

Die Reaktion gelingt mit Alkyl- und Benzylhalogeniden sowie mit dem in Hinblick auf die NMR-spektroskopische Charakterisierung wichtigen *p*-Fluorbenzylbromid, dessen fluoriierte Produkte in hohen Ausbeuten entstehen. Verbindung **9** (*R* = *p*-Fluorbenzyl) scheint eine Zwischenstufe in der Synthese von Polyetherpolyketonen zu sein^[11]. Aufgrund der Stereochemie findet bei unserer Sequenz im Gegensatz zu vielen metallkatalysierten Reaktionen^[12] keine β -H-Eliminierung statt.

Experimentelles

Zu einer Lösung aus 0.1 g (0.32 mmol) **1** [10b] in 8 mL wasserfreiem DMF werden 0.09 g (0.65 mmol) K_2CO_3 und 0.122 g (0.64 mmol) *p*-Fluorbenzylbromid gegeben. Die Mischung wird 7 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird Wasserstoff eingeleitet und schwarzes Palladium scheidet sich ab. Nach üblichem Aufarbeiten und Reinigen durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat) erhält man in 87% Ausbeute **9** (*R* = *p*-Fluorbenzyl) [13] neben wenig mono- und disubstituierten Phenylnorbornanen. Gibt man statt Wasserstoff 0.088 g (0.64 mmol) Methylisonicotinat zu, erhält man nach Abdestillieren von DMF im Vakuum, Filtrieren über Celite und Umkristallisieren aus einem Chloroform/Hexan-Gemisch in 63% Ausbeute hellorange Kristalle der Verbindung **2** (*L* = Methylisonicotinat) [13]. Die analoge Reaktion mit Ethyliodid (0.1 g, 0.64 mmol) liefert in 84% Ausbeute **9** (*R* = Ethyl).

Eingegangen am 3. Mai,
veränderte Fassung am 11. Juli 1994 [Z 6896]

- [1] P. K. Byers, A. J. Canty, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1722; A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 83, zit. Lit.; W. de Graaf, J. Boersma, D. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 299; M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, C27; R. van Asselt, E. Rijnberg, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1994**, 13, 706.
- [2] M. Catellani, B. E. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 251.
- [3] M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C13; M. Catellani, G. P. Chiusoli, C. Castagnoli, *ibid.* **1991**, 407, C30; O. Reiser, M. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1037; K. Albrecht, O. Reiser, M. Weber, B. Knierim, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1994**, 50, 383.
- [4] G. Bocelli, M. Catellani, S. Ghelli, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, C12.
- [5] J. Tsuji, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 94; P. I. Graig, M. Green, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 157.
- [6] M. C. Gallazzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 131.
- [7] T. Hosokawa, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3238.
- [8] J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4020.
- [9] T. Mitsudo, Y. Watanabe, H. Naruse, T. Kondo, Y. Ozaki, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 580.
- [10] a) C.-S. Li, C.-H. Cheng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 710; C.-S. Li, D.-C. Jou, C.-H. Cheng, *Organometallics* **1993**, 12, 3945; b) H. Horino, M. Arai, N. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 647.
- [11] I. Fuchu, T. Tanabe, S. Fukuoka (Asahi Chemical Industry), JP-A 02160742, **1990** [*Chem. Abstr.* **1990**, 113, 190920x].
- [12] J. P. Collman, L. S. Hegehus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**. Nach unserem Wissen ist nur ein Palladiumkomplex mit 2,2'-Bipyridyl und Fumaronitril als Liganden bekannt, der die β -Eliminierung von Wasserstoff in einer Kupplungsreaktion von Alkylhalogeniden mit Me_3Sn verhindern kann; R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5207.
- [13] NMR-Daten: **9**: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.20 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H; H_3), 7.14–7.08 (4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, Protonen *meta* zu Fluor), 7.02–6.97 (3H, H_4 , H_6 + H_2 bei 6.98), 6.98–6.93 (4H, BB'-Teil eines AA'BB'-X-Systems, Protonen *ortho* zu Fluor), 3.90 (4H; CH_2). – **2**: 1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.57–8.53 (4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, Protonen *ortho* zu Stickstoff), 7.47–7.42 (4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, Protonen *meta* zu Stickstoff), 6.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H; H_2), 6.92–6.84 (4H, AA'-Teil eines AA'BB'-X-Systems, Protonen *meta* zu Fluor), 6.79 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H; H_3 , H_5), 6.75–6.67 (4H, BB'-Teil eines AA'BB'-X-Systems, Protonen *ortho* zu Fluor), 4.81 (s, 4H; CH_2), 3.93 (s, 6H; OCH_3).

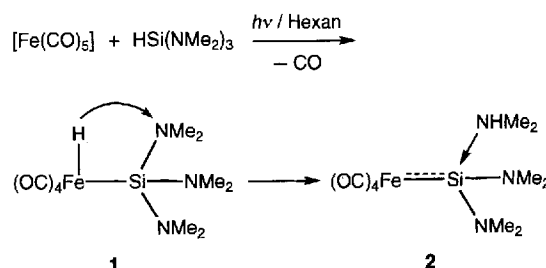
Platin-Eisen-Silylen-Komplexe und metallinduzierter Substituentenaustausch zwischen $Si(NMe_2)_3$ - und $P(OEt)_3$ -Liganden**

Ulf Bodensieck, Pierre Braunstein*, Werner Deck, Thierry Faure, Michael Knorr und Christine Stern

Silylen-Komplexe sind möglicherweise Zwischenstufen bei wichtigen Umlagerungen^[1] und katalytischen Reaktionen wie der Polymerisation von Silanen oder der Dehydrokupplung von Silanen zu Disilanen^[2]. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit diesen Aspekten sowie dem Vorkommen und der Reaktivität dieser Komplexe.

Wir nahmen an, daß Silylenheterometall-Komplexe eine neue, wichtige Verbindungsklasse bilden und man die Reaktivität der Metall-Silicium-Bindung durch die Wahl eines zweiten Metallkomplexfragments steuern kann. Darüber hinaus ist bislang recht wenig über die Reaktivität von Tris(amino)silanen gegenüber Übergangsmetallen bekannt; Tris(amino)silyl-Komplexe konnten aber auf anderem Wege erhalten werden^[3]. Tris(amino)silyl-Komplexe von Übergangsmetallen sollten wegen der Basizität der Stickstoffatome ebenfalls interessante Reaktionen eingehen. Man erwartet beispielsweise einen erheblichen Einfluß der Aminosubstituenten auf Eisen-Silicium-Bindungen. Wir verbanden diese beiden Aspekte der Silicium-Übergangsmetall-Chemie und berichten über Heterodimetall-Komplexe, in denen ein (Dimethylamino)silylen-Komplex durch ein elektronenarmes Metallkomplexfragment stabilisiert wird, sowie über einen unerwarteten, durch eine Eisencarbonyl-Einheit induzierten Substituentenaustausch zwischen Phosphito- und Aminosilylliganden.

Der erste basenstabilisierte Silylen-Komplex $[Fe(CO)_4-\{SiMe_2(NEt_2)H\}]$ wurde von G. Schmidt et al. hergestellt^[4]. Wir konnten nun einen durch ein Amin stabilisierten Bis(dimethylamino)silylen-Komplex **2** synthetisieren, der durch oxidative Addition der Si-H-Bindung von $HSi(NMe_2)_3$ an die photochemisch erzeugte $Fe(CO)_4$ -Einheit entsteht. Als Primärprodukt vermuten wir den Hydridotris(dimethylamino)silyl-Komplex **1**, der sich durch Protonenwanderung an das basischere Stickstoffatom stabilisiert. Läge das Tautomer **1** in geringer



[*] Dr. P. Braunstein, Dr. U. Bodensieck, T. Faure, Dr. M. Knorr, C. Stern
Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 0416 du CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 88 41 60 30

Dr. W. Deck
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg

[**] Teil der geplanten Dissertation von C. Stern. Diese Arbeit wurde vom Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (Paris) (Postdoktorandenstipendium für U. B.), dem Centre National de la Recherche Scientifique, der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (CHRX-CT93-0277) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Auszeichnung für P. B.) gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Universität Freiburg, für den Zugang zum Röntgendiffraktometer und Johnson Matthey PLC für eine großzügige Spende an $PdCl_2$.

Konzentration im Reaktionsgemisch vor, könnte es durch oxidative Addition der Fe-H-Bindung an einen niedervalenten Metall-Komplex zu Heterodimetall-Komplexen reagieren. Dies beobachtet man im isoelektronischen $[\text{HFe}\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}]$ -System, dessen Methoxygruppen wesentlich schwächer basisch sind als die Dimethylaminogruppen in **1**^[5].

Komplex **2** bildet mit $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-Tolyl) durch Abspaltung eines Dimethylaminliganden von **2** und des Ethenliganden vom Platinatom neue Verbindungen, denen wir aufgrund ihrer analytischen und spektroskopischen Daten die Strukturen **3a, b** zuordnen (Tabelle 1). Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektren von **3a, b** ($^2J(\text{PP}) = 4.0$ bzw. 2.5 Hz, typisch für eine *cis*-Anordnung der Liganden) zeigen ein AX-System mit zwei chemisch unterschiedlichen Phosphorkernen und entsprechen den Spektren von L_2Pt^0 - und L_2Pd^0 -Fragmenten, die an ein unsymmetrisches Olefin gebunden sind^[6].

Eine vom Tautomer **1** ausgehende oxidative Addition der Fe-H-Bindung an das Pt-Komplexfragment tritt offenbar nicht ein; stattdessen wird der Aminligand aus **2** – leichter als erwartet – abgespalten und ein Silylen-Komplex **3** gebildet. Dieser wird durch das elektronenarme PtL_2 -Fragment stabilisiert, während man bisher nur donorstabilisierte Verbindungen kannte^[7]. Die Synthese und die Struktur von Silylen-Komplexen ohne stabilisierende Base kennt man erst seit kurzem^[8a–e]. Da die Einheiten $\text{Fe}(\text{CO})_4$ und SiR_2 isolobal sind, sind unsere Komplexe mit den wenigen bekannten η^2 -Disilenplatin-Komplexen verwandt^[8f]. Die ^{29}Si -chemische Verschiebung von **3a** entspricht mit $\delta = 113.9$ der eines Silylen-Komplexes, die $^2J(\text{Si}, \text{P}_{\text{trans}})$ -Kopplungskonstante von 136.4 Hz deutet darauf hin, daß die PtL_2 -Einheit nicht rotiert. Das Fe-Si-Pt-System in **3a** ist erstaunlich stabil, denn bei Zugabe von dppe werden die PPh_3 -Liganden am Platinatom ausgetauscht und **3c** gebildet. Der Anteil der Grenzstrukturen **A** und **B** an der tatsächlichen Struktur der Komplexe **3** kann ohne Kristallstrukturanalyse nicht bestimmt werden.

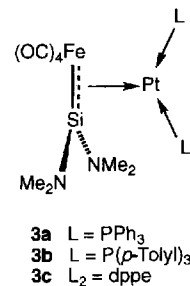


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **2**, **3**, **5** und **6** [a].

2: Weißes Pulver; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3263$, (Ether): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1898$ (vs), 1910 (vs), 1945 (s), 2024 (s) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 2.21$ (s, 18H; NCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 39.5$ (s, 6C; NCH_3), 216.5 (s, 4C; CO); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 68.2$ (s); MS (FAB^+): m/z : 329.0 [M^+].

3a: gelbes Pulver; FT-IR (Toluol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1902$ (vs, sh), 1938 (m, br), 2009 (vs) cm^{-1} ; ^1H -NMR (200.1 MHz): $\delta = 2.52$ (s, 12H; NCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (16 °C): $\delta = 29.9$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 4$, $^1J(\text{P,Pt}) = 4884$ Hz, 1P; P *trans* zu Fe), 33.3 (d, $^2J(\text{P,P}) = 4$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2021$ Hz, 1P; P *trans* zu Si); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 39.9$ (s, 4C; NMe_2); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 113.9$ (d, $^2J(\text{Si,P}) = 136.4$ Hz); MS (FAB^+): m/z : 1003.2 [M^+].

3b: gelbes Pulver; FT-IR (Toluol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1901$ (vs, sh), 1936 (m, br), 2008 (vs) cm^{-1} ; ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -15°C): 2.06 (s, 9H; CH_3), 2.10 (s, 9H; CH_3), 2.65 (s, 12H; NCH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -15°C): $\delta = 27.9$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 2.5$, $^1J(\text{P,Pt}) = 4882$ Hz, 1P; P *trans* zu Fe), 32.4 (d, $^2J(\text{P,P}) = 2.5$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2053$ Hz, 1P; P *trans* zu Si); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 21.0$ (s, 3C; CH_3), 21.1 (s, 3C; CH_3), 45.1 (s, 4C; NCH_3), 215.4 (s, 4C; CO); $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -2915$ (dd, $^1J(\text{Pt,P}^1) = 2041$, $^1J(\text{Pt,P}^2) = 4876$ Hz, 1Pt; P¹ *trans* zu Si, P² *trans* zu Fe).

3c: gelbes Pulver; FT-IR (Toluol): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1901$ (vs, sh), 1934 (m, br), 2005 (vs) cm^{-1} ; ^1H -NMR: 1.80 (m, 2H; CH_2), 2.03 (m, 2H; CH_2), 2.61 (s, 12H; NCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 214.5$ (s, 4C; CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 52.0$ (d, $^2J(\text{P,P}) = 18$, $^1J(\text{P,Pt}) = 4422$ Hz, 1P; P *trans* zu Fe), 55.2 (d, $^2J(\text{P,P}) = 18$, $^1J(\text{P,Pt}) = 1840$ Hz, 1P; P *trans* zu Si).

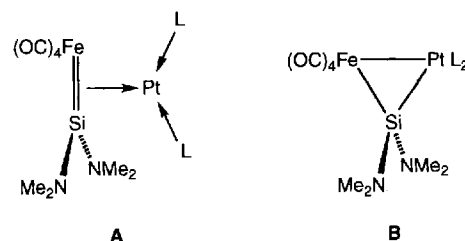
5: bräunliche Kristalle; FT-IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1853$ (m, br), 1940 (vw) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 1.29$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3H; POCH_2CH_3), 1.33 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6H; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 2.10 (s, 6H; SiNCH_3), 2.80 (d, $^3J(\text{H,P}) = 10.2$ Hz, 12H; PNCH_3), 4.15 (pseudo-quint., $^3J(\text{H,H}) = 7.0$, $^3J(\text{H,P}) = 8.2$ Hz, 2H; POCH_2), 4.28 (m, 4H; SiOCH_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 196.8$ (s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 16.5$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 7.8$ Hz, 1C; POCH_2CH_3), 18.6 (s, 2C; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 37.5 (s, 2C; SiNCH_3), 37.7 (d, $^2J(\text{C,P}) = 7.4$ Hz, 4C; PNCH_3), 59.4 (s, 2C; SiOCH_2), 60.3 (s, 1C; POCH_2), 215.7 (d, $^2J(\text{C,P}) = 28.5$ Hz, 3C; CO); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 57.4$ (d, $^2J(\text{Si,P}) = 34$ Hz); MS (FAB^+): m/z : 467.0 [M^+].

6a: weißes Pulver; FT-IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1842$ (vs), 1869 (s), 1940 (m) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 1.0$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3H; POCH_2CH_3), 1.31 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6H; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 2.61 (d, $^3J(\text{H,P}) = 10.2$ Hz, 12H; PNCH_3), 2.97 (s, 6H; SiNCH_3), 3.96 (pseudo-quint., $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H; POCH_2), 4.24 (m, 4H; SiOCH_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 0.8$ (s, 1P; CuP), 190.6 (s, 1P; FeP); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 16.3$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 8.0$ Hz, 1C; POCH_2CH_3), 18.7 (s, 2C; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 37.5 (d, $^2J(\text{C,P}) = 7.3$ Hz, 4C; PNCH_3), 40.1 (s, 2C; SiNCH_3), 59.2 (s, 2C; SiOCH_2), 60.1 (s, 1C; POCH_2), 214.1 (d, $^2J(\text{C,P}) = 23.1$ Hz, 3C; CO); MS (FAB^+): m/z : 791.1 [M^+].

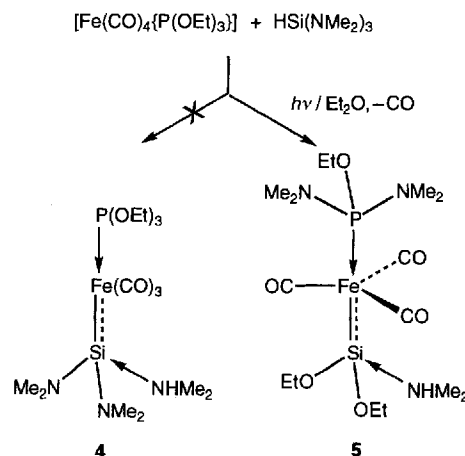
6b: FT-IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1856$ (vs), 1880 (s), 1948 (m) cm^{-1} ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 8.0$ (s, 1P; AgP), 193.7 (s, 1P; FeP).

6c: weißes Pulver; FT-IR (THF): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1879$ (vs), 1901 (s), 1964 (m) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 1.07$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3H; POCH_2CH_3), 1.32 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6H; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 2.59 (d, $^3J(\text{H,P}) = 10.3$ Hz, 12H; PNCH_3), 3.06 (s, 6H; SiNCH_3), 3.97 (pseudo-quint., $^3J(\text{H,H}) = 7.0$, $^3J(\text{H,P}) = 7.2$ Hz, 2H; POCH_2), 4.23 (m, 4H; SiOCH_2); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.0 MHz, THF/ C_6D_6): $\delta = 42.2$ (d, $^3J(\text{P,P}) = 12.0$ Hz, 1P; AuP), 188.2 (d, $^3J(\text{P,P}) = 12.0$ Hz, 1P; FeP); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 16.4$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 6.4$ Hz, 1C; POCH_2CH_3), 18.8 (s, 2C; $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$), 37.0 (d, $^2J(\text{C,P}) = 9.1$ Hz, 4C; PNCH_3), 38.6 (s, 2C; SiNCH_3), 58.4 (s, 2C; SiOCH_2), 60.0 (s, 1C; POCH_2), 216.0 (d, $^2J(\text{C,P}) = 19.3$ Hz, 3C; CO); MS (FAB^+): m/z : 881.0 [$\text{M}^+ - \text{NMe}_2$].

[a] Korrekte Elementaranalysen wurden für alle neuen Verbindungen erhalten. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu ext. TMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), H_3PO_4 (^{31}P) oder K_2PtCl_4 (^{195}Pt). Wenn nicht anders vermerkt, sind die ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{195}Pt -NMR-Spektren bei 25°C und 300.1 MHz in C_6D_6 , 121.5 MHz in C_6D_6 , 75.5 MHz in C_6D_6 , 79.5 MHz in CDCl_3 bzw. 85.88 MHz in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ aufgenommen.



Da Elektronendonoren an Eisenzentren Fe-Si-Doppelbindungen stabilisieren sollten, wollten wir Komplex **4** mit dem Donorliganden $\text{P}(\text{OEt})_3$ synthetisieren. Bei der photochemischen Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$ mit $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$ entsteht jedoch nicht **4**, sondern der neue Komplex **5**. Dieser ist durch ein Singulett bei $\delta = 196.8$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie unerwarteterweise durch ein Singulett und ein Dublett im



Verhältnis 1:2 für die NCH_3 -Protonen und zwei Triplets im Verhältnis 1:2 für die CH_2CH_3 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum charakterisiert. In der Struktur von **5** im Kristall (Abb. 1) ist eine ungewöhnliche Wanderung von Ligandensubstituenten zu erkennen: zwei Ethoxygruppen des Phosphitoliganden haben mit zwei NMe_2 -Substituenten am Siliciumatom den Platz getauscht, wobei ein durch HNMe_2 stabilisierter (Diethoxy)silylen-Komplex entsteht^[9].

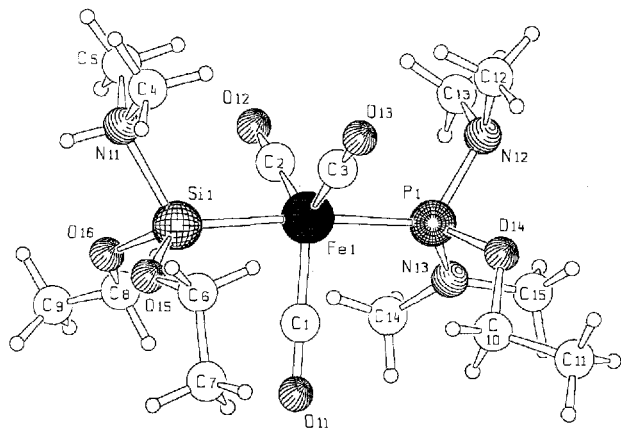


Abb. 1. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **5** im Kristall [13c]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-C1 1.747(7), Fe1-C2 1.761(8), Fe1-C3 1.764(7), Fe1-P1 2.186(2), Fe1-Si1 2.218(2), Si1-O15 1.666(5), Si1-O16 1.652(5), Si1-N11 1.916(5), P1-O14 1.618(5), P1-N12 1.695(6), P1-N13 1.661(6); C1-Fe1-C2 120.7(3), C1-Fe1-C3 117.8(3), C2-Fe1-C3 121.2(3), P1-Fe1-Si1 173.4(1), O15-Si1-O16 99.7(2), O15-Si1-N11 95.8(2), O16-Si1-N11 93.9(2), N12-P1-N13 101.8(3), O14-P1-N12 95.2(3), O14-P1-N13 104.1(3).

Die asymmetrische Einheit von **5** enthält zwei ähnliche, jedoch kristallographisch unabhängige Moleküle, die durch Wasserstoffbrücken verbunden sind (Abb. 2). Das Fe-Zentrum ist

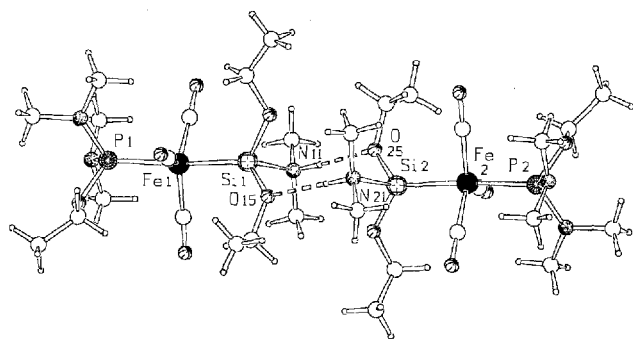


Abb. 2. Darstellung des durch Wasserstoffbrücken gebildeten Pseudodimers von **5** [13c].

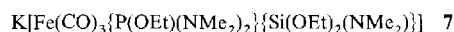
trigonal-bipyramidal mit einer *trans*-Anordnung der P-Fe-Si-Atome koordiniert. Der Fe-Si-Abstand von 2.218(2) Å (2.216(2) Å im zweiten Molekül) ist sehr kurz im Vergleich zu denen anderer Silyleneisen-Komplexe^[7]. Das Phosphoratom ist von einer planaren und einer pyramidalen NMe_2 -Gruppe umgeben, was auf π -Bindungsanteile der N-P-Bindung hinweist^[10]. Im Festkörper sind jeweils zwei Moleküle über wechselseitige Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Aminwasserstoffatom des einen Moleküls und dem Sauerstoffatom der SiOEt -Gruppe des anderen Moleküls verbunden. Die Abstände zwischen den beteiligten Atomen [N(11)-O(25) 2.871(7), N(21)-

O(15) 2.959(7) Å] stimmen mit starken Wechselwirkungen überein^[11]; der sich bildende Sechsring im nahezu zentrosymmetrischen Dimer weist eine Sesselkonformation auf.

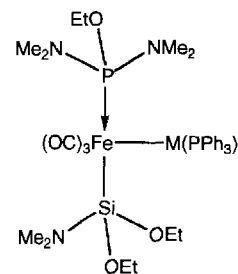
Die Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren Verbindung **5** merklich und erklären deren geringe Löslichkeit in Hexan. In Donorlösungsmitteln wie THF ist die Stabilität von **5** erheblich geringer.

Bestrahlt oder erhitzt man ein Gemisch aus $\text{P}(\text{OEt})_3$ und $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$, so erfolgt der Austausch der Substituenten nicht. Bei der Reaktion von **2** mit $\text{P}(\text{OEt})_3$ unter denselben Bedingungen (*h* ν , 4 h, -22°C) entsteht **5** in nur 14% Ausbeute. Die Oxophilie des Siliciumatoms ist somit ausreichend, um selektiv zwei OEt -Substituenten vom Phosphoratom auf das Siliciumatom zu übertragen, wenn der Phosphitoligand zuvor an das Metallzentrum koordiniert. Wir untersuchen momentan, ob andere Metalle diese Reaktion induzieren, die die isosteren Paare $\text{M} \leftarrow \text{P/OR}$ und $\text{M} \leftarrow \text{Si/NR}_2$ (oder $\text{M} \leftarrow \text{P/NR}_2$ und $\text{M} \leftarrow \text{Si/OR}$) verbindet und $\text{P}(\text{OEt})_3$ und $\text{Si}(\text{NMe}_2)_3$ in $\text{P}(\text{OEt})(\text{NMe}_2)_2$ bzw. $\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{NMe}_2)$ überführt.

Deprotoniert man **5** mit KH in THF, so entsteht der Metallat-Komplex **7** [$\nu(\text{CO})$ (THF) = 1807 (s), 1841 (vs), 1921 (w) cm^{-1} ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 207.2], der sich mit



M^1 -Komplexen ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) zu den Heterodimetall-Komplexen **6a-c** umsetzen läßt. Zwei Dubletts mit $^3J(\text{PP}) = 12 \text{ Hz}$ im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6c** bestätigen das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung in diesen Verbindungen. Die ^1H -NMR-Spektren belegen, daß kein weiterer Austausch zwischen den Substituenten der Phosphor- und Siliciumliganden am Eisenatom stattgefunden hat. Das Signal für die SiNMe_2 -Gruppe ist gegenüber dem von **5** verschoben, was auf die veränderte Fe-Si-Bindungssituation zurückzuführen ist: die Silylengruppe in **5** ist durch eine Silylgruppe in **6** ersetzt. Die IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Daten dieser Komplexe entsprechen in etwa denen von $[(\text{OC})_3(\text{Ph}_3\text{P})\{\text{Si}(\text{MeO})_3\}\text{FeAu}(\text{PPh}_3)]$ ^[12]. Durch die Deprotonierung des an die Silylengruppe koordinierten Aminliganden von **5** wird das Eisenzentrum in Komplex **7** basisch genug, um stabile Heterodimetall-Komplexe mit einem (Dialkoxy)aminosilylliganden zu bilden.



6a M = Cu
6b M = Ag
6c M = Au

Experimentelles

2: Eine Mischung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (2.35 g, 12.0×10^{-3} mol) und $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$ (3.80 mL, 20.0×10^{-3} mol) in 500 mL Hexan wird mit einer 150-W-Lampe 4 h bei -20°C bestrahlt. Man dekantiert, isoliert das bereits während der Reaktion ausgefallene weiße Pulver und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 2.77 g **2** (70% bezogen auf $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$).

3a, b: Zu einer Lösung von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_4(\text{PR}_3)_2]$ (1.20×10^{-3} mol) (**3a**: R = Ph, **3b**: R = *p*-Tolyl) in 30 mL Toluol tropft man unter Rühren bei -45°C eine Lösung von **2** (1.20×10^{-3} mol) in 20 mL Toluol. Man läßt die gelbe Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt nach 4 h, wenn die Reaktion (IR-Kontrolle) beendet ist, das Lösungsmittel. Nach Zugabe von Hexan fällt ein gelbes Produkt aus, das man filtriert und im Vakuum trocknet. Ausbeute: 1.02 g **3a** (85%) oder 1.02 g **3b** (78%).

3c: Zu einer Lösung von **3a** (0.30 g, 0.30×10^{-3} mol) in 30 mL Toluol tropft man bei -45°C eine Lösung von dppe (0.12 g, 0.30×10^{-3} mol) in 20 mL Toluol. Die orangefarbene Lösung engt man langsam zur Trockne ein. Der Feststoff, der nach Zugabe von Hexan ausfällt, besteht aus **3c** (80%), $[\text{Pt}(\text{dppe})_2]$ (20%) und freiem PPh_3 .

5: $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$ (4.0 g, 12.0×10^{-3} mol) und $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$ (3.80 mL, 20.0×10^{-3} mol) werden in 500 mL Ether mit einer 150-W-Lampe 4 h bei -20°C

bestrahlt. Man engt ein und gibt bei -20°C Hexan zu, wobei bräunliche Kristalle ausfallen. Ausbeute: 3.93 g 5 (70% bezogen auf $[\text{Fe}(\text{CO})_4][\text{P}(\text{OEt})_3]$).

6a–c: Zu einer Suspension von $[\text{MX}(\text{PPh}_3)]$ (0.80×10^{-3} mol) (**6a**: $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{Cl}$; **6b**: $\text{M} = \text{Ag}$, $\text{X} = \text{NO}_3$; **6c**: $\text{M} = \text{Au}$, $\text{X} = \text{Cl}$) in 10 mL THF gibt man bei -45°C eine filtrierte Lösung von **7** in 20 mL THF, das man in situ aus **5** (0.80×10^{-3} mol) und einem Überschuß an KH quantitativ erhält. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig bis zur Trockne eingengt. Bei Zugabe von Hexan fallen **6a** und **6c** aus; **6b** war als Feststoff nicht stabil und wurde in Lösung charakterisiert. Ausbeute: 0.49 g **6a** (78%) oder 0.41 g **6c** (55%).

Eingegangen am 10. Juni 1994 [Z 7024]

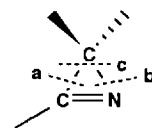
- [1] a) K. Yamamoto, H. Okinoshima, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, C31; b) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9263; c) K. H. Pannell, M.-C. Brun, H. Sharma, K. Jones, S. Sharma, *Organometallics* **1994**, 13, 1075, zit. Lit.
- [2] a) M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 127; b) K. A. Brown-Wensley, *Organometallics* **1987**, 6, 1590; c) J. Y. Corey, L. S. Chang, E. R. Corey, *ibid.* **1987**, 6, 1595; d) C. Zybilla, D. L. Wilkinson, C. Leis, G. Müller, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 203.
- [3] a) G. Thum, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 264, C5; b) W. Malisch, S. Schmitzer, G. Kaupp, K. Hindahl, H. Käb, U. Wachtler in *Organosilicon Chemistry. From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1994**, S. 185.
- [4] G. Schmid, E. Welz, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 785.
- [5] P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Camellini Tiripicchio, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1361.
- [6] a) E. R. Hammer, R. D. W. Kemmitt, M. A. R. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 841; b) J. Andrieu, P. Braunstein, A. D. Burrows, *J. Chem. Res. (S)* **1993**, 380; c) W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Brossmer, K. Öfele, T. Priermeier, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 51.
- [7] a) C. Zybilla, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 1; b) C. Leis, C. Zybilla, J. Lachmann, G. Müller, *Polyhedron* **1991**, 10, 1163; c) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1130; d) T. D. Tilley in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 245, 309; e) C. Leis, D. L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybilla, *Organometallics* **1992**, 11, 514; f) H. Handwerker, C. Leis, S. Gamper, C. Zybilla, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 763; g) R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, B. P. S. Chauhan, *Organometallics* **1993**, 12, 2001, zit. Lit.
- [8] a) D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbata, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2673; b) D. A. Straus, S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *ibid.* **1990**, 112, 7801; c) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *ibid.* **1993**, 115, 358; d) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *ibid.* **1993**, 115, 7884; e) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 33; f) E. K. Pham, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7667.
- [9] Einkristalle von **5**, $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{FeN}_3\text{O}_5\text{PSi}$, wurden aus Ether/Hexan erhalten. Die Daten wurden bei $-90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ gesammelt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 15.302(8)$, $b = 17.129(3)$, $c = 18.42(2)$ Å; $\beta = 109.38(4)^{\circ}$, $V = 4556(5)$ Å³; $Z = 8$; $\mu_{\text{Fe}} = 0.818 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1984$. 8180 unabhängige Reflexe im Bereich $6.02 \leq 2\theta \leq 52.58^{\circ}$, davon 8062 Reflexe für die Verfeinerung verwendet und 5208 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [13a], Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [13b]. $R = 0.0743$, $wR = 0.1869$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380 065 angefordert werden.
- [10] a) A. H. Cowley, R. E. Davis, K. Remadna, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2146; b) D. E. Schiff, J. W. Richardson, Jr., R. A. Jacobson, A. H. Cowley, J. Lasch, J. G. Verkade, *ibid.* **1984**, 23, 3373.
- [11] a) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Heidelberg, **1991**; b) G. Boche, C. Boie, F. Bosold, K. Harms, M. Marsch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 115.
- [12] P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1507.
- [13] a) SHELX-86: G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467; b) SHELX-93: G. Sheldrick, unveröffentlicht; c) E. Keller, *SCHAKAL 92, A computer program for the graphic representation of molecular and crystallographic models*, Universität Freiburg, **1992**.

Thermisch induzierte Ringspaltung eines 2H-1,2-Azaphosphiren-Wolframkomplexes**

Rainer Streubel*, Annette Kusenber, Jörg Jeske und Peter G. Jones

Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

Ungesättigte dreigliedrige Heterocyclen sind wegen ihrer Fähigkeit, unter Ringöffnung 1,3-Dipole als reaktive Zwischenstufen zu erzeugen, zum Aufbau fünfgliedriger Heterocyclen von hohem präparativen Interesse^[1]. Von Ringöffnungsreaktionen dreigliedriger Heterocyclen mit dem C=N-Ringstrukturelement sind nur die der Verbindungskategorie der 2H-Azirene wohluntersucht^[2–4]. So gehen 2H-Azirene mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom in 2-Position sowohl photochemisch als auch thermisch vorwiegend Reaktionen ein, deren erster Schritt eine Ringöffnung durch einfachen Bindungsbruch ist (Weg a und b)^[2]. Hingegen reagieren 2-Methylen-2H-azirene mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom in 2-Position photochemisch unter Ringspaltung (Weg c)^[3] (Schema 1).



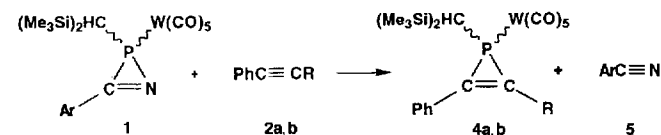
Schema 1. Schematische Darstellung der Ringöffnungsreaktionen von 2H-Azirenen (die Striche symbolisieren Bindungen zu beliebigen Substituenten und im Fall der 2-Methylen-2H-azirene zwei Bindungen zu einem Atom).

Wir berichten nun erstmals über eine thermisch induzierte Ringspaltung des 2H-1,2-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1**^[5] in Gegenwart von Acetylderivaten und in Gegenwart von Benzaldehyd.

Der Wolframkomplex **1** ist in Toluol in Gegenwart von Phenylacetylen **2a** oder Diphenylacetylen **2b** thermisch labil, und es bilden sich die korrespondierenden 1H-Phosphiren-Wolframkomplexe **4a** bzw. **4b**. Da fünfgliedrige Heterocyclen, z.B. als Reaktionsprodukte eines aus **1** gebildeten 1,3-Dipols und **2a, b** nicht beobachtet wurden, scheint intermediär der terminale Phosphandiyl-Wolframkomplex **3** gebildet zu werden (vgl.^[6]).



Das bei diesen Reaktionen ebenfalls entstandene *p*-Tolunitril **5** (Schema 2) wird anhand seiner charakteristischen C–N-Valenzschwingung im IR-Spektrum der Reaktionslösungen identifiziert.



Schema 2. **1**, **5**: Ar = *p*-Tolyl; **2a**, **4a**: R = H; **2b**, **4b**: R = Ph.

[*] Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. A. Kusenber, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5387

[**] Reaktionen von 2H-1,2-Azaphosphiren-Komplexen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. – 1. Mitteilung: [5].