröffentlicht.

13 (aus Reaktion 8): 1% Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan} = 70/100 \text{ v/v}$). - IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1991$ (s, br), 1941 (s, br), 1928 (w, br), 1858 (w, br). - ^1H ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$): $\delta = 4.28$ (t mit Pt-Satelliten, $^2J(\text{PH}) = 9.7$, $^3J(\text{PtH}) = 37.8 \text{ Hz}$, 2H; CH_2). - $^{31}\text{P}[\text{H}]$ (THF/ C_6D_6): $\delta = 56.6$ (m, 2P; FeP), 21.7 (m mit Pt-Satelliten, $^1J(\text{PtP}) = 3250 \text{ Hz}$, 2P; PtP). - MS (FD): m/z 1215 ($M^\bullet - \text{CO}$), 1075 ($M^\bullet - 6 \text{ CO}$).

Eingegangen am 8. August,
ergänzte Fassung am 6. Oktober 1986 [Z 1897]

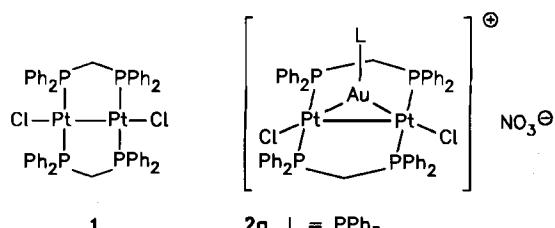
- [1] a) P. Braunstein, J.-M. Jud, Y. Dusausoy, J. Fischer, *Organometallics* 2 (1983) 180; b) P. Braunstein, J.-M. Jud, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 5.
- [2] A. L. Balch, *Adv. Chem. Ser.* 196 (1982) 243.
- [3] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) C 14.
- [4] P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 768.
- [5] a) R. J. Puddephatt, K. A. Azam, R. H. Hill, M. P. Brown, C. D. Nelson, R. P. Moulding, K. R. Seddon, M. C. Grossel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5642; b) R. J. Blau, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 878; c) M. C. Grossel, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) C 50.
- [6] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 99.
- [7] a) G. Smith, D. J. Cole-Hamilton, A. C. Gregory, N. G. Gooden, *Polyhedron* 1 (1982) 97; b) K. A. Mead, I. Moore, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2083; c) M. R. Awang, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *ibid.* 1983, 2091; d) P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Organometallics* 3 (1984) 1772; e) B. Delavaux, B. Chaudret, F. Dahan, R. Poilblanc, *ibid.* 4 (1985) 935.
- [8] O. Bars, P. Braunstein, J.-M. Jud, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 771.
- [9] Siehe z.B. a) M. M. Olmstead, C.-L. Lee, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2712; b) C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2487; c) C. R. Langrick, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *ibid.* 1984, 1233; d) B. R. Lloyd, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* 90 (1984) L-77; e) S. W. Carr, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2131; f) S. Sabo, B. Chaudret, D. Gervais, *J. Organomet. Chem.* 292 (1985) 411; g) M. C. Grossel, J. R. Batson, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 391, zit. Lit.; h) B. Delavaux, B. Chaudret, J. Devillers, F. Dahan, G. Commenges, R. Poilblanc, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3703.

Neue AuPt₂-„A-frame“-Cluster**

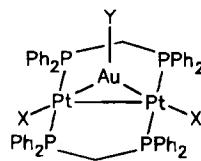
Von *Gilles J. Arsenault, Ljubica Manojlović-Muir**,
*Kenneth W. Muir, Richard J. Puddephatt** und
Ilse Treurnicht

Die Chemie der Metall-Metall-Bindung in Diplatin(I)-Komplexen wie **1** und in den analogen Gold(II)-Komplexen hat sich rasch entwickelt. Viele Reaktionsmöglichkeiten zweikerniger Komplexe wurden gefunden^[1,2]. Obwohl sich eine große Zahl ungesättigter und elektrophiler Reagenzien an die Metall-Metall-Bindung von **1** addiert, waren noch keine Reaktionen mit elektrophilen Metallfragmenten unter Clusterbildung bekannt^[3]. Während z. B. „CH₂“ aus CH₂N₂ mit der Pt-Pt-Bindung von **1** reagiert, inseriert sich das isolobale SnCl₂ in die Pt-Cl-Bindung^[4,5]. Wir beschreiben nun die Addition elektrophiler Goldfragmente (AuX oder AuPPh₃) an die Pt-Pt-Bindung von **1**. Analoge Kupfer- und Silberfragmente dagegen reagieren nicht mit der Pt-Pt-Bindung.

Aus **1** und [Au(NO₃)(PPh₃)] oder [AuCl(SMe₂)] entsteht praktisch quantitativ kationisches **2a** bzw. neutrales **3a**. Ihre NMR-Spektren sind für „A-frame“-Komplexe charakteristisch^[4,6]. **3b**^[6] entsteht bei der Reaktion von [Pt₂(μ-



2a, L = PPh₃
2b, L = Ph₂PCH₂PPh₂AuCl
2c, L = Ph₂P(CH₂)₂PPh₂AuCl



dppm)₃] (dppm = Ph₂PCH₂PPh₂)^[7] mit AuC≡CtBu^[8] und reagiert mit CH₂Cl₂ zu **3c**. Aus **3c** und NaI wird der Komplex **3d**^[6] gebildet, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde (Abb. 1)^[9].

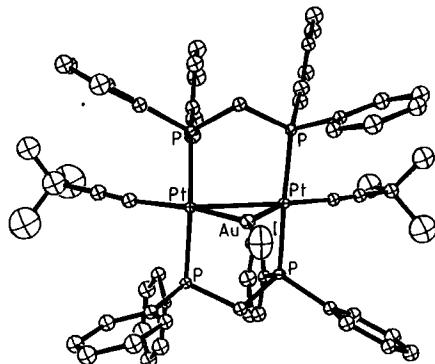
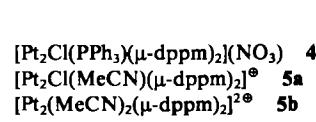


Abb. 1. Struktur von **3d** im Kristall (Kohlenstoffatome nicht beschriftet, Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungs-längen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Au-I 2.580(2), Pt-P 2.274(5)-2.289(6), Pt-C 2.01(3), 2.02(3); Pt-Au-Pt 64.5(1), Au-Pt-C 151.0(7), 151.7(6), Pt-C-C 172(2), 177(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Obwohl also Pt₂Au-Cluster sehr leicht entstehen, konnten bisher keine entsprechenden Silber- oder Kupfer-Derivate hergestellt werden: Aus **1** und [M(NO₃)(PPh₃)] (M = Cu, Ag) wird **4** und MCl gebildet (Ersatz von Cl⁻ durch PPh₃). Entsprechend reagiert **1** mit einem oder zwei Äquivalenten [Cu(MeCN)₄]²⁺ zu **5a** bzw. **5b**. Mit CuCl im Überschuß wird ein 1:1-Addukt erhalten, das jedoch kein A-frame-Komplex ist, sondern vermutlich die ungewöhnliche Struktur **6** aufweist, die durch Addition von CuCl an einen Chlorid-Liganden von **1** gebildet würde. Der Komplex **6** zeigt in Lösung fluktuierendes Verhalten, und aus der Lösung scheidet sich langsam CuCl ab. Ein Kriterium für den Strukturvorschlag **6** ist das Tieftemperatur-¹⁹⁵Pt-



6

[*] Dr. Lj. Manojlović-Muir, Dr. K. W. Muir
Department of Chemistry, University of Glasgow
GB-Glasgow G12 8QQ (Schottland)
Dr. R. J. Puddephatt, Dr. G. J. Arsenault, Dr. I. Treurnicht
Department of Chemistry, University of Western Ontario
London N6A 5B7 (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde von der N.S.E.R.C. (Canada) und der S.E.R.C. (Großbritannien) gefördert.