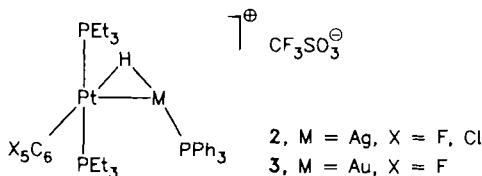


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Ein Pt_2AgH_2 -Komplex**

Von Alberto Albinati, Francesco Demartin,
Luigi M. Venanzi* und Martin K. Wolfer

Monokationen von Metallen der 11. Gruppe des Periodensystems bilden leicht hydridoverbrückte Heterometallkomplexe^[1-3]. Bemerkenswert sind die Ag^+ -Komplexe, bei denen eine Vielzahl von Koordinationsgeometrien beobachtet wird. Bei vielen dieser Komplexe tritt eine $\text{M}-\text{H}-\text{Ag}$ -Brücke auf, die durch die Koordination eines Ag^+ -Ions an einen einkernigen Hydridokomplex wie *trans*- $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{X}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ 1 entsteht; die Koordinationssphäre des Ag^+ -Ions wird vom Phosphan-Ligand komplettiert. Beispiele für diesen Verbindungstyp sind die Komplexe 2.



Die Bindung im $\text{Pt}-\text{H}-\text{Ag}$ -Fragment kann durch eine geschlossene Zweielektronen-Dreizentren-Bindung beschrieben werden^[4].

Wir fanden nun, daß in Komplexen wie 2 der Phosphanligand durch ein weiteres Moleköl von 1 ersetzt werden kann, wobei Verbindungen wie 4^[5] entstehen.



Analoge Verbindungen, beispielsweise mit C_6F_5 - anstelle von C_6Cl_5 -Resten und PMe_3 anstelle von PEt_3 sind ebenfalls dargestellt worden^[6]. Abbildung 1 zeigt die Anordnung der Metall- und Donoratome im Kation von 4, das aus zwei quadratisch-planaren *trans*- $[\text{PtH}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ -Einheiten besteht, die über ein Ag^+ -Ion verknüpft sind. Der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen beträgt 83.5° ^[7].

[*] Prof. L. M. Venanzi, Dr. M. K. Wolfer
Laboratorium für Anorganische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. A. Albinati, Dr. F. Demartin
Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Milano
Viale Abruzzi 42, I-20141 Mailand (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (L.M.V. und M.K.W.) sowie dem italienischen MPI und CNR (A.A.) gefördert.

Die beiden $\text{Pt}-\text{H}-\text{Ag}$ -Fragmente ähneln dem $\text{Pt}-\text{H}-\text{Au}$ -Fragment im Kation von 3^[1]. So werden relativ kurze $\text{Pt}-\text{M}$ -Abstände und kleine $\text{Pt}-\text{H}-\text{M}$ -Winkel beobachtet [4: $\text{Pt}-\text{Ag} = 2.791(1)$ Å, $\text{Pt}-\text{H}-\text{Ag} = 107(2)^\circ$; 3: $\text{Pt}-\text{Au} = 2.714(1)$ Å, $\text{Pt}-\text{H}-\text{Au} = 103(4)^\circ$]. Alle anderen Winkel und Abstände, die $\text{Pt}-\text{H}$ - und $\text{Ag}-\text{H}$ -Abstände eingeschlossen, liegen im erwarteten Bereich für Verbindungen dieses Typs^[1].

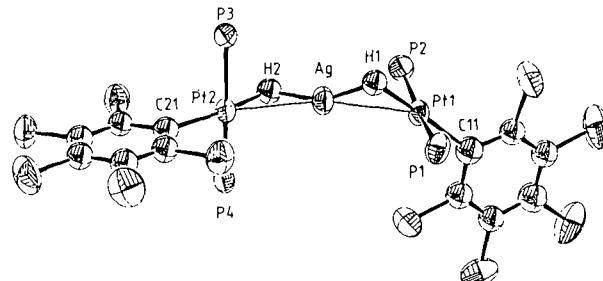


Abb. 1. Struktur des Kations von 4 im Kristall (ORTEP). Die Alkylgruppen der Phosphanliganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Ag}-\text{Pt}(1) = 2.791(1)$, $\text{Ag}-\text{Pt}(2) = 2.790(2)$, $\text{Pt}-\text{H} = 1.75(9)$, $\text{Ag}-\text{H} = 1.70(12)$ (Mittelwerte), $\text{Pt}(1)-\text{P}(1) = 2.311(5)$, $\text{Pt}(1)-\text{P}(2) = 2.330(2)$, $\text{Pt}(2)-\text{P}(3) = 2.334(6)$, $\text{Pt}(2)-\text{P}(4) = 2.306(6)$, $\text{Pt}(1)-\text{C}(11) = 2.07(1)$, $\text{Pt}(2)-\text{C}(21) = 2.06(2)$; $\text{Pt}(1)-\text{Ag}-\text{Pt}(2) = 166.05(4)$, $\text{Ag}-\text{H}(1)-\text{Pt}(1) = 106(4)$, $\text{Ag}-\text{H}(2)-\text{Pt}(2) = 109(5)$, $\text{H}(1)-\text{Ag}-\text{H}(2) = 152(2)$, $\text{P}(1)-\text{Pt}(1)-\text{P}(2) = 171.95(6)$, $\text{P}(3)-\text{Pt}(2)-\text{P}(4) = 171.91(7)$, $\text{Ag}-\text{Pt}(1)-\text{C}(11) = 149.7(1)$, $\text{Ag}-\text{Pt}(2)-\text{C}(21) = 147.3(2)$.

Abhängig vom Bindungsmodell, das man auf die $\text{Pt}-\text{H}-\text{Ag}$ -Wechselwirkung anwendet, erhält man unterschiedliche Koordinationspolyeder für das Silberatom.

Beschreibt man die Wechselwirkung durch eine geschlossene Zweielektronen-Dreizentren-Bindung^[4], d. h. zieht man eine deutliche $\text{Pt}-\text{Ag}$ -Wechselwirkung in Betracht, so ergibt sich für das Silberatom eine pseudotetraedrische Koordination, wobei die Ag-, H- und Pt-Atome wie in einem Spiran angeordnet sind. Beschreibt man die Ag-Pt-H-Bindung jedoch durch eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung der Pt-H- σ -Bindungselektronen mit dem Ag^+ -Zentrum, so ergibt sich für dieses eine lineare Koordination. Diese Modelle gleichen qualitativ denen, die zur Beschreibung von $\text{M}(\text{H}_2)$ -Wechselwirkungen herangezogen wurden, da das H_2 -Moleköl und das Pt-H-Fragment isolabil sind^[8]. Beide Modelle sind in Einklang mit der bekannten Ag^+ -Koordinationschemie, denn es wird häufig lineare oder tetraedrische Koordination beobachtet.

Es ist bemerkenswert, daß sich in Lösungen von Verbindungen der Kationen $[(\text{PR}_3)_2(\text{C}_6\text{X}_5)\text{Pt}(\mu-\text{H})\text{Ag}(\text{PR}_3)]^\oplus$ (in CH_2Cl_2 oder ähnlichen Solventien) ein Gleichgewicht zwischen diesen Ionen und kleinen Anteilen der einkernigen Spezies $[(\text{PR}_3)_2(\text{C}_6\text{X}_5)\text{Pt}(\mu-\text{H})\text{Ag}(\mu-\text{H})\text{Pt}(\text{C}_6\text{X}_5)(\text{PR}_3)_2]^\oplus$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et; $\text{X} = \text{Cl}$, F) sowie äquivalenten Anteilen der Ionen $[\text{Ag}(\text{PR}_3)_2]^\oplus$ einstellt^[1, 6].

Eingegangen am 23. November 1987 [Z 2510]

[1] a) M. Green, A. G. Orpen, I. D. Salter, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2497; b) H. Lehner, D. Matt, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6825; c) L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *ibid.* 106 (1984) 6874; d) F. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *ibid.* 107 (1985) 1760; e) P. Braunstein, T. M. Gomes Carneiro, D. Matt, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* 98 (1986) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 748; f) A. Albinati, H. Lehner, L. M. Venanzi, M. Wolfer, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3935.

[2] B. R. Sutherland, K. Folting, W. E. Streib, D. M. Ho, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3489.

- [3] P. D. Boyle, B. J. Johnson, B. D. Alexander, J. A. Casalnuovo, P. R. Gannon, S. M. Johnson, E. A. Larka, A. M. Muetting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1346.

[4] B. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 176.

[5] *Arbeitsvorschrift:* Durch Hinzufügen eines Äquivalents AgCF_3SO_3 zu einer Lösung von zwei Äquivalenten **1** in Diethylether, erhält man farbloses, luftstables, leicht lichtempfindliches **4**, von dem befriedigende Elementaranalysenwerte erhalten wurden. IR (Nujol): $\nu(\text{Pt-H-Ag})=1680$ (br.) und 1725 (br.) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta=-7.97$ ($^1\text{J}(\text{Pt}, \text{H})=570$, $^1\text{J}(\text{Pt}^{107}\text{Ag}, \text{H})=115$, $^1\text{J}(\text{Pt}^{109}\text{Ag}, \text{H})=134$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (36.43 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta=11.4$ ($^1\text{J}(\text{Pt}, \text{P})=2290$, $^3\text{J}(\text{Pt}^{107}, \text{Pt}^{109}, \text{Ag}, \text{P})=4.2$ Hz). $^{195}\text{Pt-NMR}$ (53.75 MHz, K_2PtCl_4 ext., CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta=-4851$ ($\text{J}(\text{Pt}, \text{Pt}^{107}\text{Ag})=475$, $\text{J}(\text{Pt}, \text{Pt}^{109}\text{Ag})=540$ Hz).

[6] M. K. Wolfer, *Dissertation Nr. 8151*, ETH Zürich 1986.

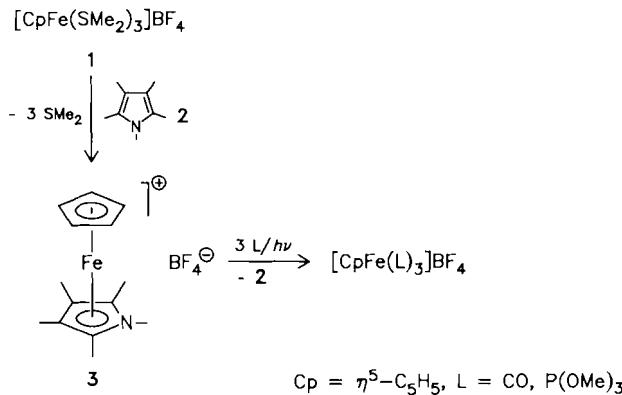
[7] **4:** Triklin, $\bar{P}1$, $a=13.853(3)$, $b=14.214(2)$, $c=15.611(3)$ Å, $\alpha=94.64(2)$, $\beta=90.48(2)$, $\gamma=110.39(2)$ °, $V=2869.7$ Å 3 , $Z=2$. Die Daten wurden bei Raumtemperatur mit einem CAD4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$) bis zu $2\theta \leq 45$ ° gesammelt. Es wurde mit $\omega/2\theta$ -Abtastung und unterschiedlicher Abtastgeschwindigkeit gearbeitet, um eine konstante statistische Genauigkeit der gemessenen Intensitäten sicherzustellen. 7090 Reflexe (korrigiert für Absorption und Zerfall) wurden gesammelt. 5235 von diesen wurden zur Lösung (Patterson- und Fourier-Methoden) und Verfeinerung der Struktur benutzt ($F_0 \geq 2.5 \sigma(F_0)$). Hierzu wurden für die Pt-, P- und F-Atome des Kations sowie für die Atome des Anions anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. In diesem Stadium der Strukturbestimmung wies ein Fourier-Differenzen-Diagramm zwei Maxima auf, die den verbrückenden Hydrido-Liganden zugeordnet und zufriedenstellend verfeinert wurden. Als letzter Wert für R ergibt sich 0.049 (beob. Refl.). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52845, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] a) J. K. Burdett, M. R. Pourian, *Organometallics* 6 (1987) 1684; b) J. K. Burdett, J. R. Phillips, M. R. Pourian, M. Poliakoff, J. J. Turner, R. Upmacis, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3054.

Stabile Sandwich-Komplexe mit Pentamethylpyrrol-Liganden**

Von Norbert Kuhn, Eva-Maria Horn, Edgar Zauder,
Dieter Bläser und Roland Boese*

Von Pyrrol sind nur wenige Übergangsmetall-Komplexe bekannt^[1], und aufgrund der wenig stabilen Pyrrol-Metall-Bindung konnte nur $[(C_4H_4NMe)Cr(CO)_3]$ hinreichend charakterisiert werden^[1c,d]. Der zur Stabilisierung von Cyclopentadienylmetall-Komplexen bewährte Austausch der Wasserstoffatome gegen Methylgruppen^[2] zeigt auch im Falle der Pyrrol-Koordinierung die erhoffte Wirkung. Der durch Umsetzung des Sulfan-Komplexes **1**^[3] mit Penta-



methylpyrrol **2**^[4] zugängliche Komplex **3**^[5] ist im Gegensatz zum nicht näher charakterisierten analogen Komplex des *N*-Methylpyrrols^[1a,b] in Lösung wie im festen Zustand bis 80 °C stabil.

Die Struktur des Kations von 3 im Kristall (Abb. 1) zeigt seinen Metallocen-Charakter^[6]; der Winkel zwischen den „mittleren“ Ebenen der Ringliganden beträgt 3.4°. Der Pyrrolring ist um die Achse C1-N3 gefaltet (Faltungswinkel 12.3°), der Cyclopentadienylring um die Achse C13-C15 (Faltungswinkel 14.5°). Hierbei ist C2 zum Eisenatom hin und das diesem diagonal gegenüberliegende C14 vom Eisenatom weg orientiert. Das Lot vom Koordinationszentrum auf die mittlere Ebene des Pyrrolrings bildet mit der Verbindungsline zwischen dem Eisenatom und dem geometrischen Mittelpunkt des Pyrrolrings einen Winkel von nur 1.1°, d. h. es wird keine signifikante Ligand-Verschiebung beobachtet. Die an das Stickstoffatom gebundene Methylgruppe ist um 0.31 Å aus der Ringebene in die dem Koordinationszentrum entgegengesetzte Richtung herausgehoben. Der Abstand zwischen den Zentren der Ringliganden und dem Zentralmetall liegt mit 1.65 (Fe-C₅H₅) und 1.62 (Fe-C₄Me₄NMe) Å im Erwartungsbereich.

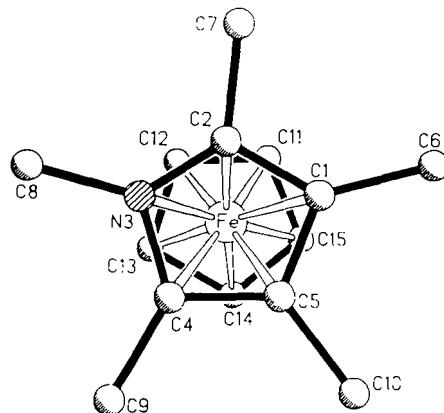
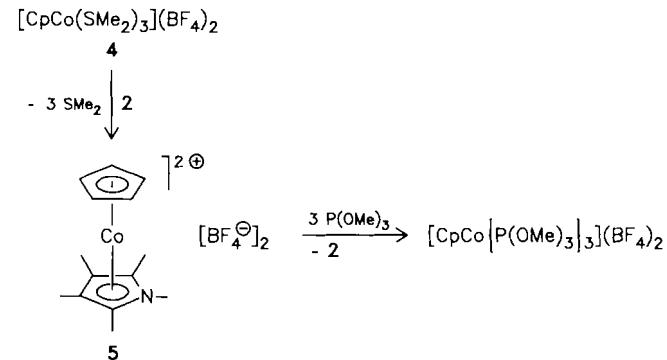


Abb. 1. Struktur des Kations von 3 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.40(1), C1-C5 1.41(3), C2-N3 1.34(2), N3-C4 1.36(3), C4-C5 1.42(3), Fe-C1 2.09(1), Fe-C2 1.88(2), Fe-N3 2.04(2), Fe-C4 2.03(1), Fe-C5 1.96(2), Fe-C11 2.07(1), Fe-C12 2.01(1), Fe-C13 1.94(3), Fe-C14 2.09(1), Fe-C15 2.04(4), Fe-Cp-Zentrum 1.65, Fe-C₄N-Zentrum 1.62, *d* (C-C(Cp)) 1.40; Cp-Zentrum-Fe-C₄N-Zentrum 179; der Mittelwert der Torsionswinkel C(n)-C₄N-Zentrum-Cp-Zentrum-C(n+10) beträgt 39°.

Das Kation von 3 ähnelt nicht nur Ferrocenen, sondern es ist auch mit Aren(cyclopentadienyl)eisen-Kationen verwandt^[7]. Die ¹³C-chemische Verschiebung des C₅H₅-Liganden von 3 ($\delta = 76.01$) liegt im üblichen Bereich (z. B. $\delta = 77.35$ für [(C₅H₅)Fe(C₆Me₆)][⊕]^[8]). Ebenso entspricht die durch photochemische Anregung mögliche Substitution des Pyrrol-Liganden in 3 gegen andere Neutralliganden (z. B. CO, P(OMe)₃) dem Reaktionsverhalten der Aren-Komplexe^[9].



[*] Prof. Dr. N. Kuhn, Dipl.-Chem. E.-M. Horn, Dipl.-Chem. E. Zauder
Fachbereich 6 (Chemie) der Universität Gesamthochschule
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg |

Dipl.-Ing. D. Bläser, Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität - Gesamthochschule
Universitätsstraße 5, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori, Duisburg, für Unterstützung.