

len Boc-geschützten α -Aminoaldehyden (vgl. 1) verlaufen weniger selektiv.

Weiterführende Studien unter Einbeziehung von klassischen Michael-Additionen sowie Cycloadditionen sind im Gange, ferner Untersuchungen zu möglichen biologischen Eigenschaften^[2] der Peptide und deren Additionsprodukte.

Eingegangen am 29. Juli 1992 [Z 5488]

CAS-Registry-Nummern:

1, 58521-45-2; 2, 144408-30-0; 3a, 144345-58-4; 3b, 144345-59-5; 4a, 144345-64-2; 4b, 144345-65-3; 5a, 144408-32-2; 5b, 144408-33-3; 6a, 144345-60-8; 6b, 144345-61-9; 7a, 144408-34-4; 7b, 144408-35-5; 9, 144345-70-0; 10, 55677-48-0; 11, 144345-56-2; 12, 144345-57-3; 13, 144408-31-1; 14a, 144345-66-4; 14b, 144345-67-5; 15a, 144408-36-6; 15b, 144408-37-7; 16a, 1142-20-7; 16b, 1161-13-3; 17a, 133657-64-4; 17b, 66253-29-0; 18a, 144345-68-6; 18b, 144345-69-7; 20a, 144345-62-0; 20b, 144345-63-1; 21a, 144408-38-8; 21b, 144408-40-2; 22a, 144408-39-9; 22b, 144408-41-3; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$, 1099-45-2; BOC-Ala-OH, 15761-38-3; BOC-Phe-OH, 13734-34-4; $(t\text{Bu})_2\text{CuLi}$, 23402-75-7; Me_2CuLi , 15681-48-8; Leucinol, 7533-40-6.

- [1] a) Peptide mit terminalen und nichtterminalen α,β -ungesättigten Ester- oder Amidfunktionen: S. Kunimoto, T. Aoyagi, R. Nishizawa, T. Komai, T. Takeuchi, H. Umezawa, *J. Antibiot.* **1974**, 27, 413–418; D. H. Rich, E. T. O. Sun, E. Ulm, *J. Med. Chem.* **1980**, 23, 27–33; C. W. Smith, H. H. Saneii, T. K. Sawyer, D. T. Pals, T. A. Scallion, B. V. Kamdar, J. A. Lawson, *ibid.* **1988**, 31, 1377–1382; S. Liu, R. P. Hanzlik, *ibid.* **1992**, 35, 1067–1075; N. Fusetani, S. Matsunaga, H. Matsumoto, Y. Takebayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7053–7054; M. Hagihara, N. J. Anthony, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *ibid.* **1992**, 114, 6568–6570; b) Peptid-aldehyde: H. Umezawa, *Enzyme Eng.* **1982**, 6, 11–33; J. A. Fehrentz, A. Heitz, B. Castro, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1985**, 26, 236–241; Y. Hamada, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, 30, 1921–1924; A. M. Murphy, R. Dagnino, P. L. Vallar, A. J. Trippie, S. L. Sherman, R. H. Lumpkin, S. Y. Tamura, T. R. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3156–3157.
- [2] Niedermolekulare Peptide sind häufig biologisch aktiv [1]; siehe auch: *Amino Acids and Peptides* (Hrsg.: J. H. Jones), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [3] Übersicht über die Synthese und Reaktionen von α -Aminoaldehyden: J. Jurczak, A. Golebiowski, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 149–164; M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1559–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1531–1546.
- [4] 1,4-Additionen an einfache γ -aminosubstituierte α,β -ungesättigte Ester: M. T. Reetz, D. Röhrig, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1732–1734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1706–1709; siehe auch M. Asami, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1979**, 569–572.
- [5] Chlortrimethylsilan beschleunigt die 1,4-Addition von Cupraten: E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6019–6022; E. Nakamura, S. Matsuzawa, Y. Horiguchi, I. Kuwajima, *ibid.* **1986**, 27, 4029–4032; A. Alexakis, J. Berlan, Y. Besace, *ibid.* **1986**, 27, 1047–1050.
- [6] J. Kanand, Dissertation, Universität Marburg, **1992**.
- [7] Kristallographische Daten für 9 ($\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$, $M = 386.5$): orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1113.7(2)$, $b = 1126.0(2)$, $c = 1864.6(4)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.098 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 6.0 \text{ cm}^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 154.178$ pm, Graphitmonochromator, $T = 193 \text{ K}$); 3293 gemessene Reflexe, davon 2916 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0421$), 2570 mit $F > 4.0\sigma(F)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung im Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programmsystem, $R = 0.0568$, $R_w = 0.0426$ ($w = 1/\sigma^2(F)$), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, N- und O-gebundene H-Atome lokalisiert, die anderen „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320520, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] N. Griebenow, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1992**.
- [9] Boc-geschützte α -Aminoaldehyde neigen zur Racemisierung [3].
- [10] Zur Zuordnung wurden die Produkte durch unabhängige Synthesen hergestellt [8].

- [11] Das L,L-Peptid 17a ist in DCCl_3 -Lösungen bei Raumtemperatur eine Stunde lang konfiguratativ stabil, dann wird langsame Epimerisierung beobachtet. Das D,L-Peptid 20a ist unter gleichen Bedingungen innerhalb einer Stunde zu 10–15% epimerisiert. In Dimethylsulfoxid sind die Di-peptid-aldehyde konfiguratativ stabiler [8]. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Diastereomere konnten NMR-spektroskopisch (400 MHz) charakterisiert werden, so daß Epimerisierung jeweils nachgewiesen oder ausgeschlossen werden konnte.
- [12] Zur Erzielung von maximalen Ausbeuten wurden die Cuprate im 5–6fachen Überschuß eingesetzt, wobei Gasentwicklung (z.B. Methan) beobachtet wurde.
- [13] Peptide reagieren mit *n*-Butyllithium unter Deprotonierung der NH-Funktion: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1624.

Die erste Metall-Metall-Silylwanderung in einem heteronuclearen Zweikernkomplex und die Struktur des Umlagerungsprodukts $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{PPh}_3)](\text{Fe-Pt})^{*}$

Von Pierre Braunstein*, Michael Knorr, Brigitte Hirle, Georg Reinhard und Ulrich Schubert

In memoriam Ernest Colomer

Metall-Silicium-Einfach- und -Mehrfachbindungen haben Schlüsselfunktionen bei vielen wichtigen katalytischen Umwandlungen wie der Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen oder der dehydrierenden Kupplung von Organosilanen^[1]. Dies erklärt weitgehend die intensive Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie des Siliciums. Während die Wanderung einer metallgebundenen Silylgruppe zu einem Liganden in einkernigen^[2] und in Cluster-Verbindungen^[3] schon bekannt ist, berichten wir hier über die ersten Beispiele in der Molekülchemie für die Wanderung einer Silylgruppe von einem Metallzentrum zu einem anderen. In diesem unter sehr milden Bedingungen ablaufenden Prozeß wird die Silylgruppe in zweikernigen Fe-Pt-Komplexen vom Eisen- auf das Platinzentrum übertragen.

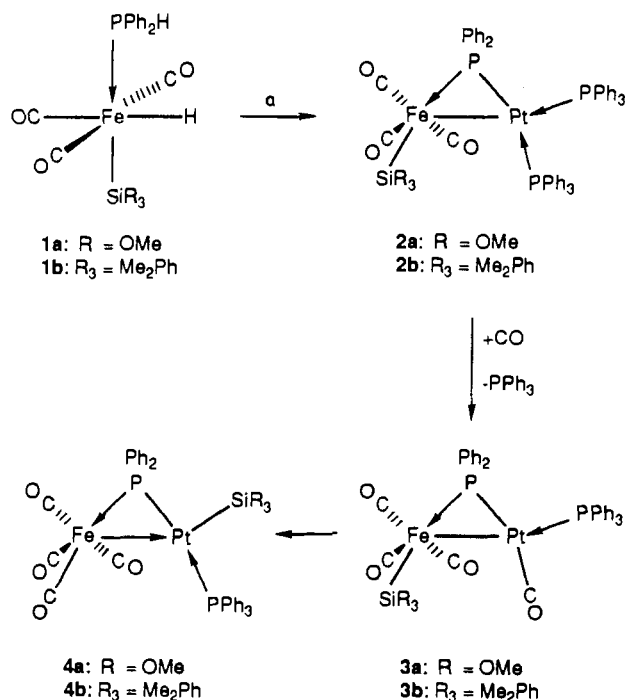
Die oxidative Addition von $[\text{Fe}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2\text{H})]$ 1a^[4b] an $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ über die P-H- und Fe-H-Bindungen (Schema 1) lieferte den Fe-Pt-Komplex 2a mit Phosphidobrücke^[4a, 6]. Trotz der Labilität des PPh_3 -Liganden (siehe Reaktion zu 3a) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 2a ein Singulett bei $\delta = 3.68$ für die neun äquivalenten Methoxyprotonen, was eine dative $\text{MeO} \rightarrow \text{Pt}$ -Wechselwirkung und somit das Vorliegen der ungewöhnlichen $\eta^2\text{-}\mu_2\text{-SiO}$ -Koordination, die kürzlich bei einigen Fe-Pd-, Fe-Pt- und Fe-Rh-Komplexen entdeckt wurde^[4], ausschließt. Beim Einleiten von CO in eine CH_2Cl_2 -Lösung von 2a entstand durch Substitution von PPh_3 rasch und quantitativ 3a ($^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle, $\delta(\text{PPh}_2) = 159.5$, $^1J(\text{Pt}, \text{P}) = 2657 \text{ Hz}$). Die *cis*-Anordnung der P-Atome [$^2J(\text{P}, \text{P}) = 13 \text{ Hz}$] ist in Einklang mit früheren Beobachtungen an $[\text{M}(\mu\text{-PR}_2)\text{Pt}(\text{CO})(\text{PR}_3)](\text{M-Pt})$ -Systemen, die darauf schließen ließen, daß der Pt-gebundene CO-Ligand die zur Phosphidobrücke *trans*-ständige Position bevorzugt^[7]. Das IR-Spektrum von 3a enthält CO-Banden für die Fe-gebun-

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. M. Knorr

Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 416 du CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Dipl.-Chem. B. Hirle, Dipl.-Chem. G. Reinhard, Prof. Dr. U. Schubert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Contract-Nr. ST 2J-0347-C), dem Centre National de la Recherche Scientifique, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (P. B.) gefördert.



Schema 1. Synthese der Komplexe 2–4. a) [Pt(H₂C=CH₂)(PPh₃)₂], in Toluol, 298 K; Abspaltung von H₂C=CH₂ und H₂.

denen Liganden bei 1989 (m) und 1928 (s, br.) cm⁻¹ und für den Pt-gebundenen CO-Liganden bei 2061 (m) cm⁻¹.

Überraschenderweise lagert sich der Komplex 3a in Lösung in ca. 1 h quantitativ in sein Isomer 4a um; in diesem ist das Si-Atom Pt-gebunden, während der vorher Pt-gebundene CO-Ligand zum Fe-Zentrum gewandert ist, wie eine Röntgenstrukturanalyse ergab (Abb. 1)^[8].

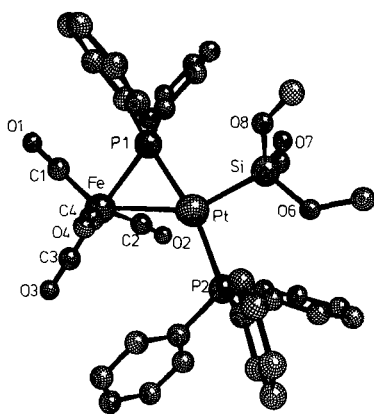


Abb. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in 4a: Fe-Pt 2.7669(7), Pt-P1 2.250(1), Pt-P2 2.293(1), Pt-Si 2.288(1), Fe-P1 2.274(1), Fe-C1 1.776(6), Fe-C2 1.799(4), Fe-C3 1.794(5), Fe-C4 1.804(5), Si-O6 1.630(5), Si-O7 1.640(4), Si-O8 1.633(4); Fe-Pt-P1 52.69(3), Fe-Pt-P2 112.94(3), Fe-Pt-Si 150.51(4), P1-Pt-P2 165.60(4), P1-Pt-Si 98.00(5), P2-Pt-Si 96.28(5), Pt-Fe-P1 51.91(3), Pt-Fe-C1 141.4(2), Pt-Fe-C2 69.5(2), Pt-Fe-C3 122.9(2), Pt-Fe-C4 74.0(2), P1-Fe-C1 89.6(2), P1-Fe-C2 89.4(1), P1-Fe-C3 174.7(2), P1-Fe-C4 87.6(2), Pt-P1-Fe 75.41(4).

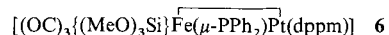
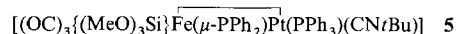
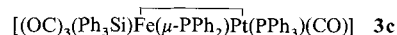
Das ³¹P{¹H}-NMR-Signal der Phosphidobücke liegt in 4a nun bei δ = 116.9 und zeigt eine starke *trans*-Kopplung zum PPh₃-Liganden [²J(P,P) = 308 Hz]. Interessanterweise ist die Lage der CO-Banden im IR-Spektrum von 4a nahezu identisch mit der im Spektrum von [Fe(CO)₄(PPh₃)] in CH₂Cl₂ [2049 (vs), 1974 (m) und 1938 (vs) cm⁻¹]^[9], nur die

E-Schwingung ist – vermutlich aus sterischen Gründen, die eine leichte Verzerrung der Fe-Einheit von 4a gegenüber der C_{3v}-Symmetrie von [Fe(CO)₄(PPh₃)] hervorrufen – aufgespalten. Dies stützt auch die Auffassung von 4a als Fe(d⁸) → Pt(d⁸)-System mit einer dativen Bindung zwischen einem Fe⁰- und einem Pt^{II}-Zentrum.

Auch ohne CO-Einleitung wandelt sich reines 2a in CH₂Cl₂ oder Toluol langsam (4–5 Tage bei Raumtemperatur), allerdings nur zum Teil, in 4a um (die langsame Zersetzung von 2a setzt CO frei), d. h. die CO-Einleitung beschleunigt die Reaktion 2a → 4a sehr stark^[10].

Um den Einfluß der Liganden R an Si auf diese bislang unbekannte SiR₃-Übertragungsreaktion bewerten zu können, wurde 3b hergestellt, das quantitativ aus 2b zugänglich war. Im Gegensatz zu 3a, das zu rasch umlagert, kann 3b in reiner Form als gelber, luftstabiler Feststoff isoliert werden. In CH₂Cl₂ lagert es sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 5 h quantitativ in das Isomer 4b um (IR- und ³¹P{¹H}-NMR-Kontrolle). Das IR-Spektrum von 4b im CO-Streckschwingungsbereich ähnelt dem von 4a; die Banden sind nur etwas zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, weil die SiMe₂Ph-Gruppe ein besserer Elektronendonator ist.

Die Wanderung der Silylgruppe von Fe zu Pt wird durch stärkere σ-Donor/π-Acceptor-Liganden an Pt, z. B. tBuNC in 5 oder Ph₂PCH₂PPh₂ (dppm) in 6, verhindert. Daß die



hier beschriebene Silylgruppenübertragung schon durch kleine Änderungen im Molekül stark beeinflusst wird, zeigt ferner die Tatsache, daß weder das SiPh₃-Derivat 3c noch die zu 2a und 3a analogen Komplexe, die eine μ-PPh- oder eine μ-PHCy-Brücke (Cy = *c*-C₆H₄) enthalten, unter ähnlichen Bedingungen isomerisieren. Erklären ließe sich dies mit dem Thorpe-Ingold-Effekt^[11], nach dem sperrige geminale Substituenten am μ-P-Atom die Bildung von Übergangszustands- oder Zwischenproduktstrukturen mit zusätzlichen verbrückenden Liganden fördern und somit deren Übertragung von einem Metall zum anderen erleichtern sollten. Dieser Effekt wurde auch als Erklärung dafür vorgeschlagen, daß die intramolekulare Übertragung von CO in den heteronuclearen Komplexen {M(μ-PR₂)Pt} unterdrückt wird, wenn man von μ-PR₂- zu μ-PRH-Systemen übergeht^[12].

Während silatropische Verschiebungen in der Organischen Chemie wohlbekannt sind^[13] und auch intramolekulare Metall → Ligand-Wanderungen von Silylsubstituenten bereits beschrieben wurden^[2,3], war diese CO-unterstützte Übertragung einer Silylgruppe von einem Metall auf ein anderes bisher ohne Beispiel. Sie könnte die Möglichkeit eröffnen, ein Katalysesystem „einzuschalten“, indem eine M-Si-unter sehr schonenden Bedingungen in eine M'-Si-Bindung umgewandelt wird. Besonders bemerkenswert ist, daß die hier beschriebene Wanderung eine Pt-Si-Bindung liefert, da Platin ein wichtiges Katalysatormetall in der Chemie der Siliciumverbindungen ist^[11].

Experimentelles

2a: 0.448 g (1 mmol) [Fe(H)(Si(OMe)₃)(CO)₃(Ph₂PH)] 1a [4b] wurden mit 0.749 g [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] (1 mmol) in 15 mL Toluol versetzt. Die Lösung wurde 1 h bei 25 °C gerührt und dann eingengt. Das Produkt wurde durch Zusatz von Hexan als luftstabiles gelbes Pulver ausgefällt (78 %). IR (CH₂Cl₂): ν̄ [cm⁻¹] = 2006 s, 1942 sh, 1932 vs (ν(CO)); ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 303 K, TMS): δ = 3.68 (s, 9H, OCH₃), 6.95–7.51 (m, 40H, C₆H₅); ³¹P{¹H}-NMR (81.02 MHz, [D₆]Benzol/CH₂Cl₂, gegen H₃PO₄ ext., für alle Verbindungen):

$\delta = 27.8$ (d, $\text{PPh}_3(\text{Pt})$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 9$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3482$ Hz), 35.8 (d, $\text{PPh}_3(\text{Pt})$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 232$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3209$ Hz), 181.9 (dd, $\mu\text{-PPh}_2$, $^2J(\text{P},\text{P}_{\text{trans}}) = 232$, $^2J(\text{P},\text{P}_{\text{cis}}) = 9$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2636$ Hz).

2b wurde ausgehend von **1b** [5] analog zu **2a** hergestellt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 27.5$ (d, $\text{PPh}_3(\text{Pt})$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 12$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3469$ Hz), 36.2 (d, $\text{PPh}_3(\text{Pt})$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 228$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3239$ Hz), 183.7 (dd, $\mu\text{-PPh}_2$, $^2J(\text{P},\text{P}_{\text{trans}}) = 228$, $^2J(\text{P},\text{P}_{\text{cis}}) = 12$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2643$ Hz).

3b wurde durch Einleiten von CO in eine Lösung von **2b** (0.945 g, 1 mmol) in 30 mL CH_2Cl_2 bei 25°C hergestellt. Die Reaktion war quantitativ (ca. 10 min, CO-Banden). Die Lösung wurde auf ca. 6 mL eingengt; langsame Zugabe von 20 mL Hexan lieferte festes, gelbes **3b**. IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2055m, 1974m, 1910sh, 1902vs ($\nu(\text{CO})$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 26.9$ (d, $\text{PPh}_3(\text{Pt})$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 16$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3436$ Hz), 163.6 (d, $\mu\text{-PPh}_2$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 16$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2589$ Hz).

4a: In eine Lösung von 0.583 g **2a** (0.5 mmol) in 15 mL CH_2Cl_2 wurde bei 25°C CO eingeleitet. Nach Beendigung der Umlagerung (ca. 1 h, IR-spektroskopische Verfolgung des Verschwindens der von **3a** stammenden CO-Banden) wurde die gelbbraune Lösung auf ca. 5 mL eingengt; langsame Zugabe von 20 mL Hexan lieferte 0.429 g (92%) festes, gelbes **4a**. IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2040vs, 1975m, 1949s, 1927s ($\nu(\text{CO})$); ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 303 K): $\delta = 3.12$ (s, 9H, OCH_3), 7.06–8.12 (m, 25H, C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 36.0$ (d, $\text{PPh}_3(\text{Pt})$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 308$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3027$ Hz), 116.9 (d, $\mu\text{-PPh}_2$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 308$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2152$ Hz).

4b: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2034vs, 1972s, 1945s, 1920s ($\nu(\text{CO})$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 31.4$ (d, $\text{PPh}_3(\text{Pt})$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 315$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3168$ Hz), 118.5 (d, $\mu\text{-PPh}_2$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 315$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2324$ Hz).

5: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2180s ($\nu(\text{CN})$), 1969s, 1900vs, br. ($\nu(\text{CO})$); ^1H -NMR (CDCl_3 , 303 K): $\delta = 1.26$ (s, 9H, $t\text{Bu}$), 3.72 (s, 9H, OCH_3), 7.07–7.35 (m, 25H, C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 27.4$ (d, $\text{PPh}_3(\text{Pt})$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 7$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3618$ Hz), 153.0 (d, $\mu\text{-PPh}_2$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 7$, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2709$ Hz).

6: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1964s, 1892vs, br. ($\nu(\text{CO})$); ^1H -NMR (CDCl_3 , 303 K): $\delta = 3.53$ (s, 9H, OCH_3), 4.76 (t, 2H, CH_2 , $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.5$, $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 40.4$ Hz), 7.24–7.83 (m, 30H, C_6H_5).

Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen.

Eingegangen am 29. Mai 1992 [Z 5380]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 135745-82-3; **1b**, 142600-77-9; **2a**, 142799-15-3; **2b**, 142799-14-2; **3a**, 144436-13-5; **3b**, 144436-14-6; **4a**, 144436-15-7; **4b**, 144436-16-8; **5**, 144436-17-9; **6**, 144436-18-0; $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$, 12120-15-9; Fe, 7439-89-6; Pt, 7440-06-4.

- [1] a) J. F. Harrod, A. J. Chalk in *Organic Synthesis Via Metal Carbonyls* (Hrsg.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, 1977, S. 673; b) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 407; c) I. Ojima in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, Kap. 25, S. 1479; d) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *Top. Curr. Chem.* **1981**, 96, 79; e) K. M. Mackay, B. K. Nicholson in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, Kap. 43; f) B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, 25, 1; g) U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 215; h) T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 37; i) M. J. Hostetler, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8621; j) T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwick, E. Negishi, *ibid.* **1991**, 113, 8564; k) Y. Ito, M. Sugimoto, T. Matsuura, M. Murakami, *ibid.* **1991**, 113, 8899; l) Y. Tsuji, Y. Obora, *ibid.* **1991**, 113, 9368; m) C. Zybail, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 1; n) X. Coqueret, G. Wegner, *Organometallics* **1991**, 10, 3139; o) L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, Jr., P. E. Donahue, *ibid.* **1991**, 10, 3750; p) S. B. Duckett, R. N. Perutz, *ibid.* **1992**, 11, 90; q) M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *ibid.* **1992**, 11, 1095; r) R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1917; s) H. Brunner, M. Rötzer, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 119.

- [2] Siehe beispielsweise a) P. J. Harris, J. A. K. Howard, S. A. R. Knox, R. J. McKinney, R. P. Phillips, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 403; b) G. Thum, W. Ries, D. Greissinger, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, C67; c) K. C. Brinkman, A. J. Blakeney, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1984**, 3, 1325; d) U. Schubert, A. Schenkel, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, C11; e) P. Pasman, J. J. M. Snel, *ibid.* **1986**, 301, 329; f) U. Schubert, A. Schenkel, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 939; g) G. L. Crocco, C. S. Young, K. E. Lee, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1988**, 7, 2158; h) Beispiel für eine SiMe_3 -Wanderung von Si zu Pt: L. S. Chang, M. P. Johnson, M. J. Fink, *ibid.* **1989**, 8, 1369.

- [3] a) I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, 9, 3127; b) I. Ojima, P. Ingallina, R. J. Donovan, N. Clos, *ibid.* **1991**, 10, 38; c) I. Ojima, R. J. Donovan, N. Clos, *ibid.* **1991**, 10, 2606; d) R. D. Adams, J. E. Cortopassi, M. P. Pompeo, *ibid.* **1992**, 11, 1.

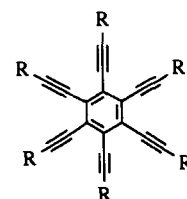
- [4] a) P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1361; b) P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1507; c) P. Braunstein, M. Knorr, H. Piana, U. Schubert, *Organometallics* **1991**, 10, 828; d) P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroya, A. DeCian, J. Fischer, *ibid.* **1991**, 10, 3714.

- [5] G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 173.
[6] Siehe beispielsweise J. Powell, M. R. Gregg, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1029; *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4526.
[7] a) J. Powell, J. F. Sawyer, S. J. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1312; b) T. Blum, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *New J. Chem.* **1988**, 12, 539; c) P. Braunstein, E. de Jesus, A. Dedieu, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 399.
[8] Röntgenstrukturanalyse von **4a** (25°C): $M_r = 931.63$; gelber Kristall (Größe $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm); triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1044.1(2)$, $b = 1151.8(3)$, $c = 1747.6(4)$ pm, $\alpha = 81.55(2)$, $\beta = 85.14(2)$, $\gamma = 64.41(2)^\circ$, $V = 1874 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.65$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.93$ pm; $\mu = 43.1$ cm⁻¹; $F(000) = 920$. Insgesamt 5862 unabhängige Reflexe (bis $2\theta = 48^\circ$), davon 5370 mit $F > 2\sigma(F)$ für die Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung (volle Matrix, kleinste Quadrate) verwendet; $R = 0.023$, $R_w = 0.025$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen ($d(\text{C}-\text{H}) = 0.96$ Å, $U = 1.2 U_{\text{iso}}$ für das jeweilige gebundene Kohlenstoffatom) berechnet und fixiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56493, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[9] H. Inoue, T. Nakagome, T. Kuroiwa, T. Shirai, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 573, zit. Lit.
[10] Eine basenunterstützte Wasserstoffübertragung von Pt auf Re wurde bei einem $\text{Re}(\mu\text{-PCy}_3)_2\text{Pt}$ -System beobachtet: J. Powell, J. F. Sawyer, M. V. R. Stainer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1314.
[11] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrisson, *Conformational Analysis*, Interscience, New York, 1965, S. 191.
[12] J. Powell, E. Fuchs, M. R. Gregg, J. Phillips, M. V. R. Stainer, *Organometallics* **1990**, 9, 387, zit. Lit.
[13] J. Slutsky, H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8678.

Die ersten Hexabutadiinylbenzolderivate: Synthesen und Strukturen**

Von Roland Boese*, James R. Green, Joachim Mittendorf, Debra L. Mohler und K. Peter C. Vollhardt*

Die von uns gefundene Pd-katalysierte Hexaethinylierung von Hexabrombenzol zu **1**^[1] wurde rasch von anderen Arbeitsgruppen zur Synthese von Polyalkynylenen verwendet, besonders um neue discotische Flüssigkristalle^[2] herzustellen oder neue organische Feststoffe mit ungewöhnlichen Eigenschaften (Härte, thermische und elektrische Leitfähigkeit, Schmiermittel)^[3]. Für uns sind diese Verbindungen als neue, sehr elektronenreiche reaktive Kohlenwasserstoffe mit hohem C:H-Verhältnis^[1], als potentielle Vorstufen allotroper Formen von Kohlenstoff wie C_{60} ^[4a], als Substrate für CpCo-katalysierte Cocyclisierungen mit Monoalkinen zur Synthese von Multiphenylenen^[4b,c] und als multidentale Liganden für Übergangsmetallcluster^[4d] von Interesse.



1a, R = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
1b, R = H
1c, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. J. Green, Dr. J. Mittendorf, D. L. Mohler Department of Chemistry, University of California at Berkeley und Chemical Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory Berkeley, CA 94720 (USA)

Priv.-Doz. Dr. R. Boese Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Universitätsstraße 5–7; Postfach 10 37 64, W-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. G. (INSERC, Kanada, 1987–1989) und J. M. (Feodor-Lynen-Stipendium, 1989–1990) danken für Postdoktorandenstipendien.