

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

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

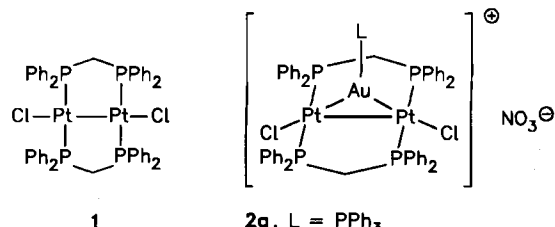
- [1] a) P. Braunstein, J.-M. Jud, Y. Dusauso, J. Fischer, *Organometallics* 2 (1983) 180; b) P. Braunstein, J.-M. Jud, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 5.  
[2] A. L. Balch, *Adv. Chem. Ser.* 196 (1982) 243.  
[3] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, *J. Organomet. Chem.* 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 $\text{AuPt}_2$ -, „A-frame“-Cluster\*\*

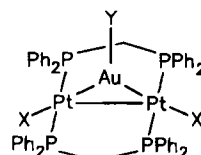
Von Gilles J. Arsenault, Ljubica Manojlović-Muir\*,  
Kenneth W. Muir, Richard J. Puddephatt\* und  
Ilse Treurnicht

Die Chemie der Metall-Metall-Bindung in Diplatin(II)-Komplexen wie 1 und in den analogen Gold(III)-Komplexen hat sich rasch entwickelt. Viele Reaktionsmöglichkeiten zweikerniger Komplexe wurden gefunden<sup>[1,2]</sup>. Obwohl sich eine große Zahl ungesättigter und elektrophiler Reagentien an die Metall-Metall-Bindung von 1 addiert, waren noch keine Reaktionen mit elektrophilen Metallfragmenten unter Clusterbildung bekannt<sup>[3]</sup>. Während z. B. „ $\text{CH}_2$ “ aus  $\text{CH}_2\text{N}_2$  mit der Pt-Pt-Bindung von 1 reagiert, inseriert sich das isolobale  $\text{SnCl}_2$  in die Pt-Cl-Bindung<sup>[4,5]</sup>. Wir beschreiben nun die Addition elektrophiler Goldfragmente ( $\text{AuX}$  oder  $\text{AuPPh}_3$ ) an die Pt-Pt-Bindung von 1. Analoge Kupfer- und Silberfragmente dagegen reagieren nicht mit der Pt-Pt-Bindung.

Aus 1 und  $[\text{Au}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)]$  oder  $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$  entsteht praktisch quantitativ kationisches 2a bzw. neutrales 3a. Ihre NMR-Spektren sind für „A-frame“-Komplexe charakteristisch<sup>[4,6]</sup>. 3b<sup>[6]</sup> entsteht bei der Reaktion von  $[\text{Pt}_2(\mu-$



2a, L =  $\text{PPh}_3$   
2b, L =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{AuCl}$   
2c, L =  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{AuCl}$



3a, X = Y = Cl  
3b, X = Y =  $\text{C}\equiv\text{CtBu}$   
3c, X =  $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ , Y = Cl  
3d, X =  $\text{C}\equiv\text{CtBu}$ , Y = I

$\text{dppm}]_3$  ( $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ )<sup>[7]</sup> mit  $\text{AuC}\equiv\text{CtBu}$ <sup>[8]</sup> und reagiert mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu 3c. Aus 3c und NaI wird der Komplex 3d<sup>[6]</sup> gebildet, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde (Abb. 1)<sup>[9]</sup>.

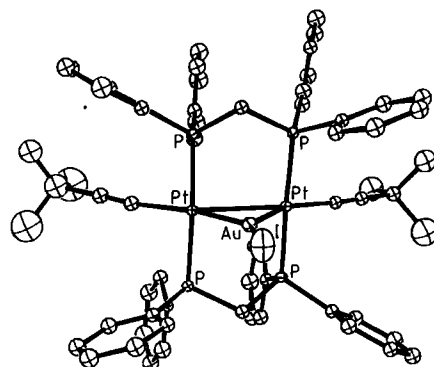


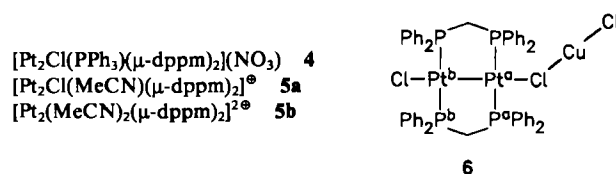
Abb. 1. Struktur von 3d im Kristall (Kohlenstoffatome nicht beschriftet, Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au-I 2.580(2), Pt-P 2.274(5)–2.289(6), Pt-C 2.01(3), 2.02(3); Pt-Au-Pt 64.5(1), Au-Pt-C 151.0(7), 151.7(6), Pt-C-C 172(2), 177(2).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

Obwohl also  $\text{Pt}_2\text{Au}$ -Cluster sehr leicht entstehen, konnten bisher keine entsprechenden Silber- oder Kupfer-Derivate hergestellt werden: Aus 1 und  $[\text{M}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) wird 4 und  $\text{MCl}$  gebildet (Ersatz von  $\text{Cl}^-$  durch  $\text{PPh}_3$ ). Entsprechend reagiert 1 mit einem oder zwei Äquivalenten  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$  zu 5a bzw. 5b. Mit  $\text{CuCl}$  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  $\text{CuCl}$  an einen Chlorid-Liganden von 1 gebildet würde. Der Komplex 6 zeigt in Lösung fluktuierendes Verhalten, und aus der Lösung scheidet sich langsam  $\text{CuCl}$  ab. Ein Kriterium für den Strukturvorschlag 6 ist das Tieftemperatur- $^{195}\text{Pt}$ -

[\*] Dr. Lj. Manojlović-Muir, Dr. K. W. Muir  
Department of Chemistry, University of Glasgow  
GB-Glasgow G12 8QQ (Schottland)

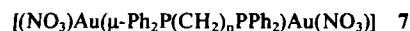
Dr. R. J. Puddephatt, Dr. G. J. Arsenault, Dr. I. Treurnicht  
Department of Chemistry, University of Western Ontario  
London N6A 5B7 (Canada)

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

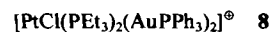


NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> mit zwei Signalen für zwei nicht-äquivalente Platinatome. Die Kopplungskonstante  $^1J(\text{PtPt})$  ist mit 10334 Hz größer als im Edukt **1** (8145 Hz<sup>[10]</sup>). In A-frame-Clustern findet man niedrigere  $^1J(\text{PtPt})$ -Werte:  $6980 \pm 50$  Hz für **2a** und  $6200 \pm 100$  Hz für **3a**.

Einige Digold-Reagentien verhalten sich sowohl wie Gold- als auch wie Kupfer/Silber-Reagentien. So führt die Reaktion von **7** ( $n = 1, 2$ ) mit zwei Äquivalenten **1** zu **2b** bzw. **2c** und  $[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{NO}_3)(\mu\text{-dppm})_2]$ . Das erste Goldatom addiert sich an die Pt-Pt-Bindung, während das zweite einen Chlorid-Liganden aus einem zweiten Molekül **1** abstrahiert. Wir nehmen an, daß sterische Gründe die erwartete Bildung eines verbrückten Bis(A-frame-Komplexes) verhindern.



Aus Abbildung 1 geht hervor, daß das AuI-Fragment in **3d** die Pt<sub>2</sub>-Einheit symmetrisch zu einem dreieckigen Pt<sub>2</sub>Au-Cluster verbrückt. Die Abstände PtAu [2.656(2) und 2.661(2) Å] und PtPt [2.837(1) Å] sprechen für bindende Wechselwirkungen. Die Cluster **2** und **3** enthalten daher eine Gruppe mit 3z-2e-Bindungen, in der die Platinatome jeweils eine 16e- und das Goldatom eine 14e-Konfiguration haben. Diese Komplexe sind die ersten Beispiele für Pt<sub>2</sub>Au-Cluster mit 42 Elektronen. Der einzige andere bisher bekannte dreikernige Pt-Au-Cluster ist der 40e-Komplex **8**<sup>[11]</sup>.



Unsere Ergebnisse machen deutlich, daß innerhalb der Münzmetalle Gold am besten zur Bildung von Heterometallbindungen PtM (M = Cu, Ag, Au) befähigt ist.

Eingegangen am 1. September,  
veränderte Fassung am 13. Oktober 1986 [Z 1913]

- [1] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* 1982, 99, zit. Lit.  
[2] a) H. Schmidbaur, C. Hartmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 575; b) H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566; c) H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., A. M. Mazany, *ibid.* 3 (1984) 1310; d) S. L. Schiavo, G. Bruno, P. Piraino, F. Faraone, *ibid.* 5 (1986) 566; e) W. A. Herrmann, W. Kalcher, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3861; f) R. Uson, A. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* 70 (1986) 1.  
[3] Y. Yamamoto, K. Takahashi, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2458.  
[4] K. A. Azam, A. A. Frew, B. R. Lloyd, Lj. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 4 (1985) 1400.  
[5] M. C. Grossel, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1975) L275.  
[6] **2a**: gelbe Nadeln,  $F_p = 182\text{--}220^\circ\text{C}$  (Zers.); NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.56$  [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 14$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 20$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ], 5.02 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 14$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 112$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ];  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 8.3$  [ $^1J(\text{PtP}) = 2400$ ,  $^2J(\text{PtP}) = -100$ ,  $^2J(\text{PP}) = 62$ ,  $^4J(\text{PP}) = 26$  Hz; P von dppm], 36.5 [ $^2J(\text{PtP}) = 600$  Hz; PPh<sub>3</sub>]. **3a**: rote Plättchen,  $F_p = 235\text{--}245^\circ\text{C}$ ; NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 4.10$  [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 14$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 20$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ]; 4.69 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 14$ ,  $^2J(\text{PH}) = 2$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 112$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ];  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 9.1$  [ $^1J(\text{PtP}) = 2410$ ,  $^2J(\text{PtP}) = -78$ ,  $^2J(\text{PP}) = 59$ ,  $^4J(\text{PP}) = 25$  Hz; P von dppm]. **3b**: NMR-Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.89$  [s, 18H;  $2 \times t\text{BuCCPt}$ ], 1.69 [s, 9H;  $t\text{BuCCAu}$ ], 4.93 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 13$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ], 5.26 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 13$ ,  $^2J(\text{PH}) = 2$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 97$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ];  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 8.71$  [ $^1J(\text{PtP}) = 2556$ ,  $^2J(\text{PtP}) = -45$ ,  $^2J(\text{PP}) = 69$ ,  $^4J(\text{PP}) = 25$  Hz; P von dppm]. **3d**: NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.58$  [s, 18H;  $2 \times t\text{BuCCPt}$ ], 4.62 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 13$ ,  $^2J(\text{PH}) = 6$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ], 5.48 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 13$ ,  $^2J(\text{PH}) = 2$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 90$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ];  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 8.90$  [ $^1J(\text{PtP}) = 2509$ ,  $^2J(\text{PtP}) = -18$ ,  $^2J(\text{PP}) = 64$ ,  $^4J(\text{PP}) = 25$  Hz; P von dppm]. **6**: orange Prismen,  $F_p = 195\text{--}240^\circ\text{C}$  (Zers.); NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-70^\circ\text{C}$ :  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 11.9$  [m,  $^1J(\text{PtP}) = 2860$  Hz; P<sup>a</sup>],  $-4.3$  [m,  $^1J(\text{PtP}) = 2760$  Hz; P<sup>b</sup>];  $^{195}\text{Pt}$  ( $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  als Standard):  $\delta = 652.9$  [m,  $^1J(\text{PtP}) = 2270$ ,  $^2J(\text{PtP}) = 105$ ,

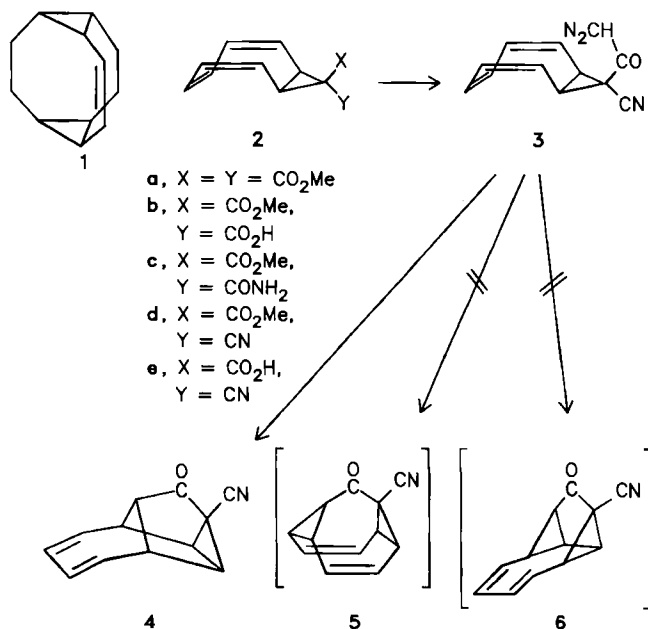
$^1J(\text{PtPt}) = 10334$  Hz; P<sup>a</sup>], 314.5 [m,  $^1J(\text{PtP}) = 2860$ ,  $^2J(\text{PtP}) = 153$ ,  $^1J(\text{PtPt}) = 10334$  Hz; P<sup>b</sup>]. Befriedigende Elementaranalysen aller neuen Komplexe **2**, **3** und **6**.

- [7] M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C 13.  
[8] G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.* 1962, 3220.  
[9] Orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna_2$ , (Nr. 33),  $a = 29.053(4)$ ,  $b = 16.131(3)$ ,  $c = 13.956(3)$  Å,  $V = 6540.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.671$  g cm<sup>-3</sup>;  $F(000) = 3128$ ,  $M_{\text{okt}} = 0.71069$  Å,  $\mu(M_{\text{okt}}) = 71.4$  cm<sup>-1</sup>. Die Intensität der Reflexe wurde bei Raumtemperatur an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen. Dem Strukturmodell liegen dppm-Wasserstoffatome auf berechneten Positionen ( $d(\text{CH}) = 1.0$  Å) und eine 6/*mmm*-Symmetrie mit  $d(\text{CC}) = 1.38$  Å für die Benzolringe zugrunde. Nur die Au-, Pt-, P- und I-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die least-squares-Verfeinerung für 4442 unabhängige Reflexe mit Absorptionskorrektur und  $I \geq 3\sigma(I)$  ergab  $R = 0.040$  und  $R_w = 0.050$ .  
[10] M. C. Grossel, J. R. Batson, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 391.  
[11] P. Braunstein, H. Lehn, D. Matt, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* 96 (1984) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 304.

## Ungewöhnliche 1,6-Addition eines Carbenoids\*\*

Von Michael Birkhahn, Eckehard V. Dehmlow\* und Hartmut Bögge

Tetracyclo[4.4.2.0<sup>2,10</sup>.0<sup>5,7</sup>]dodeca-3,8,11-trien **1** ist ein hochsymmetrischer, noch unbekannter Vertreter der (CH)<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe. Ein denkbarer Zugang zu Verbindungen dieses Typs wäre die intramolekulare Carbenoid-Addition eines geeignet substituierten Bicyclo[6.1.0]nonatriens. Als Modellreaktion haben wir die Zersetzung des Diazoketons **3** untersucht.



Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Dimethyldiazomalonat in CCl<sub>4</sub> in Gegenwart von [Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>] liefert **2a** und geringe Mengen an Bis- und Trisaddukten. Selektive Verseifung der *exo*-ständigen Estergruppe zu **2b** (3 h Kochen von **2a** mit KOH/MeOH), Umwandlung in das Amid **2c**,

[\*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow, Dipl.-Chem. M. Birkhahn, Dr. H. Bögge [\*] Fakultät für Chemie der Universität D-4800 Bielefeld 1

[\*] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF (Überlassung von Cyclooctatetraen) gefördert.