

## Experimentelles

**1a:** 20 mL einer 3.8 mM methanolischen Lösung von Hbpmp werden nacheinander mit 1 Äquiv.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 1 Äquiv.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und 2 Äquiv.  $\text{NaO}_2\text{CC}_2\text{H}_5$  versetzt, wobei die Lösung purpurrot bis braun wird. Nach Zugabe von 1 Äquiv.  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  wird das Lösungsmittel langsam abgezogen (Züchtung von Einkristallen für die Röntgenbeugungsuntersuchung).

**1b:** 20 mL einer 3.8 mM methanolischen Lösung von Hbpmp werden nacheinander mit 1 Äquiv.  $\text{FeCl}_3$ , 1 Äquiv.  $\text{CuCl}_2$  und 4 Äquiv.  $\text{NaBPh}_4$  versetzt. Mit 75% Ausbeute entsteht ein grüner Festkörper der Zusammensetzung  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{bpmpCl}_2]\text{BPh}_4$ . Die Lösung des grünen Komplexes in Aceton wird mit 2.2 Äquiv.  $\text{AgO}_2\text{CCH}_3$  versetzt,  $\text{AgCl}$  wird abfiltriert, und durch Gasphasen-Diffusion von Ethylacetat in die acetonische purpurbraune Lösung wachsen Kristalle von **1b** (50% Ausbeute). UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ):  $\lambda_{\text{sh}} = 500 \text{ nm}$ .

**2b:** 20 mL einer 3.8 mM methanolischen Lösung von Hbpmp werden nacheinander mit 1 Äquiv.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 1 Äquiv.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und 4 Äquiv.  $\text{NaO}_2\text{CC}_2\text{H}_5$  versetzt, wobei eine rotbraune Lösung entsteht. Zugabe von  $\text{NaBPh}_4$  ergibt einen braunen Feststoff, der aus Aceton/Methanol umkristallisiert wird. Mit 75% Ausbeute entstehen Kristalle der Zusammensetzung **2b** · 0.25  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ):  $\lambda_{\text{sh}} = 485 \text{ nm}$ .

**2a:** Synthese entsprechend der für **2b**, aber statt  $\text{NaO}_2\text{CC}_2\text{H}_5$  wird  $\text{NaO}_2\text{CCH}_3$  verwendet.

Eingegangen am 18. April 1990 [Z 3921]

- [1] a) O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)* 68 (1987) 89; b) O. Kahn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 834.
- [2] a) R. C. Scarrow, L. Que, Jr., *ACS Symp. Ser.* 372 (1988) 152; b) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 100 (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344; c) T. E. King, Y. Orii, B. Chance, K. Okunuki (Hrsg.): *Cytochrome Oxidase*, Elsevier, New York 1979; d) E. Münck, V. Papaefthymiou, K. K. Surerus, J.-I. Girerd, *ACS Symp. Ser.* 372 (1988) 302; e) E. I. Solomon, M. D. Allendorf, L. S. Kau, J. E. Pate, D. Spira-Solomon, D. E. Wilcox, A. G. Porras, *Life Chem. Rep.* 5 (1987) 37.
- [3] M. Suzuki, H. Kanatomi, I. Murase, *Chem. Lett.* 1981, 1745.
- [4] A. S. Borovik, L. Que, Jr., V. Papaefthymiou, E. Münck, L. F. Taylor, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1986.
- [5] Suzuki et al. berichteten ebenfalls über Hetero-Zweikernkomplexe mit bpmp: M. Suzuki, A. Uehara, H. Oshio, K. Endo, M. Yanaga, S. Kida, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1987) 3547.
- [6] Weitere Veröffentlichungen über  $\text{CuFe}$ -Komplexe: a) C. A. Koch, C. A. Reed, G. A. Brewer, N. P. Rath, W. R. Scheidt, G. Gupta, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7645; b) G. A. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2532; c) Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaud, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7585; d) C. K. Schauer, K. Akabori, C. M. Elliott, O. P. Anderson, *ibid.* 106 (1984) 1127; e) M. J. Gunter, K. J. Berry, K. S. Murray, *ibid.* 106 (1984) 4227.
- [7] Zur Diskussion von EPR-Signalen von ganzzahligen Spins: a) M. P. Hendrich, P. G. Debrunner, *J. Magn. Reson.* 78 (1988) 133; b) *Biophys. J.* 56 (1989) 489.
- [8] Kristalle von **1a** wurden meist in stark verwitterter Form mit schlechten Beugungseigenschaften erhalten. Unter diesen Kristallen konnten wenige stabile, dünne, plättchenförmige, orthorhomische Individuen gefunden werden. Raumgruppe  $Pna_2_1$  oder  $Pna_2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 20.849(6)$ ,  $b = 17.411(4)$ ,  $c = 12.587(3) \text{ Å}$ ,  $V = 4569 \text{ Å}^3$  (bei 143 K). Unter Verwendung von 2530 unabhängigen (bei 3371 gemessenen) Reflexen wurde die Struktur in der Raumgruppe  $Pna_2_1$  verfeinert. Das Strukturmodell wurde über Direkte Methoden erhalten. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome (H-Atome auf idealisierten Positionen, 254 Parameter verfeinert) konvergierte bei  $R = 0.094$ ,  $R_w = 0.124$  und  $GOF = 1.34$ .
- [9] Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen: Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ Å}$ ),  $\theta/2\theta$ -Scans,  $4^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ,  $I > 1.25\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB3 0EW, Cambridge, England, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] **2a** wurde in Form rot-grüner dichroider, trikliner Kristalle erhalten. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 13.135(3)$ ,  $b = 13.503(3)$ ,  $c = 20.940(5) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 93.62(2)$ ,  $\beta = 93.81(2)$ ,  $\gamma = 92.76(2)$ ,  $V = 3693 \text{ Å}^3$  (bei 146 K). Unter Verwendung von 8886 unabhängigen Reflexen (13899 gemessen) wurde das Strukturmodell über Direkte Methoden erhalten. Die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome (H-Atome auf idealisierten Positionen, 909 Parameter verfeinert) konvergierte bei  $R = 0.086$ ,  $R_w = 0.082$  und  $GOF = 1.34$ . In die Struktur sind Essigsäure-Moleküle mit einem Besetzungsfaktor von 0.22 eingebaut.
- [11] Magnetische Messungen wurden an mikrokristallinen Pulvern mit einem Quantum-Design-SQUID-Suszeptometer im Temperaturbereich 1.9 bis 300 K (für **1b**) und von 1.9 bis 200 K (für **2b**) bei 0.31 T durchgeführt. Wir danken Dr. E. P. Day für seine wertvolle Hilfe.
- [12] Ähnliche Tieffeld-Signale wurden auch bei anderen gekoppelten FeCu-Systemen beobachtet [6e, 7b, 13].
- [13] G. W. Brudvig, R. H. Morse, S. I. Chan, *J. Magn. Reson.* 67 (1986) 189.

## Neuartige Platinkomplexe ermöglichen selektive C-H- und C-Si-Aktivierung von Tetramethylsilan bei Raumtemperatur\*\*

Von Peter Hofmann\*, Helmut Heiß, Peter Neiteler, Gerhard Müller und Joachim Lachmann

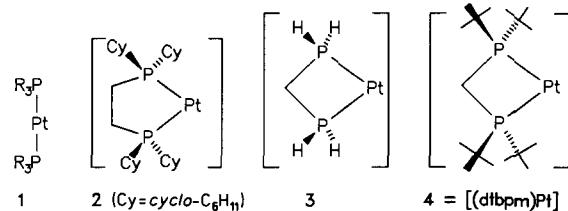
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die intermolekulare Aktivierung von C-H- und C-X-Bindungen an gesättigten C-Atomen [Gl. (a)] ist eines der aktuellen Forschungsgebiete der Metallorganischen Chemie<sup>[1]</sup>. Seit 1982 ist eine Reihe von Übergangsmetallkomplex-Fragmenten  $\text{ML}_n$  bekannt, die in Lösung hergestellt werden können und die zur intermolekularen, homogenen C-H-Aktivierung auch am gesättigten ( $\text{sp}^3$ -) C-Atom befähigt sind.



Obwohl die Voraussetzungen hierfür aus Experiment<sup>[1]</sup> und Theorie<sup>[2]</sup> im Prinzip bekannt sind, ist man von einer Steuerung der Reaktivität noch weit entfernt, denn die Fähigkeit von  $\text{ML}_n$ , sogar C-H-Bindungen zu koordinieren und oxidativ zu addieren<sup>[3]</sup>, bedingt generell kleine Aktivierungsbarrieren und damit geringe Selektivitäten<sup>[4]</sup>. In allen bekannten Systemen ist zudem die Aktivierung aromatischer C-H-Bindungen thermodynamisch<sup>[5]</sup> oder kinetisch durch Bildung vorgelagerter  $\pi$ -Komplexe<sup>[6]</sup> gegenüber der Aktivierung aliphatischer C-H-Bindungen bevorzugt. Wir berichten hier über ein elektronisch und strukturell ungewöhnliches, zweifach koordiniertes  $\text{Pt}^0$ -Intermediat, das bei Raumtemperatur – über vorgeschaltete C-H-Aktivierung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe – die Aktivierung der C-Si-Bindungen von Tetramethylsilan (TMS) und homologer Moleküle ermöglicht, Benzol jedoch nicht aktiviert.

MO-Modellrechnungen ergaben<sup>[7]</sup>, daß eine Winkelung von im Grundzustand linearen<sup>[8]</sup>  $\text{Pt}^0$ -Komplexen  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{1}$  durch Phosphan-Chelatliganden zu hochreaktiven  $d^{10}$ - $\text{ML}_2$ -Fragmenten (14-Elektronenspezies, isolobal zu  $\text{CH}_2$ ) führen muß.



Je kleiner der P-Pt-P-Winkel, desto höher die Reaktivität gegenüber C-H- und C-X-Bindungen, da nicht nur die Gesamtenergie zunimmt, sondern sich auch die Grenzorbitale

[\*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. H. Heiß, Dipl.-Chem. P. Neiteler, Prof. Dr. G. Müller [\*][+] [+] [+] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Röntgenstrukturanalyse

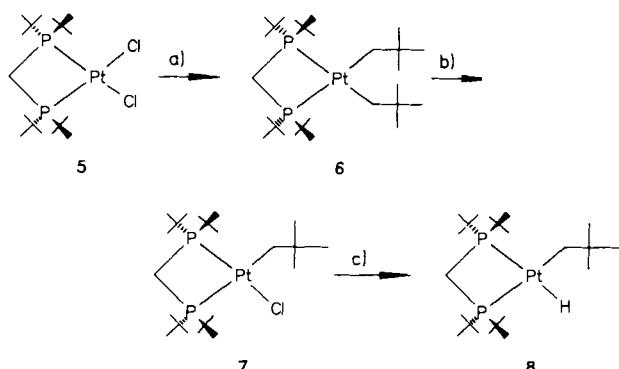
[+] [+] Neue Anschrift: Fakultät für Chemie der Universität Konstanz Universitätsstraße 10, D-7750 Konstanz

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

entsprechend verändern<sup>[2c, 7]</sup>. Dies konnten Whitesides et al. für das Fünfring-Komplexfragment 2, das bevorzugt aromatische, aber auch aliphatische C-H-Bindungen aktiviert, auch experimentell bestätigen<sup>[19]</sup>.

Auf der Basis von MO-Untersuchungen<sup>[17]</sup> des Grundkörpers 3 waren für uns Pt<sup>0</sup>-Zwischenstufen mit Vierringstruktur, d. h. mit „minimalem“ P-Pt-P-Winkel, Synthesenziele. Aus einer Reihe von Gründen<sup>[10a]</sup> schien Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan (dtbpm)<sup>[11]</sup> besonders geeignet, hochgespannte, monomere Vierringe gegenüber den bei Diphosphinomethankomplexen oft bevorzugten, verbrückten Anordnungen<sup>[10b]</sup> zu begünstigen und Nebenreaktionen zu unterdrücken.

Entsprechend Schema 1 konnten wir aus dem Dichlorokomplex 5<sup>[7]</sup> den in Substanz bei Raumtemperatur stabilen



Schema 1. Synthese von 8. a)  $\text{LiCH}_2\text{Bu}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Raumtemperatur; b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$  in  $n$ -Heptan, Raumtemperatur; c)  $\text{Na}[\text{B}(\text{OMe})_3]\text{H}$ ,  $\text{THF}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; (Synthese von 11, 12:  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  bei a), Folgeschritte analog.)

*cis*-Hydridoneopentylkomplex 8 als idealen Vorläufer der 14-Elektronenspezies  $[(\text{dtbpm})\text{Pt}]$  4 synthetisiert<sup>[12]</sup>. Die Struktur von 8<sup>[13]</sup> im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben<sup>[14]</sup>.

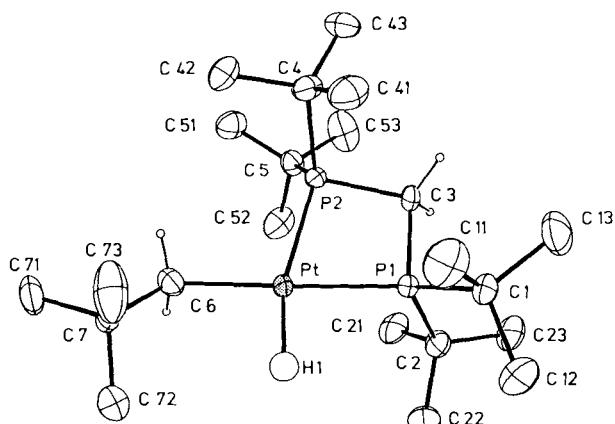
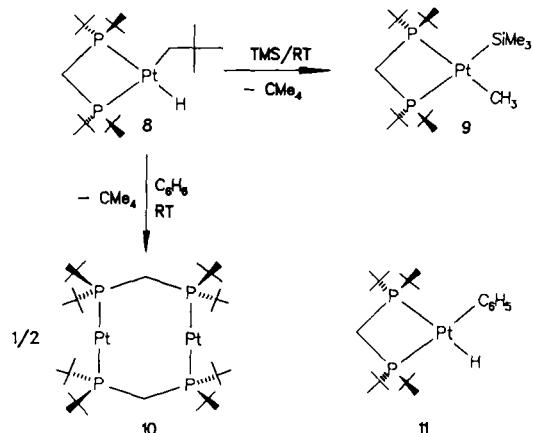


Abb. 1. Struktur von 8 im Kristall (ORTEP, Ellipsoide 50%, ohne H-Atome der *tert*-Butylgruppen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt-P1 2.300(1), Pt-P2 2.338(1), Pt-H1 1.58(5), Pt-C6 2.117(5), P1-C3 1.869(5), P2-C3 1.895(5), P1-Pt-P2 74.7(1), C6-Pt-H1 96(2), P1-Pt-H1 89(2), P2-Pt-C6 100.8(1), Pt-P1-C3 93.1(2), P1-C3-P2 97.7(2).

Das Pt-Atom ist planar koordiniert (Winkelsumme am Pt:  $360.3^\circ$ ), der relevante Winkel P-Pt-P beträgt  $74.7(1)^\circ$ . Die Bindungslängen Pt-P, Pt-C und Pt-H liegen im üblichen Bereich. Überraschend klein sind die Auslenkungsparameter

der *tert*-Butylgruppen, die ineinander verzahnt sind und die Vierringseite des Komplexes 8 sterisch völlig abschirmen<sup>[15]</sup>.

Aus 8 entsteht in Lösung bereits bei Raumtemperatur durch Eliminierung von Neopentan das gesuchte Komplexfragment  $[(\text{dtbpm})\text{Pt}]$  4, das mit geeigneten Substraten L (2-Butin, 2,3-Dimethyl-2-butene, Acrylnitril) in Form sehr stabiler Alkin- oder Olefinkomplexe  $[(\text{dtbpm})\text{Pt}(L)]$  als Intermediat nachgewiesen werden kann. Interessanter sind jedoch folgende Befunde: 1) In reinem Tetramethylsilan (TMS) entsteht aus 8 quantitativ der Methyltrimethylsilylkomplex 9<sup>[16a]</sup>, d. h. es wird ausschließlich C-Si-Aktivierung von TMS beobachtet. 9 ist in Substanz bei Raumtemperatur stabil. Vorzeitig abgebrochene Ansätze zeigen nur die Anwesenheit von 8 und 9. Auch in reinem  $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$  und  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$  (keine Si-Si-Spaltung wie mit anderen Pt<sup>0</sup>-Spezies<sup>[16b]</sup>) reagiert 8 glatt unter C-Si-Spaltung und Bildung der zu 9 analogen, ebenfalls stabilen Produkte  $[(\text{dtbpm})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3)]$ <sup>[16c]</sup> bzw.  $[(\text{dtbpm})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3)]$ .



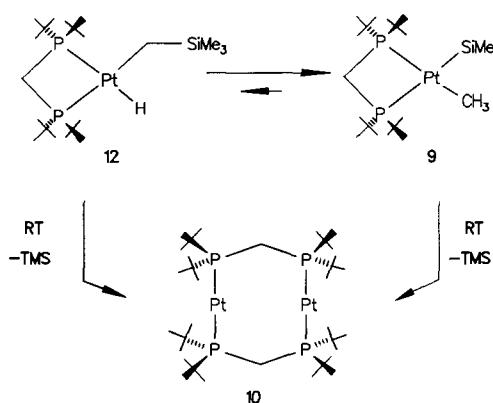
2) Zersetzt man 8 bei Raumtemperatur in reinem Benzol, so entsteht ein tiefrotes Dimer von 4, dem wir die für Pt<sup>0</sup>-Komplexe neuartige Struktur 10 zuordnen<sup>[17]</sup>. C-H-Aktivierung von Benzol findet nicht statt.

3) Auch in benzolischer Lösung mit nur 5 Mol-% TMS wird aus 8 neben 10 unter C-Si-Aktivierung 9, jedoch kein Hydridophenylkomplex 11 gebildet.

4) Nach Schema 1 synthetisierte 11, das potentielle C-H-Aktivierungsprodukt des Benzols, ist wesentlich stabiler als 8, müßte also im Fall seines Auftretens bei 2) und 3) spektroskopisch nachzuweisen sein.

Das Komplexfragment 4 vermag also nicht nur C-Si-Bindungen zu spalten, sondern tut dies sogar in Anwesenheit von Benzol, ohne dessen C-H-Bindungen zu aktivieren. Diese überraschende Tatsache gewinnt noch dadurch an Bedeutung, daß die beobachteten C-Si-Aktivierungen nur über eine vorgeschaltete Aktivierung von  $\text{sp}^3$ -C-H-Bindungen konsistent erklärt werden können. Wird nämlich 12, das zu erwartende C-H-Aktivierungsprodukt von TMS, ebenfalls gezielt nach Schema 1 hergestellt, so lagert dieser Alkylhydridokomplex bei Raumtemperatur entsprechend Schema 3 zum C-Si-Aktivierungsprodukt 9 um.

Die Umlagerung führt in reinem TMS quantitativ zu 9, in Benzol wird sie von der Bildung des Dimers 10 begleitet, das nach vorläufigen kinetischen Messungen durch reduktive Eliminierung von TMS sowohl aus 9 als auch aus 12 entsteht. Die kinetischen Beziehungen, die 12, 9 und 10 verknüpfen, werden dadurch kompliziert, daß 9 in benzolischer Lösung auch eine geringe Gleichgewichtskonzentration von 12 erzeugt. Führt man die offensichtlich thermodynamisch



Schema 2. RT = Raumtemperatur

begünstigte Umlagerung von **12** zu **9** in [D<sub>12</sub>]TMS oder in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/[D<sub>12</sub>]TMS-Gemischen durch, so entsteht nur deuteriumfreies **9**, was streng *intramolekularen* Verlauf beweist und eine intermediäre Eliminierung von TMS ausschließt<sup>[18]</sup>. Aus spezifisch isotopenmarkiertem [D<sub>1</sub>]-**12** (Pt-D statt Pt-H) entsteht [D<sub>1</sub>]-**9** mit CH<sub>2</sub>D-Gruppe am Pt, so daß auch die Topologie dieser Umlagerung, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird (Kinetik, MO-Modellrechnungen, Modeling), geklärt ist.

Mit dem „heißen“, aber leicht zugänglichen 14-Elektronen-Komplexfragment [dtbpm]PtI **4** ist also milde, quantitative C-Si-Aktivierung, sogar im Fall des extrem stabilen und inerten TMS, möglich. Nicht nur die Umlagerung des Hydridokomplexes **12** zu **9**, sondern auch das Fehlen jeglicher H/D-Isotopeneffekte und die rein statistische C-Si-Aktivierung bei *intermolekularen* Konkurrenzexperimenten, bei denen **4** in TMS/[D<sub>12</sub>]TMS-, Me<sub>3</sub>Si-O-SiMe<sub>3</sub>/TMS- und Me<sub>3</sub>Si-O-SiMe<sub>3</sub>/Me<sub>3</sub>Si-SiMe<sub>3</sub>-Gemischen erzeugt wird, legt dabei eine sp<sup>3</sup>-C-H-Aktivierung als den der C-Si-Spaltung vorgelagerten Schritt nahe. Eine direkte und selektive C-Si-Aktivierung durch **4** erscheint demgegenüber nach den bisherigen Ergebnissen von MO-Modellrechnungen und Modeling-Studien vor allem aus sterischen Gründen<sup>[10a]</sup> wenig wahrscheinlich. Damit wäre **4** das erste ML<sub>n</sub>-Fragment, das zwar sp<sup>3</sup>-C-H-Bindungen, jedoch nicht die C-H-Bindungen von Benzol aktiviert. Weitere experimentelle und theoretische Studien werden derzeit durchgeführt, um die anomale Reaktivität des Intermediats **4**, insbesondere im Vergleich zu dem am Pt-Zentrum wesentlich „offeneren“ **2**<sup>[19]</sup> und im Hinblick auf das Zusammenspiel von elektronischen und sterischen Effekten bei C-H- und C-X-Aktivierungsprozessen, verstehen zu helfen. Auf die Bedeutung von **9** im Zusammenhang mit *cis*-Alkylsilylplatinkomplexen als den postulierten Zwischenstufen von Katalysecyclen der Hydrosilylierung<sup>[20]</sup>, sowie auf das Synthesepotential der beobachteten C-Si-Aktivierungen via anschließende Insertions- und Eliminierungsreaktionen, („Carbosilylierung“ von C-C-Mehrachsfachbindungen?) weisen wir hin.

Eingegangen am 2. April,  
ergänzte Fassung am 15. Mai 1990 [Z 3893]

- [1] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, R. J. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley 1987, S. 300. b) Eine aktuelle, vollständige Übersicht findet sich in: R. S. Shinomoto, P. J. Desrosiers, T. G. P. Harper, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 704.
- [2] a) J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2006; b) P. Hofmann, M. Padmanabhan, *Organometallics* **2** (1983) 1273; c) P. Hofmann in A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1987, S. 1, zit. Lit.; d) J. J. Low, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6115, zit. Lit.

[3] Diese mechanistische Beschreibung betrifft die „nucleophile“ C-H-Aktivierung mit späten Übergangsmetallen; bei elektronenarmen, elektropositiven und stark elektrophilen Metallzentren liegen andere Verhältnisse vor. Vgl. hierzu: R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245.

- [4] a) B. H. Weiller, E. P. Wasserman, R. G. Bergman, C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8288; b) J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *ibid.* **108** (1986) 1537; c) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *ibid.* **105** (1983) 3929; d) W. A. Kiel, R. G. Ball, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **383** (1990) 481, zit. Lit.

[5] a) Nach [4b] ist z. B. die Ir-Phenyl-Bindungsenergie um mehr als 25 kcal mol<sup>-1</sup> höher als die der Ir-Cyclohexyl-Bindung; b) S. P. Nolan, C. D. Hoff, P. O. Stoutland, L. J. Newman, J. M. Buchanan, R. G. Bergman, G. K. Yang, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3143.

- [6] W. D. Jones, L. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8722.

[7] P. Hofmann, H. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **B42** (1987) 395, zit. Lit.

- [8] a) K. J. Moynihan, R. G. Goel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35** (1979) 3060; b) A. Immirzi, A. Musco, P. Zambelli, G. Carturan, *Inorg. Chim. Acta* **13** (1975) L 13; c) S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5850.

[9] a) M. Hackett, J. A. Ibers, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1436; b) M. Hackett, G. M. Whitesides, *ibid.* **110** (1988) 1449.

- [10] a) Diese sind: Ausnutzung des gem-Dialkyl-Effekts zur Reduktion von Ringspannung, sterische Abschirmung der „nichtreaktiven“ Seite der Komplexe, hohe P-Basizität, d. h. möglichst starke Pt-P-Bindungen, keine aromatischen P-Substituenten, Verhinderung intramolekularer C-H-Aktivierungen. Einbettung des Pt-Atoms in eine „hydrophobe“ Tasche *rotationsinvariant* raumfüllender tBu-Gruppen zur eventuellen Selektivitätssteuerung bei Reaktionen von **4**, Destabilisierung zweikerniger Strukturen bei Pt<sup>II</sup> (entsprechend L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, A. A. Frew, S. S. M. Ling, M. A. Thomson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **3** (1984) 1637). b) Übersicht zu  $\mu$ -Diphosphinomethankomplexen: R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **12** (1983) 99.

[11] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch.* **B38** (1983) 1027.

- [12] Ein alternativer Weg zu **7** von (cod)PtCl<sub>2</sub> über (cod)Pt(CH<sub>2</sub>tBu)<sub>2</sub> und (cod)Pt(Cl)(CH<sub>2</sub>tBu) (analog zu [9]) ist möglich, aber weniger effizient.

[13] Kristallstrukturanalyse von **8**: Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $T = -50^\circ \text{C}$ , Kristallgröße 0.25 × 0.4 × 0.5 mm. C<sub>22</sub>H<sub>50</sub>P<sub>2</sub>Pt,  $M_r = 571.681$ , monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 10.450(1)$ ,  $b = 16.391(2)$ ,  $c = 15.166(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.92(1)^\circ$ ,  $V = 2558.9 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.484 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) = 56.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1160.5021$  unabhängige Reflexe, davon 4531 „beobachtet“ mit  $F_0 \leq 2.0 \sigma(F_0)$  ( $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.7^\circ$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.617 \text{ \AA}^{-1}$ ).  $R(R_w) = 0.036 (0.034)$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  (anisotrop, H<sub>1</sub> (gefunden) isotrop, CH<sub>3</sub> als starre Gruppen, 275 Parameter, SHEXL-76). Restelektronendichte + 2.89/-1.83 e  $\text{\AA}^{-3}$ , Maximum 0.82  $\text{\AA}$  von Pt entfernt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54656, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] **8** ist unseres Wissens neben [Cp\*Ir(PMe<sub>3</sub>)(H)(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)] [4b] und [(dcpe)Pt(H)(CH<sub>2</sub>tBu)] [9a] erst der dritte röntgenographisch charakterisierte *cis*-Alkylhydridokomplex eines Übergangsmetalls.

[15] Praktisch identische Stellung der tBu-Gruppen findet sich auch in den Strukturen von **5** [7] sowie von [(dtbpm)PdCl<sub>2</sub>], [(dtbpm)NiCl<sub>2</sub>] und [(dtbpm)Pt(Cl)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)]: P. Hofmann, M. E. Krause, H. Heiß, G. Müller, G. Reber, J. Lachmann, unveröffentlicht. In [(dtbpm)Ni( $\eta^2$ -trans-PhCH=CHPh)] treten dagegen erhebliche, sterisch bedingte Verzerrungen auf: P. Hofmann, L.-A. Perez-Moya, M. E. Krause, O. Kumberger, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **B45**, im Druck.

- [16] a) *Arbeitsvorschrift* für **9**: Auf 528 mg feingepulvertes **8** (0.923 mmol) werden 30 mL über Na-Staub getrocknetes TMS (220 mmol) kondensiert. Nach 7 d Rühren bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub> wird der weiße Feststoff abfiltriert und zweimal mit je 15 mL TMS nachgewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum fallen 561 mg (0.785 mmol, 85.0%) analysenreines, farbloses **9** an. Ansätze, bei denen nach Beendigung der Reaktion das überschüssige TMS vollständig abgezogen wird, zeigen NMR-spektroskopisch quantitative Bildung von **9** an. Fp = 216–217 °C (Zers.); Korrekte Elementaranalyse; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C; C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H, int.):  $\delta = 3.09$  (dd + sat, <sup>2</sup>J(P<sub>A</sub>, H) = 6.4 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>B</sub>, H) = 7.3, <sup>3</sup>J(Pt, H) = 6.8, 2H; PCH<sub>2</sub>P), 1.43 (dd + sat, <sup>3</sup>J(P<sub>cis</sub>, H) = 6.8, 2J(P<sub>trans</sub>, H) = 11.2, <sup>2</sup>J(Pt, H) = 66.9, 3H; PtCH<sub>3</sub>), 1.22 (d, <sup>3</sup>J(P, H) = 12.2, 18H; tBu), 1.15 (d, <sup>3</sup>J(P, H) = 12.2, 18H; tBu), 0.73 (d + sat, <sup>4</sup>J(P, H) = 2.9, <sup>3</sup>J(Pt, H) = 27.9, 9H; PtSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; <sup>13</sup>C-NMR (67.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C; C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>, int.):  $\delta = 35.09$  (vt + sat, N(P,C) = <sup>1</sup>J(P,C) + <sup>3</sup>J(P,C) = 13.2 Hz, <sup>2</sup>J(Pt, C) = 6.4; P<sub>c</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.76 (dd + sat, <sup>3</sup>J(P,C) = 7.1, <sup>3</sup>J(P,C) = 14.9, <sup>2</sup>J(Pt, C) nicht aufgelöst; P<sub>b</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.64 (dd + sat, <sup>1</sup>J(P<sub>A</sub>, C) = 4.9, <sup>1</sup>J(P<sub>B</sub>, C) = 7.3, <sup>2</sup>J(Pt, C) = 31.1; PCH<sub>2</sub>P), 30.79 (d, <sup>2</sup>J(P,C) = 6.4; PC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.91 (dd + sat, <sup>3</sup>J(P<sub>trans</sub>, C) = 8.6, <sup>3</sup>J(P<sub>cis</sub>, C) = 2.7, <sup>2</sup>J(Pt, C) = 82.2, <sup>1</sup>J(Si, C) = 39.1; PtSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -4.59 (dd + sat, <sup>2</sup>J(P<sub>trans</sub>, C) = 83.6, <sup>2</sup>J(P<sub>cis</sub>, C) = 5.9, <sup>1</sup>J(Pt, C) = 594.7; PtCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (109.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C; 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ext.):  $\delta = 9.55$  (d + sat, <sup>2</sup>J(P<sub>A</sub>, P<sub>b</sub>) = 21 Hz, <sup>1</sup>J(Pt, P) = 1608; P(*trans* zu CH<sub>3</sub>), -1.08 (d + sat, <sup>2</sup>J(P<sub>A</sub>, P<sub>b</sub>) = 21, <sup>1</sup>J(Pt, P) = 656, <sup>2</sup>J(Si, P) = 194; P(*trans* zu SiMe<sub>3</sub>)); MS (EI, 70 eV): kein M<sup>+</sup>, m/z 572 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 4%), 499 (M<sup>+</sup> - SiMe<sub>4</sub>, 18), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100); IR (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 825, 839 (C-Si), 345 (Pt-Si); b) T. Hayashi, T. Kobayashi,

- A. M. Kawamoto, H. Yamashita, M. Tanaka, *Organometallics* 9 (1990) 280; c) Für das C-Si-Aktivierungsprodukt von Hexamethyldisiloxan, [(dtbpm)Pt(CH<sub>3</sub>)(SiMe<sub>2</sub>O-SiMe<sub>2</sub>)], liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor: P. Hofmann, H. Heiß, O. Kumberger, P. Bissinger, unveröffentlicht.
- [17] Die alternative Struktur eines Dimers aus zwei intakten, Pt<sup>0</sup>-Pt<sup>0</sup> gebundenen Vierringkomplex-Fragmenten, entsprechend dem von *Otsuka et al.* beschriebenen System mit 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphino)propan (Y. Yoshida, Y. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2063) ist aufgrund der MS-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und <sup>195</sup>Pt-NMR-Daten von **10** und des Vergleichs mit den Daten von *Otsukas* Verbindung und aller anderen von uns charakterisierten [(dtbpm)Pt]-Vieringsysteme, sowie auch vom chemischen Verhalten her auszuschließen. Über die neuartige Verbindung **10** und das entsprechende Palladiumsystem (P. Hofmann, M. E. Krause, unveröffentlicht) soll getrennt berichtet werden.
- [18] a) Ein zweites Experiment belegt den *intramolekularen* Verlauf: auch in Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>, das selbst von **8** Si-aktiviert wird, lagert **12** nur zu **9** um. b) Über eine Si-Si-Spaltung, die mit der Umlagerung von **12** zu **9** verbunden scheint, wurde kürzlich berichtet: L. S. Chang, M. P. Johnson, M. J. Fink, *Organometallics* 8 (1989) 1369.
- [19] Auch das **2** direkt entsprechende Vieringsystem [(dcpm)Pt(H)(CH<sub>2</sub>tBu)] wurde inzwischen synthetisiert: P. Hofmann, J. U. Notheis, unveröffentlicht.
- [20] I. Ojima in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York 1989, Vol. 2, S. 1479; D. Tilley, *ibid.* S. 1415.

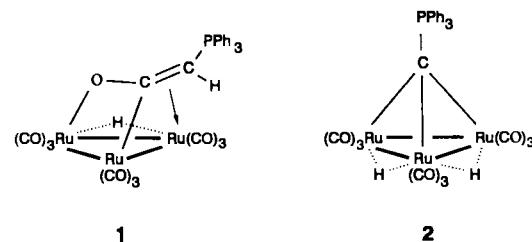
## Oxidative Addition von Phosphor-Yilden an Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>\*\*</sup>

Von D. Scott Bohle, Daniel Heineke, Antonio Tiripicchio, Marisa Tiripicchio Camellini und Heinrich Vahrenkamp\*

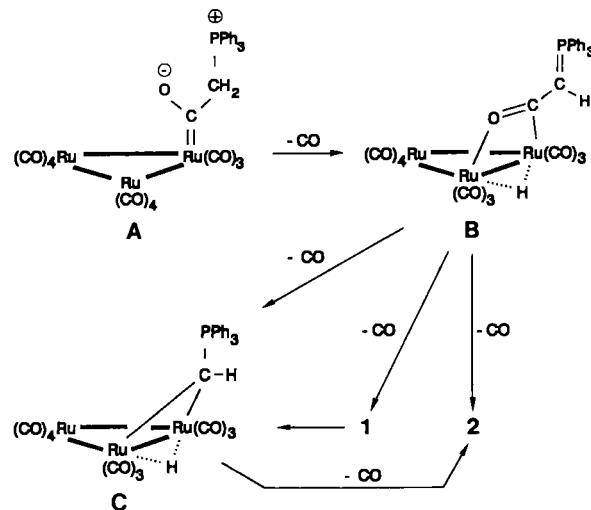
Die vielseitige Reaktivität der Phosphor-Ylide hat sie zu wichtigen Reagentien in der Organischen Chemie gemacht<sup>[1]</sup>. In der Anorganischen Chemie war ihre hohe Basizität die Grundlage einer reichhaltigen Koordinationschemie<sup>[2]</sup>. Auf diese Weise wurde der Weg erschlossen zum „Verständnis für manches verwinkelte Reaktionsgeschehen im System Metall/Phosphan/C<sub>1</sub>-Baustein“<sup>[2]</sup>. Man kann erwarten, daß damit auch ein fruchtbare Feld metallunterstützter organischer Reaktionen von Phosphor-Yilden zugänglich ist. Mit dieser Annahme haben wir begonnen, die Reaktivität von Phosphor-Yilden gegenüber metallorganischen Clusterverbündungen zu untersuchen. Vor kurzem berichteten wir über eine neue Art von C-C-Verknüpfung zwischen einer Cluster-gebundenen Vinyliden(CCH<sub>2</sub>)-Einheit und dem Ylid-Kohlenstoffatom von R<sub>3</sub>P=CHX<sup>[3]</sup>. Wir fanden jetzt eine neuartige oxidative Addition von Phosphor-Yilden an Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, wobei ein Phosphoniomethylidin-Ligand entsteht, der drei Rutheniumatome überbrückt.

Die Umsetzung von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> mit Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> bei -20 °C in THF führt zu einer tiefroten Zwischenstufe, die nach Aufarbeitung 23 % des Komplexes **1** liefert<sup>[4]</sup>. **1** wandelt sich beim Erhitzen in Cyclohexan in 31 % Ausbeute in **2** um<sup>[5]</sup>. Eine Mischung aus **1** (38%) und **2** (24%) entsteht auch, wenn Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> mit Ph<sub>3</sub>P=CHCHO (im Überschuß) in siedendem Cyclohexan umgesetzt wird. Kürzlich berichteten Deeming et al.<sup>[6]</sup>, daß die Reaktion von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] mit PH<sub>3</sub>P=CHCHO fünf Produkte

ergibt, von denen aber nur eines ähnlich, jedoch nicht vollkommen analog zu den hier beschriebenen Komplexen ist. **1** und **2** sind Produkte einer oxidativen Addition von



Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> an Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. Während dies für **2** leicht erkennbar ist, verlangt die Bildung von **1** eine intermediaire CO-Insertion. Wir nehmen an, daß diese nach Schema 1 erfolgt. Wie bei den Reaktionen von R<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> mit einfachen Metallcarbonylen<sup>[2]</sup> und aufgrund der sofortigen Rotfärbung zu Beginn der Reaktion nehmen wir an, daß **A** das Primärprodukt ist, welches sich dann in **B** umwandelt. Wie bei den Reaktionen elektronenreicher Aldehyde mit Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>[7]</sup> ist **B** auch das Produkt der oxidativen Addition von Ph<sub>3</sub>P=CHCHO an Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>; den analogen Os<sub>3</sub>-Cluster konnten Deeming et al.<sup>[6]</sup> isolieren. **B** hat zwei Möglichkeiten der Decarbonylierung, von denen eine zu **1**, die andere zu **C** führt. **C** repräsentiert den ersten Schritt der oxidativen Addition von Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> an Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, der bis jetzt nicht beobachtet wurde. **1** oder **C** können dann decarbonyliert werden und dabei im zweiten Schritt der oxidativen Addition das Endprodukt **2** bilden.



Schema 1.

Die Strukturen von **1** und **2** wurden durch Röntgenbeugungsanalysen bestimmt<sup>[8]</sup>. Abbildung 1 und 2 zeigen, daß in beiden ungewöhnliche Bindungstypen vorliegen. In **1** ist der Ligand Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CO über eine  $\pi$ -Bindungswechselwirkung der C-C-Einheit an ein Rutheniumatom gebunden, während das zentrale C-Atom und das terminale O-Atom  $\sigma$ -Bindungen zum zweiten und dritten Rutheniumatom ausbilden. Der  $\mu_3$ -verbrückende Ligand kann als Phosphoniocarboxylat bezeichnet werden, denn seine P-C<sub>2</sub>-Bindung (181 pm) hat Einfachbindungsgröße, während sowohl die C-C- als auch die C-O-Bindung eine Länge zwischen dem Einfach- und Doppelbindungsmaßstab haben. Die C-C-Bindung (144 pm) ist auch länger als die in dem Vinyl-verbrückten Cluster

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. D. S. Bohle, Dipl.-Chem. D. Heineke  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini  
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del C.N.R.  
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft (Grant ST 2J-0347-C), der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.