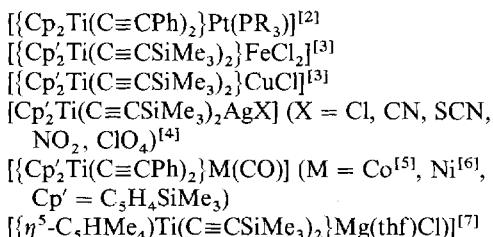


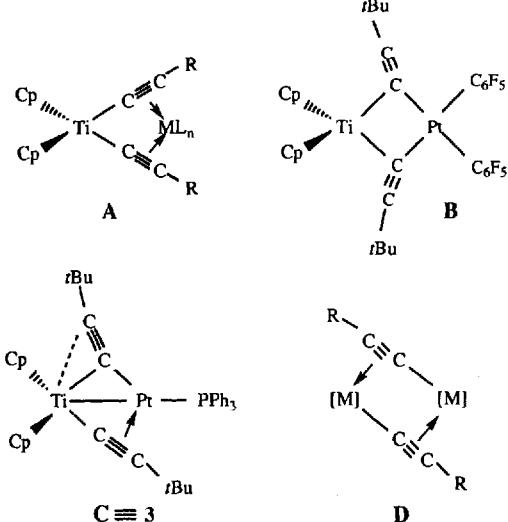
[Cp₂Ti(C≡CtBu)₂₂Ti(C≡CtBu)₂Pt(PPh₃)] · 0.5 THF**

Jesús R. Berenguer, Juan Forniés*, Elena Lalinde* und Antonio Martín

Nachdem gefunden worden war, daß [Ni(CO)₄] mit [Cp₂Ti(C≡CPh)₂] zu dem side-on verbrückten Chelatkomplex [{Cp₂Ti(C≡CPh)₂}Ni(CO)] reagiert^[11], wurde über eine Reihe von Titanocenderivaten berichtet, die über Alkinylliganden ein weiteres Metall-Ion koordinieren:



Alle diese Komplexe zeigen „Pinzettenstruktur“ (Schema 1, A), wobei die Alkinylgruppen als Zweielektronenliganden fun-

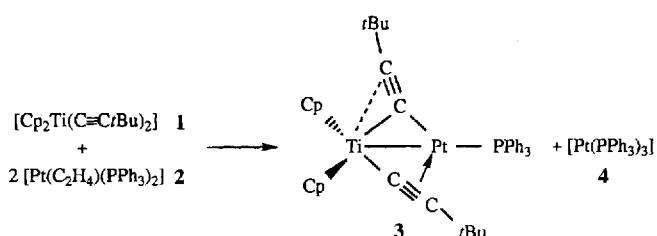


Schema 1.

gieren. Wir haben kürzlich über die Synthese von [Cp₂Ti(μ-η¹-C≡CtBu)₂Pt(C₆F₅)₂] berichtet^[8]. Diese Verbindung weist ein ungewöhnliches System zweier μ-η¹-C≡CtBu-Liganden auf, die die beiden Metallzentren verbrücken (Schema 1, B). Ge-

wöhnlich werden nur die beiden Komplextypen A und B erhalten, wenn man [Cp₂Ti(C≡CR)₂] mit Übergangsmetallverbindung zur Reaktion bringt; ein Alkinylgruppentransfer wurde bisher nicht beobachtet. Hier berichten wir nun über die Synthese von [Cp₂Ti(C≡CtBu)₂Pt(PPh₃)] 3, einer Verbindung mit ungewöhnlicher unsymmetrischer Struktur vom Typ C (Schema 1), deren Bildung einen Alkinyltransfer vom Titan zum Platin verlangt.

Die Reaktion von [Cp₂Ti(C≡CtBu)₂] 1 mit [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] 2 in Tetrahydrofuran (THF) führt zu einer tief orangefarbenen Lösung, aus der mäßig luftstabile, rote Kristalle von 3 erhalten werden. Daneben entsteht [Pt(PPh₃)₃] 4, was darauf hinweist, daß bei der Bildung von 3 freigesetztes PPh₃ mit der Titanverbindung 1 um [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] 2 konkurriert. Daher wird 3 in besserer Ausbeute (55 %) erhalten, wenn die Reaktion mit einem Ti/Pt-Molverhältnis von 1:2 durchgeführt wird.



Das Ergebnis der Elementaranalyse und Massenspektren stehen in Einklang mit der Formel für 3. Das gut aufgelöste ³¹P-NMR-Spektrum spricht für eine diamagnetische Verbindung. Es zeigt eine einzige Resonanz ($\delta = 42.0$) mit einem ¹⁹⁵Pt-Satellitenmuster, das mit der Gegenwart einer PtPPh₃-Gruppe übereinstimmt. Das IR-Spektrum weist nur eine ν(C≡C)-Bande mittlerer Intensität auf (2003 cm⁻¹), die bei niedrigeren Wellenzahlen liegt als die der entsprechenden Schwingung in 1 (2061 cm⁻¹). Dies weist auf eine π-Koordination der Alkinylgruppe mit dem benachbarten Metallatom hin^[9]. Verglichen mit den Banden von Komplexen des Typs A liegt diese Bande bei zu hohen Wellenzahlen. So tritt ν(C≡C) beim Komplex {[Cp₂Ti(C≡CPh)₂}Pt(L)] (L = tertiäres Phosphan), der die gleiche Stöchiometrie wie 3 hat, bei etwa 1800 cm⁻¹ auf^[12]. Dies ist ein Hinweis auf eine andersartige Koordination des Alkinyliganden in 3.

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von 3 (Abb. 1)^[10] ergab, daß es sich nicht um eine Titanocen-, „Pinzetten-Verbindung“ vom Typ A handelt, sondern daß eine unsymmetrische Struktur vorliegt (Typ C). Das Molekül ist in seinem Kern (Pt, Ti, C1, C2, C7 und C8) planar (gemittelte Abweichung 0.025 Å), und auch das Phosphoratom liegt in dieser Ebene (Abweichung 0.029 Å). Beide Alkinylgruppen sind an je ein Metallzentrum π-gebunden, allerdings unterschiedlich stark. Das Platinatom ist nahezu symmetrisch an die Alkinyleinheit koordiniert, und die Pt-C-Abstände sind sehr kurz (Pt-C7 = 2.054(13) Å und Pt-C8 = 2.191(15) Å). Dies legt eine sehr starke Wechselwirkung des Platinzentrums mit C7 und C8 nahe. Das Alkingerüst ist daher sehr verzerrt (Ti-C7-C8 163.8(12)°, C7-C8-C9 147.8(15)°). Die Ti-Alkinyl-side-on-Wechselwirkung ist viel schwächer, was sich in den Ti-C-Abständen zeigt (Ti-C1 = 2.435(14) Å und Ti-C2 = 2.795(14) Å), die länger als die Pt-C-Abstände (und sehr unterschiedlich) sind. Die Wechselwirkung hat folglich hauptsächlich σ-Charakter. Der Ti-C1-Abstand ist länger als der in B (2.240(10), 2.257(10) Å)^[8]. Das Alkingerüst weist in B eine sehr geringe Verzerrung auf [Pt-C1-C2 171.4(13)° und C1-C2-C3 165.7(16)°]. Es ist bemerkenswert,

* Prof. Dr. J. Forniés, Dipl.-Chem. J. R. Berenguer, Dr. A. Martín

Departamento de Química Inorgánica

Instituto de Ciencias Materiales de Aragón

Universidad de Zaragoza - C.S.I.C.

E-50009 Zaragoza (Spanien)

Telefax: Int. +76/567-920

Dr. E. Lalinde

Departamento de Química, Universidad de La Rioja

Obispo Bustamante 3, E-26001 Logroño (Spanien)

** Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica gefördert (Project PB92-0364 und Stipendium für J. R. B.). Wir danken Dr. B. Menjón für Diskussionen. – THF = Tetrahydrofuran.

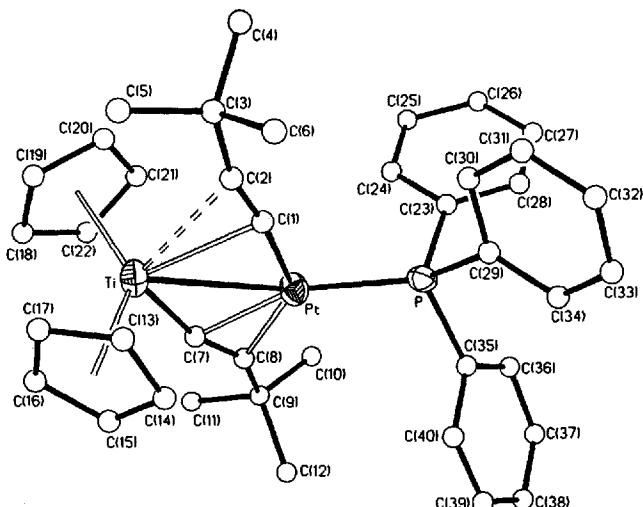


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** · 0.5 THF im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ti-C1 2.435(14), Ti-C2 2.795(14), Ti-C7 2.102(14), Pt-C1 1.990(13), Pt-C7 2.054(13), Pt-C8 2.191(15), C1-C2 1.197(19), C7-C8 1.236(19), Pt-P 2.247(3), Pt-Ti 2.789(3); Pt-C1-C2 171.4(13), Ti-C7-C8 163.8(12), C1-C2-C3 165.7(16), C7-C8-C9 147.8(15), Ti-C1-Pt 77.4(5), Ti-C7-Pt 84.3(5), C1-Ti-C7 91.3(5), C1-Pt-C7 107.0(6); C1-Pt-P 108.6(4), C1-Pt-C8 140.6(5), C8-Pt-P 110.7(4).

daß die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstände im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind, obwohl beide Alkinylliganden auf so unterschiedliche Weise mit den Metallzentren wechselwirken. Der Ti-Pt-Abstand in **3** (2.789(3) Å) ist kürzer als der in **B** (2.831(2) Å)^[8]. Er entspricht gut den Abständen, die in anderen Pt/Ti-Komplexen gefunden wurden, für die dative Pt \rightarrow Ti-Wechselwirkungen vorgeschlagen werden^[12]. Dieser kurze Pt-Ti-Abstand und der Diamagnetismus von **3** legen die Formulierung einer Pt-Ti-Bindung nahe. Die engen Ti-C-Pt-Winkel (77.4(5), 84.3(5) $^\circ$) können als weiterer Beweis für diese Ti-Pt-Bindung betrachtet werden. Allerdings reichen bei dieser Art von Komplexen weder die magnetischen Eigenschaften noch die Intermetallabstände für sich alleine aus, um zu erkennen, ob eine Metall-Metall-Bindung vorliegt^[13]. Diamagnetismus kann durch Spinpaarung über die verbrückenden Liganden zustande kommen, und kurze Metall-Metall-Abstände können das Ergebnis der Anforderungen des verbrückenden Liganden sein.

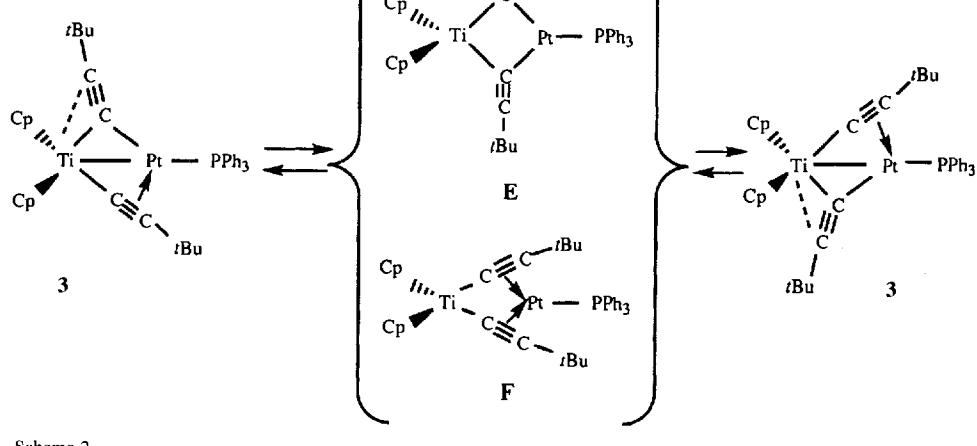
In Lösung hat der Komplex **3** eine andere Struktur als im Festkörper: Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß beide *tert*-Butylgruppen bei Raumtemperatur äquivalent sind. Dies könnte das Ergebnis eines dynamischen Prozesses sein, bei dem eine rasche σ -Wanderung der $\text{C}\equiv\text{C}/\text{Bu}-\text{Li}$ -Liganden zwischen den beiden Metallzentren auftritt (Schema 2). Derartige dynamische Prozesse wurden bei anderen mehrkernigen Komplexen mit verbrückenden Alkinylliganden postuliert. Dieser dynamische Prozeß kann bei **3** auch bei der tiefsten erreichbaren Temperatur (CD_2Cl_2 , -92°C) nicht eingefroren werden. Unter diesen Meßbedingungen ist das Signal der *t*Bu-Gruppen sehr breit. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der *t*Bu-Gruppe über den ganzen Temperaturbereich als scharfe

Singulets. Bei tiefer Temperatur verschwindet das einzige Signal bei tiefem Feld ($\delta = 178.4$), das einem der Alkin-C-Atome zugeordnet werden kann.

Das ungewöhnliche Verhalten von **1** gegenüber $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ **2** als Alkinyltransferreagens ist besonders überraschend, weil $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ sowohl bei der Reaktion mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]^{[2]}$ als auch bei der mit **2**^[15] nur als chelatisierender Ligand auftritt. Obwohl in einigen Fällen nachgewiesen wurde, daß andere Bis(alkinyl)-Verbindungen als Alkinyltransferreagentien auftreten können (z.B. $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ bei der Reaktion mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)]^{[14]}$ oder *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^{2-}$ bei der Reaktion mit *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]^{[19]}$), enthalten die dabei entstandenen zweikernigen Komplexe ein symmetrisches doppelt verbrückendes $\mu_{\eta^{1:2}}$ -Alkinylsystem (Schema 1, **D**). Die Bildung von **3** kann formal als Ergebnis einer oxidativen Addition einer $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-C}$ -Bindung an eine Pt^0 -Verbindung betrachtet werden, die zu einer zweikernigen $\text{Ti}^{\text{III}}\text{-Pt}^{\text{I}}$ -Verbindung führt. Schließlich kann die sehr unterschiedliche Natur der beiden Metallzentren und ihrer Oxidationszustände der Grund für die sehr verschiedenen Arten der Alkinyl-Metall- π -Wechselwirkungen in **3** sein. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß elektronische und/oder sterische Eigenschaften der Alkinylsubstituenten deren Bindungseigenschaften in doppelt alkinylverbrückten Komplexen steuern.

Experimentelles

3: Zu einer gelben Lösung von 32.5 mg (0.10 mmol) **1** [16] in 6 mL wasserfreiem THF (unter N_2 von Na/Benzophenon destilliert) wurden unter N_2 143 mg (0.20 mmol) **2** [17] gegeben. Von der roten Lösung wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Et_2O (2 mL) und *n*-Hexan (4 mL) aufgenommen. Das unlösliche $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (identifiziert durch Elementaranalyse und IR-Spektrum, 60 mg, 64 % Ausbeute) wurde durch Filtration abgetrennt. Die dunkelrote Lösung wurde eingeengt und im Kühlschrank aufbewahrt; nach ca. 15 h wurde der ausgefallene dunkelrote Festkörper (**3**, 42 mg, 55 % Ausbeute) abfiltriert und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen. – IR (Nujol, Polyethylenplatten): $\nu = 2003$ (m) cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , SiMe₄): $\delta = 7.51$ (m, Ph), 7.29 (m, Ph), 5.57 (s, Cp), 3.74 (m, THF), 1.84 (m, THF), 1.04 (s, *t*Bu); (-92°C): $\delta = 7.46$ (m, Ph), 7.3 (m, Ph), 5.6 (s, Cp), 3.62 (m, THF), 1.78 (m, THF), 1.05 (br.s., *t*Bu); ^{13}C -NMR (25 °C): $\delta = 138.6$ (d, C_{ipso} , Ph), $^1\text{J}(\text{P}-^{13}\text{C}) = 44.3$ Hz, $^2\text{J}(\text{P}^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 30.2$ Hz), 134.8 (d, C_{ortho} , Ph), $^2\text{J}(\text{P}-^{13}\text{C}) = 13.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{P}^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) = 25.5$ Hz), 129.6 (d, C_{para} , Ph), $^4\text{J}(\text{P}-^{13}\text{C}) = 2$ Hz), 128.1 (d, C_{meta} , Ph), $^3\text{J}(\text{P}-^{13}\text{C}) = 10.1$ Hz), 105.1 (s, Cp), 77.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.1 (s, THF), 32.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26 (s, THF); (-92°C): $\delta = 136.3$ (d, C_{ipso} , Ph), $^1\text{J}(\text{P}-^{13}\text{C}) = 45$ Hz), 133.7 (d, C_{ortho} , Ph), $^2\text{J}(\text{P}-^{13}\text{C}) = 13.4$ Hz), 129.1 (s, C_{para} , Ph), 127.4 (d, C_{meta} , Ph), $^3\text{J}(\text{P}-^{13}\text{C}) = 9.4$ Hz), 104 (s, Cp), 77.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.4 (s, THF), 31.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.1 (s, THF); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR



Schema 2.

(CDCl₃, 85% H₃PO₄, 25 °C): δ = 42.0 (¹J(195Pt, P) = 4577 Hz); EIMS: m/z (%) = 799 (47) [M⁺ + H], 535 (46) [M⁺ - PPh₃], 453 (100) [PtPPh₃]⁺.

Eingegangen am 8. April,
veränderte Fassung am 28. Juni 1994 [Z 6833]

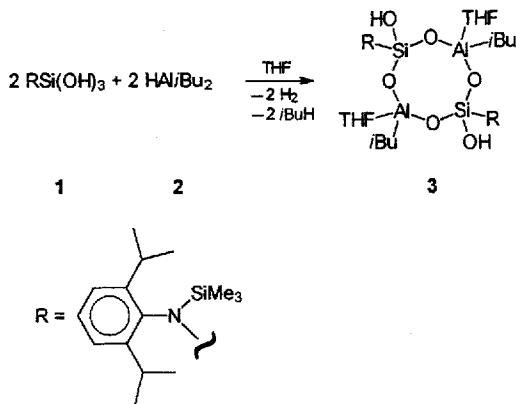
- [1] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 2664.
- [2] M. Ciriano, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, H. Wadepohl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1749.
- [3] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C7.
- [4] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Organometallics* **1993**, *12*, 5008.
- [5] H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, C5.
- [6] H. Lang, W. Imhof, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1307.
- [7] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Organometallics* **1993**, *12*, 2820.
- [8] J. R. Berenguer, L. R. Falvello, J. Forniés, E. Lalinde, M. T. Tomás, *Organometallics* **1993**, *12*, 6.
- [9] J. Forniés, M. A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martínez, M. T. Moreno, *Organometallics* **1992**, *11*, 2873.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 3: C₄₂H₄₇O_{0.5}PtTi, M_r = 833.8, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 21.674(4), b = 9.343(2), c = 36.425(7) Å, β = 92.23(3)°, V = 7370(3) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.50 g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71073 Å, μ = 40.8 cm⁻¹, $F(000)$ = 3344, T = 293 K, Kristallgröße 0.13 × 0.38 × 0.63 mm. Die Datensammlung erfolgte auf einem Nicolet-Autodiffraktometer (Siemens) bei Crystallitics Co. (Lincoln, Nebraska), $3 < 2\theta < 46^\circ$ (ω -Scan); 5081 unabhängige Reflexe, 2741 mit $F > 4\sigma(F)$ wurden als beobachtet eingestuft und für die Berechnungen verwendet (Programmsystem SHELLXTL-PLUS [11]). Die Zellkonstanten wurden mit den 29-Werten von 30 Reflexen (einschließlich Friedel-Paaren) mit $15 < 2\theta < 30^\circ$ verfeinert. Eine Absorptionskorrektur auf der Basis von φ -Scans wurde angewendet. Sechs Standardreflexe wurden alle 300 Reflexe gemessen und zeigten keinen Intensitätsabfall. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und bis zu $R = R' = 0.043$ mit 397 Variablen verfeinert (Gewichtungsschema $\omega^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0004 F^2$), höchste Veränderung/Fehler 0.001, Goodness of fit 1.13. Alle Nichtwasserstoffatome bis auf die des Lösungsmittelmoleküls wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen eingelegt und im Reitermodell verfeinert (C-H 0.96 Å und $U = 0.1065$ Å³). Eine abschließende Differenzkarte zeigte keine höheren Peaks als 1 eÅ⁻³ (maximale/minimale Elektronendichte 0.76/-1.12 eÅ⁻³). Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB12 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] SHELLXTL-PLUS Software Package for the Determination of Crystal Structures, Release 4.0; Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1990.
- [12] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, P. W. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1319.
- [13] M. C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, *9*, 1.
- [14] a) G. Erker, W. Frömmberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 463; b) G. Erker, W. Frömmberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 911.
- [15] Die Reaktion von 2 (0.216 g, 0.29 mmol) mit [Cp₂Ti(C≡CPh)₂] (0.11 g, 0.29 mmol) in THF ergab ein Produktgemisch. Als erste Fraktion wurde bei der Kristallisation ein gelber Festkörper (0.045 g) erhalten. Das ³¹P-NMR-Spektrum weist auf eine Mischung von Komplexen hin. Die zweite Fraktion lieferte einen orangen mikrokristallinen Festkörper (0.1 g, 41% Ausbeute), der durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und NMR-Spektren als der bekannte Komplex [Cp₂Ti(C≡CPh)₂Pt(PPh₃)] identifiziert wurde [2].
- [16] H. Lang, D. Seyfert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 212.
- [17] R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 134.

Lösliche organische Derivate von Alumosilicaten mit Al₂Si₂O₄⁻ und Al₄Si₂O₆⁻-Gerüsten**

Mavis L. Montero, Isabel Usón und Herbert W. Roesky*

Professor Klaus Möckel zum 65. Geburtstag gewidmet

Obwohl Alumosilicate in der Natur weit verbreitet sind und als Zeolithe große praktische und technische Bedeutung erlangt haben, gibt es wenige lösliche organische Derivate dieser Verbindungen^[1]. Feher et al.^[2] beschreiben ein AlSi₂-Alumosilatesquioxan, das für den Aufbau von Zeolithen nach dem Sol-Gel-Verfahren allerdings wenig geeignet ist, weil die Si-C-Bindungen gegen Hydrolyse nahezu inert sind. Ziel unserer Untersuchungen war es deshalb, lösliche organische Derivate von Alumosilicaten herzustellen, die gute Abgangsgruppen an den Silicium- und Aluminiumatomen enthalten. Dazu haben wir das Silantriol **1**^[3] mit HAl₂Bu₂ **2** umgesetzt. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie und der Temperatur erhält man die organischen Derivate **3** und **4**.



Verbindung **3** bildet sich bei Zugabe von **1** zu einer Lösung von **2** bei -78°C in THF, ohne daß **1** kondensiert. Bei der Reaktion entstehen Isobutan und Wasserstoff. In herkömmlichen organischen Lösungsmitteln ist **3** gut löslich. Einkristalle erhält man aus n-Hexan. Die Struktur von **3** (Abb. 1) enthält einen achtgliedrigen Al₂Si₂O₄-Ring mit verbrückenden Sauerstoffatomen. Der Ring liegt in der Sesselkonformation vor, wobei sich O(2) und O(2A) 0.38 Å entfernt von der Ebene befinden, in der die anderen sechs Atome liegen (Abweichung 0.03 Å). Die gleiche Struktureinheit findet man im Mineral Gismondin^[4] (CaAl₂Si₂O₈(H₂O)₄)_n, bei dem die kondensierten achtgliedrigen Al₂Si₂O₄-Ringe allerdings sowohl in der Sessel- als auch in der Bootkonformation vorliegen. Die Koordination am Aluminium in **3** ist verzerrt tetraedrisch mit Bindungswinkel von 99.4(2) bis 116.2(2)°. Die Al-O-Bindungslängen innerhalb des Rings (im Mittel 1.72 Å) stimmen recht gut mit den entsprechenden im Gismondin (1.75 Å) überein. Die Al-O-Bindung zum koordinierenden THF ist erwartungsgemäß länger (1.879(5) Å). Die Siliciumatome haben ebenfalls eine verzerrt

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. L. Montero, Dr. I. Usón
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39 33 73.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie der Hoechst AG gefördert. I. U. dankt der Europäischen Union für ein Postdoktorandenstipendium (ERB CHBG 930338).