

## 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  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{bpmpCl}_3](\text{BPh}_4)_2$ . 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 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ):  $\lambda_{\text{ab}} = 500 \text{ nm}$ .

**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**.  $0.25 \text{ C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ):  $\lambda_{\text{ab}} = 485 \text{ nm}$ .

**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]

## 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

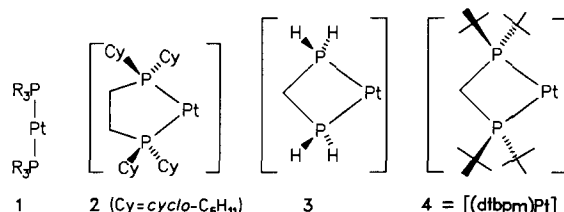
Die intermolekulare Aktivierung von C-H- und C-X-Bindungen an gesättigten C-Atomen [Gl. (a)] ist eines der aktuellen Forschungsgebiete der Metallorganischen Chemie<sup>[1]</sup>. Seit 1982 ist eine Reihe von Übergangsmetallkomplex-Fragmenten  $\text{ML}_n$  bekannt, die in Lösung hergestellt werden können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



- [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. Oori, B. Chance, K. Okunuki (Hrsg.): *Cytochrome Oxidase*, Elsevier, New York 1979; d) E. Münck, V. Papaefthymiou, K. K. Surerus, J.-J. 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 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, orthorhombische Individuen gefunden werden. Raumgruppe  $Pnma$  oder  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 20.849(6)$ ,  $b = 17.411(4)$ ,  $c = 12.587(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 4569 \text{ \AA}^3$  (bei 143 K). Unter Verwendung von 2530 unabhängigen (bei 3371 gemessenen) Reflexen wurde die Struktur in der Raumgruppe  $Pna2_1$  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  $\text{GOF} = 1.34$ .
- [9] Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen: Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ),  $\theta/2\theta$ -Scans,  $4^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ,  $I > 1.25\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] **2a** wurde in Form rot-grüner dichroider, trikliner Kristalle erhalten. Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 13.135(3)$ ,  $b = 13.503(3)$ ,  $c = 20.940(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.62(2)$ ,  $\beta = 93.81(2)$ ,  $\gamma = 92.76(2)^\circ$ ,  $V = 3693 \text{ \AA}^3$  (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  $\text{GOF} = 1.34$ . 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.

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 Winklung von im Grundzustand linearen<sup>[8]</sup>  $\text{Pt}^0$ -Komplexen  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$  **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 [†][\*], Dipl.-Chem. J. Lachmann [†][\*]  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Röntgenstrukturanalyse

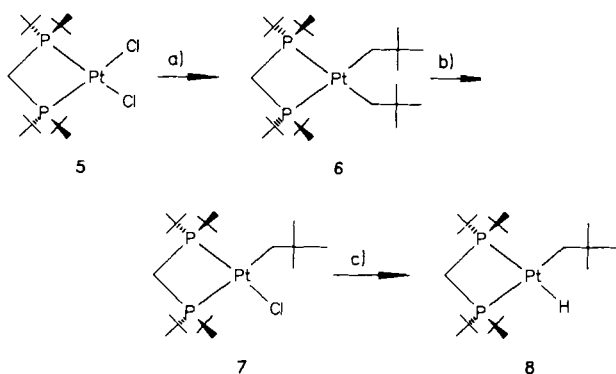
[\*] Neue Anschrift: Fakultät für Chemie der Universität Konstanz  
Universitätsstraße 10, D-7750 Konstanz

[\*\*] 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>[9]</sup>.

Auf der Basis von MO-Untersuchungen<sup>[7]</sup> des Grundkörpers **3** waren für uns Pt<sup>0</sup>-Zwischenstufen mit Vierringstruktur, d. h. mit „minimalem“ P-Pt-P-Winkel, Synthesziel. 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 Diphosphinomethan komplexen 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)  $\text{LiCH}_2\text{tBu}$  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)  $\text{Na}[\text{B}(\text{OMe})_3]\text{H}$ , 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** synthetisieren<sup>[12]</sup>. Die Struktur von **8**<sup>[13]</sup> im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben<sup>[14]</sup>.

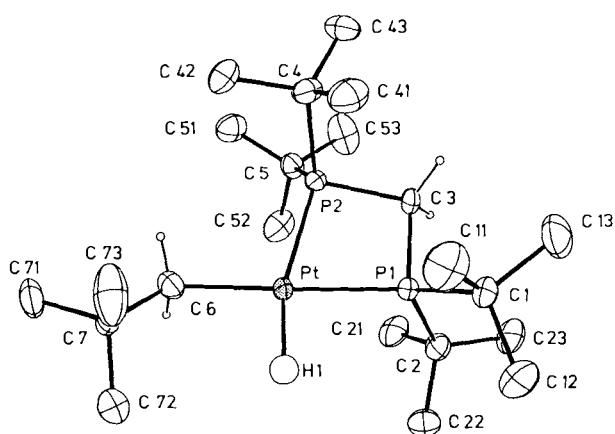
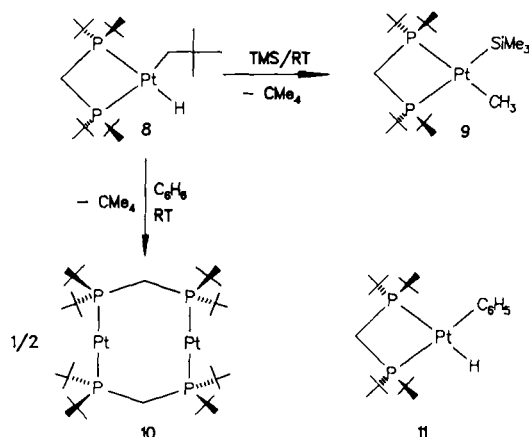


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide 50%, ohne H-Atome der *tert*-Butylgruppen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Pt-P1 2.300(1), Pt-P2 2.338(1), Pt-H1 1.58(5), Pt-C6 2.117(5), P1-C3 1.869(5), P2-C3 1.895(5), P1-Pt-P2 74.7(1), C6-Pt-H1 96(2), P1-Pt-H1 89(2), P2-Pt-C6 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-buten, Acrylnitril) in Form sehr stabiler Alkin- oder Olefinkomplexe  $[(\text{dtbpm})\text{Pt}(\text{L})]$  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.  $[(\text{dtbpm})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3)]$ .



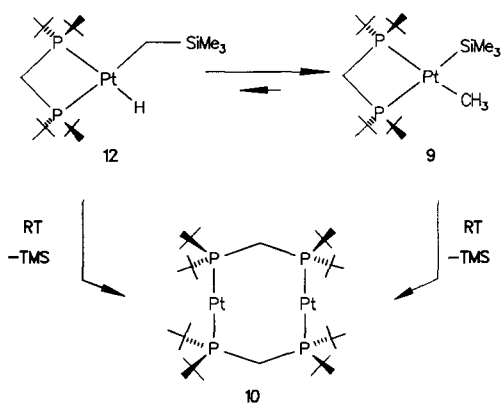
2) Zersetzt man **8** bei Raumtemperatur in reinem Benzol, so entsteht ein tiefrotes Dimer von **4**, dem wir die für Pt<sup>0</sup>-Komplexe neuartige Struktur **10** zuordnen<sup>[17]</sup>. C-H-Aktivierung von Benzol findet nicht statt.

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 synthetisiertes **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 sp<sup>3</sup>-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  $[D_{12}]TMS$  oder in  $C_6D_6/[D_{12}]TMS$ -Gemischen durch, so entsteht nur deuteriumfreies **9**, was streng intramolekularen Verlauf beweist und eine intermediäre Eliminierung von TMS ausschließt<sup>[18]</sup>. Aus spezifisch isotonenmarkiertem  $[D_1]-12$  (Pt-D statt Pt-H) entsteht  $[D_1]-9$  mit  $CH_2D$ -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  $[dtbpm]Pt$  **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  $TMS/[D_{12}]TMS$ -,  $Me_3Si-O-SiMe_3/TMS$ - und  $Me_3Si-O-SiMe_3/Me_3Si-SiMe_3$ -Gemischen erzeugt wird, legt dabei eine  $sp^3$ -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  $ML_n$ -Fragment, das zwar  $sp^3$ -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*-Alkylsilylplatinokomplexen als den postulierten Zwischenstufen von Katalysezyklen der Hydrosilylierung<sup>[20]</sup>, sowie auf das Synthesepotential der beobachteten C-Si-Aktivierungen via anschließende Insertions- und Eliminierungsreaktionen, („Carbosilylierung“ von C-C-Mehrfachbindungen?) 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. B35* (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 *t*Bu-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  $\mu$ -Diphosphinmethanokomplexen: 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  $(cod)PtCl_2$  über  $(cod)Pt(CH_2tBu)_2$  und  $(cod)Pt(Cl)(CH_2tBu)$  (analog zu [9]) ist möglich, aber weniger effizient.  
[13] Kristallstrukturanalyse von **8**: Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $T = -50^\circ\text{C}$ , Kristallgröße  $0.25 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}$ .  $C_{22}H_{40}P_2Pt$ ,  $M_r = 571.681$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.450(1)$ ,  $b = 16.391(2)$ ,  $c = 15.166(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.92(1)^\circ$ ,  $V = 2558.9 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.484 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(MoK_{\alpha}) = 56.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1160$ . 5021 unabhängige Reflexe, davon 4531 „beobachtet“ mit  $F_o \geq 2.0 \sigma^2(F_o)$  ( $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.7^\circ$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.617 \text{ \AA}^{-1}$ ).  $R(R_w) = 0.036(0.034)$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  (anisotrop, H1 (gefunden) isotrop,  $CH_3$  als starre Gruppen, 275 Parameter, SHELX-76). Restelektronendichte  $+2.89/-1.83 \text{ e \AA}^{-3}$ , 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  $[Cp^*Ir(PMe_3)(H)(C_6H_{11})]$  [4b] und  $[(dpe)Pt(H)(CH_2tBu)]$  [9a] erst der dritte röntgenographisch charakterisierte *cis*-Alkylhydridokomplex eines Übergangsmetalls.  
[15] Praktisch identische Stellung der *t*Bu-Gruppen findet sich auch in den Strukturen von **5** [7] sowie von  $[(dtbpm)PdCl_2]$ ,  $[(dtbpm)NiCl_2]$  und  $[(dtbpm)Pt(Cl)(CH_2SiMe_3)]$ : P. Hofmann, M. E. Krause, H. Heiß, G. Müller, G. Reber, J. Lachmann, unveröffentlicht. In  $[(dtbpm)Ni(\eta^2\text{-trans-PhCH=CHPh})]$  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  $N_2$  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.  $F_p = 216-217^\circ\text{C}$  (Zers.); Korrekte Elementaranalyse:  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ;  $C_6D_5H$ , int.):  $\delta = 3.09$  (dd + sat,  $^2J(P_A, H) = 6.4 \text{ Hz}$ ,  $^2J(P_B, H) = 7.3$ ,  $^3J(Pt, H) = 6.8$ , 2H;  $PCH_2P$ ), 1.43 (dd + sat,  $^3J(P_{\text{cis}}, H) = 6.8$ ,  $^3J(P_{\text{trans}}, H) = 11.2$ ,  $^3J(Pt, H) = 66.9$ , 3H;  $PtCH_3$ ), 1.22 (d,  $^3J(P, H) = 12.2$ , 18H; *t*Bu), 1.15 (d,  $^3J(P, H) = 12.2$ , 18H; *t*Bu), 0.73 (d + sat,  $^4J(P, H) = 2.9$ ,  $^3J(Pt, H) = 27.9$ , 9H;  $PtSi(CH_3)_3$ );  $^{13}C$ -NMR (67.9 MHz,  $C_6D_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ;  $C_6D_5$ , int.):  $\delta = 35.09$  (vt + sat,  $N(P, C) = [^1J(P, C) + ^3J(P, C)] = 13.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(Pt, C) = 6.4$ ;  $P_A C(CH_3)_3$ ), 33.76 (dd + sat,  $^3J(P, C) = 7.1$ ,  $^1J(P, C) = 14.9$ ,  $^2J(Pt, C)$  nicht aufgelöst;  $P_B C(CH_3)_3$ ), 33.64 (dd + sat,  $^1J(P_A, C) = 4.9$ ;  $^1J(P_B, C) = 7.3$ ,  $^2J(Pt, C) = 31.1$ ;  $PCH_2P$ ), 30.79 (d,  $^2J(P, C) = 6.4$ ;  $PC(CH_3)_3$ ), 6.91 (dd + sat,  $^3J(P_{\text{trans}}, C) = 8.6$ ,  $^3J(P_{\text{cis}}, C) = 2.7$ ,  $^2J(Pt, C) = 82.2$ ,  $^1J(Si, C) = 39.1$ ;  $PtSi(CH_3)_3$ ), -4.59 (dd + sat,  $^2J(P_{\text{trans}}, C) = 83.6$ ,  $^2J(P_{\text{cis}}, C) = 5.9$ ,  $^1J(Pt, C) = 594.7$ ;  $PtCH_3$ );  $^{31}P$ -NMR (109.4 MHz,  $C_6D_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; 85%  $H_2PO_4$ , ext.):  $\delta = 9.55$  (d + sat,  $^2J(P_A, P_B) = 21 \text{ Hz}$ ,  $^1J(Pt, P) = 1608$ ;  $P(\text{trans zu } CH_3)$ ), -1.08 (d + sat,  $^2J(P_A, P_B) = 21$ ,  $^1J(Pt, P) = 656$ ,  $^2J(Si, P) = 194$ ;  $P(\text{trans zu } SiMe_3)$ ); MS (EI, 70 eV): kein  $M^+$ ,  $m/z$  572 ( $M^+ - CH_3$ , 4%), 499 ( $M^+ - SiMe_3$ , 18), 73 ( $SiMe_3^+$ , 100); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 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]-Vierringsysteme, 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>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>, das selbst von **8** C-Si-aktiviert wird, lagert **12** nur zu **9** um. b) Über eine Si-Si-Spaltung, die mit der Umlagerung von **12** zu **9** verwandt scheint, wurde kürzlich berichtet: L. S. Chang, M. P. Johnson, M. J. Fink, *Organometallics* 8 (1989) 1369.
- [19] Auch das **2** direkt entsprechende Vierringsystem [(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.

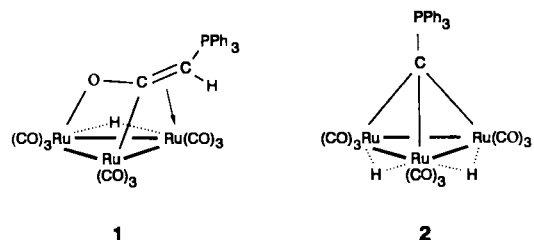
## Oxidative Addition von Phosphor-Yliden an Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>\*\*

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

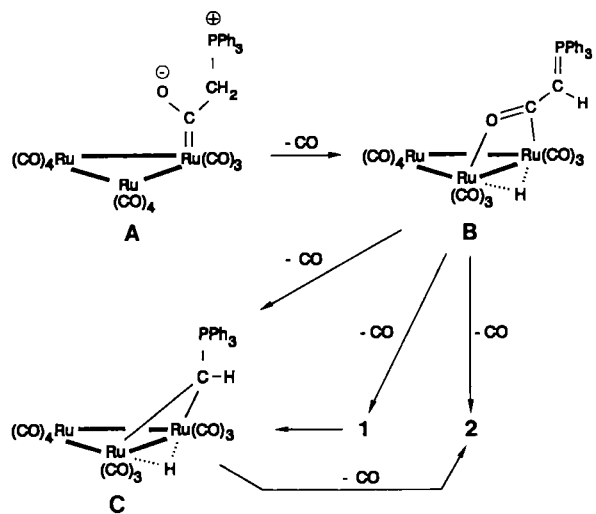
Die vielseitige Reaktivität der Phosphor-Ylide hat sie zu wichtigen Reagentien in der Organischen Chemie gemacht<sup>[1]</sup>. In der Anorganischen Chemie war ihre hohe Basizität die Grundlage einer reichhaltigen Koordinationschemie<sup>[2]</sup>. Auf diese Weise wurde der Weg erschlossen zum „Verständnis für manches verwickelte Reaktionsgeschehen im System Metall/Phosphan/C<sub>1</sub>-Baustein“<sup>[2]</sup>. Man kann erwarten, daß damit auch ein fruchtbares Feld metallunterstützter organischer Reaktionen von Phosphor-Yliden zugänglich ist. Mit dieser Annahme haben wir begonnen, die Reaktivität von Phosphor-Yliden gegenüber metallorganischen Clusterverbindungen 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-Yliden an Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, wobei ein Phosphoniomethylen-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 intermediäre 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 Metallocarbonylen<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>PCHCO 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 Phosphoniolenat bezeichnet werden, denn seine P-C2-Bindung (181 pm) hat Einfachbindungslänge, während sowohl die C-C- als auch die C-O-Bindung eine Länge zwischen dem Einfach- und Doppelbindungswert 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 Diffratometrica 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.