

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.

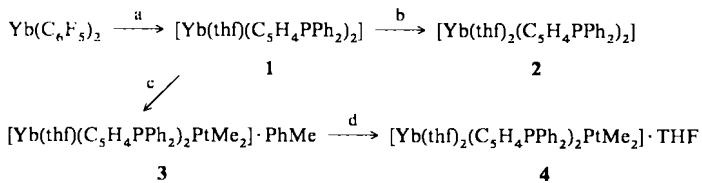
# Koordination eines neuartigen Organoytterbium(II)-Ligandensystems an Dimethylplatin(II); Röntgenstrukturanalyse des resultierenden Heterobimetall-Komplexes \*\*

Von *Glen B. Deacon\**, *Andreas Dietrich*, *Craig M. Forsyth*  
und *Herbert Schumann\**

Professor Friedo Huber zum 60. Geburtstag gewidmet

Heterobimetall-Komplexe (siehe z. B.<sup>[1]</sup>) interessieren, weil sie möglicherweise ungewöhnliche katalytische Eigenschaften haben, unter anderem in der Redoxkatalyse, die auf dem reaktiven Zusammenwirken beider Metallzentren beruhen. Wir stellen hier das neue Organoytterbium(II)-Liganden-System **1** und dessen Koordination an Dimethylplatin(II) vor sowie die Röntgenstrukturanalyse des resultierenden Heterobimetall-Komplexes **4** mit Yb<sup>II</sup> und Pt<sup>II</sup> als Metallzentren. In dieser Verbindung befindet sich das Lanthanoid im Gegensatz zu den bisher bekannten zweikernigen Organolanthanoid-Übergangsmetall-Komplexen<sup>[2-4]</sup> nicht im Acceptor-, sondern im Donorteil des Moleküls.

Durch Metallierung von Diphenylphosphinocyclopentadien<sup>[5]</sup> mit Bis(pentafluorphenyl)ytterbium<sup>[6]</sup> erhält man das Phosphinoytterbocen **1** als grünen, luftempfindlichen Feststoff<sup>[7]</sup> (Schema 1). Löst man **1** in THF, so kann man aus der weinroten Lösung orangefarbenes **2** isolieren. Festkörper-Elektronenspektren von **1** und **2** beweisen die formulierten Unterschiede<sup>[7]</sup>. Die chemische Verschiebung des Singu-



Schema 1. Reagentien und Bedingungen: a)  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{PPh}_2$ , THF/Et<sub>2</sub>O, 20 °C, 40 h, zur Trockne eindampfen, dann 80 °C, 2 h unter Vakuum aufbewahren, Röhren in Toluol, 20 °C, 24 h; b) THF, 20 °C, 10 min; c) PtMe<sub>3</sub>(cod), Toluol, 20 °C, 22 h; d) langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in heißem THF.

[\*] Dr. G. B. Deacon, C. M. Forsyth  
Chemistry Department, Monash University  
Clayton, Victoria 3168 (Australien)

Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. A. Dietrich  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Organolanthanoids. 16. Mitteilung und Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 51. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 15. Mitteilung: G. B. Deacon, D. L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.* 42 (1989) 845; 50. Mitteilung: H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Chem. Ber.*, im Druck.

lemts im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1** in Tetrahydrofuran<sup>[17]</sup> zeigt gleichwertige und unkoordinierte Phosphangruppen an<sup>[11]</sup>. Gemeinsam mit den Elektronenspektren von **1** in Tetrahydrofuran und festem **2** spricht das gegen eine  $\text{P} \rightarrow \text{Yb}$ -Koordination, die aber für festes **1** nicht auszuschließen ist. **2** dürfte demnach wie **4** (siehe unten) pseudotetraedrisch mit der Koordinationszahl acht für Ytterbium sein.

In Toluol suspendiertes **1** reagiert mit (cod)PtMe<sub>2</sub> (cod = *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien) unter Verdrängung des Cyclooctadiens und Bildung des luftempfindlichen zweikernigen Komplexes **3**<sup>[8]</sup> (Schema 1). Die Koordination der Phosphangruppen an Platin ist aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu erkennen<sup>[8]</sup>, das die erwartete Tieffeld-Verschiebung<sup>[1]</sup> des Signals gegenüber dem im freien Liganden **1** und eine P-Pt-Kopplung<sup>[8]</sup> zeigt, die in der gleichen Größenordnung liegt wie in *cis*-PtMe<sub>2</sub>(P<sup>t</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1856 Hz)<sup>[9]</sup>. Beim Umkristallisieren von **3** aus THF erhält man Einkristalle von **4** (Schema 1). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> beweist, daß Bis(diphenylphosphino)ytterbocen als zweizähniger Chelatligand an Platin koordiniert ist (Abb. 1). Ytterbium ist pseu-

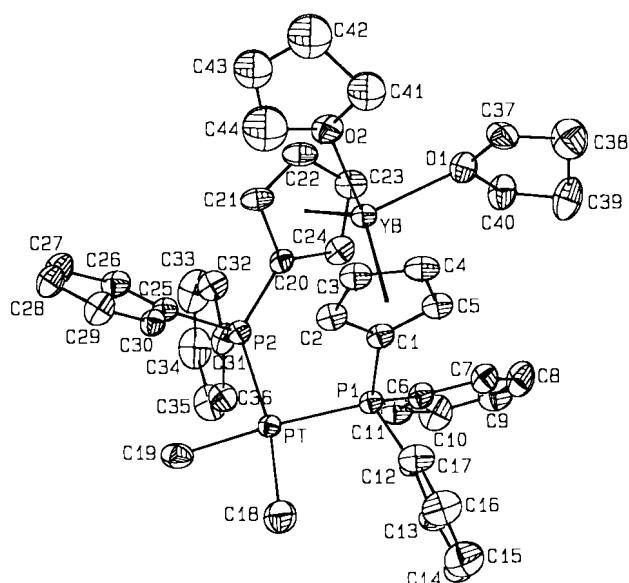


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (H-Atome und im Kristall vorhandenes THF aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] (CT1 und CT2 bedeuten die Zentren der Cyclopentadienylringe C1-C5 bzw. C20-C24): Yb-CT1 2.422(8), Yb-CT2 2.434(9), Mittelwert Yb-C (C1-C5, C20-C24) 2.71, Yb-O1 2.428(8), Yb-O2 2.379(6), Pt-P1 2.288(3), Pt-P2 2.290(3), Pt-C18 2.10(1), Pt-C19 2.12(1); CT1-Yb-CT2 133.6(3), O1-Yb-O2 93.7(3), CT1-Yb-O1 104.3(3), CT1-Yb-O2 106.5(3), CT2-Yb-O1 106.2(4), CT2-Yb-O2 105.5(4), C18-Pt-C19 82.2(5), P1-Pt-P2 99.4(1), C18-Pt-P1 92.1(4), C19-Pt-P1 174.2(4), C18-Pt-P2 168.5(4), C19-Pt-P2 86.3(4).

dotetraedrisch achtfach koordiniert (zwei gestaffelt angeordnete Cyclopentadienylliganden, zwei Tetrahydrofuran-Sauerstoffatome), während Platin nahezu quadratisch-planar umgeben ist. Der  $\text{Pt} \cdots \text{Yb}$ -Abstand von 5.01 Å schließt eine Metall-Metall-Bindung aus. Die Koordinationsverhältnisse an Ytterbium und Platin in **4** entsprechen denen im Ytterbium(II)-Komplex  $[\text{Yb}(\text{thf})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2]^{[12]}$  bzw. denen in anderen *cis*- $\text{PtMe}_2\text{P}_2$ -Komplexen<sup>[13]</sup>. Die Gerüste des phosphansubstituierten Ytterbocens **1** und des Dimethylplatin(II)-Komplexes werden demnach durch die Kombination zu **4** nicht wesentlich verändert.

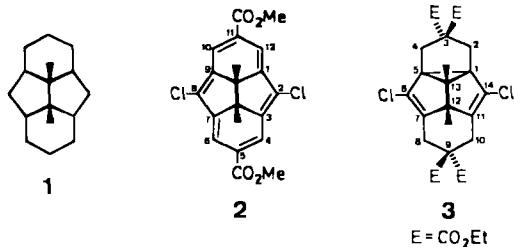
Eingegangen am 19. April 1989 [Z 3300]

CAS-Registry-Nummern:

1, 122425-14-3; 2, 122425-15-4; 3, 122425-16-5; 4, 122443-09-8; 4 (ohne THF), 122425-17-6; Yb(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 66080-22-6; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>PPh<sub>2</sub>, 58109-48-1; PtMe<sub>2</sub>(cod), 12266-92-1.

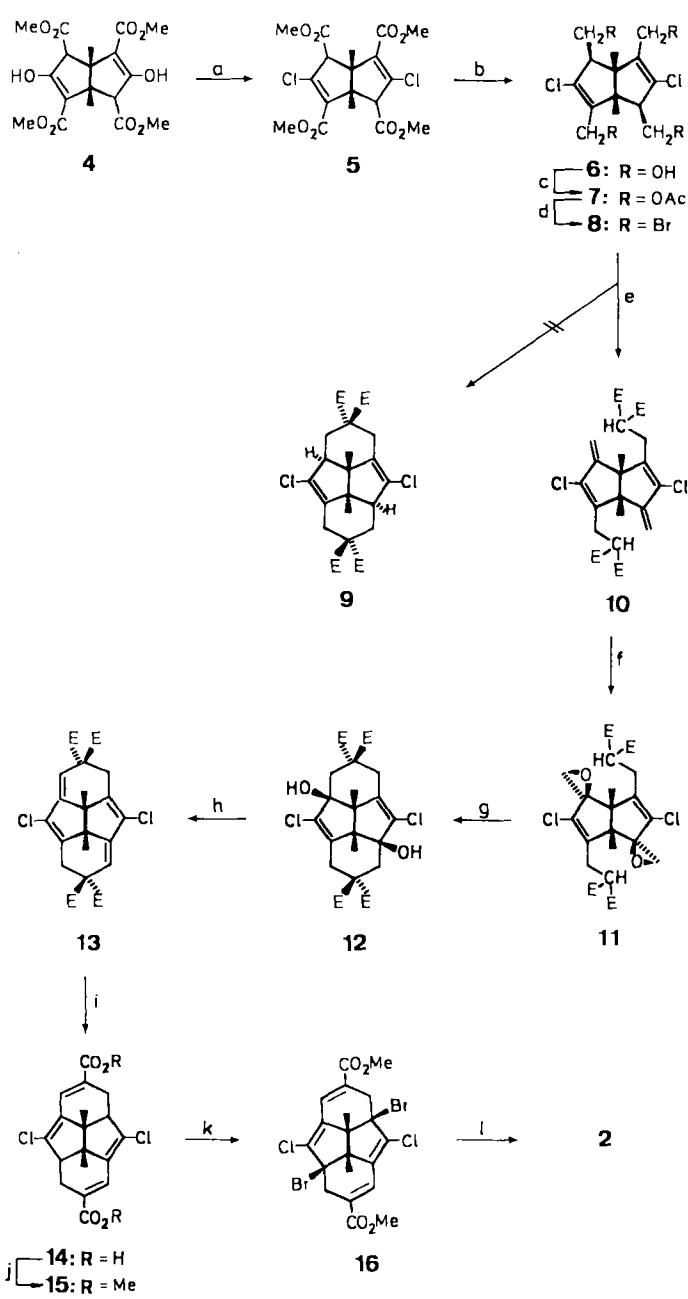
- [1] R. L. Dubois, C. W. Eigenbrot, A. Miedaner, J. C. Smart, R. C. Haltiwanger, *Organometallics* 5 (1986) 1405; R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 167, zit. Lit.
- [2] H. Schumann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 474.
- [3] W. J. Evans, *Polyhedron* 6 (1987) 803.
- [4] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 915.
- [5] F. Mathey, J. P. Lampin, *Tetrahedron* 31 (1975) 2685.
- [6] G. B. Deacon, W. D. Raverty, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 103.
- [7] 1 (Ausbeute 46%) und 2 (80%) wurden durch Elementaranalysen und spektroskopisch charakterisiert; UV/VIS: 1 (Nujol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 430, 590 nm, (THF): 400, 520 nm; 2 (Nujol): 390, 510 nm; <sup>1</sup>H-NMR: 1 (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O, TMS int.):  $\delta$  = 5.87 (t, br., C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P), 5.95 (t, <sup>3</sup>J(HP) = 3 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P), 7.17 (m, br., Ph); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: 1 (THF, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta$  = -20.5.
- [8] 3 (Ausbeute 79%) wurde durch Elementaranalysen und spektroskopisch charakterisiert; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O, TMS int.):  $\delta$  = 0.22 (t, <sup>3</sup>J(HP) = 8 Hz, <sup>2</sup>J(HP) = 68 Hz, MePt), 2.30 (s, 3H, MePh), 5.74 (s, br., C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P), 5.81 (s, br., C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>P), 7.08 - 7.21 (m, PhP + PhMe), 7.49 (t, <sup>3</sup>J(HP) = 8 Hz, PhP), <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta$  = 17.1 (t, <sup>1</sup>J(Pt) = 1920 Hz).
- [9] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* 10 (1973) 335.
- [10] 4, luftempfindliche rote Plättchen, C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>PtYb,  $M_r$  = 1113.1, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ ,  $a$  = 14.181(4),  $b$  = 14.927(5),  $c$  = 12.701(3) Å,  $\alpha$  = 100.34(2),  $\beta$  = 106.87(2),  $\gamma$  = 112.78(3) $^\circ$ ,  $V$  = 2238.6 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.651 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  1096, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, 0-2 $\theta$ -Scans im Bereich 1 $^\circ$   $\leq$   $2\theta$   $\leq$  52 $^\circ$  bei 140(5) K, 8462 unabhängige Reflexe, 6798 beobachtete Reflexe mit ( $F_0$   $\geq$  4 $\sigma(F_0)$ ). Daten auf Lorentz- und Polarisationseffekte sowie empirisch auf Absorption (min, max. 0.88/1.17) korrigiert. Strukturlösung durch Patterson- und Fourier-Methodik, Verfeinerung im geblockten Kleinst-Quadrat-Modus. Ein THF-Ligand ist fehlgeordnet (O2, C41-C44) mit zwei bevorzugten Positionen für C41 und C42. Die Atome C41-C44 wurden isotrop, alle anderen Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen ( $d(C-H)$  = 1.08 Å) mit einem einheitlichen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Die Einheitsgewichtung für die gesamte Verfeinerung ergab  $R$  = 0.038 (maximales shift/error-Verhältnis 0.014). Zwei Peaks mit 3.64 und 3.56 e/Å<sup>3</sup> Elektronendichte werden dem zusätzlichen THF-Molekül zugeschrieben. Die anomalen Dispersionsterme wurden mit SHELLX-76[11] berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54051, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] G. M. Sheldrick: *SHELX-76 Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge (UK).
- [12] M. F. Lappert, P. I. W. Yarrow, J. L. Atwood, R. Shakir, J. Holton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 987.
- [13] J. M. Wisner, T. J. Bartczuk, J. A. Ibers, *Organometallics* 5 (1986) 2044.



und das gespannte Semibullvalen 3 ist von Bedeutung für die Untersuchung extrem schneller Cope-Umlagerungen.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von 2 und 3 bietet sich der leicht zugängliche Tetraester 4<sup>[1]</sup> an, denn er enthält bereits 14 der 16 notwendigen C-Atome (von 1) in der topo-



Schematische Darstellung der Synthesewege von 2 und 3 aus 4. a) 1. 6 PCl<sub>5</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Δ, 5 h; 2. MeOH/H<sup>+</sup>, 65%. b) LiAlH<sub>4</sub>, Ether, Δ, 4 h. c) Ac<sub>2</sub>O, Pyridin, 100 °C, 2 h. b + c: 65%. d) HBr 33proz. in AcOH, 85 °C, 2d, 88%. e) 4 KCH(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>, DME/THF, RT, 80%. f) m-Chlorperbenzoic acid, Ether, RT, 18 h. g) KOtBu, THF, 0 °C → RT, 2 h. h) p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H, CHCl<sub>3</sub>, Δ, 2 h; f-h: 30%. i) KOH, MeOH/H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Ether, i + j: 81%. k) 2 N-Bromsuccinimide/CCl<sub>4</sub>, 85%. l) KOAc, Acetonitril, Δ, 12 h, 50%.

## Vom Bicyclo[3.3.0]octangerüst zu mehrfach überbrückten [12]Annulen und Semibullvalenen\*\*

Von Harald Kohnz, Bernhard Düll und Klaus Müllen\*

Der bisher unbekannte Tetracyclus 1 (12,13-cis-Dimethyl-tetracyclo[9.2.1.0<sup>5,13</sup>]tetradecan) ist der Grundkörper attraktiver Zielverbindungen: Erzeugung einer cyclischen  $\pi$ -Konjugation führt zu einem Ethandiyilden[12]annulen, und geeignete Umwandlung der zentralen Bicyclo[3.3.0]octan-einheit ergäbe ein langgesuchtes zweifach überbrücktes Semibullvalen. Als erste Beispiele für beide Titelsysteme stellen wir die Verbindungen 2 und 3 vor. Das Annulen 2 kann als konformativ starres 12 $\pi$ -Analogon von Cyclooctatetraen für das Studium von Elektronentransferprozessen dienen,

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. H. Kohnz, Dipl.-Chem. B. Düll  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 18 - 22, D-6500 Mainz 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.