

- A. M. Kawamoto, H. Yamashita, M. Tanaka, *Organometallics* 9 (1990) 280; c) Für das C-Si-Aktivierungsprodukt von Hexamethyldisiloxan, [(dtbpm)Pt(CH₃)(SiMe₂O-SiMe₂)], liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor: P. Hofmann, H. Heiß, O. Kumberger, P. Bissinger, unveröffentlicht.
- [17] Die alternative Struktur eines Dimers aus zwei intakten, Pt⁰-Pt⁰ 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-, ¹H-, ¹³C-, ³¹P- und ¹⁹⁵Pt-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 Me₃SiOSiMe₃, 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)(CH₂tBu)] 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.

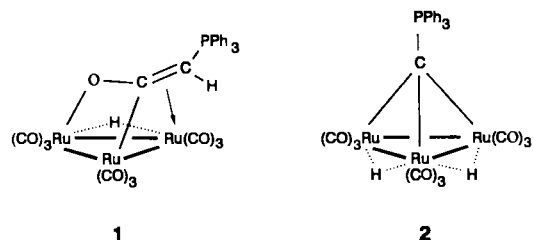
Oxidative Addition von Phosphor-Yliden an Ru₃(CO)₁₂**

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

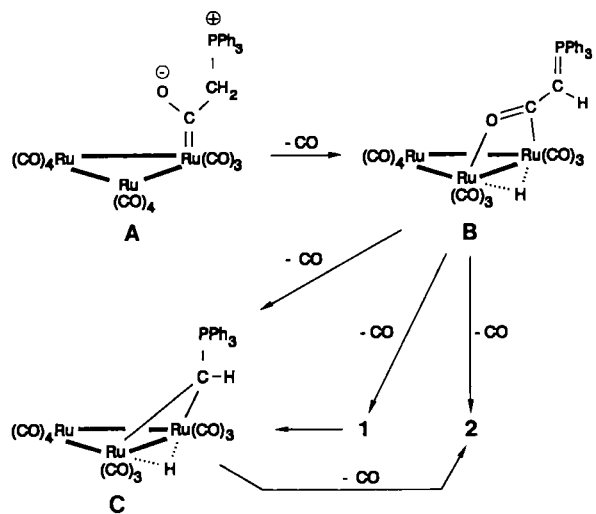
Die vielseitige Reaktivität der Phosphor-Ylide hat sie zu wichtigen Reagentien in der Organischen Chemie gemacht^[1]. In der Anorganischen Chemie war ihre hohe Basizität die Grundlage einer reichhaltigen Koordinationschemie^[2]. Auf diese Weise wurde der Weg erschlossen zum „Verständnis für manches verwickelte Reaktionsgeschehen im System Metall/Phosphan/C₁-Baustein“^[2]. 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(CCH₂)-Einheit und dem Ylid-Kohlenstoffatom von R₃P=CHX^[3]. Wir fanden jetzt eine neuartige oxidative Addition von Phosphor-Yliden an Ru₃(CO)₁₂, wobei ein Phosphoniomethylen-Ligand entsteht, der drei Rutheniumatome überbrückt.

Die Umsetzung von Ru₃(CO)₁₂ mit Ph₃P=CH₂ bei -20 °C in THF führt zu einer tiefroten Zwischenstufe, die nach Aufarbeitung 23 % des Komplexes **1** liefert^[4]. **1** wandelt sich beim Erhitzen in Cyclohexan in 31 % Ausbeute in **2** um^[5]. Eine Mischung aus **1** (38 %) und **2** (24 %) entsteht auch, wenn Ru₃(CO)₁₂ mit Ph₃P=CHCHO (im Überschuß) in siedendem Cyclohexan umgesetzt wird. Kürzlich berichteten Deeming et al.^[6], daß die Reaktion von [Os₃(CO)₁₀(MeCN)₂] mit Ph₃P=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



Ph₃P=CH₂ an Ru₃(CO)₁₂. 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 R₃P=CH₂ mit einfachen Metallocarbonylen^[2] 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 Ru₃(CO)₁₂^[7] ist **B** auch das Produkt der oxidativen Addition von Ph₃P=CHCHO an Ru₃(CO)₁₂; den analogen Os₃-Cluster konnten Deeming et al.^[6] 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 Ph₃P=CH₂ an Ru₃(CO)₁₂, 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^[8]. Abbildung 1 und 2 zeigen, daß in beiden ungewöhnliche Bindungstypen vorliegen. In **1** ist der Ligand Ph₃PCHCO über eine π -Bindungswechselwirkung der C-C-Einheit an ein Rutheniumatom gebunden, während das zentrale C-Atom und das terminale O-Atom σ -Bindungen zum zweiten und dritten Rutheniumatom ausbilden. Der μ_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.

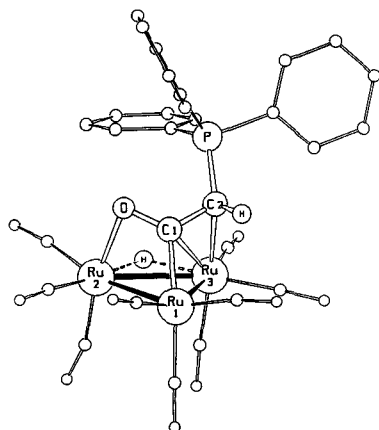


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen: Ru1-Ru2 273.7(3), Ru1-Ru3 276.7(3), Ru2-Ru3 302.0(3), Ru1-C1 207(2), Ru2-O 211(2), Ru3-C1 246(2), Ru3-C2 227(2), C1-O 131(3), C1-C2 144(3), C2-P 181(2) pm.

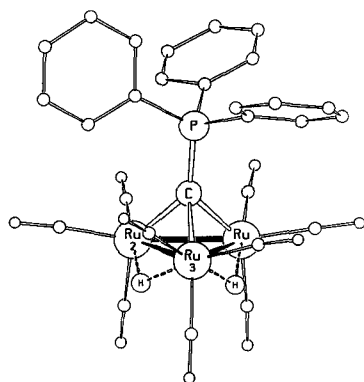
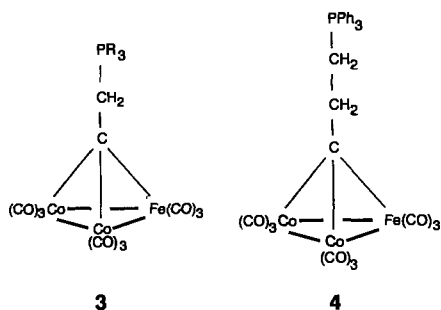


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Wichtige Bindungslängen (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle): Ru1-Ru2 271.7(1)/271.7(1), Ru2-Ru3 286.2(1)/287.3(1), Ru3-Ru1 283.3(1)/284.4(1), Ru1-C 209.9(4)/210.3(4), Ru2-C 210.0(4)/210.0(5), Ru3-C 212.0(4)/210.6(4), C-P 174.3(5)/174.4(4) pm.

$[\text{HOS}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}=\text{CH}_2)]$ (140 pm)^[9], und die C-O-Bindung ist auch länger (131 pm) als die in dem Acyl-verbrückten Cluster $[\text{HOS}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-PhCH}_2\text{C}=\text{O})]$ (126 pm)^[10]. Die Struktur von **2** ist vergleichsweise einfach mit einem μ_3 -verbrückenden Kohlenstoffatom und drei normalen Ru-C-Abständen (ca. 210 pm)^[11]. Ungewöhnlich an **2** ist dagegen die Tatsache, daß das Kohlenstoffatom einen Phosphanliganden trägt und deshalb als Clusterbaustein wie ein Metallatom betrachtet werden kann. Daß diese Betrachtungsweise nicht unrealistisch ist, wurde kürzlich von Shriver et al.^[12a] für die Substitution einer CO-Gruppe durch ein Phosphan im Cluster $[\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}\cdot\text{CO})]^\ominus$ demonstriert. Auch die von Schmidbaur et al.^[12b] beschriebene Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_3(\mu_3\text{-C}\cdot\text{PMe}_3)]\text{Cl}$ enthält einen Phosphan-tragenden μ_3 -C Liganden.



Die Bildung von **2** vollendet die Nutzung aller vier Wasserstoffatome des Methans in der Sequenz $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_2=\text{PPh}_3 \rightarrow \text{2}$. Der resultierende Cluster sollte ein nützlicher Ausgangspunkt für weiterführende organische Reaktionen sein^[13]. Was dies bedeuten kann, haben wir indirekt durch die Darstellung der Clusterverbindungen **3**^[14] und **4**^[3] gezeigt. In **3** und **4** sind die M_3C -Einheiten isoelektronisch zu der in **2**, während in der verbrückenden Gruppe die C-PPh₃-Einheit durch die „Einschiebung“ von einer bzw. zwei CH_2 -Einheiten verändert wurde.

Eingegangen am 6. März 1990 [Z 3833]

CAS-Registry-Nummern:

1, 128165-32-2; **2**, 128165-33-3; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 15243-33-1; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, 3487-44-3; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCHO}$, 2136-75-6.

- [1] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in: *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 616.
- [2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [3] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 9 (1990) 1697.
- [4] 0.25 mmol $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 0.5 mmol salzfreies $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, 25 mL THF, -20°C , Erwärmen auf Raumtemperatur in 20 min, Zugabe von 0.25 mmol $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ zur Entfernung anionischer Nebenprodukte. Chromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1) über Kieselgel: 1. Fraktion $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 2. Fraktion **1**: gelb, $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$ (Zers.), IR (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2090\text{w}$, 2058s, 2031s, 1966s cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.4\text{--}7.7$ (Phenyl-Multipl. 2.99 (d, $J = 15.9$ Hz, P-C-H), -14.95 (s, Ru-H).
- [5] 0.05 mmol von **1**, 20 mL C_6H_{12} , 5 h Erhitzen unter Rückfluß; Aufarbeitung durch Chromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (3:1) über Kieselgel ergibt **2** in der 1. Fraktion. **2**: gelb, $\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$, IR (CH_2Cl_2) $\tilde{\nu} = 2096\text{m}$, 2062s, 2031vs, 1977m, 1957w, 1944w cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.4\text{--}7.8$ (Phenyl-Multipl.), -17.73 (s, Ru-H).
- [6] A. J. Deeming, D. Nuel, N. I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 68.
- [7] D. S. Bohle, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- [8] Kristalldaten: **1**: Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1662.8(6)$, $b = 1014.8(4)$, $c = 985.2(4)$ pm, $\alpha = 67.69(2)$, $\beta = 88.46(2)$, $\gamma = 85.88(2)^\circ$, $Z = 2$; 2510 Reflexe, $R = 0.090$. **2**: Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1787.7(8)$, $b = 1665.6(5)$, $c = 1044.7(3)$ pm, $\alpha = 102.82(2)$, $\beta = 99.15(2)$, $\gamma = 93.00(2)^\circ$, $Z = 4$; 8389 Reflexe, $R = 0.033$. In beiden Strukturen konnten die Hydrid-Liganden lokalisiert, aber nicht verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54524, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. G. Orpen, D. Pippard, G. M. Sheldrick, K. D. Rouse, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 2466.
- [10] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. I. Odiaka, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) C56.
- [11] Siehe G. M. Sheldrick, J. P. Yesinowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 873.
- [12] a) S. Ching, M. Sabat, D. F. Shriver, *Organometallics* 8 (1989) 1047. b) H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [13] Für das $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-C})]$ -System vgl. J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 1.
- [14] T. Albiez, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 99 (1987) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 572.

Funktionelle tetraedrische Zinkkomplexe**

Von Ralf Alsasser, Anne K. Powell
und Heinrich Vahrenkamp*

In den vielen zinkhaltigen Enzymen ist das Zink-Ion fast immer tetraedrisch koordiniert^[1]. Drei der vier Koordinationsstellen werden dabei von Peptid-Donorgruppen besetzt,

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. R. Alsasser, Dr. A. K. Powell
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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