

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.

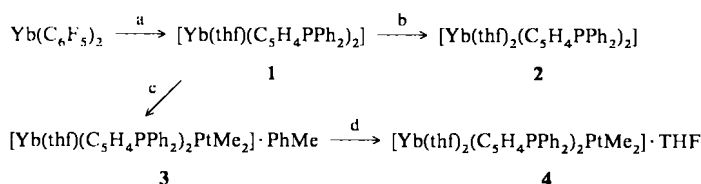
Koordination eines neuartigen Organoytterbium(II)-Ligandensystems an Dimethylplatin(II); Röntgenstrukturanalyse des resultierenden Heterobimetall-Komplexes **

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

Professor Friedo Huber zum 60. Geburtstag gewidmet

Heterobimetall-Komplexe (siehe z. B.^[1]) 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)-Ligandensystem **1** und dessen Koordination an Dimethylplatin(II) vor sowie die Röntgenstrukturanalyse des resultierenden Heterobimetall-Komplexes **4** mit Yb^{II} und Pt^{II} als Metallzentren. In dieser Verbindung befindet sich das Lanthanoid im Gegensatz zu den bisher bekannten zweikernigen Organolanthanoid-Übergangsmetall-Komplexen^[2–4] nicht im Acceptor-, sondern im Donorteil des Moleküls.

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



Schema 1. Reagentien und Bedingungen: a) $2\text{C}_2\text{H}_5\text{PPh}_2$, THF/ Et_2O , 20°C , 40 h, zur Trockne eindampfen, dann 80°C , 2 h unter Vakuum aufbewahren, Rühren in Toluol, 20°C , 24 h; b) THF, 20°C , 10 min; c) $\text{PtMe}_2(\text{cod})$, 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.

letts im ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** in Tetrahydrofuran^[7] zeigt gleichwertige und unkoordinierte Phosphangruppen an^[1]. 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)PtMe₂ (cod = *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien) unter Verdrängung des Cyclooctadiens und Bildung des luftempfindlichen zweikernigen Komplexes **3**^[8] (Schema 1). Die Koordination der Phosphangruppen an Platin ist aus dem ³¹P-NMR-Spektrum zu erkennen^[8], das die erwartete Tieffeld-Verschiebung^[1] des Signals gegenüber dem im freien Liganden **1** und eine P-Pt-Kopplung^[8] zeigt, die in der gleichen Größenordnung liegt wie in *cis*-PtMe₂(PEt₃)₂ (1856 Hz)^[9]. Beim Umkristallisieren von **3** aus THF erhält man Einkristalle von **4** (Schema 1). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[10] beweist, daß Bis(diphenylphosphino)ytterbocen als zweizähliger Chelatligand an Platin koordiniert ist (Abb. 1). Ytterbium ist pseu-

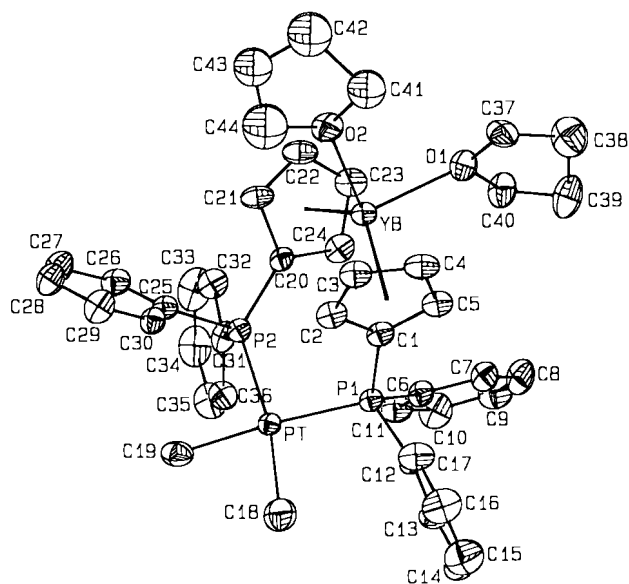


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (H-Atome und im Kristall vorhandenes THF aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (CT1) und CT2 bedeuten die Zentren der Cyclopentadienylanilinder C1-C5 bzw. C20-C24): Yb-CT1 2.422(8), Yb-CT2 2.434(9), Mittelwert Yb-C (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 Pt...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*-PtMe₂P₂-Komplexen^[13]. 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(C₆F₅)₂, 66080-22-6; C₃H₅PPH₂, 58109-48-1; PtMe₂(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. Mathy, 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): λ_{\max} = 430, 590 nm, (THF): 400, 520 nm; 2 (Nujol): 390, 510 nm; ¹H-NMR: 1 (C₆D₆O, TMS int.): δ = 5.87 (t, br., C₅H₄P), 5.95 (t, ³J(HP) = 3 Hz, C₅H₄P), 7.17 (m, br., Ph); ³¹P{¹H}-NMR: 1 (THF, 85% H₃PO₄ ext.): δ = -20.5.
- [8] 3 (Ausbeute 79%) wurde durch Elementaranalysen und spektroskopisch charakterisiert; ¹H-NMR (C₆D₆O, TMS int.): δ = 0.22 (t, ³J(HP) = 8 Hz, ²J(HPt) = 68 Hz, MePt), 2.30 (s, 3H, MePh), 5.74 (s, br., C₅H₄P), 5.81 (s, br., C₅H₄P), 7.08–7.21 (m, PhP + PhMe), 7.49 (t, ³J(HP) = 8 Hz, PhP), ³¹P{¹H}-NMR (THF, 85% H₃PO₄ ext.): δ = 17.1 (t, ¹J(PPt) = 1920 Hz).
- [9] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* 10 (1973) 335.
- [10] 4, luftempfindliche rote Plättchen, C₄₈H₅₈O₃P₂Yb, *M_r* = 1113.1, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 14.181(4), *b* = 14.927(5), *c* = 12.701(3) Å, α = 100.34(2), β = 106.87(2), γ = 112.78(3)°, *V* = 2238.6 Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.651 g cm⁻³, *F*(000) 1096, MoK α -Strahlung 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, θ -2 θ -Scans im Bereich 1° ≤ 2 θ ≤ 52° bei 140(5) K, 8462 unabhängige Reflexe, 6798 beobachtete Reflexe mit (*F_o* ≥ 4 σ (*F_o*)). Daten auf Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie empirisch auf Absorption (min, max. 0.88/1.17) korrigiert. Strukturlösung durch Patterson- und Fourier-Methodik, Verfeinerung im geblockten Kleinste-Quadrate-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/Å³ Elektronendichte werden dem zusätzlichen THF-Molekül zugeschrieben. Die anomalen Dispersionssterme wurden mit SHELX-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.

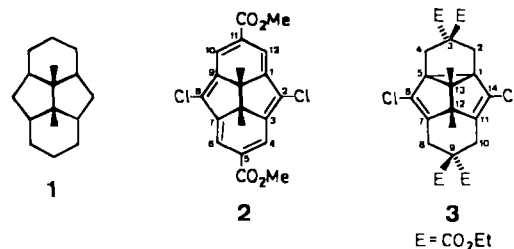
Vom Bicyclo[3.3.0]octangerüst zu mehrfach überbrückten [12]Annulenen und Semibullvalenen**

Von Harald Kohnz, Bernhard Düll und Klaus Müllen*

Der bisher unbekannte Tetracyclus 1 (12,13-*cis*-Dimethyl-tetracyclo[9.2.1.0^{5,13}.0^{7,12}]tetradecan) ist der Grundkörper attraktiver Zielverbindungen: Erzeugung einer cyclischen π -Konjugation führte zu einem Ethandiyliiden[12]annulen, und geeignete Umwandlung der zentralen Bicyclo[3.3.0]octaneinheit 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 π -Analogon von Cyclooctatetraen für das Studium von Elektronentransferprozessen dienen,

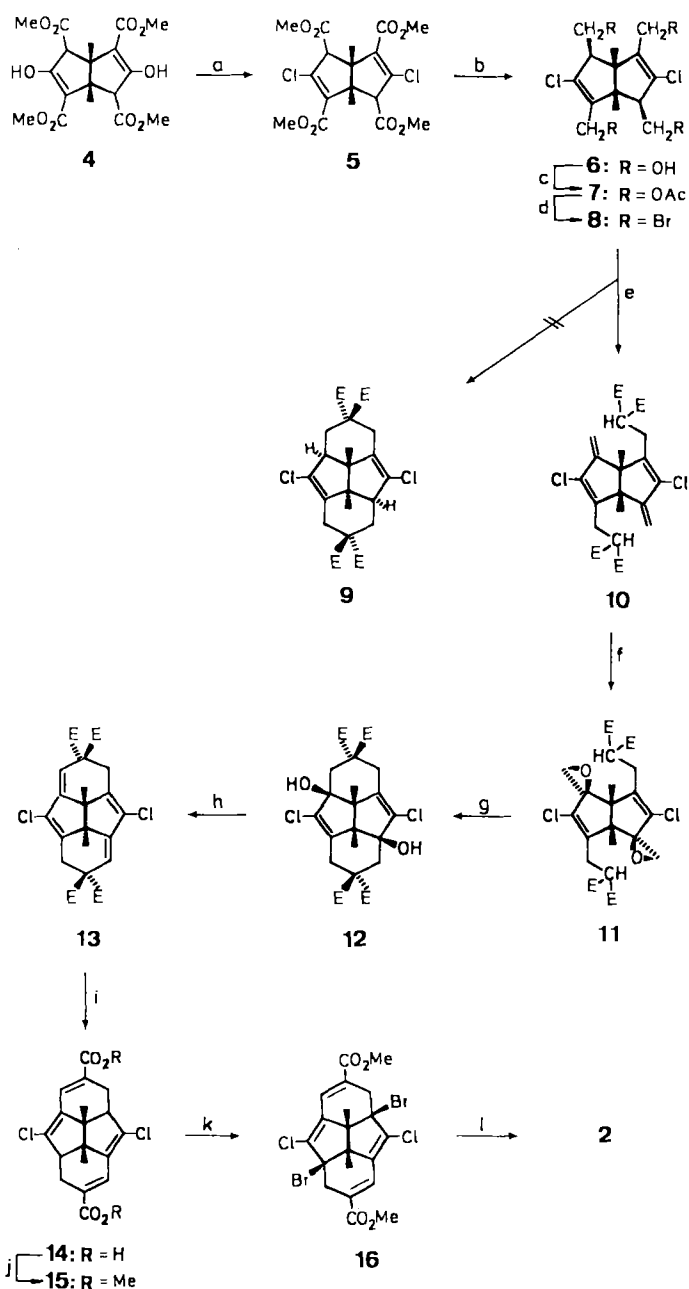
[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. H. Kohnz, Dipl.-Chem. B. Düll
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1

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



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^[1] an, denn er enthält bereits 14 der 16 notwendigen C-Atome (von 1) in der topo-



Schema 1. a) 1. 6 PCl₅, CHCl₃, Δ , 5 h; 2. MeOH/H⁺, 65%. b) LiAlH₄, Ether, Δ , 4 h. c) Ac₂O, Pyridin, 100 °C, 2 h. b + c: 65%. d) HBr 33proz. in AcOH, 85 °C, 2 d, 88%. e) 4 KCH(CO₂Et)₂, DME/THF, RT, 80%. f) *m*-Chlorperbenzoesäure, Ether, RT, 18 h. g) KO^tBu, THF, 0 °C → RT, 2 h. h) *p*-CH₃-C₆H₄-SO₃H, CHCl₃, Δ , 2 h. f–h: 30%. i) KOH, MeOH/H₂O. j) CH₃N₂, Ether, i + j: 81%. k) 2 *N*-Bromsuccinimid/CCl₄, 85%. l) KOAc, Acetonitril, Δ , 12 h, 50%.