

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 44^[1]**Darstellung der zweikernigen Silyl-Komplexe $(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}(\mu\text{-PR}'\text{R}'')\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ durch oxidative Addition von $(\text{CO})_3(\text{R}'\text{R}''\text{HP})\text{Fe}(\text{H})\text{SiR}_3$ an $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$** **Georg Reinhard^a, Michael Knorr^b, Pierre Braunstein^{*b}, Ulrich Schubert^{*a}, Saeed Khan^c, Charles E. Strouse^c, Herbert D. Kaesz^c und Alfred Zinn^c**Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg, F.R.G.Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 416 du CNRS, Université Louis Pasteur^b,
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex, FranceDepartment of Chemistry and Biochemistry, University of California^c,
405 Hilgard Ave, Los Angeles, CA 90024-1569, U.S.A.

Eingegangen am 2. Juni 1992

Key Words: Dinuclear complexes / Iron complexes / Platinum complexes / Silyl complexes / Phosphide bridges**Transition Metal Silyl Complexes, 44^[1]. – Preparation of the Binuclear Silyl Complexes $(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}(\mu\text{-PR}'\text{R}'')\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ by Oxidative Addition of $(\text{CO})_3(\text{R}'\text{R}''\text{HP})\text{Fe}(\text{H})\text{SiR}_3$ to $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$**

The complexes $(\text{CO})_3(\text{R}'\text{R}''\text{HP})\text{Fe}(\text{H})\text{SiR}_3$ (**1**) [$\text{PR}'\text{R}'' = \text{PPh}_2, \text{PH}_2\text{Ph}, \text{PH}_2\text{Cy}; \text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3, \text{SiPh}_2\text{Me}, \text{SiPhMe}_2, \text{Si}(\text{OMe})_3$] react with $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ to give the dinuclear, silyl-substituted complexes $(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}(\mu\text{-PR}'\text{R}'')\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) in high yields. Upon reaction of **2** ($\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$) with CO, the

PPh_3 ligand at Pt being *trans* to the PPh_2 bridge is exchanged, and $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{Si})\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CO}$ (**3**) is formed. Complex **3** is characterized by an X-ray structure analysis. The rather short Fe–Si distance [233.9(2) pm] and the infrared spectrum of **3** indicate that the Fe–Pt bond is quite polar.

Zweikernige Metallkomplexe mit einem Silyl- oder Stannyl-Liganden sind von großem präparativen Interesse, da sie wegen der Reaktivität der Metall-Silicium(Zinn)-Bindung prinzipiell zum Aufbau höherkerniger Komplexe geeignet sind. Wir haben derartige Silyl-substituierte Zweikern-Verbindungen durch Umsetzung anionischer Silyl-Komplexe, z.B. $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{SiR}_3]^-$ oder $[(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{Fe}-\text{SiR}_3]^-$ ^[2,3] mit Metall(komplex)-halogeniden dargestellt. Im Falle der Eisen-Komplexe erwiesen sich Phosphan-Liganden mit einer zweiten Donor-Funktion, z.B. $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ oder $2\text{-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_5\text{N}$ als besonders wertvoll. Bei der Umsetzung mit geeigneten Metall(komplex)-halogeniden entstehen verbrückte Silyl-substituierte Zweikern-Komplexe, die durch den Brückenliganden in vielen Fällen deutlich stabilisiert werden^[3].

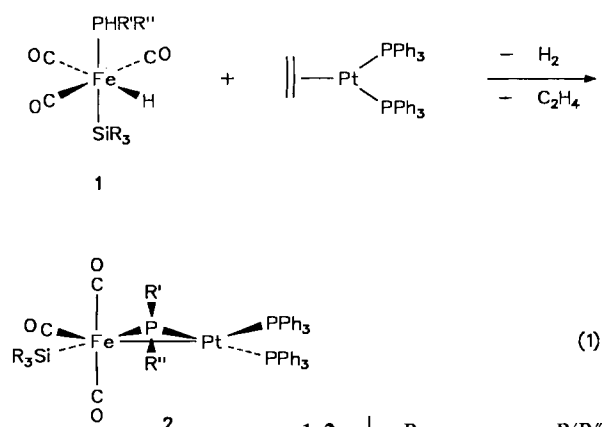
Wir berichten in dieser Arbeit über Silyl-substituierte Zweikernkomplexe mit $\text{PR}'\text{R}''$ -Brückenliganden und zwar direkt ausgehend von Hydrido-Silyl-Komplexen.

Ergebnisse und Diskussion

Oxidative Addition der P–H-Funktion eines metallkoordinierten R_2HP -Liganden an ein zweites Metallkomplex-Fragment ist eine häufig angewandte Methode zur Synthese R_2P -verbrückter Zwei- oder Mehrkernkomplexe^[4]. Powell et al. berichteten beispielsweise kürzlich über die Darstellung der Zweikern-Komplexe $(\text{CO})_{n-1}\text{M}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n = 5; \text{M} = \text{Fe}; n = 4$) durch Umsetzung von $(\text{CO})_n\text{M}-\text{PPh}_2\text{H}$ mit Pt-

$(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ ^[4b,c]. Dabei erfolgt im ersten Schritt der Reaktion oxidative Addition der P–H-Bindung an das $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragment unter Eliminierung von Ethylen.

Dieses Synthesekonzept läßt sich auch auf PHR_2 - bzw. PH_2R -substituierte Hydrido-Silyl-Komplexe übertragen. Die Edukte $(\text{CO})_3(\text{R}'\text{R}''\text{HP})\text{Fe}(\text{H})\text{SiR}_3$ (**1**) können durch Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{H})\text{SiR}_3$ mit $\text{PHR}'\text{R}''$ synthetisiert wer-



1, 2	R ₃	R'R''
a	Ph ₃	Ph ₂
b	Ph ₂ Me	Ph ₂
c	PhMe ₂	Ph ₂
d	(OMe) ₃	Ph ₂
e	Ph ₃	HCy
f	Ph ₂ Me	HCy
g	(OMe) ₃	HCy
h	(OMe) ₃	HPh

den, wie schon früher in anderem Zusammenhang am Beispiel der Komplexe **1a**–**c**^[2] und **1d**^[3d] gezeigt wurde. Die Eisen-Komplexe **1** reagieren mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ in hohen Ausbeuten zu den Silyl-substituierten Zweikernkomplexen **2**, in denen die beiden Metallatome durch einen PR_2 -Liganden verbrückt sind (Gl. 1). Als gasförmige Reaktionsprodukte entstehen H_2 und C_2H_4 .

Die Reaktion führt nicht nur mit PPh_2 zum Erfolg, sondern auch mit den primären Phosphanen PH_2Cy ($\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$) oder PH_2Ph . Die dabei entstehenden Zweikernkomplexe mit (chiraler) PHR -Brücke sind im Hinblick auf gezielte Folgereaktionen, die die Reaktivität von PH -Funktionen ausnützen, besonders interessant.

Die Struktur der gelben, temperatur- und kurzzeitig luft-stabilen Zweikernkomplexe **2** kann anhand der IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abb. 1) eindeutig abgeleitet werden. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum belegen eindeutig eine *meridionale* Anordnung der drei CO-Liganden. Bei allen bisher dargestellten, verbrückten oder unverbrückten Silyl-substituierten Zweikern-Komplexen *mer*-($\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})$ -($\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}-\text{ML}_n$ liegt die $\text{Fe}-\text{M}$ -Bindung zwischen den zueinander *trans*-ständigen PR'_3 - und SiR_3 -Liganden. Dies wird auch für **2** durch die Röntgenstrukturanalyse eines Derivats (s. unten) bestätigt. Für den PR_2 -Brückenliganden in **2** wird im ^{31}P -NMR-Spektrum durch Kopplung sowohl mit dem *cis*- als auch dem *trans*-ständigen PPh_3 -Liganden am Pt-Atom ein Dublett von Dubletts bei tiefem Feld beobachtet. Die Kopplung der beiden PPh_3 -Liganden untereinander ist nur sehr schwach und konnte nur bei **2a** [$^2J(\text{PPtP}) = 2.9 \text{ Hz}$] aufgelöst werden. Das Dublett bei etwas tieferem Feld ($\delta = 31-38$) läßt sich anhand der großen Kopplungskonstante von 200–230 Hz eindeutig dem zu PR_2 *trans*-ständigen PPh_3 -Liganden zuordnen, das Dublett bei $\delta = 23-28$ ($J < 10 \text{ Hz}$) dem dazu *cis*-ständigen PPh_3 -Liganden.

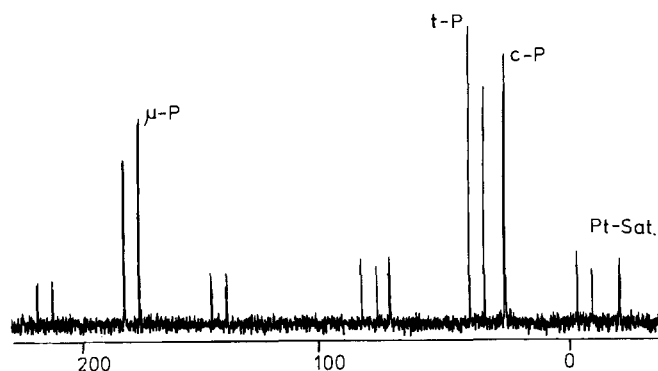
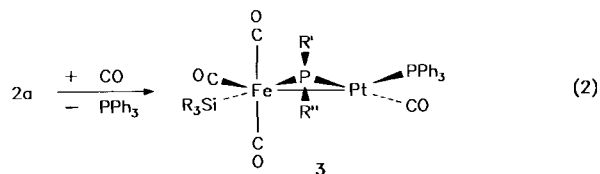


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum (δ -Skala) von **3a** ($\mu\text{-P}$ = Phosphor-Atom der Brücke; *t-P* = PPh_3 -Ligand an Pt *trans* zu $\mu\text{-P}$; *c-P* = PPh_3 -Ligand an Pt *cis* zu $\mu\text{-P}$; Pt-Sat. = Platin-Satelliten)

Eine dative Wechselwirkung einer SiOMe -Gruppe mit dem Pt-Atom, wie sie in vielen $\text{Si}(\text{OR})_3$ -substituierten Zweikernkomplexen beobachtet wird^[4], kann bei **2d**, **g**, **h** ausgeschlossen werden, da im ^1H -NMR-Spektrum (298 K) nur ein Singulett für neun äquivalente Methoxy-Protonen zu beobachten ist.

Es läßt sich zur Zeit nicht entscheiden, ob bei der Bildung der Komplexe **2** der erste Schritt oxidative Addition der PH - oder der FeH -Gruppe von **1** an ein $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragment ist. Für beide Möglichkeiten gibt es Präzedenzfälle^[4,3a]. Bei der Umsetzung von **1a** mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ bei -60°C in Toluol wird ^1H -NMR-spektroskopisch ein neues Dublett im für Hydrid-Liganden charakteristischen Bereich beobachtet, das einem terminalen Pt-H -Liganden [$\delta = -4.38$, $J(\text{PH}) \approx 130 \text{ Hz}$, $J(\text{PtH}) \approx 540 \text{ Hz}$] zugeordnet werden kann. Die Zwischenstufe $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{H})\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2$ ist auch wegen der Analogie zur Umsetzung von $(\text{CO})_n\text{M}-\text{PPh}_2\text{H}$ mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ ^[4b,c] plausibler als eine Zwischenstufe $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{Ph}_2\text{HP})\text{Fe}-\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2$.

Läßt man die Verbindung **2a** mehrere Wochen in CH_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur stehen, beobachtet man Austausch eines PPh_3 -Liganden gegen CO und Bildung des Komplexes **3** (Gl. 2). Das für die Reaktion notwendige Kohlenmonoxid wird dabei durch die allmähliche Zersetzung von **2a** gebildet. Das abgespaltene PPh_3 konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Als weiteres Zersetzungsprodukt bildet sich ein schwerlöslicher und nicht näher untersuchter schwarzer Niederschlag. In kürzerer Zeit und in höheren Ausbeuten erhält man **3**, wenn man einen schwachen CO-Strom in eine CH_2Cl_2 -Lösung von **2a** einleitet.

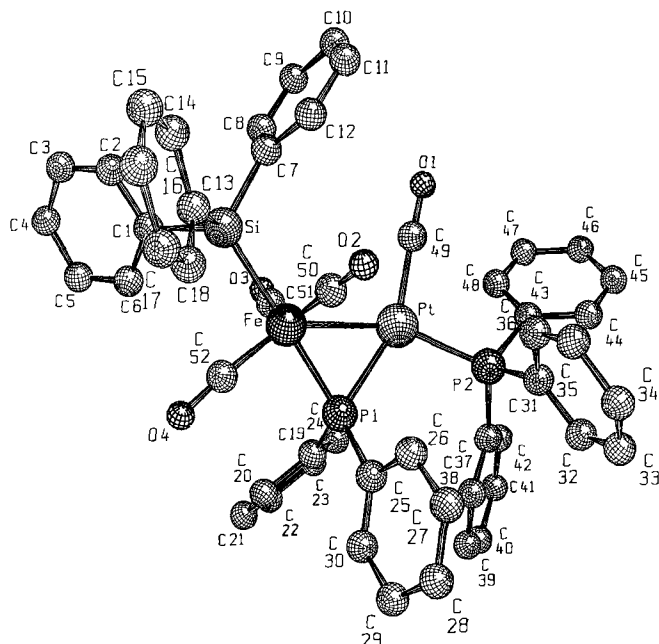


Die Struktur von **3** geht eindeutig aus den spektroskopischen Daten hervor: Im IR-Spektrum wird eine neue $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2060 cm^{-1} beobachtet, deren Lage eindeutig für eine $\text{Pt}-\text{CO}$ -Gruppe spricht. Die $^2J(\text{PPtP})$ -Kopplungskonstante von 13 Hz ist ein eindeutiger Beweis für eine *cis*-Stellung der beiden Phosphor-Atome am Platin-Atom d.h. der zur $\mu\text{-PPh}_2$ -Brücke *trans*-ständige PPh_3 -Ligand wurde durch CO ersetzt. Der PPh_3/CO -Austausch am Pt-Atom beeinflusst die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments relativ stark. Bei gleichem Bandenmuster, d.h. weitgehend unveränderter Geometrie des Metallkomplex-Fragmentes, sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3** gegenüber denen von **2a** um 20–25 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Ersatz des *trans*- PPh_3 -Liganden gegen CO erhöht also die Elektronendichte am Eisen-Atom beträchtlich (s. unten).

Der *trans*- PPh_3 -Ligand ist aber offensichtlich nicht so labil, daß er durch eine SiOMe -Gruppe substituiert werden kann. Es gibt in den Komplexen **2d**, **g**, **h** keinen Hinweis auf das Auftreten $\mu\text{-Si}-\text{O}$ verbrückter Spezies.

Die spektroskopisch abgeleitete Struktur von **3** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 2). Wie bei allen bisher strukturell untersuchten Komplexen des Typs $(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{Si})(\text{R}'_3\text{P})\text{Fe}-\text{ML}_n$ ^[2,3] sind SiR_3 - und PR'_3 -Ligand (in **3**: $\mu\text{-PPh}_2$ statt PR'_3) am Eisen-Atom *trans*-ständig zueinander [$\text{P}-\text{Fe}-\text{Si}$ $177.96(6)^\circ$]. Da bei **3** kein terminaler Phosphan-Ligand sondern eine PR_2 -Brücke vorliegt, ist das Koordinations-Polyeder des Eisen-Atoms einer trigonalen

Bipyramide (unter Vernachlässigung der Fe–Pt-Bindung) stark angenähert; ansonsten besteht aber große Ähnlichkeit zu den oktaedrischen Komplexen *mer*-(CO)₃(R₃Si)-(R'₃P)Fe–ML_n. Die Liganden am Platin-Atom sind koplanaar, weichen aber aus dem gleichen Grund stark von einer quadratisch-planaren Anordnung ab.



1 in 60 ml Toluol gibt man bei -50°C 1.00 mmol (0.75 g) festes $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$. Unter Gasentwicklung bilden sich nach 20–60 min nahezu quantitativ die Zweikernkomplexe **2a–h** (IR-Kontrolle). Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und engt sie dann auf ein Drittel ein. Beim Abkühlen auf -30°C oder nach langsamer Zugabe von Hexan fallen **2a–h** als gelbe Feststoffe aus. Sie werden abfiltriert, je dreimal mit 10 ml Diethylether und Petrolether gewaschen und mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden gaschromatographisch als Wasserstoff und Ethylen identifiziert (H_2 : Molekularsieb 5 Å 45/60, Argon 30 ml/min, T_i : 120°C , T_D : 50°C , T_S : 60°C ; C_2H_4 : Poropak Q $6 \times 1/4$, Helium 30 ml/min, T_i : 100°C , T_D : 115°C , T_S : 100°C).

2a: Ausb. 1.23 g (94%), Schmp. 152°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 1998\text{ cm}^{-1}$ (m), 1935 (sh), 1927 (s). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 179.9$ [dd, $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 224.2\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 16.2\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 2603.9\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 37.9 [dd, $^2J(\text{PP}\mu) = 224.2\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 2.9\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 3214.9\text{ Hz}$, trans-P], 26.6 [dd, $^2J(\text{PP}\mu) = 16.2\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 2.9$, $^1J(\text{PPt}) = 3439.5\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{69}\text{H}_{55}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1304.1) Ber. C 63.55 H 4.25
Gef. C 63.95 H 4.10

2b: Ausb. 1.14 g (92%), Schmp. 81°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 1994\text{ cm}^{-1}$ (m), 1930 (sh), 1922 (s). — ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.67$ (s, 3H, SiCH_3), 6.87–7.78 (m, 50H, C_6H_5). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, C_6D_6): $\delta = 183.5$ [dd, $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 227.8\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 9.5\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 2631.6\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 37.0 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 227.8\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3209.0\text{ Hz}$, trans-P], 27.0 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 9.5\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3505.2\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{64}\text{H}_{53}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1242.1) Ber. C 61.89 H 4.30
Gef. C 62.12 H 4.34

2c: Ausb. 1.05 g (89%), Schmp. 85°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 1991\text{ cm}^{-1}$ (m), 1930 (sh), 1917 (s). — ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.45$ (s, 6H, SiCH_3), 6.91–7.69 (m, 45H, C_6H_5). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, C_6D_6): $\delta = 183.6$ [dd, $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 228.4\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 11.6\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 2643.8\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 36.2 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 228.4\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3239.1\text{ Hz}$, trans-P], 27.5 (d, $^2J(\text{PP}\mu) = 11.6\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3469.6\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{59}\text{H}_{51}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1180.0) Ber. C 60.06 H 4.36
Gef. C 59.68 H 4.73

2d: Ausb. 0.91 g (78%). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2006\text{ cm}^{-1}$ (m), 1942 (sh), 1932 (s). — ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.68$ (s, 9H, OCH_3), 6.95–7.51 (m, 40H, C_6H_5). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 181.9$ [dd, $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 232\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 9\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 2636\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 35.8 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 232\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3209\text{ Hz}$, trans-P], 27.8 (d, $^2J(\text{PP}\mu) = 9\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3482\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{54}\text{H}_{49}\text{FeO}_6\text{P}_3\text{PtSi}$ (1165.9) Ber. C 55.63 H 4.24
Gef. C 55.53 H 4.26

2e: Ausb. 1.07 g (87%), Schmp. 113°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 1985$ (m), 1945 (vs), 1925 (sh); $\nu(\text{PH})$: $\tilde{\nu} = 2295\text{ cm}^{-1}$ (w, br.). — ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.97$ – 0.85 (m, 11H, C_6H_{11}), 4.99 [br. d, $^1J(\text{PH}) = 350.2\text{ Hz}$, $^2J(\text{PtPH}) = 52.0\text{ Hz}$, 1H, PH], 6.98–8.14 (m, 45H, C_6H_5). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 178.3$ [dd, $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 197.8\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 7.3\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 2184.8\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 32.0 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 197.8\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3113.8\text{ Hz}$, trans-P], 24.5 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 7.3\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3560.7\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1234.1) Ber. C 61.32 H 4.66
Gef. C 61.27 H 4.96

2f: Ausb. 0.97 g (83%), Schmp. 65°C (Zers.). — IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 1990\text{ cm}^{-1}$ (m), 1930 (sh), 1915 (s); $\nu(\text{PH})$: $\tilde{\nu} = 2290\text{ cm}^{-1}$ (w, br.). — ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.46$ – 0.73 (m, 14H, C_6H_{11} und SiCH_3), 4.85 [br. d, $^1J(\text{PH}) = 352.0\text{ Hz}$, $^2J(\text{PtPH}) = 63.0\text{ Hz}$, 1H, PH], 6.99–7.82 (m, 40H, C_6H_5). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 177.8$ [dd, $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 202.2\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 7.3\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 2189.8\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 31.2 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 202.2\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3106.4\text{ Hz}$, trans-P], 23.61 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 7.3\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3530.8\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1172.0) Ber. C 59.44 H 4.73
Gef. C 59.36 H 5.00

2g: Ausb. 0.89 g (81%). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 1998\text{ cm}^{-1}$ (s), 1933 (sh), 1923 (s); $\nu(\text{PH})$: $\tilde{\nu} = 2285\text{ cm}^{-1}$ (w, br.). — ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.14$ – 1.84 (m, 11H, C_6H_{11}), 3.87 (s, 9H, OCH_3), 5.21 [dd, $^1J(\text{PH}) = 354\text{ Hz}$, $^3J(\text{PH}) = 2.1\text{ Hz}$, 1H, PH], 6.89–7.69 (m, 30H, C_6H_5). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 169.4$ [dd, $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 205\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 2244\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 33.0 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 205\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3151\text{ Hz}$, trans-P], 25.5 [d, $^2J(\text{PP}\mu)$ und $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3597\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{FeO}_6\text{P}_3\text{PtSi}$ (1095.9) Ber. C 52.61 H 4.69
Gef. C 52.69 H 4.55

2h: Ausb. 0.84 g (77%). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2002\text{ cm}^{-1}$ (m), 1936 (sh), 1928 (s); $\nu(\text{PH})$: $\tilde{\nu} = 2285\text{ cm}^{-1}$ (w, br.). — ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.86$ (s, 9H, OCH_3), 5.40 [dd, $^1J(\text{PH}) = 371\text{ Hz}$, $^3J(\text{PH}) = 2.2\text{ Hz}$, $^2J(\text{PtH}) = 21.4\text{ Hz}$, 1H, PH], 6.78–7.79 (m, 35H, C_6H_5). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 151.1$ [dd, $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 218\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 10\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 2329\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 33.3 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 218\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3372\text{ Hz}$, trans-P], 24.7 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 10\text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PPt}) = 3650\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{FeO}_6\text{P}_3\text{PtSi}$ (1089.8) Ber. C 52.90 H 4.16
Gef. C 52.95 H 4.27

Darstellung von $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{Si})\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CO}$ (3): In eine Lösung von 1.30 g (1.00 mmol) **2a** in 30 ml CH_2Cl_2 leitet man bei Raumtemp. 5–10 min einen schwachen Strom von CO ein (IR-Kontrolle). Die Reaktionslösung wird anschließend auf 3–4 ml eingengt und mit Diethylether überschichtet. Nach 24 h bei -30°C erhält man **3** als hellgelbes Pulver, das abfiltriert, dreimal mit je 15 ml Pentan gewaschen und mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.93 g (87%), Schmp. 80°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2060\text{ cm}^{-1}$ (m, PtCO), 1973 (m), 1915 (sh), 1902 (vs). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.99 MHz, C_6D_6): $\delta = 171.3$ [d, $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 13.0\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 2625.8\text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 26.2 [d, $^2J(\text{PP}\mu) = 13.0\text{ Hz}$, $^1J(\text{PPt}) = 3456.8\text{ Hz}$, cis-P].

$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{FeO}_4\text{P}_2\text{PtSi}$ (1069.9) Ber. C 58.38 H 3.77
Gef. C 58.67 H 3.65

Röntgenstrukturanalyse von 3: Kristalle ($0.17 \times 0.25 \times 0.30\text{ mm}$) wurden aus CH_2Cl_2 bei -30°C im Laufe von 7 d erhalten. — Zellparameter: Monoklin; $a = 1250.4(5)$, $b = 1973.9(4)$, $c = 1857.8(9)$ pm; $\beta = 103.95(2)^{\circ}$; $V = 4451 \cdot 10^6\text{ pm}^3$; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$); $d_{\text{ber.}} = 1.60\text{ g/cm}^3$. — Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich $1^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$ erfolgte mit einem Picker-(Crystal Logic-)Diffraktometer bei 156 K mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.069\text{ pm}$) nach der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur ($\mu = 36.4\text{ cm}^{-1}$; min./max. Transmission 1.0/1.17) wurden aus 11111 gemessenen Reflexen 6850 beobachtete mit $I > 3\sigma(I)$ zu den Rechnungen eingesetzt.

Tab. 1. Atomkoordinaten von **3**; U_{eq} [\AA^2]

Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^4$
Pt(01)	0.1257(1)	0.1424(1)	0.0978(1)	143(1)
Fe(01)	0.3124(1)	0.0758(1)	0.1299(1)	156(4)
Si(01)	0.3768(1)	0.0071(1)	0.2339(1)	168(9)
P(01)	0.2549(1)	0.1379(1)	0.0300(1)	153(7)
P(02)	0.0058(1)	0.2260(1)	0.0433(1)	159(8)
O(01)	0.0296(4)	0.1071(2)	0.2287(2)	318(30)
O(02)	0.3508(4)	0.1789(2)	0.2475(2)	298(28)
O(03)	0.1596(3)	-0.0379(2)	0.0829(2)	309(28)
O(04)	0.5082(3)	-0.0481(2)	0.0766(2)	328(30)
C(01)	0.4054(4)	-0.0836(3)	0.2099(3)	179(32)
C(02)	0.4274(5)	-0.1326(3)	0.2663(3)	253(36)
C(03)	0.4475(5)	-0.1992(3)	0.2532(3)	281(39)
C(04)	0.4454(5)	-0.2205(3)	0.1819(3)	258(37)
C(05)	0.4247(5)	-0.1739(3)	0.1244(3)	243(37)
C(06)	0.4052(5)	-0.1063(3)	0.1386(3)	217(35)
C(07)	0.2755(5)	0.0004(3)	0.2946(3)	220(34)
C(08)	0.1956(5)	-0.0504(3)	0.2856(3)	262(37)
C(09)	0.1166(5)	-0.0524(3)	0.3273(3)	272(37)
C(10)	0.1161(5)	-0.0017(4)	0.3795(3)	344(43)
C(11)	0.1921(5)	0.0494(3)	0.3888(3)	299(40)
C(12)	0.2712(5)	0.0511(3)	0.3465(3)	239(36)
C(13)	0.5101(5)	0.0390(3)	0.2999(3)	221(34)
C(14)	0.5369(5)	0.0180(3)	0.3750(3)	293(39)
C(15)	0.6337(6)	0.0402(4)	0.4248(4)	370(45)
C(16)	0.7047(5)	0.0835(4)	0.4012(4)	412(47)
C(17)	0.6813(5)	0.1041(3)	0.3275(4)	355(45)
C(18)	0.5843(5)	0.0822(3)	0.2773(3)	273(38)
C(19)	0.2161(5)	0.0938(3)	-0.0579(3)	196(33)
C(20)	0.2964(5)	0.0693(3)	-0.0919(3)	251(36)
C(21)	0.2651(5)	0.0291(3)	-0.1555(3)	254(37)
C(22)	0.1559(5)	0.0131(3)	-0.1840(3)	269(38)
C(23)	0.0764(5)	0.0365(3)	-0.1504(3)	264(38)
C(24)	0.1059(5)	0.0771(3)	-0.0872(3)	220(34)
C(25)	0.3211(4)	0.2169(3)	0.0149(3)	169(31)
C(26)	0.3391(4)	0.2649(3)	0.0721(3)	189(32)
C(27)	0.3837(5)	0.3283(3)	0.0629(3)	229(35)
C(28)	0.4139(5)	0.3431(3)	-0.0025(4)	284(39)
C(29)	0.4001(5)	0.2952(3)	-0.0582(3)	289(40)
C(30)	0.3528(5)	0.2324(3)	-0.0499(3)	228(35)
C(31)	0.0674(4)	0.3059(3)	0.0823(3)	184(33)
C(32)	0.0635(5)	0.3653(3)	0.0403(3)	233(34)
C(33)	0.1221(5)	0.4221(3)	0.0723(3)	274(39)
C(34)	0.1819(5)	0.4215(3)	0.1453(3)	290(40)
C(35)	0.1825(5)	0.3636(3)	0.1871(3)	312(39)
C(36)	0.1267(5)	0.3066(3)	0.1561(3)	228(35)
C(37)	-0.0236(5)	0.2358(3)	-0.0573(3)	191(33)
C(38)	0.0615(5)	0.2554(3)	-0.0896(3)	231(35)
C(39)	0.0437(5)	0.2579(3)	-0.1662(3)	282(39)
C(40)	-0.0581(6)	0.2421(4)	-0.2109(3)	360(44)
C(41)	-0.1432(5)	0.2231(3)	-0.1794(3)	317(41)
C(42)	-0.1264(5)	0.2198(3)	-0.1029(3)	246(34)
C(43)	-0.1302(4)	0.2215(3)	0.0631(3)	207(33)
C(44)	-0.1875(5)	0.2803(3)	0.0709(3)	257(37)
C(45)	-0.2924(5)	0.2753(4)	0.0836(4)	383(46)
C(46)	-0.3398(5)	0.2121(4)	0.0876(4)	345(43)
C(47)	-0.2828(5)	0.1536(4)	0.0788(4)	358(43)
C(48)	-0.1769(5)	0.1579(3)	0.0676(3)	261(38)
C(49)	0.0651(5)	0.1193(3)	0.1800(3)	209(34)
C(50)	0.3375(4)	0.1387(3)	0.2009(3)	210(32)
C(51)	0.2201(4)	0.0064(3)	0.1013(3)	199(33)
C(52)	0.4328(4)	0.0582(3)	0.1005(3)	213(33)

– Lösung der Struktur durch Direkte Methoden. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nicht bestimmt. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode

der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (550 Variable). $R = 0.034$, $R_w = 0.039$; $\Delta\rho_{\max} = 2.44 \text{ e/\AA}^3$.

In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome wiedergegeben^[6].

^[1] 43. Mitteilung: U. Schubert, S. Gilbert, S. Mock, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 835–837.

^[2] ^[2a] U. Schubert, E. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, C1–C4. – ^[2b] E. Kunz, J. Müller, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 320, C11–C15. – ^[2c] U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1079–1085. – ^[2d] E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker, U. Schubert, *New. J. Chem.* **1988**, 12, 467–474. – ^[2e] E. Kunz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 231–234. – ^[2f] G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 173–192.

^[3] ^[3a] P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1414–1416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1361–1363. – ^[3b] P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroja, J. Fischer, *New. J. Chem.* **1990**, 14, 583–587. – ^[3c] P. Braunstein, M. Knorr, H. Piana, U. Schubert, *Organometallics* **1991**, 10, 828–831. – ^[3d] P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1507–1514. – ^[3e] P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroja, A. DeCian, J. Fischer, *Organometallics* **1991**, 10, 3714–3722. – ^[3f] P. Braunstein, L. Douce, M. Knorr, M. Strampfer, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 331–338.

^[4] ^[4a] B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1506–1507. – ^[4b] J. Powell, M. R. Gregg, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1029–1031. – ^[4c] J. Powell, J. F. Sawyer, M. Shiralian, *Organometallics* **1989**, 8, 577–583.

^[5] P. Braunstein, M. Knorr, B. Hirle, G. Reinhard, U. Schubert, Manuskript zur Publikation in *Organometallics* eingereicht.

^[6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56391, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[235/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 142600-75-7 / **1b**: 142600-76-8 / **1c**: 142600-77-9 / **1d**: 135745-82-3 / **1e**: 142799-08-4 / **1f**: 142799-09-5 / **1g**: 142799-10-8 / **1h**: 142799-11-9 / **2a**: 142799-12-0 / **2b**: 142799-13-1 / **2c**: 142799-14-2 / **2d**: 142799-15-3 / **2e**: 142799-16-4 / **2f**: 142799-17-5 / **2g**: 142799-18-6 / **2h**: 142799-19-7 / **3**: 142799-20-8 / $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$: 12120-15-9