

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 48^[1]

Synthese neuartiger heteronuklearer Silyl-Zweikernkomplexe $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(1,5-COD)(Fe-Pt)$, Phosphan-Austauschreaktionen an $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(PPh_3)_2(Fe-Pt)$ und Darstellung der Dihydrido-Komplexe $[(OC)_3Fe(\mu-PPh_2)(\mu-H)_2Pt(PR_3)_2][BF_4](Fe-Pt)$

Michael Knorr^{*a}, Thomas Stährfeldt^a, Pierre Braunstein^{*a}, Georg Reinhard^b, Peter Hauenstein^b, Brigitte Mayer^b, Ulrich Schubert^{*b}, Saeed Khan^c, Herbert D. Kaesz^c

Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 416 du CNRS, Université Louis Pasteur^a,
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex, Frankreich

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^b,
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Deutschland

Department of Chemistry and Biochemistry, University of California^c,
405 Hilgard Ave., Los Angeles, Ca. 90024-1569, USA

Eingegangen am 19. Juli 1993

Key Words: Heterobimetallic complexes / Iron complexes / Platinum complexes / Silyl complexes / Phosphido bridges / Hydrido complexes

Transition Metal Silyl Complexes, 48^[1]. – Synthesis of the New Heterobimetallic Dinuclear Silyl Complexes $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(1,5-COD)(Fe-Pt)$, Phosphane Exchange Reactions of $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(PPh_3)_2(Fe-Pt)$, and Preparation of the Dihydrido complexes $[(OC)_3Fe(\mu-PPh_2)(\mu-H)_2Pt(PR_3)_2][BF_4](Fe-Pt)$

The dinuclear, silyl-substituted complexes $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(1,5-COD)$ (**1**) [$\mu-PR'R'' = PPh_2$, PCy₂, PHPh; SiR₃ = SiPh₃, Si(OMe)₃] were prepared in high yields by the oxidative addition of the hydrido complexes $(OC)_3(PHR'R')Fe(H)-SiR_3$ to Pt(1,5-COD)₂. Upon reaction of $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(PPh_3)_2$ [$\mu-PR'R'' = PPh_2$, PHCy; SiR₃ = SiPh₃, SiPh₂Me, SiPhMeCl, Si(OMe)₃] with two equivalents of PR₃ (PMe₃, PBu₃, PEt₃) or with one equivalent of chelating di-phosphanes (vdpp, dppe, dppm) both PPh₃ ligands are displaced, and $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(PR'_3)_2$ or $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt[(PPh_2)_2X]$ (X = C=CH₂, C₂H₄, CH₂) are formed, respectively. When one equivalent of PMe₃ is used, only the PPh₃ ligand *trans* to the μ -PPh₂ bridge is substituted, and $(OC)_3(Ph_3Si)Fe(\mu-PPh_2)Pt(PPh_3)(PMe_3)$ is formed. The 1,5-COD ligand in **1** is displaced by P(OR)₃ to give $(OC)_3-$

$(Ph_3Si)Fe(\mu-PPh_2)Pt[P(OR)_3]_2$ (R = Me, Ph). The complexes $(OC)_3(Ph_3Si)Fe(\mu-PPh_2)Pt(PMe_3)_2$ and $(OC)_3(Ph_3Si)Fe(\mu-PPh_2)Pt[(PPh_2)_2C=CH_2]$ were characterized by X-ray structure analysis. The short Fe–Si distances [233.0(2) and 235.6(3) pm] and the infrared $\nu(CO)$ absorptions indicate that the Fe–Pt bonds are quite polar. Protonation of $(OC)_3(Me_2PhSi)Fe(\mu-PPh_2)Pt(PPh_3)_2$ with CF₃COOH gives the hydrido-bridged complex $[(OC)_3(Me_2PhSi)Fe(\mu-PPh_2)(\mu-H)Pt(PPh_3)_2][O_2CCF_3]$. Upon addition of an excess of HBF₄ · Et₂O to $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PPh_2)Pt(PPh_3)_2$ (R = Ph, OMe), $(OC)_3(Ph_3Si)Fe(\mu-PPh_2)Pt[P(OMe)_3]_2$ or $(OC)_3(Ph_2MeSi)Fe(\mu-PPh_2)Pt(dppe)$ R₃SiF is split, and the corresponding μ -dihydrido complexes $[(OC)_3Fe(\mu-PPh_2)(\mu-H)_2Pt(PR_3)_2][BF_4]$ are obtained.

Über Silyl-substituierte zweikernige, insbesonders heterometallische Komplexe ist noch relativ wenig bekannt. Verglichen mit einkernigen Silyl-Komplexen sollten sie wegen der Gegenwart des zweiten Metallzentrums über zusätzliche interessante Eigenschaften verfügen. Unsere kürzliche Entdeckung einer ungewöhnlichen hemilabilen η^2 - μ_2 -SiO-Koordination von Si(OR)₃-Gruppen (R = Me, Et, SiMe₃) an Fe–Zn-, Fe–Cd-, Fe–In-, Fe–Pd-, Fe–Pt- und Fe–Rh-Komplexen^[2] oder die erstmals beobachtete Wanderung von SiR₃-Gruppen von einem zum benachbarten, andersartigen Metall-Zentrum^[3] belegen diese Hypothese.

Zudem sollte es möglich sein, unter Ausnutzung der Reaktivität der Metall–Silicium-Bindung, ausgehend von heterometallischen Silyl-Zweikernkomplexen höherkernige Komplexe oder Cluster aufzubauen.

In der Vergangenheit haben wir eine Reihe Silyl-substituierter Hetero-Zweikernkomplexe durch Umsetzung anionischer Silyl-Komplexe, z.B. $[MeCp(OC)_2Mn-SiR_3]^-$ oder $[(OC)_3(R_3P)Fe-SiR_3]^-$, mit Metall(-Komplex)-Halogeniden dargestellt^[2,4]. Die Bildung unverbrückter Zweikernkomplexe wird häufig durch Elektronentransfer-Reaktionen erschwert. Diese Nebenreaktion konnte im Fall der Ei-

sen-Komplexe durch Verwendung verbrückender Phosphan-Liganden R'_3P , z.B. $Ph_2PCH_2PPh_2$ oder $2-Ph_2P-C_6H_5N$, weitgehend unterdrückt werden^[2].

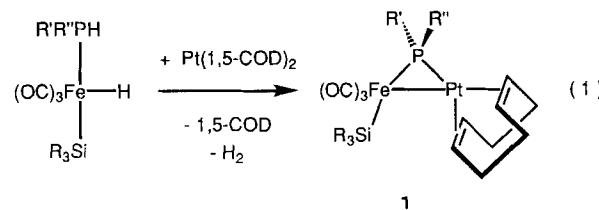
Als zweite Methode zur Darstellung zweikerniger Silyl-Komplexe haben wir die oxidative Addition von $PR'R''H$ -substituierten Hydrido-Silyl-Komplexen an $Pt(C_2H_4)-(PPh_3)_2$ entwickelt. Dabei entstehen bei Verwendung von $(OC)_3(R'_2HP)Fe(H)SiR_3$ unter H_2 -Eliminierung die stabilen heterometallischen Zweikernkomplexe $(OC)_3(R_3Si)-Fe(\mu-PR'R'')Pt(PPh_3)_2(Fe-Pt)$ mit Phosphido-Brückenliganden^[5]. Diese Verbindungen reagieren mit CO oder Isocyaniden unter Substitution des zur Phosphido-Brücke *trans*-ständigen PPh_3 -Liganden am Platin-Atom. Der zweite, *cis*-ständige PPh_3 -Ligand wird dabei in keinem Fall substituiert^[5]. Einige der CO-substituierten Verbindungen lagern sich in Lösung über eine neuartige Silyl-Wanderung von Metall- zu Metall-Atom um^[3].

Diese teilweise unerwarteten Ergebnisse waren Ausgangspunkt für systematischere Untersuchungen zur Reaktivität Phosphido-verbrückter, Silyl-substituierter Pt-Fe-Komplexe, über die wir in dieser Arbeit berichten. Dabei standen folgende Fragen im Vordergrund:

- Wird bei der Umsetzung der Komplexe $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')PtL_2$ mit Donor-Liganden ausschließlich das Pt-Zentrum angegriffen?
- Kann neben dem zur Phosphido-Brücke *trans*-ständigen Liganden am Platin-Atom auch der *cis*-ständige Ligand substituiert werden? Welche Rolle spielt dabei die Substitutions-Labilität der Liganden L? Kann die Zweit-Substitution durch Chelat-Liganden begünstigt werden?
- Läßt sich eine Wanderung der Silyl-Gruppe vom Eisen zum Platin-Atom (ähnlich wie bei einigen CO-substituierten Komplexen bereits beschrieben^[3]) auch bei PR_3 - oder $P(OR)_3$ -substituierten Komplexen induzieren?
- Führt die durch die PR_2 -Brücke verursachte und durch die terminalen Liganden am Platin-Atom beeinflußbare hohe Stabilität der Komplexe dazu, daß eine selektive Abspaltung der Silyl-Gruppe ohne Bruch der Metall-Metall-Bindung möglich wird? Dafür gibt es bisher nur vereinzelte Beispiele^[4].

Darstellung neuer Komplexe $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')PtL_2(Fe-Pt)$ durch oxidative Addition

Das Synthesekonzept der oxidativen Addition von PHR_2 - oder PH_2R -substituierten Hydrido-Silyl-Komplexen an $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ lässt sich auch auf die Umsetzung mit $Pt(COD)_2$ übertragen. Dieser Substitutions-labile Pt(0)-Komplex reagiert mit den Komplexen $(OC)_3(PR'R''H)-Fe(H)SiR_3$ bei 0°C unter Abspaltung eines COD-Liganden nahezu quantitativ zu den entsprechenden Silyl-substituierten Heterozweikernkomplexen $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(COD)$ (**1**) [Gl. (1)]. Diese fallen als orangegelbe Kristalle an und sind in Lösung nur kurzzeitig stabil. Trotz der erwarteten Substitutions-Labilität des COD-Liganden reagieren die Zweikernkomplexe **1** auch bei thermischer Aktivierung nicht mit einem weiteren Äquivalent an Hydrido-Silyl-Komplex zu den denkbaren Dreikernkomplexen mit einem $Fe(\mu-PR'R'')_2Pt$ -Gerüst weiter.



	R	R'/R''
1a	OMe	Ph/Ph
1b	OMe	Cy/Cy
1c	Ph	Ph/Ph
1d	Ph	Cy/Cy
1e	Ph	H/Ph

Cy: Cyclohexyl

Die neun Methyl-Protonen der Methoxy-Gruppen in **1a** und **1b** zeigen nur ein Singulett-Signal in den 1H -NMR-Spektren und sind deshalb äquivalent. Damit kann man eine dative $MeO \rightarrow Pt$ -Wechselwirkung und das Vorliegen einer $\eta^2-\mu_2-SiO$ -Koordination ausschließen^[2]. Die vier olefinischen Protonen des COD-Liganden in **1a-d** ergeben paarweise ein Singulett mit Pt-Satelliten. Dies entspricht den Daten vergleichbarer, am Platin-Atom unsymmetrisch substituierter Verbindungen, wie z.B. $(COD)Pt(Cl)(CF=CF_2)$ ^[6]. Eine olefinische Doppelbindung des 1,5-COD-Liganden liegt *trans* zum Fe-Atom, die andere *trans* zur $PR'R''$ -Brücke und direkt benachbart zum SiR_3 -Liganden. Vergrößert man den Platzbedarf des SiR_3 -Rests, verschiebt sich das Signal (Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten) für ein olefinisches Protonenpaar zu höherem Feld, während das 1H -NMR-Signal des anderen Protonenpaares (bei $\delta \approx 5$) kaum beeinflußt wird. In den $Si(OR)_3$ -substituierten Komplexen erscheinen die zwei Signale ca. 1 ppm voneinander getrennt bei $\delta = 5$ und 6. In den $SiPh_3$ -substituierten Komplexen schirmen jedoch die Phenyl-Gruppen ein Protonenpaar ab, so daß nun ein Signal um ca. 1 ppm zu hohem Feld verschoben wird und dann im Bereich des zweiten Protonenpaar-Signals liegt. Das Signal, welches durch den Wechsel des SiR_3 -Liganden stark beeinflußt wird, ordnen wir daher den Protonen an der Doppelbindung in *trans*-Stellung zum $\mu-PR'R''$ -Liganden zu. In der unsymmetrischen Verbindung **1e** erscheinen im 1H -Spektrum getrennte Signalgruppen für jedes olefinischen Proton, die aber wenig gegeneinander verschoben sind; daher ist eine genaue Zuordnung schwierig. Durch dieses Problem konnte auch nur das Dublett des PH-Protons, nicht aber dessen Pt-Satelliten eindeutig aufgefunden werden. Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der Phosphido-Brücken hängen stark von den Substituenten am Phosphor-Atom ab. Die Kopplungen mit ^{195}Pt sind bei allen Verbindungen **1** sehr ähnlich; die Kopplungskonstanten liegen mit ca. 3000 Hz mehr als 600 Hz über denen der Komplexe **2-4**.

Die CO-Liganden in **1** zeigen im Infrarot-Spektrum gut aufgelöst die für die *meridionale* Anordnung charakteristischen Absorptionsbanden. Laut $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind sie fluktuierend, da nur ein gemitteltes Dublett mit Pt-

Satelliten gefunden wird. Diese Beobachtung wurde schon früher an ähnlichen Komplexen gemacht^[7].

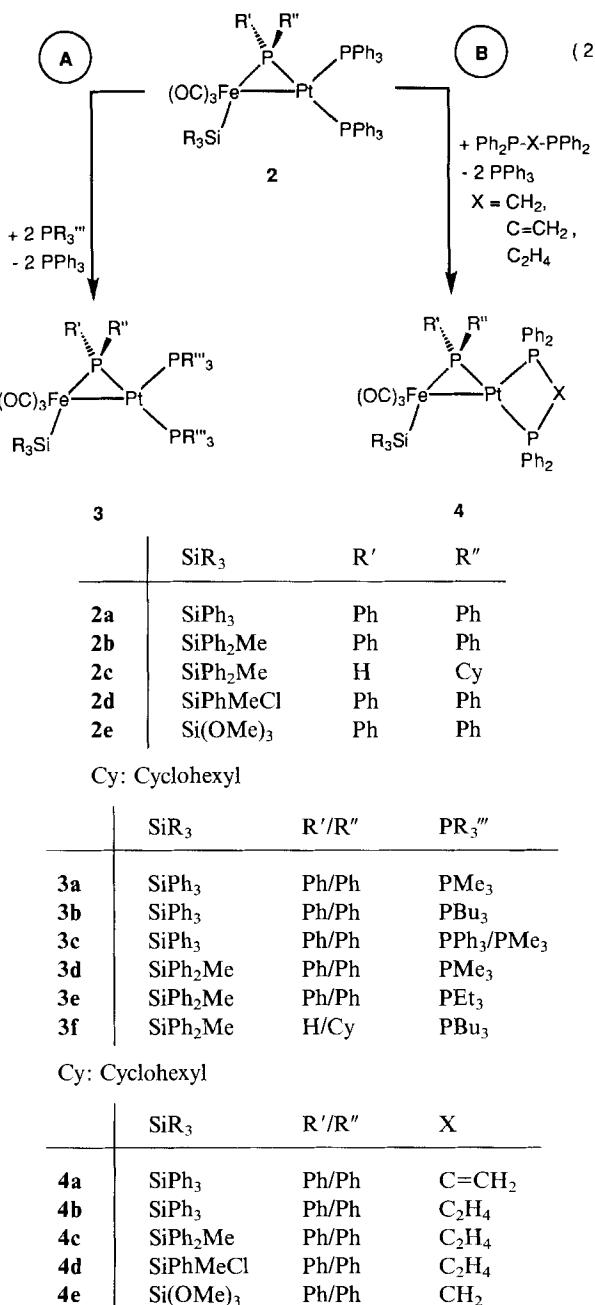
Analog zur Synthese der bereits früher beschriebenen Komplexe **2a–c,e** mit SiPh₃-, SiPh₂Me- oder Si(OMe₃)-Liganden^[5] gelang uns auch die Darstellung von (OC)₃-(ClMePhSi)Fe(μ -PPh₂)Pt(PPh₃)₂ (**2d**), ausgehend vom SiPhMeCl-substituierten Hydrido-Silyl-Komplex. Die Darstellung von Komplexen wie **2d** mit SiR_{3-n}Cl_n-Liganden erscheint uns interessant, da so die Reaktionsmöglichkeiten der Komplexe wegen der Anwesenheit der Si–Cl-Bindung zusätzlich erweitert werden. Reaktionen unter Ausnützung dieser Bindung werden Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Komplex **2d** zersetzt sich im Unterschied zu den anderen Zweikern-Komplexen **2** in CH₂Cl₂-Lösung innerhalb weniger Stunden unter Bildung von Triphenylphosphan und anderen, schwerlöslichen Produkten. Dies erschwert die Reinigung von **2d**.

Ligandaustausch-Reaktionen

Bei der Umsetzung der Komplexe (OC)₃(R₃Si)Fe(μ -PR'R'')Pt(PPh₃)₂ (**2**) mit zwei Äquivalenten der starken σ -Donor-Liganden PMe₃, PBu₃ oder PEt₃ verläuft die Substitution *beider* terminaler PPh₃-Gruppen am Platin-Atom vollständig, und es bilden sich die stabilen Komplexe (OC)₃(R₃Si)Fe(μ -PR'R'')Pt(PR''')₂ (**3a, b, d–f**) [Gl. (2A)]. Bei der Reaktion von **2a** mit PMe₃ im Molverhältnis 1:1 wird selektiv nur der zur Phosphido-Brücke *trans*-ständige PPh₃-Ligand am Platin-Atom ersetzt, und es bildet sich **3c**. Die Selektivität der Substitution des zur Phosphido-Brücke *trans*-ständigen Liganden, die auch im Falle der Austausch-Reaktion mit CO beobachtet wurde, lässt sich durch den *trans*-Effekt der Phosphido-Brücke erklären. Offensichtlich ist der Reaktivitätsunterschied der beiden terminalen PPh₃-Gruppen so gravierend bzw. die Labilität des zur PPh₂-Brücke *trans*-ständigen PPh₃-Liganden so groß, daß keine Nebenreaktionen durch Symmetrisierung eintreten. Festzuhalten ist auch, daß in keinem Fall Substitution eines CO-Liganden am Fe-Atom erfolgt.

Bei der Umsetzung von **2** mit Chelat-Phosphanen im Molverhältnis 1:1 verläuft die Substitution der PPh₃-Gruppen ebenfalls vollständig. Schon 5–10 min nach Zugabe von 1,1-Bis(diphenylphosphanyl)ethen (vdpp), 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) oder Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) bilden sich nahezu quantitativ die gelben, kurzzeitig luftstabilen Feststoffe (OC)₃(R₃Si)Fe(μ -PR'R'')Pt[(PPh₂)₂X] (X = C=CH₂, C₂H₄, CH₂) (**4a–e**) [Gl. (2B)]. Vor allem für die SiPhMeCl-substituierte Verbindung **4d** zeigt sich eine deutliche Stabilisierung bei der Substitution von zwei PPh₃- durch einen dppe-Liganden. Anders als der labile Komplex **2d** zeigt **4d** in Lösung keine Tendenz, sich unter Abspaltung der Phosphan-Liganden zu zersetzen.

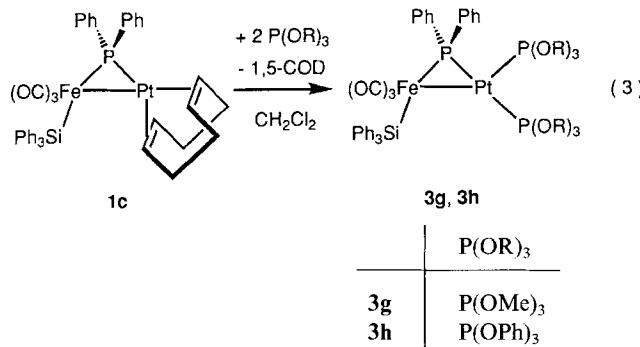
Die Anwesenheit von starken σ -Donor-Liganden in **3a, b, d–f** oder von Chelat-Liganden in **4** verändert das Reaktionsverhalten deutlich: Anders als in den PPh₃-substituierten Komplexen **2** beobachtet man keine Substitutions-Reaktion mit CO oder Isocyaniden mehr, auch wenn diese im Überschuß eingesetzt werden. Damit ist es grundsätzlich



möglich, Substitutions-Reaktionen am Platin-Zentrum zu unterbinden, was für eine Nutzung des präparativ interessanten Potentials der reaktiven Fe–Si-Bindung in Folgereaktionen, z.B. zum Aufbau neuer heteronuklearer Cluster, wichtig ist. Obwohl Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß der Bindungswinkel P–Pt–P von 74.6(1) $^\circ$ in **4a** (mit einem Chelat-Liganden) sich relativ zu **3a** von 97.45(5) $^\circ$ (mit terminalen PMe₃-Liganden) stark verkleinert, sind die vdpp- und dppm-substituierten Verbindungen **4a,e** sehr stabil und reaktionsträge.

Es erwies sich als nicht möglich, ausgehend von den Komplexen **2** beide PPh₃-Liganden am Platin-Atom gegen Phosphit auszutauschen, um so weitere Derivate des Typs (OC)₃(R₃Si)Fe(μ -PPh₂)Pt[P(OR)₃]₂ darzustellen. Diese sind aber ausgehend von den neuen Komplexen **1** darstellbar

[Gl. (3)]. Damit sind Komplexe $(OC)_3(R_3Si)Fe(\mu-PPPh_2)PtL_2$ zugänglich, in denen die elektronischen Eigenschaften von $L = \frac{1}{2}$ COD über $P(OR)_3$ und PPh_3 bis zu $P(Akyl)_3$ stufenlos abgestimmt werden können. Allerdings wird in keinem Fall eine Wanderung der Silyl-Gruppe vom Fe- zum Pt-Zentrum beobachtet. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen scheint die Anwesenheit eines CO-Liganden am Pt-Atom dafür eine Voraussetzung zu sein.



Der Vergleich der IR-Daten von **3** und **4** mit denen der Edukte **2** zeigt, daß die Substitution der terminalen PPh_3 -Gruppen durch basische Phosphane oder Chelat-Phosphane zu einer Verschiebung der $\nu(CO)$ -Banden um 45–30 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahl führt. Das Bandenmuster und damit die *meridionale* Anordnung der CO-Liganden bei verzerrt trigonal-bipyramidaler Koordination des Eisen-Zentrums (ohne Berücksichtigung der Fe–Pt-Bindung) bleiben erhalten. Erstaunlich ist dabei die Größe der Verschiebung der $\nu(CO)$ -Banden, da Änderungen nicht am Eisen-, sondern am benachbarten Platin-Atom erfolgen. Sie kann mit einer zunehmenden Polarität der Metall–Metall-Bindung erklärt werden. Diese Vermutung wird durch die relativ kurzen Fe–Si-Abstände in **3a** [233.0(2) pm] und **4a** [235.6(3) pm] erhärtet.

Die Signalmuster der $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren für die Verbindungen **2–4** sind sehr charakteristisch und erlauben eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signalgruppen zu den drei unterschiedlichen Phosphor-Atomen. Für ein Derivat von **2** wurde ein charakteristisches $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bereits abgebildet^[5]. Für die Phosphido-Brücke beobachtet man bei all diesen Komplexen ein Dublett bei tiefem Feld mit einer großen *trans*-Kopplung ($J > 200$ Hz). Für einige Derivate wird auch die zweite sehr viel kleinere *cis*-Kopplung ($J < 10$ Hz) aufgelöst, die das Dublett nochmals aufspaltet.

Für die Komplexe **3a–e** mit terminalen PMe_3 -, PBu_3 - und PEt_3 -Liganden findet man das Signal der PPh_2 -Brücke zwischen bei $\delta = 170$ –180, während die PCyH -Brücke in **3f** eine chemische Verschiebung von $\delta = 150$ zeigt. Die Einführung von Chelat-Phosphanen in **4a–e** führt zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung des Signals der PPh_2 -Brücke von 20–14 ppm relativ zu den PMe_3 -, PBu_3 - und PEt_3 -Derivaten. Man unterscheidet deutlich zwei Signalgruppen: die mit einer großen *trans*- ($J > 200$ Hz) und einer kleinen *cis*-Kopplung ($J < 10$ Hz) wird dem zur Phosphido-Brücke *trans*-ständigen Liganden, die andere mit zwei kleinen *cis*-Kopplungen ($J \approx 10$ Hz) dem zur Phosphido-Brücke

cis-ständigen Liganden zugeordnet. Die stark unterschiedlichen *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten zwischen den verschiedenen Phosphor-Atomen belegen eindeutig die quadratisch-planare Koordination des Platin-Atoms in den Zweikernkomplexen **3** und **4**.

Die Signale für die PMe_3 -Liganden in **3a** ($\delta = -23.7$ –24.1) und **3d** ($\delta = -17.2$ –17.1) liegen sehr dicht beisammen und sind relativ zu denen der PBu_3 - und PEt_3 -Derivate stark hochfeldverschoben. Bei jenen ist bemerkenswert, daß die Signale der *trans*-ständigen Phosphane relativ zu denen der *cis*-ständigen um 4–8 ppm hochfeldverschoben sind. Da dieser Effekt sowohl bei den PBu_3 - als auch den PEt_3 , nicht aber bei den PMe_3 -Derivaten auftritt, sollten weniger die elektronischen, als die sterischen Eigenschaften dafür verantwortlich sein.

Die ungewöhnlich große $J(\text{PP})$ -*cis*-Kopplung von 42 Hz in **4a** resultiert offensichtlich aus der Summe einer $^2J(\text{PP})$ -Kopplung über das Pt-Atom und einer $^2J(\text{PCP})$ -Kopplung über den vdpp-Liganden. Die dppe-substituierten Komplexe **4c,d** zeigen dagegen nur sehr kleine $^2J(\text{PP})$ -*cis*-Kopplungen von 3–4 Hz, und für **4b** liegen sie unter der Auflösungsgrenze von ca. 2 Hz. Möglicherweise besitzen in diesen Fällen die $^2J(\text{PP})$ -Kopplungen über die Pt-Atome andere Vorzeichen als die $^3J(\text{PP})$ -Kopplungen über die Chelat-Liganden und heben sich deshalb teilweise auf^[8].

Jedes Phosphor-Signal wird flankiert von ^{195}Pt -Satelliten. Für die Kopplungskonstanten ergibt sich folgender allgemeiner Trend: $^1J(\text{PtP})$ für die Phosphido-Brücken ist mit ca. 2600 Hz am kleinsten und für die zur Phosphido-Brücke *cis*-ständigen Phosphan-Liganden mit ca. 3500 Hz am größten. Die Werte für die *trans*-ständigen terminalen Phosphan-Liganden liegen mit ca. 3200 Hz zwischen den ersten beiden Werten.

In den ^1H -NMR Spektren von **3f** findet man für das Proton in der PHCy-Brücke das erwartete Dublett mit einer großen $^1J(\text{PH})$ -Kopplung von 332 Hz und den charakteristischen ^{195}Pt -Satelliten. Die Vinyl-Protonen in **4a** ($\delta = 5.82$ und 6.03) sind nicht äquivalent, und ihre Signale werden durch zwei unterschiedliche $^3J(\text{PH})$ -Kopplungen (36 und 22 Hz bzw. 32 und 24 Hz) zu einem Dublett von Doublets aufgespalten. Ein $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum belegt, daß die Kopplung der Vinyl-Protonen miteinander unter der Auflösungsgrenze von ca. 1 Hz liegt.

Hauptmerkmal der Strukturen der Zweikernkomplexe **3a** und **4a** ist der Eisen–Platin–Phosphor-Dreiring (Abb. 1 und 2). Die beiden Komplexe unterscheiden sich nur durch die terminalen Liganden am Pt-Atom. Das Schweratomgerüst setzt sich, unter Vernachlässigung der Fe–Pt-Bindung, aus einem verzerrt trigonal-bipyramidalen Eisen-Komplexfragment und einem ebenfalls verzerrten trigonal-planaren Platin-Komplexfragment zusammen. Beide Teile sind durch eine Phosphido-Brücke sowie eine Metall–Metall-Bindung verbunden. Wie bei allen bisher strukturell untersuchten Komplexen des Typs $(OC)_3(R'_3\text{P})(R_3\text{Si})\text{FeML}_n^{[2,4]}$ stehen die SiR_3 - und PR'_3 -Liganden am Eisen-Atom *trans* zueinander. Diese charakteristischen Anordnung findet man

auch bei den strukturell verwandten verbrückten Zweikernkomplexen **3a** und **4a**.

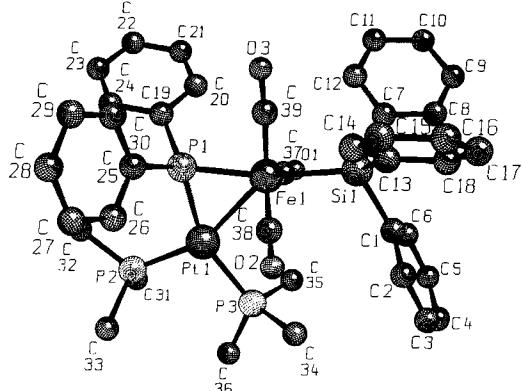


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a**; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Pt–Fe 270.2(1), Pt–P(1) 225.5(1), Fe–P(1) 220.6(1), Pt–P(2) 224.8(1), Pt–P(3) 230.6(1), Fe–Si 233.0(2), Fe–C(37) 177.9(6), Fe–C(38) 177.2(6), Fe–C(39) 175.0(6); Fe–P(1)–Pt 74.54(5), C(19)–P(1)–C(25) 102.84(2), P(1)–Pt–P(2) 105.15(5), P(1)–Pt–P(3) 157.39(5), P(2)–Pt–P(3) 97.45(5), P(1)–Pt–Fe 51.90(4), P(2)–Pt–Fe 157.05(4), P(3)–Pt–Fe 105.49(4), P(1)–Fe–Si 170.31(6), Pt–Fe–Si 135.83(4), Pt–Fe–P(1) 53.56(4), Pt–Fe–C(37) 76.88(6), Pt–Fe–C(38) 80.95(2), Pt–Fe–C(39) 139.14(2)

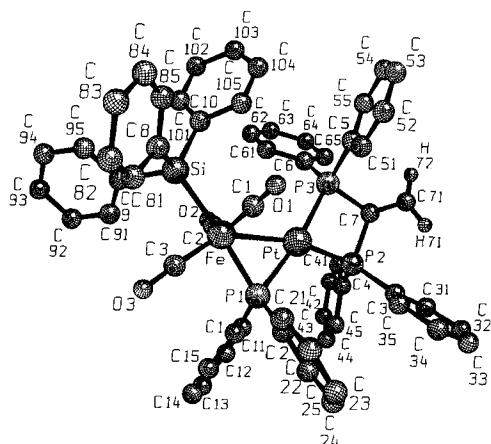


Abb. 2. Molekülstruktur von **4a**; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Pt–Fe 265.9(2), Pt–P(1) 226.3(3), Fe–P(1) 219.7(3), Pt–P(2) 225.3(3), Pt–P(3) 232.1(3), Fe–Si 235.6(3), Fe–C(1) 175.9(9), Fe–C(2) 179(1), Fe–C(3) 174(1), Fe–P(1)–Pt 73.2(1), C(1)–P(1)–C(2) 104.5(5), P(1)–Pt–P(2) 114.2(1), P(1)–Pt–P(3) 171.2(1), P(2)–Pt–P(3) 74.6(1), P(1)–Pt–Fe 52.28(8), P(2)–Pt–Fe 166.09(8), P(3)–Pt–Fe 118.99(8), P(1)–Fe–Si 175.3(1), Pt–Fe–Si 129.9(1), Pt–Fe–P(1) 54.5(1), Pt–Fe–C(1) 82.8(4), Pt–Fe–C(2) 75.4(4), Pt–Fe–C(3) 143.7(4)

Die Fe–Pt-Abstände betragen für **3a** 270.2(1) pm und für **4a** 265.9(2) pm. Für diesen Unterschied sind die terminalen PMe_3 -Liganden in **3a** verantwortlich. Sie erhöhen die Elektronendichte am Platin-Atom und vergrößern damit die Länge der Metall–Metall-Bindung. Im Komplex $(\text{OC})_3(\text{Ph}_3\text{Si})\text{Fe}(\mu\text{-PPH}_2)\text{Pt}(\text{CO})(\text{PPH}_3)$ findet man einen Fe–Pt-Abstand von 262.0(1) pm^[5]. Interessanterweise ändern sich die Metall–Phosphor-Abstände der Phosphido-Brücke beim Wechsel der terminalen Liganden am Pt-Atom kaum. Lediglich die Fe–Pt-Bindungslänge wird von der Art der Liganden am Pt-Atom beeinflusst. Ein vergleichbarer Pt–Fe-Abstand wurde auch in dem Fe(II)–Pt(0)-Kom-

plex $(\text{OC})_3(\text{H})\text{Fe}(\mu\text{-PPH}_2)\text{Pt}(\text{PPH}_3)_2$ [269.8(2) pm] gefunden, während in dem Fe(0)–Pt(II)-Komplex $(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-H})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ der Abstand auf 280(4) pm anwächst^[9].

Der Fe–Si-Abstand in Komplexen des Typs $(\text{OC})_3(\text{R}_3\text{Si})(\text{PR}'_3)\text{FeML}_n$ hängt von der Basizität der *trans*-ständigen Phosphan-Liganden und der Polarität der Fe–M-Bindung ab. Mit 233.0(2) pm bei **3a** und 235.6(3) pm bei **4a** sind die Fe–Si-Abstände vergleichbar kurz wie in *mer*– $(\text{OC})_3(\text{Me}_3\text{P})(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{Fe}(\text{M}(\text{PPH}_2\text{Tol})$ ($\text{Tol} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) [$\text{M} = \text{Au}$: 233(1) pm; $\text{M} = \text{Ag}$: 232.7(3) pm]^[4f]. In den PPH_2 -verbrückten Zweikernkomplexen **3a** und **4a** wirkt demnach entweder die Phosphido-Brücke als starker Elektronen-Donor, und/oder die Fe–Pt-Bindung ist stark polar. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3a** und **4a**. Ob mehr die sterischen oder die elektronischen Einflüsse oder die Verzerrung des Koordinations-Polyeders am Eisen-Atom für die Fe–Si-Bindungslänge in diesen Komplexen verantwortlich sind, soll durch MO-Rechnungen geklärt werden. Noch kürzere Fe–Si-Abstände [226.3(2) pm] finden sich in dem dppm-verbrückten Komplex $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{\mu\text{-Si}(\text{OMe})_2(\text{OMe})\}(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{N}\text{Xylyl})][\text{PF}_6]$ ^[2j].

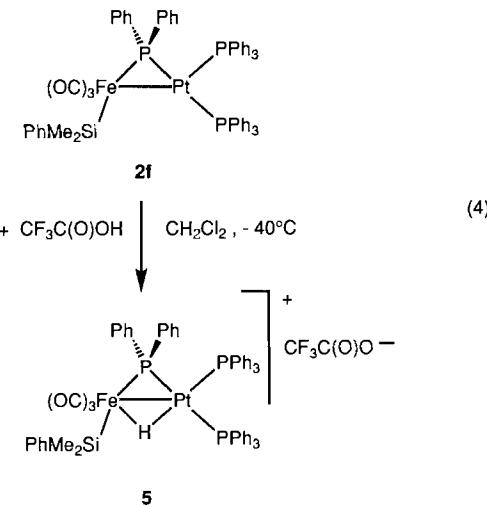
Für den vdpp-substituierten Komplex **4a** ergibt sich aufgrund des Chelat-Liganden eine stärkere Verzerrung der quadratisch-planaren Koordination am Platin-Atom. Durch die P(2)–C–P(3)-Gruppierung wird der P(2)–Pt–P(3)-Bindungswinkel stark verändert und ist mit 74.6(1) $^{\circ}$ über 20 $^{\circ}$ kleiner als in **3a** mit 97.45(5) $^{\circ}$.

Protonierung der Metall–Metall-Bindung von **2** und **3**

Die Addition von Elektrophilen wie $[\text{MPR}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Au) oder H^+ an elektronenreiche Phosphido-verbrückte bimetallische Systeme erlaubt die Darstellung von gemischtmetallischen Clustern oder Hydrido-Komplexen^[10]. In letzteren kann der Hydrido-Ligand sowohl terminal an M oder M' als auch verbrückend zwischen den Metall-Zentren koordiniert sein. Die hier vorgestellten Silyl-substituierten Mehrkernkomplexe sollten infolge der Substitution mit drei Phosphor-haltigen Liganden ebenfalls protonierbar sein. Auch in diesem Falle stellt sich das Problem der Regioselektivität eines elektrophilen Angriffs.

Die Umsetzung von **2f** mit Trifluoressigsäure in kaltem CH_2Cl_2 ergibt mit hoher Ausbeute den kationischen Hydrido-Silyl-Komplex **5** [Gl. (4)]. Infolge der positiven Ladung sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **5** unter Beibehaltung der *meridionalen* Geometrie deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der verbrückende Bindungsmodus des Hydrido-Liganden lässt sich eindeutig aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ableiten, das ein von ^{195}Pt -Satelliten flankiertes Dublett von Dubletts von Dubletts bei $\delta = -12.31$ mit $^2J(\text{PH})$ -Kopplungen von 36, 44 und 10 Hz zeigt. Der Betrag der $^1J(\text{PtH})$ -Kopplungskonstanten von 200 Hz liegt zwischen den üblichen Werten für eine typische $^2J(\text{PtH})$ - und einer „terminalen“ $^1J(\text{PtH})$ -Kopplung. So findet man in bimetallischen Fe–Pt-Komplexen wie $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{H})(\mu\text{-PPH}_2)\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ einen Betrag von $^2J(\text{PtH}) = 28$ Hz^[9], hingegen z.B. in $(\text{OC})_3[(\text{MeO})_3\text{Si}]\text{Fe}(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{H})(\text{PPH}_3)$ einen Betrag von

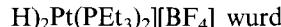
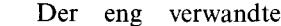
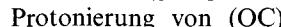
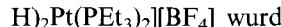
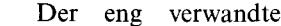
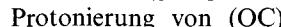
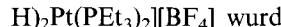
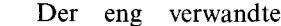
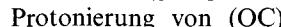
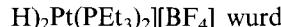
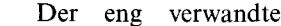
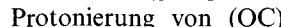
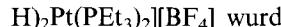
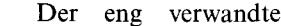
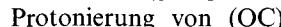
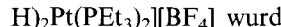
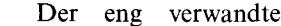
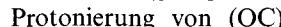
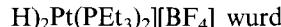
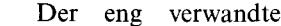
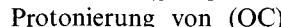
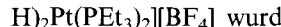
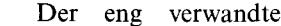
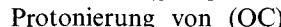
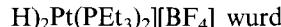
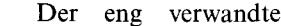
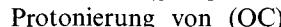
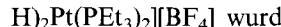
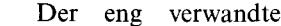
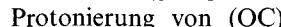
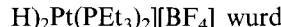
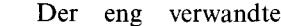
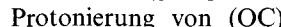
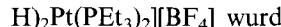
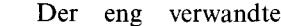
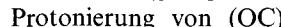
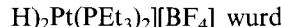
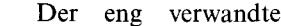
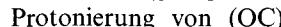
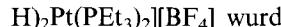
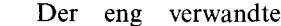
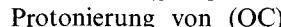
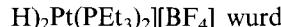
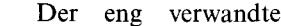
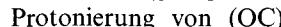
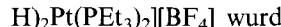
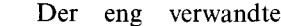
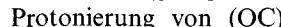
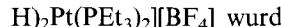
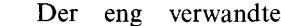
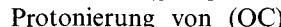
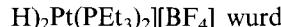
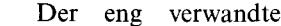
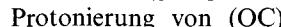
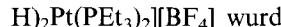
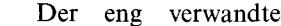
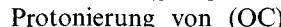
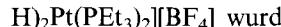
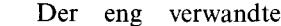
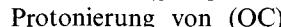
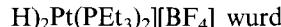
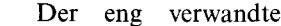
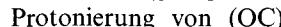
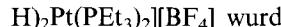
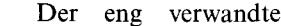
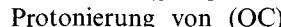
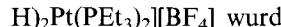
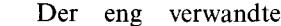
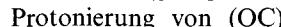
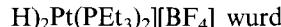
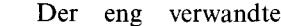
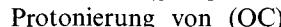
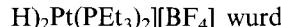
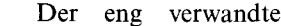
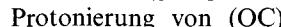
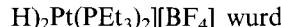
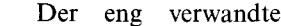
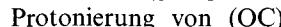
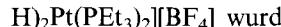
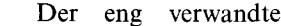
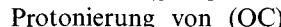
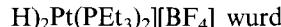
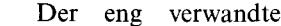
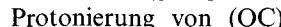
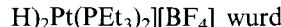
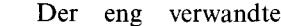
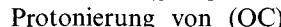
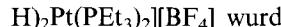
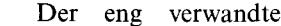
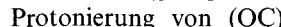
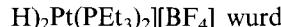
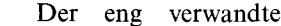
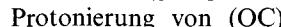
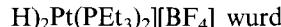
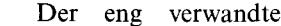
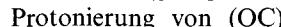
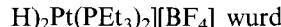
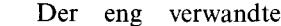
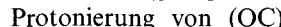
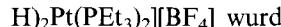
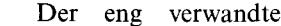
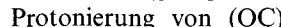
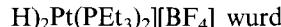
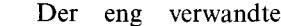
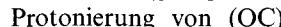
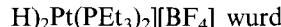
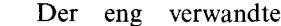
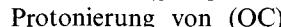
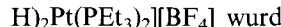
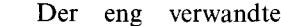
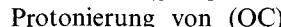
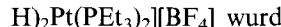
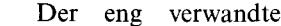
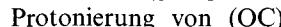
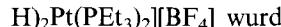
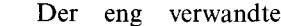
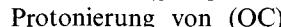
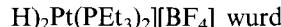
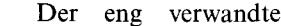
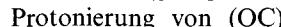
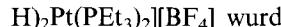
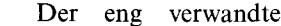
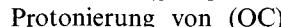
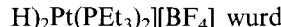
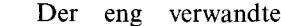
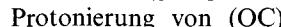
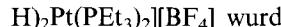
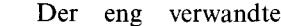
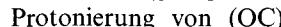
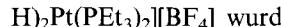
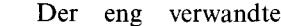
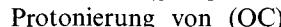
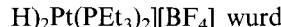
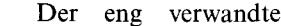
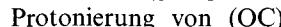
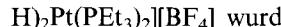
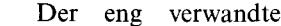
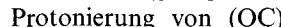
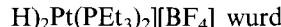
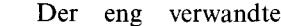
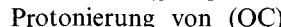
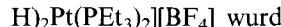
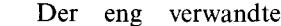
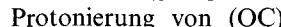
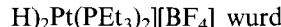
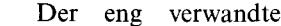
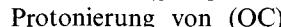
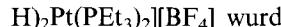
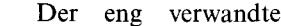
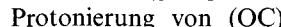
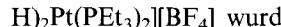
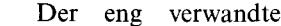
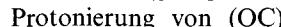
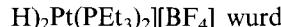
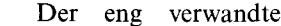
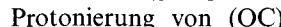
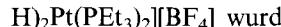
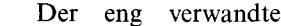
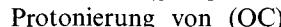
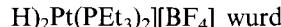
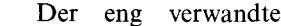
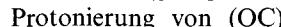
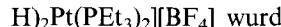
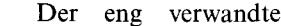
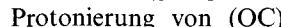
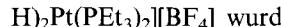
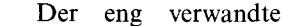
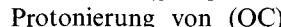
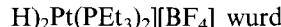
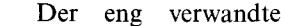
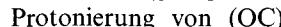
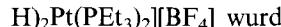
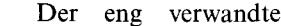
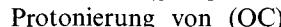
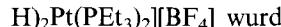
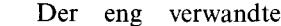
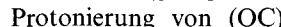
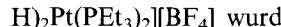
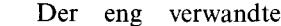
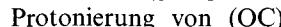
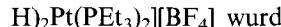
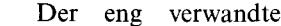
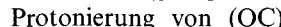
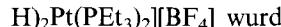
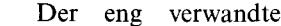
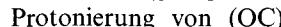
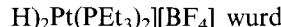
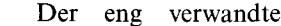
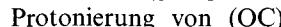
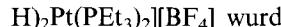
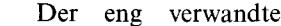
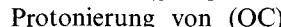
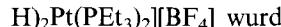
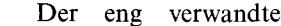
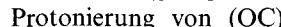
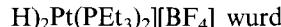
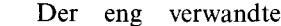
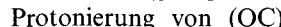
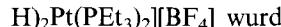
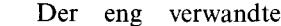
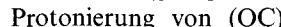
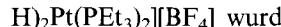
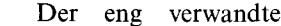
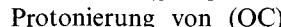
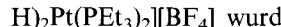
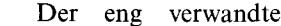
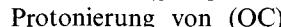
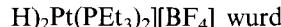
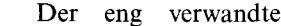
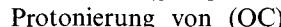
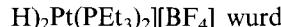
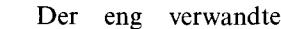
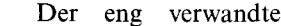
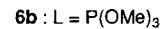
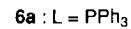
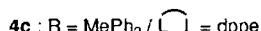
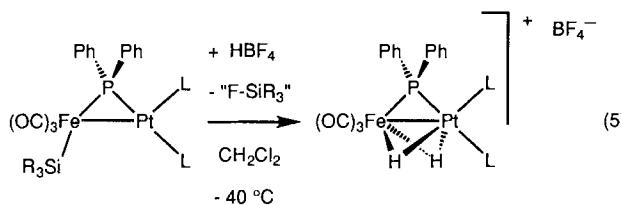
$^1J(\text{PtH}) = 686 \text{ Hz}$. Im Hochfeldbereich kann zusätzlich das Signal einer zweiten verbrückten Hydrido-Spezies (ca. 10% Intensität) in Form eines Dubletts von Dubletts von Doublets bei $\delta = -9.66$ beobachtet werden, bei der der Hydrido-Ligand mehr in Richtung zum Platin-Atom gebunden zu sein scheint, da die Kopplung $^1J(\text{PtH})$ auf 516 Hz angewachsen ist.



Auch nach der Protonierung bleibt die Metall–Metall-Bindung von **5** intakt, da im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Signal für die Phosphido-Brücke weiterhin im Tieffeldbereich bei $\delta = 177.7$ in Form eines Dubletts von Dubletts erscheint. Ähnlich wie in **2f** koppelt der ^{31}P -Kern in *trans*-Position stark mit dem μ -P-Kern [$^2J(\text{PP}) = 243 \text{ Hz}$], während der PPh_3 -Ligand in *cis*-Stellung nur schwach koppelt [$^2J(\text{PP}) = 7 \text{ Hz}$]. Die Konzentration der zweiten Spezies ist zu gering, um im Reaktionsgemisch ^{31}P -NMR-spektroskopisch erfaßt zu werden.

Ein komplizierterer Reaktionsverlauf wird bei der Protonierung mit einem Überschuß an $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 beobachtet. Unabhängig von der Natur des Silyl-Liganden verliert sowohl **2b** als auch **2e** diesen durch Desilylierung. Das abgespaltene Fluorsilan konnte im Fall von Ph_2MeSiF anhand seiner $^3J(\text{FH})$ -Kopplung im ^1H -NMR-Spektrum und Literaturvergleich nachgewiesen werden^[8]. Da bei der Umsetzung von **2a** mit HBF_4 intermediär $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet werden können, die denen von **5** entsprechen, muß man davon ausgehen, daß **2b,e** zuerst protoniert werden, ehe die Silyl-Gruppe abgespalten wird. Diese Reaktion zeigt, daß die Silyl-Gruppe in Zweikernkomplexen selektiv abspaltbar ist. Dieser Befund ist für die präparative Verwendung Silyl-substituierter Zweikernkomplexe zum Aufbau höherkerniger Cluster eine wesentliche Erkenntnis.

Die Bildung des hellgelben, mäßig stabilen Dihydrido-Komplexes **6a** wurde mittels FAB^+ -Massenspektrometrie und Elementaranalysen abgesichert. Trotz der veränderten Molekülgeometrie ähnelt im ^1H -NMR-Spektrum das Signal der beiden äquivalenten Hydrido-Liganden sehr demjenigen von **5**, d.h. beide sind verbrückend [$^1J(\text{PtH}) = 200 \text{ Hz}$].



Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Ministère des Affaires Etrangères (Paris) (Procope N° 93035), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Forschungspreis an P.B.) und der Commission of the European Communities (Stipendium 913014TS) für Gewährung von Geldmitteln, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer 283 und Bruker IFS 66/113 (FTIR) (CaF₂-Küvetten). – ¹H-NMR: Bruker AC 200 und AC 300. – ¹³C-NMR: Bruker AC 200 (50.3 MHz) und Bruker AMX 400 (100.61 MHz). – ³¹P-NMR: Jeol FX-90Q (36.23 MHz), Bruker FY 200 (81.02 MHz) und Bruker AMX 400 (161.98 MHz); Standard ext. 85% H₃PO₄. – Schmp., Zers.-P.: Differential-Thermolyse: DuPont Thermal Analyser 990. – FAB-MS: Fisons ZAB-HF.

Darstellung von (OC)₃(Ph₂HP)Fe(H)SiClMePh: Die Darstellung erfolgt analog Lit.^[5]. Ausb. 50% braunes Öl. – IR (Toluol): v(PH) = 2319 cm⁻¹ (w, br.); v(CO) = 2044 cm⁻¹ (w), 1998 (sh), 1983 (vs). – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = -9.04 [d, ²J(PH) = 30.7 Hz, 1H, FeH], 1.43 (s, 3H, SiMe), 5.28 (PH, eine Hälfte des erwarteten Dubletts), 8.15–6.88 (m, 15H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (36.23 MHz, C₆D₆): δ = 29.1 (s, br.).

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe (OC)₃[(MeO)₃Si]Fe(μ-PR₂)Pt(COD) (1a**, **b**):** Bei 0°C wird zu 411 mg (1 mmol) Pt(COD)₂ eine Lösung von 1 mmol (R₂HP)(OC)₃Fe(H)-Si(OMe)₃ in 20 ml CH₂Cl₂ gegeben. Es setzt sofort H₂-Entwicklung ein. Nach 30 min bildet sich eine orangefarbene Lösung, deren IR-Spektrum die v(CO)-Absorptionsbanden des Produkts zeigt. Mit demselben Volumen an Pentan werden Verunreinigungen ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird stark eingeengt und mit Pentan überschichtet. Bei -20°C bilden sich nach 2 d orangefarbene Kristalle von **1a** bzw. **1b**.

1a: Ausb. 622 mg (83%) gelber Feststoff, Schmp. 131°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): v(CO) = 1983 cm⁻¹ (s), 1918 (s), 1901 (s). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.23–2.37 (m, 8H, CH₂), 3.72 (s, 9H, OMe), 5.16 [s, ²J(PtH) = 65 Hz, 2H, CH_{cis}-P], 6.48 [s, ²J(PtH) = 56 Hz, 2H, CH_{trans}-P], 7.2–7.7 (m, 10H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (81.02 MHz, CH₂Cl₂/C₆D₆): δ = 140.9 [s, ¹J(PtP) = 3007 Hz]. – ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ = 29.7 (s, CH₂), 30.7 (s, CH₂), 50.9 (s, OMe), 91.8 [s, ¹J(PtC) = 117 Hz, CH_{cis}-P], 111.0 [d, ²J(PC) = 5 Hz, ¹J(PtC) = 46 Hz, 2CH_{trans}-P], 128.3–133.4 (Ph), 209.7 [d, ²J(PC) = 12 Hz, ²J(PtC) = 31 Hz, CO]. – C₂₆H₃₁FeO₆PPtSi (749.5): ber. C 41.67, H 4.17; gef. C 41.50, H 4.02.

1b: Ausb. 595 mg (78%) gelber Feststoff, Schmp. 125°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): v(CO) = 1973 cm⁻¹ (s), 1905 (s), 1887 (s). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.24–2.25 (m, 30H, Cy + CH₂), 3.72 (s, 9H, OMe), 5.27 [s, ²J(PtH) = 66 Hz, 2H, CH_{cis}-P], 6.30 [s, ²J(PtH) = 52 Hz, 2H, CH_{trans}-P]. – ³¹P{¹H}-NMR (81.02 MHz, CH₂Cl₂/C₆D₆): δ = 199.6 [s, ¹J(PtP) = 2961 Hz]. – C₂₆H₄₃FeO₆PPtSi (761.6): ber. C 41.00, H 5.69; gef. C 41.22, H 5.70.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe (OC)₃(Ph₃Si)Fe(μ-PR'R'')Pt(COD) (1c**–**e**):** Bei 0°C wird zu einer Suspension von 411 mg (1 mmol) Pt(COD)₂ in Toluol eine Lösung von 1 mmol (R'R''HP)(OC)₃Fe(II)SiPh₃ in 2 ml Toluol langsam gegeben. Es setzt sofort H₂-Entwicklung ein, und nach 2 h bildet sich eine orangefarbene Lösung, deren IR-Spektrum die v(CO)-Absorptionsbanden des Produkts zeigt. Nach Einengen der Lösung und

Überschichten mit Pentan kristallisiert das Produkt bei -20°C nach 2 d in Form von orangefarbenen Kristallen.

1c: Ausb. 770 mg (87%) gelber Feststoff, Schmp. 165°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): v(CO) = 1973 cm⁻¹ (s), 1912 (s), 1892 (s). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.00–2.06 (m, 8H, CH₂), 5.01 [s, ²J(PtH) = 67 Hz, 2H, CH_{cis}-P], 5.21 [s, ²J(PtH) = 57 Hz, 2H, CH_{trans}-P], 7.07–7.83 (m, 25H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (81.01 MHz, CH₂Cl₂/C₆D₆): δ = 152.9 [s, ¹J(PtP) = 3054 Hz]. – ¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ = 29.5 (s, CH₂), 30.4 (s, CH₂), 91.1 [s, ¹J(PtC) = 122 Hz, CH_{cis}-P], 110.3 [d, ²J(PC) = 5 Hz, ¹J(PtC) = 53 Hz, CH_{trans}-P], 127.2–136.0 (2 Ph), 211.3 [d, ²J(PC) = 12 Hz, ²J(PtC) = 21 Hz, 3 CO]. – C₄₁H₃₇FeO₃PPtSi (887.7): ber. C 55.47, H 4.20; gef. C 55.49, H 4.38.

1d: Ausb. 690 mg (77%) gelber Feststoff, Schmp. 162°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): v(CO) = 1964 cm⁻¹ (s), 1901 (s), 1882 (s). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.86–2.60 (m, 30H, Cy + CH₂), 5.11 [s, ²J(PtH) = 47 Hz, 2H, CH_{trans}-P], 5.16 [s, ²J(PtH) = 63 Hz, 2H, CH_{cis}-P], 7.27–7.84 (m, 15H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, CH₂Cl₂/C₆D₆): δ = 209.7 [s, ¹J(PtP) = 2994 Hz]. – C₄₁H₄₅FeO₃PPtSi (899.8): ber. C 54.73, H 5.49; gef. C 54.61, H 5.73.

1e: Ausb. 585 mg (72%) gelber Feststoff, Schmp. 143°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): v(PH) = 2305 cm⁻¹ (w); v(CO) = 1995 (vs), 1939 (s), 1921 (s). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.86–2.50 (m, 8H, CH₂), 4.51 [s, ²J(PtH) = 71 Hz, 1H, CH], 5.00 [s, ²J(PtH) = 65 Hz, 1H, CH], 5.05 [d, ¹J(PH) = 372 Hz, 1H, PH], 5.39 [s, ²J(PtH) = 80 Hz, 1H, CH], 6.30 [s, ²J(PtH) = 60 Hz, 1H, CH], 7.14–7.62 (m, 20II, Ph). – ³¹P-NMR (81.02 MHz, CH₂Cl₂/C₆D₆): δ = 113.2 [d, ¹J(PH) = 374 Hz, ¹J(PtP) = 3206 Hz]. – C₃₅H₃₂FeO₃PPtSi (810.6): ber. C 51.86, H 3.98; gef. C 51.67, H 4.08.

Synthese von (OC)₃(PhMeClSi)Fe(μ-PPH₂)Pt(PPH₃)₂ (2d**):** erfolgt analog zu Lit.^[3]. Ausb. 88% gelber Feststoff, Schmp. 54°C (Zers.). – IR (Toluol): v(CO) = 2000 cm⁻¹ (m), 1955 (sh), 1935 (vs). – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.24 (s, 3H, SiMe), 8.61–6.68 (m, 45H, Ph). – ³¹P{¹H}-NMR (36.23 MHz, C₆D₆): δ = 177.9 [dd, ²J(PP) = 232 Hz, ²J(PP) = 15 Hz, ¹J(PtP) = 2514 Hz, μ-P], 34.8 [dd, ²J(PP) = 230 Hz, ²J(PP) = 3 Hz, ¹J(PtP) = 3200 Hz, PPPh₃], 27.0 [dd, ²J(PP) = 15 Hz, ²J(PP) = 3 Hz, ¹J(PtP) = 3425 Hz, PPPh₃]. – C₅₆H₄₈ClFeO₃P₃PtSi (1176.4): ber. C 57.18, H 4.11; gef. C 57.14, H 4.02.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe (OC)₃(R₃Si)Fe(μ-PR'R'')Pt(PR₃)₂ (3a**–**f**) und (OC)₃(R₃Si)Fe(μ-PR'R'')Pt{(PPH₂)₂X} (X = C₂H₂, C₂H₄, CH₂) (**4a**–**e**):** Zu einer Lösung von 1.0 mmol **2** in 50 ml CH₂Cl₂ gibt man bei Raumtemperatur die entsprechenden Phosphane oder Chelat-Phosphane im Verhältnis 1:2 bzw. 1:1. Die Substitutions-Reaktionen werden anhand der v(CO)-Produktbanden IR-spektroskopisch verfolgt. Nach ca. 5–10 min sind die Reaktionen beendet. Die Reaktions-Lösungen werden durch Filterflocken und Celite filtriert, auf ca. 5 ml eingeengt und vorsichtig mit 30–40 ml Pentan überschichtet. Die Produkte erhält man als gelbe Feststoffe, die je dreimal mit 10 ml Diethylether und Pentan gewaschen und mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet werden.

3a: Ausb. 765 mg (82%) gelber Feststoff. – IR (CH₂Cl₂): v(CO) = 1945 cm⁻¹ (m), 1885 (sh), 1865 (s). – ³¹P{¹H}-NMR (36.23 MHz, C₆D₆): δ = 170.1 [d, ²J(PP) = 243 Hz, ²J(PP) nicht aufgelöst, ¹J(PtP) = 2288 Hz, μ-P], -23.7 [dd, PMe₃, ²J(PP) = 243 Hz, ²J(PP) = 11 Hz, ¹J(PtP) = 2892 Hz], -24.1 [d, ²J(PP) = 11 Hz, ²J(PP) nicht aufgelöst, ¹J(PtP) = 3632 Hz, PMe₃]. – C₃₉H₄₃FeO₃P₃PtSi (931.7): ber. C 50.28, H 4.65; gef. C 50.02, H 4.52.

3b: Ausb. 1.02 g (86%) gelber Feststoff. – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1963 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1905 (m), 1880 (s). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 177.0$ [dd, $^2J(\text{PP}) = 237 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 6 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2340 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 5.5 [dd, $^2J(\text{PP}) = 237 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2896 \text{ Hz}$, PBu_3], 11.8 [dd, $^2J(\text{PP}) = 6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 3643 \text{ Hz}$, PBu_3]. – $\text{C}_{57}\text{H}_{79}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1184.2): ber. C 57.81, H 6.72; gef. C 57.68, H 6.46.

3c: Ausb. 985 mg (88%) gelber Feststoff, Schmp. 107°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1893 (s), 1885 (s). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 178.9$ [d, $^2J(\text{PP}) = 239 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 2377 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 25.8 [d, $^2J(\text{PP}) = 16 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 3832 \text{ Hz}$, PPh_3], –20.8 [dd, $^2J(\text{PP}) = 239 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 16 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2882 \text{ Hz}$, PMe_3]. – $\text{C}_{54}\text{H}_{49}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1117.9): ber. C 58.02, H 4.42; gef. C 57.95, H 4.60.

3d: Ausb. 790 mg (91%) gelber Feststoff, Schmp. 50°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1948 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1882 (sh), 1864 (s). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 177.0$ [dd, $^2J(\text{PP}) = 240 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 3 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2288 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], –17.1 [dd, $^2J(\text{PP}) = 3 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 10 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 3641 \text{ Hz}$, PMe_3], –17.2 [dd, $^2J(\text{PP}) = 240 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 10 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2900 \text{ Hz}$, PMe_3]. – $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (869.6): ber. C 46.96, H 4.75; gef. C 47.26, H 5.00.

3e: Ausb. 860 mg (90%) gelber Feststoff, Schmp. 62°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1883 (m), 1866 (s). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 180.7$ [d, $^2J(\text{PP}) = 235 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 2347 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 15.4 [d, $^2J(\text{PP}) = 235 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 2937 \text{ Hz}$, PEt_3], 19.5 [s, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 3632 \text{ Hz}$, PEt_3]. – $\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (953.8): ber. C 50.37, H 5.60; gef. C 50.75, H 6.02.

3f: Ausb. 895 mg (85%) gelber Feststoff, Schmp. 48°C (Zers.). – IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1955 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1890 (s), 1875 (s); $\nu(\text{PH}) = 2285 \text{ cm}^{-1}$ (w. br.). – ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.69$ –2.04 (m, 68 H, SiMe, PBu_3 , Cy), 5.17 [d, $^1J(\text{PH}) = 332 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PtH}) = 60 \text{ Hz}$, 1H, PH], 7.28–8.34 (m, 10 H, Ph). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36 MHz, C_6D_6): $\delta = 150.0$ [dd, $^2J(\text{PP}) = 208 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 6 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2045 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 6.3 [d, $^2J(\text{PP}) = 208 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 2999 \text{ Hz}$, PBu_3], 14.8 [d, $^2J(\text{PP}) = 6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 3640 \text{ Hz}$, PBu_3]. – $\text{C}_{46}\text{H}_{79}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1052.1): ber. C 52.52, H 7.57; gef. C 52.46, H 7.67.

4a: Ausb. 1.10 g (93%) gelber Feststoff, Schmp. 62°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1952 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1889 (s), 1872 (sh). – ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.82$ [dd, 1H, $^3J(\text{PH}) = 36 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PH}) = 22 \text{ Hz}$, Vinyl-H], 6.03 [dd, 1H, $^3J(\text{PH}) = 32 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PH}) = 24 \text{ Hz}$, Vinyl-H], 6.81–8.00 (m, 45 H, Ph). – $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.81$ (br. s, 1H, Vinyl-H), 6.02 (br. s, 1H, Vinyl-H). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 156.8$ [dd, $^2J(\text{PP}) = 255 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 7 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2378 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 12.2 [dd, $^2J(\text{PP}) = 255 \text{ Hz}$, $^{2+2}J(\text{PP}) = 42 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2435 \text{ Hz}$, PPh_2C], 10.7 [dd, $^2J(\text{PP}) = 7 \text{ Hz}$, $^{2+2}J(\text{PP}) = 42 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 3275 \text{ Hz}$, PPh_2]. – $\text{C}_{59}\text{H}_{47}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1176.0): ber. C 60.26, H 4.03; gef. C 60.34, H 3.77.

4b: Ausb. 1.08 g (92%) gelber Feststoff, Schmp. 150°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1951 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1895 (sh), 1887 (s). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 165.4$ [d, $^2J(\text{PP}) = 237 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 2339 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 54.6 [d, $^2J(\text{PP}) = 237 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 2889 \text{ Hz}$, PPh_2C], 52.7 [br. s, $^2J(\text{PP})$ nicht aufgelöst, $^1J(\text{PtP}) = 3519.8 \text{ Hz}$, PPh_2C]. – $\text{C}_{59}\text{H}_{49}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1178.0): ber. C 60.16, H 4.19; gef. C 60.61, H 4.25.

4c: Ausb. 1.00 g (89%) gelber Feststoff, Schmp. 83°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1954 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1895 (sh), 1883 (s). – ^1H

NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.62$ (s, 3 H, SiMe), 1.97–2.18 (m, 4 H, CH_2), 7.01–7.52 (m, 40 H, Ph). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 162.0$ [dd, $^2J(\text{PP}) = 235 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 3 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2308 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 54.4 [dd, $^2J(\text{PP}) = 235 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 3 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2874 \text{ Hz}$, PPh_2C], 53.0 [virtuelles t, $^2J(\text{PP}) = 3 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 3 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 3480 \text{ Hz}$, PPh_2C]. – $\text{C}_{54}\text{H}_{47}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1115.9): ber. C 58.12, H 4.24; gef. C 58.01, H 4.53.

4d: Ausb. 980 mg (91%) gelber Feststoff, Schmp. 72°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1966 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1905 (sh), 1888 (vs). ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.37$ (s, 3 H, SiMe), 1.81 (m, 2 H, CH_2), 1.90 (m, 2 H, CH_2), 6.79–8.63 (m, 35 H, Ph). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.5$ [dd, $^2J(\text{PP}) = 238 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 4 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2255 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], 55.1 [dd, $^2J(\text{PP}) = 238 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 4 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2849 \text{ Hz}$, PPh_2C], 53.3 [dd, $^2J(\text{PP}) = 4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 4 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 3437 \text{ Hz}$, PPh_2C]. – $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{FeO}_3\text{P}_3\text{PtSi}$ (1074.3): ber. C 53.67, H 3.94; gef. C 58.39, H 4.15.

4e: Ausb. 933 mg (91%) gelber Feststoff, Schmp. 94°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1964 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1892 (vs, br.). – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.53$ (s, 9 H, OCH₃), 4.76 [t, $^2J(\text{PH}) = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PtH}) = 40.4 \text{ Hz}$, 2 H, CH_2], 7.24–7.83 (m, 30 H, Ph). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.5$ [d, $^2J(\text{PP}) = 246 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2336 \text{ Hz}$, $\mu\text{-P}$], –16.3 [d, $^2J(\text{PP}) = 40 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 3106 \text{ Hz}$, PPh_2C], –19.3 [dd, $^2J(\text{PP}) = 246 \text{ Hz}$, $^2J(\text{PP}) = 40 \text{ Hz}$, $^1J(\text{PtP}) = 2324 \text{ Hz}$, PPh_2C]. – $\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{FeO}_6\text{P}_3\text{PtSi}$ (1025.7): ber. C 50.35, H 4.03; gef. C 50.14, H 3.97.

Röntgenstrukturanalyse von 3a: Gelbe Kristalle (0.09 × 0.2 × 0.16 mm) wurden aus CH_2Cl_2 bei –30°C im Laufe von 5 d erhalten. – Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1186.6(2)$, $b = 1108.2(2)$, $c = 2049.3(4)$ pm; $\alpha = 96.84(1)$, $\beta = 100.72(1)$, $\gamma = 113.90(0)^\circ$; $V = 2363 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber.}} = 1.54 \text{ g/cm}^3$. – Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von Reflexen mit hohen Beugungswinkel aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensität im Bereich $1^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$ erfolgte mit einem Picker-Diffraktometer (Crystal Logic) bei 156 K mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$) nach der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur ($\mu = 35.7 \text{ cm}^{-1}$; min. Transmission 84%) wurden von 8317 gemessenen Reflexen 6841 beobachtete mit $I > 3\sigma(I)$ für die Strukturlösung verwendet. Lösung der Struktur durch Direkte Methoden. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nach der idealen Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. – $R = 0.032$, $R_w = 0.039$. – Restelektronendichte: $2.75 \cdot 10^6 \text{ e}/\text{pm}^3$ ^[12].

Röntgenstrukturanalyse von 3d: Gelbe Kristalle (0.4 × 0.2 × 0.1 mm) wurden aus CH_2Cl_2 /Pentan bei Raumtemperatur im Laufe von 5 d erhalten. – Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1213.1(5)$, $b = 1233.4(5)$, $c = 2020.9(6)$ pm; $\alpha = 94.03(3)$, $\beta = 95.81(4)$, $\gamma = 110.18(3)^\circ$; $V = 2805 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g/cm}^3$. – Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkel aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensität im Bereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 44^\circ$ erfolgte mit einem Enraf-Nonius 3CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$) nach der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur ($\mu = 29.2 \text{ cm}^{-1}$; min. Transmission 88.9%) wurden von 6865 gemessenen Reflexen 4260 beobachtete mit $I > 2\sigma(I)$ für die Strukturlösung verwendet. Lösung der Struktur durch die Patterson-Methode. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nach der idealen Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Tempera-

turparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. — $R = 0.038$, $R_W = 0.044$. — Restelektronendichte: $0.47 \cdot 10^6 \text{ e}/\text{pm}^3$ ^[12].

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe (CO)₃(Ph_3Si) $\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2$ (3g,h): Zu einer gesättigten Lösung von 180 mg (0.2 mmol) 1c in 2 ml CH_2Cl_2 wird das entsprechende Phosphit im Verhältnis 2:1 gegeben. Es bildet sich sofort eine orangefarbene Lösung. Diese wird eingeeengt, das Produkt mit Hexan gefällt und mehrfach mit Hexan gewaschen.

3g: Ausb. 855 mg (83%) gelber Feststoff. — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1958 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1891 (s), 1874 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.34$ [d, $^3J(\text{PH}) = 13$ Hz, 9H, POMe], 3.43 [d, $^3J(\text{PH}) = 12$ Hz, 9H, POMe], 7.1–7.9 (m, 25H, Ph). — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, CDCl_3): $\delta = 181.7$ [d, $^2J(\text{PP}) = 332$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 2159$ Hz], 145.8 [dd, $^2J(\text{PP}) = 329$ Hz, $^2J(\text{PP}) = 46$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 4830$ Hz], 133.9 [d, $^2J(\text{PP}) = 46$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 5816$ Hz]. — $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{FeO}_9\text{P}_3\text{PtSi}$ (1027.75): ber. C 45.57, H 4.23; gef. C 45.97, H 4.08.

3h: Ausb. 1.20 g (86%) gelber Feststoff. — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2014 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1951 (vs), 1898 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.9$ –8.2 (m, Ph). — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.1$ [dd, $^2J(\text{PP}) = 328$ Hz, $^2J(\text{PP}) = 30$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 2365$ Hz, $\mu\text{-P}$], 141.9 [d, $^2J(\text{PP}) = 328$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 5167$ Hz, P_{trans}], 125.5 [d, $^2J(\text{PP}) = 27$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 5595$ Hz, P_{cis}]. — $\text{C}_{69}\text{H}_{55}\text{FeO}_9\text{P}_3\text{PtSi}$ (1400.2): ber. C 59.18, H 3.97; gef. C 59.17, H 3.71.

Darstellung von f[$(\text{OC})_3(\text{PhMe}_2\text{Si})\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-H})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\}/[\text{O}_2\text{CCF}_3]$ (5): Setzt man 1.18 g (1.0 mmol) 2f mit 0.11 g (1.0 mmol) F_3CCOOH in 40 ml CH_2Cl_2 bei -50°C um und verfolgt die Reaktion IR-spektroskopisch, so beobachtet man schon nach wenigen Minuten die Bildung von drei neuen Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich und das vollständige Verschwinden der Eduktbanden. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 6. — Ausb. 1.07 g (83%) gelber Feststoff. — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2053 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1995 (sh), 1984 (s). — Spezies 1: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.66$ [ddd, 1H, $^2J(\text{PH}) = 66$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 19$ Hz, $^1J(\text{PtH}) = 516$ Hz, $\mu\text{-H}$], 0.60 (s, 6H, SiMe₂), 6.91–7.39 (m, 45H, Ph); Spezies 2: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.3$ [ddd, 1H, $^2J(\text{PH}) = 36$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 34$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 10$ Hz, $^1J(\text{PtH}) = 200$ Hz, $\mu\text{-H}$], 0.60 (s, 6H, SiMe₂), 6.91–7.39 (m, 45H, Ph). — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 177.7$ [dd, $^2J(\text{P}_{\text{trans}}\text{P}) = 243$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{cis}}\text{P}) = 7$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 1934$ Hz, $\mu\text{-P}$], 12.1 [dd, $^2J(\text{P}_{\mu}\text{P}) = 243$ Hz, $^2J(\text{PP}) = 22$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 2469$ Hz, P_{trans}], 20.2 [dd, $^2J(\text{P}_{\mu}\text{P}) = 7$ Hz, $^2J(\text{PP}) = 20$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 3901$ Hz, P_{cis}]. — $\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{F}_3\text{FeO}_5\text{P}_3\text{PtSi}$ (1294.02): ber. C 56.62, H 4.05; gef. C 56.95, H 4.41.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe (OC)₃ $\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-H})\text{PtL}_2$ { $L_2 = (\text{PPh}_3)_2$, $\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2$, dppe} (6): 1 mmol von Komplex 2b, 2e, 3g oder 4c wird mit einem Überschuß an $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 bei -50°C umgesetzt. Nach ca. 15 min wird das Lösungsmittel vollständig i. Vak. entfernt, der Rückstand dreimal mit Diethylether gewaschen und der gelbe Feststoff i. Hochvak. mehrere Stunden getrocknet.

6a: Ausb. 1.15 g (88%) hellgelber Feststoff — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2079 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2027 (m), 2012 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -12.15$ [ddd, 2H, $^2J(\text{PH}) = 10$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 34$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 36$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 200$ Hz, $\mu\text{-H}$], 7.04–7.62 (m, 40H, Ph). — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 162.6$ [dd, $^2J(\text{P}_{\text{trans}}\text{P}) = 251$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{cis}}\text{P}) = 11$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 1931$ Hz, $\mu\text{-P}$], 12.4 [dd, $^2J(\text{P}_{\mu}\text{P}) = 251$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 20$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 2460$ Hz, P_{trans}], 22.8 [dd, $^2J(\text{P}_{\mu}\text{P}) = 11$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 20$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 3718$ Hz, P_{cis}]. — FAB-MS; m/z (%): 1045.9 (50) [M^+], 959.9 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{H} - 3\text{CO}$]. — $\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{FeO}_3\text{P}_3\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1303.42): ber. C 49.22, H 3.93; gef. C 48.84, H 3.56.

6b: Ausb. 805 mg (94%) hellgelber Feststoff. — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2083 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2031 (m), 2018 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -12.49$ [ddd, 2H, $^2J(\text{PH}) = 6$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 37$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 56$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 202$ Hz, $\mu\text{-H}$], 3.50 [d, 9H, $^3J(\text{PH}) = 12.8$ Hz, OMe], 3.93 (d, 9H, $^3J(\text{PH}) = 12.5$ Hz, OMe], 7.21–7.74 (m, 10H, Ph). — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 162.8$ [dd, $^2J(\text{P}_{\text{trans}}\text{P}) = 369$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{cis}}\text{P}) = 44$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 1664$ Hz, $\mu\text{-P}$], 116.5 [dd, $^2J(\text{P}_{\mu}\text{P}) = 369$ Hz, $^2J(\text{PP}) = 44$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 4625$ Hz, P_{trans}], 106.5 [t, $^2J(\text{P}_{\mu}\text{P}) = 44$ Hz, $^2J(\text{PP}) = 44$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 6220$ Hz, P_{cis}]. — $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{FeO}_9\text{P}_3\text{Pt}$ (857.18): ber. C 29.42, H 3.53; gef. C 29.04, H 3.50.

6c: Ausb. 840 mg (84%) hellgelber Feststoff. — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2072 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2017 (m), 2001 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.51$ [ddd, 2H, $^2J(\text{PH}) = 36$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 32$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 5$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 230$ Hz, $\mu\text{-H}$], 1.98–2.17 (m, 4H, CH_2), 7.14–7.98 (m, 30H, Ph). — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz, C_6D_6): $\delta = 157.4$ [dd, $^2J(\text{P}_{\text{trans}}\text{P}) = 249$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{cis}}\text{P}) = 6$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 1898$ Hz, $\mu\text{-P}$], 52.2 [dd, $^2J(\text{P}_{\mu}\text{P}) = 249$ Hz, $^2J(\text{PP}) = 10$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 2449$ Hz, P_{trans}], 51.8 [dd, $^2J(\text{P}_{\mu}\text{P}) = 6$ Hz, $^2J(\text{PP}) = 10$ Hz, $^1J(\text{PtP}) = 3592$ Hz, P_{cis}]. — $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{FeO}_3\text{P}_3\text{Pt}$ (1007.4): ber. C 48.88, H 3.60; gef. C 48.63, H 3.68.

- [1] 47. Mitteilung: U. Schubert, S. Gilbert, M. Knorr, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 79.
- [2] [2a] P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1361. — [2b] P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroyna, J. Fischer, *New J. Chem.* **1990**, 14, 583. — [2c] P. Braunstein, M. Knorr, H. Piana, U. Schubert, *Organometallics* **1991**, 10, 828. — [2d] P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroyna, A. DeCian, J. Fischer, *Organometallics* **1991**, 10, 3714. — [2e] P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1507. — [2f] P. Braunstein, L. Douce, M. Knorr, M. Strampfer, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 331. — [2g] P. Braunstein, E. Colomer, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 903. — [2h] F. Balegroune, P. Braunstein, L. Douce, Y. Dusausoy, D. Gradjean, M. Knorr, M. Strampfer, *J. Cluster Sci.* **1992**, 3, 275. — [2i] M. Knorr, P. Braunstein, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, I29, 663. — [2j] M. Knorr, P. Braunstein, T. Faure, F. Balegroune, D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [3] P. Braunstein, M. Knorr, B. Hirle, G. Reinhard, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1583.
- [4] [4a] U. Schubert, S. Gilbert, E. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, Cl. — [4b] E. Kunz, J. Müller, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 320, C11. — [4c] U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1079. — [4d] E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker, U. Schubert, *New J. Chem.* **1988**, 12, 467. — [4e] E. Kunz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 231. — [4f] G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 173. — [4g] G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, M. Knorr, P. Braunstein, A. DeCian, J. Fischer, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1656.
- [5] G. Reinhard, M. Knorr, U. Schubert, P. Braunstein, U. Schubert, S. Khan, C. E. Strouse, H. D. Kaez, A. Zinn, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 17.
- [6] M. Green, A. Laguna, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1010.
- [7] H. Inoue, T. Nakagome, T. Kuroiwa, T. Shirai, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1987**, 42, 573.
- [8] B. K. Hunter, L. W. Reeves, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 1399.
- [9] J. Powell, M. R. Gregg, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1029.
- [10] [10a] J. Powell, J. F. Sawyer, S. J. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1312. — [10b] J. Powell, J. F. Sawyer, M. Shiraliyan, *Organometallics* **1989**, 8, 577. — [10c] P. Braunstein, E. de Jésus, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, C5. — [10d] T. Blum, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Organometallics* **1989**, 8, 2504. — [10e] P. Braunstein, E. de Jésus, A. Dedieu, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 399. — [10f] T. Blum, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *New J. Chem.* **1992**, 16, 113.

Chem. **1988**, *12*, 539. — [^{10g}] P. Braunstein, E. de Jésus, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 411. — [^{10h}] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, Y. Dusausoy, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 923. — [¹⁰ⁱ] H. A. Jenkins, S. J. Loeb, D. G. Dick, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 869. — [^{10j}] D. A. Roberts, G. R. Steinmetz, M. J. Breen, P. M. Shulman, E. D. Morrison, M. R. Duttera, C. W. DeBrosse, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **1983**, *2*, 846.

[¹¹] P. Braunstein, M. Knorr, T. Stährelsdorf, A. DeCian, J. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, C1.

[¹²] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57458, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[235/93]