

HR-MS ber. 514.084, gef. 514.084; Elementaranalyse: ber. für $C_{28}H_{22}N_2O_2S_3$: C 65.34, H 4.31, S 18.69; gef. C 65.00, H 4.27, S 18.51.

8 (*cis*-nitro): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, TMS): δ = 2.40–2.70 (m, 4H), 3.10 (s, 6H), 6.76 (dd, J = 8.55, 2.56 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 7.54 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 8.97 Hz, 1H), 7.20–7.55 (m, 7H), 7.86 (d, J = 2.56 Hz, 1H), 9.03 (d, J = 7.69 Hz, 1H).

9 (*trans*-nitro): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, TMS): δ = 2.17 (s, 6H), 2.40–2.80 (m, 4H), 6.27 (m, 2H), 6.90 (d, J = 8.98 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 8.65 Hz, 1H), 7.23–7.68 (m, 6H), 8.13 (dd, J = 8.55, 2.56 Hz, 1H), 8.89 (d, J = 8.97 Hz, 1H).

3 und **4**: Das Gemisch aus den Episulfiden **8** und **9** (95 mg, 0.18 mmol) wurde nach der in [11 b] angegebenen Methode entschweifelt. Der so erhaltene rote Festkörper (71 mg, 0.14 mmol, 80%) besteht aus den beiden Isomeren **3** und **4**, die sich leicht säulenchromatographisch trennen lassen (SiO_2 , CH_2Cl_2 /Pentan 1/1, R_f = 0.57 und 0.67).

3 (*cis*-nitro): Schmp. 212.2–212.6 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 3.07 (s, 6H), 4.21 (dd, J = 7.58, 2.55 Hz, 4H), 6.76 (dd, J = 8.55, 2.57 Hz, 1H), 6.95–7.21 (m, 4H), 7.29 (d, J = 2.57 Hz, 1H), 7.36–7.76 (m, 6H); HRMS ber. 482.110, gef. 482.112; UV (*n*-Hexan, λ_{max} (ε)): 220.8 (36700) 254.9 (34500) 272.0 (27700) 365.2 (7500); CD (P-Isomer, *n*-Hexan, λ_{max} (Δε)): 221 (–57) 240 (28.3) 255.2 (–28) 281.4 (44) 356 (–10).

4 (*trans*-nitro): Schmp. 205.8–206.1 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 2.30 (s, 6H), 3.45–3.72 (m, 4H), 5.93 (d, J = 2.56 Hz, 1H), 6.26 (dd, J = 8.76, 2.78 Hz, 1H), 7.01–7.19 (m, 3H), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.48–7.69 (m, 4H), 8.15 (dd, J = 8.55, 2.56 Hz, 1H), 8.43 (d, J = 2.14 Hz, 1H); UV (*n*-Hexan, λ_{max} (ε)): 221.7 (37700) 252.2 (33900) 273.0 (25500) 360.0 (5300); CD (P-Isomer, *n*-Hexan, λ_{max} (Δε)): 221 (–42) 226.6 (–26) 244 (3.3) 254.2 (–43.3) 274.2 (42.4) 323.2 (7.7) 348 (–4.6). Die Bestrahlung von Lösungen (2×10^{-5} M) von enantiomerenreinem **3** oder **4** wurden in zylindrischen Quarzzellen durchgeführt. Für die Messungen bei 300 und 350 nm wurden Quecksilberniederdrucklampen (28×1 cm; 8 W) benutzt; die Bestrahlung dauerte 10 s. Für die Bestrahlungen bei 313, 365, 405 und 435 nm wurde eine 200 W-Quecksilberhochdrucklampe mit Interferenzfiltern verwendet. Die typische Bestrahlungszeit betrug hier 20 bis 30 min.

Eingegangen am 6. August 1994 [Z 7215]

Stichworte: Helixverbindungen · Molekulare Schalter · Optische Datenspeicherung · Thioxanthene

- [1] a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267; b) M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1445.
- [2] a) Übersicht: H. Dürr, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 413; b) S. H. Kawai, S. L. Gilat, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1011; c) Y. Yokoyama, K. Sugiyama, S. Yamada, H. Takimoto, Y. Kurita, *Chem. Lett.* **1994**, 749; d) I. Cabrera, A. Dittrich, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 76.
- [3] J. H. Wendorff, M. Eich, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 467.
- [4] a) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 504; b) H. Tachibana, R. Azumi, Y. Kawabata, M. Matsumoto, T. Nakamura, *Chem. Lett.* **1992**, 173.
- [5] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468.
- [6] Der Ausdruck „Pseudoenantiomere“ soll die entgegengesetzte Helicität von P-3 und M-4 vermitteln.
- [7] a) D. H. R. Barton, B. J. Willis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 305; b) R. M. Kellogg, J. Buter, S. Wassenaar, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4045; c) A. Schönberg, B. König, E. Singer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 767.
- [8] Die Isomere **3** und **4** lassen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum leicht unterscheiden: Das Singulett der Methylgruppe bei δ = 3.07 der Verbindung **3** (Dimethylaminogruppe in der *trans*-Position) erscheint durch den abschirmenden Effekt der Naphthalinogruppe in der Verbindung **4** hochfeldverschoben bei δ = 2.30 (Dimethylaminogruppe in der *cis*-Position).
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [10] Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **1986**, *9*, 369.
- [11] a) W. F. Jager, *Chiroptical Molecular Switches: Application of Inherently Dissymmetric Alkenes*, Dissertation, Groningen, **1994**; b) W. F. Jager, B. de Lange, A. M. Schoevaars, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1481.
- [12] Für das unsubstituierte Analogon von **4** ($X = S$, $R^1 = R^2 = R^3 = H$, Abb. 1) wurde eine Racemisierungsbarriere von $120.9 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ gefunden, während für das unsubstituierte Derivat von **1** ($X = \text{CH}_2$, $R^1 = R^2 = R^3 = H$,

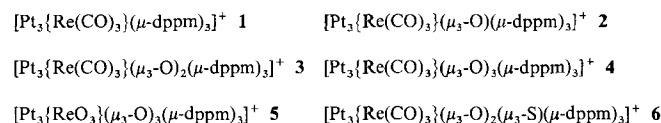
Abb. 1) eine Barriere von $110.7 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt wurde (siehe Lit. [11 a]).

- [13] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2887.
- [14] In Ethanol und Chloroform wurde auch nach 30 min Bestrahlung bei 300 nm kein photostationärer Zustand erreicht. Daraus folgt, daß die Quantenausbeute für die Isomerisierungsprozesse in diesen Lösungsmitteln um den Faktor 100 niedriger zu sein scheint als in *n*-Hexan.
- [15] Die Isomerenzusammensetzung des photostationären Zustandes bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge λ ist gegeben durch: $[3]/[4] = \epsilon_3\Phi_{4\rightarrow 3}/\epsilon_4\Phi_{3\rightarrow 4}$.
- [16] E. W. Meijer, B. L. Feringa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *235*, 169.

Modelle für Katalysatoren aus zwei Metallsorten – Pt_3Re -Cluster-Kationen in mehreren Oxidationszuständen**

Leijun Hao, Jianliang Xiao, Jagadees J. Vittal und Richard J. Puddephatt*

Bindungen zwischen Sauerstoffliganden und kleinen Metallclustern, wie sie in den wichtigen auf oxidischen Trägern aufgetragenen Pt-Re-Katalysatoren vorliegen, können sich an der Metall-Träger-Grenzfläche und auch während Oxidations-Reduktions-Cyclen ergeben^[1]. Jedoch ist über die Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffzentren und den Metallclustern wegen der schwierigen Charakterisierung des heterogenen Materials nicht viel bekannt; auch gibt es nur wenige Beispiele, die als Modellverbindungen für Oxometallcluster betrachtet werden können^[2, 3]. Über die Oxidation von **1** ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) mit Me_3NO oder Sauerstoff zu den Komplexen **2** bzw. **3** haben wir bereits berichtet^[4]. Hier zeigen wir, daß **3** unter Bildung der neuen Cluster **4–6** weiter oxidiert werden kann (Schema 1). Bei der Oxidation von **1** zu **4**, **5** oder **6** wird die

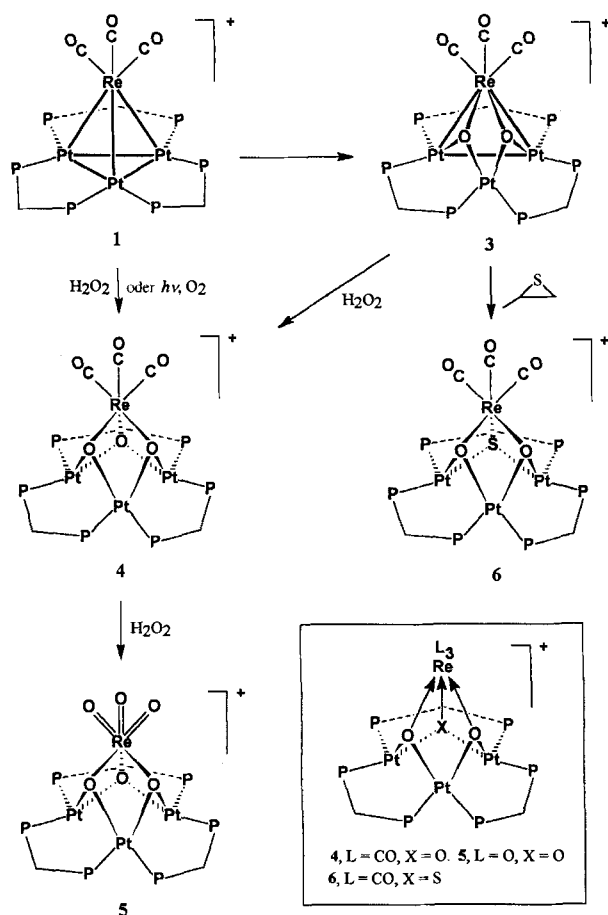


jeweilige Clusterelektronenzahl um 12 Elektronen (von 54 auf 66 Elektronen) erhöht; die Bildung von **5** aus **1** erfolgt über eine 12-Elektronen-Oxidation (von Pt_3Re^+ zu $\text{Pt}_3\text{Re}^{13+}$), wobei das Clustergerüst erstaunlicherweise nicht fragmentiert wird. Solche Multielektronen-Prozesse sind bisher in der Clusterchemie unbekannt.

Der Trioxocluster **4** ist sowohl durch die thermische Reaktion von **1** mit Wasserstoffperoxid als auch durch dessen photochemische Reaktion mit Sauerstoff zugänglich. In beiden Fällen konnte durch das NMR-spektroskopische Verfolgen der Reaktionen der Dioxocluster **3** als Zwischenstufe beobachtet werden (Schema 1), und so entstand erwartungsgemäß durch Addition eines dritten Oxidanden **4** in hoher Ausbeute, wenn **3** mit H_2O_2 umgesetzt wird. Analog dazu wird durch Addition eines Schwefelatoms der Dioxo(thio)cluster **6** bei der Reaktion von **3** mit Propensulfid gebildet. Schließlich konnte auch der Hexaoxocluster **5** durch Oxidation von **4** mit H_2O_2 erhalten werden,

[*] Prof. R. J. Puddephatt, L. Hao, Dr. J. Xiao, Dr. J. J. Vittal
Department of Chemistry, The University of Western Ontario
London, Ontario N6A 5B7 (Kanada)
Telefax: Int. + 519/661-3022

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) gefördert.



Schema 1.

wobei **5** durch seine geringe Löslichkeit im Lösungsmittel Aceton bei der Bildung ausfällt. Die $Re(=O)_3$ -Einheit in **5** ist ebenfalls ein Strukturmerkmal von $[Pt_3(ReO_3)(\mu\text{-dppm})_3]^+$; dieser Komplex ist bei Reaktionen von **1** oder **3** mit O_2 bei hohen Temperaturen erhältlich^[5]. Die $Re-CO$ -Gruppen werden auch zu $Re=O$ -Gruppen oxidiert, wenn man $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)Re(CO)_3]$ mit H_2O_2 oder $O_2/h\nu$ zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)ReO_3]$ umsetzt^[6]. In den Pt_3Re -Clustern **1** und **3** werden zuerst die $Pt-Re$ -Bindungen durch Addition der Sauerstoffatome oxidiert; die Umwandlung der $Re(CO)_3$ - in die ReO_3 -Einheit benötigt eine höhere Aktivierungsenergie.

Die Komplexe **4** und **5** ergeben jeweils ein Signal für die Phosphoratome im ^{31}P -NMR-Spektrum und zwei Signale im 1H -NMR-Spektrum für die Methylen-Protonen der $dppm$ -Liganden; dies deutet auf eine C_{3v} -symmetrische Struktur hin. Die Kopplungskonstanten $^1J(Pt,P)$ (3401 Hz für **4**, 3561 Hz für **5**) sind, wie erwartet, größer als die der Ausgangsverbindung **1** (2411 Hz), da die Phosphoratome eher *trans* zu den Sauerstoffatomen als zu den Metall-Metall-Bindungen angeordnet sind. Das IR-Spektrum von **4** enthält $\nu(CO)$ -Absorptionsbanden bei 1987 und 1856 cm^{-1} , deren Lage derjenigen der Komplexe **1–3** ähnelt^[4]; das Spektrum von **5** weist $\nu(Re=O)$ -Absorptionsbanden bei 937 und 900 cm^{-1} auf, die mit den Banden von $[Pt_3(ReO_3)(\mu\text{-dppm})_3]^+$ (935 und 893 cm^{-1})^[5] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)ReO_3]$ (909 und 878 cm^{-1})^[6] vergleichbar sind.

Der Cluster **6** ist C_2 -symmetrisch, so daß drei Signale für die $dppm$ -Liganden im ^{31}P -NMR-Spektrum auftreten. Die $^1J(Pt,P)$ -Kopplungskonstanten betragen 3388 und 3283 Hz (P-Atome *trans* zu O-Atomen) sowie 3190 Hz (P-Atome *trans* zum S-Atom). Die $\nu(CO)$ -Absorptionsbanden im IR-Spektrum

liegen bei 1989, 1865 und 1856 cm^{-1} . Die Struktur des $[PF_6]^-$ -Salzes von **6** konnte kristallographisch bestimmt werden (Abb. 1)^[7]. In Tabelle 1 sind die $Pt-Pt$ - und $Pt-Re$ -Abstände der Komplexe **1**, **3** und **6** zusammengefaßt; durch das Einführen von zwei Oxo- (**3**) bzw. von zwei Oxo- und einem Thioliganden (**6**),

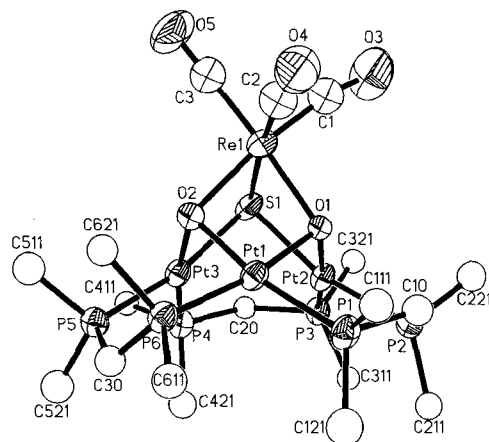


Abb. 1. Molekülstruktur des Cluster-Kations **6** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen abgebildet.

die die Pt_2Re -Flächen des Clusters **1** überdecken, verändern sich diese. Es ist offensichtlich, daß durch die zusätzlichen Chalkogenidoliganden alle Metall-Metall-Abstände in dieser Clusterserie größer werden und Komplex **6** keine Metall-Metall-Bindungen mehr enthält.

Tabelle 1. Vergleich der Metall-Metall-Abstände von **1**, **3** und **6**.

	1	3	6
Pt1-Pt2	2.611(1)	2.826(1)	3.254(2)
Pt1-Pt3	2.593(1)	3.094(1)	3.157(2)
Pt2-Pt3	2.608(1)	3.081(1)	3.143(2)
Pt1-Re	2.684(1)	2.843(1)	3.132(2)
Pt2-Re	2.649(1)	2.854(1)	3.378(2)
Pt3-Re	2.685(1)	3.228(1)	3.465(2)

Bestätigt wird dieser Befund auch durch die Farbigkeit der Komplexe. Cluster **1** mit Metall-Metall-Bindungen ist rot-schwarz, während **4–6** gelb oder weiß sind, was mit dem Fehlen von Metall-Metall-Bindungen übereinstimmt. Die Anzahl der Clusterelektronen steigt von 54 in **1** auf jeweils 66 in **4–6** an (jeder $\mu_3\text{-O}$ - oder $\mu_3\text{-S}$ -Ligand steuert 4, jeder terminale CO- oder O-Ligand 2 Elektronen bei). Die zusätzlichen 12 Elektronen in **4–6** bewirken die Spaltung aller Metall-Metall-Bindungen. Daher ist das für **6** ermittelte $Pt_3Re(\mu_3\text{-X})_3$ -Gerüst ein Modell für die Komplexe **4–6** ($X = O, S$). Die in Schema 1 eingerahmte Valenzstrichformel für **4–6** gibt die Bindungsverhältnisse wieder. So werden die Metallzentren von **4** und **6** als oktaedrisch umgebene Re^I - und quadratisch-planar umgebene Pt^{II} -Ionen (Pt_2O_2 - bzw. Pt_2OS -Koordination) betrachtet; die Summe der Oxidationsstufen der Metallatome erhöht sich von +1 für **1** auf +7 für **4** und **6**. In Komplex **5** ändert sich die Koordinationssphäre der Platinatome nicht, doch das Re-Zentrum liegt als Re^{VII} -Ion mit oktaedrischer ReO_6 -Koordination vor. Die Summe der Oxidationsstufen der Metallzentren beträgt hier +13. Cluster mit dieser Rheniumkoordination sind uns

nicht bekannt, doch gibt es ähnliche einkernige Komplexe^[8]. Zum Beispiel kann man die Komplexe $[\text{LReO}_3]^+$ ($\text{L} = 1,4,7$ -Triazacyclononan, 1,4,7-Trithiacyclononan) mit **5** vergleichen, wenn man den Pt_3O_3 -Ring als dreizähligen pseudo-Kronen-etherliganden betrachtet^[8]. Die hohe Oxidationsstufe des Rheniumzentrums von **5** konnte mit Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmt werden. Die Bindungsenergie für $\text{Re}(4f_{7/2})$ in **5** beträgt 45.6 eV und ist damit nur etwas kleiner als die in Re_2O_7 (46.7 eV)^[9].

Die Elektronenabzählregeln (polyhedral skeletal electron theory) zur Vorhersage der Anzahl von Metall-Metall-Bindungen ist von zentraler Bedeutung für die systematische Untersuchung von Metallclustern. Bislang konnte der Effekt, den die Erhöhung der Clusterelektronenzahl um 12 Elektronen bewirkt, nur durch den Vergleich von strukturähnlichen Clustern mit unterschiedlichen Metallzentren untersucht werden, beispielsweise bei den Clustern $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4]$ (60 Elektronen, 6 M-M-Bindungen) und $[\text{Cp}_4\text{Co}_4\text{S}_4]$ (72 Elektronen, 0 M-M-Bindungen)^[10]. Die Cluster **1** (54 Elektronen) und **4–6** (66 Elektronen) sind ein besonders aussagekräftiges Beispiel für diesen Effekt, da alle das Pt_3Re -Gerüst enthalten und auch die entsprechenden Cluster mit 58 und 62 Elektronen bekannt sind^[4]. Bislang war keine Reihe von Clustern bekannt, bei denen unter Erhaltung des Clustergerüsts die Summe der Oxidationsstufen der Metallatome um 6 (**1** → **4**, **1** → **6**) oder um 12 (**1** → **5**) erhöht werden konnte^[11]. Man findet eine große Ähnlichkeit zwischen der Struktur der $\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-O})_3$ -Einheit in Komplex **4** und der vorgeschlagenen Struktur für Carbonylrheniumkomplexe, die an oxidische Träger gebunden sind. Die Chemie von **4** macht es wahrscheinlich, daß oxophile Rheniumzentren an den Grenzflächen zwischen oxidischem Träger und Pt-Re-Katalysatoren vorhanden sind^[1, 12].

Eingegangen am 24. August 1994 [Z 7260]

Stichwörter: Cluster · Katalyse · Komplexe mit Chalkogenliganden · Platinverbindungen · Rheniumverbindungen

- [1] a) J. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts. Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York, 1983; b) *Metal Clusters in Catalysis* (Hrsg.: B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knozinger), Elsevier, New York, 1986; c) J. H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 134.
- [2] a) S. L. Ingham, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 166; b) C. K. Schauer, E. J. Voss, M. Sabat, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7662; c) Y. Chi, L. S. Hwang, G. H. Lee, S. M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1456; d) C. P. Gibson, A. D. Rae, D. R. Tomchick, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, C23; e) F. A. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8284; f) C. K. Schauer, D. F. Shriver, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 255; g) A. Colomby, J.-J. Bonnet, P. Fompeyrine, G. Lavigne, S. Sunshine, *Organometallics* **1986**, 5, 2305; h) R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 246; i) A. Ceriotti, L. Resconi, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, C35; j) G. Lavigne, N. Lugan, J. J. Bonnet, *Nouv. J. Chim.* **1981**, 5, 423.
- [3] F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 339.
- [4] J. Xiao, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7882.
- [5] J. Xiao, R. J. Puddephatt, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1129.
- [6] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1297; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *ibid.* **1984**, 96, 364 bzw. **1984**, 23, 383.
- [7] Kristalldaten von $[\text{Pt}_3\{\text{Re}(\text{CO})_3\}(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-dppm})_3][\text{PF}_6] \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $6[\text{PF}_6] \cdot \text{Et}_2\text{O}$: monoklin, $P2_1/n$; $a = 17.133(3)$, $b = 23.494(4)$, $c = 19.976(4)$ Å, $\beta = 95.42(1)^\circ$; $V = 8005(3)$ Å³, $Z = 4$; Siemens-P4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 25^\circ\text{C}$; $R = 0.0813$ für 446 Parameter und 5725 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

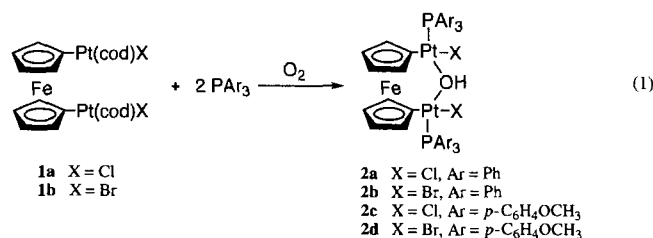
- [8] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1714.
- [9] W. T. Tysoe, F. Zaera, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1988**, 200, 1.
- [10] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 169.
- [11] P. Zanello, *Struct. Bonding (Berlin)* **1992**, 79, 101.
- [12] a) P. S. Kirlin, F. B. M. van Zon, D. C. Königsberger, B. C. Gates, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8439; b) S. K. Purnell, J.-R. Chang, B. C. Gates, *ibid.* **1993**, 97, 4196; S. M. Augustine, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1989**, 116, 184.

Reaktionen von 1,1'-Ferrocenyldi[bis{chloro-(1,2,5,6-η)-1,5-cyclooctadien}]diplatin mit Triarylphosphanen und molekularem Sauerstoff**

Toshiya Yoshida, Shigeaki Tanaka, Tomohiro Adachi, Toshikatsu Yoshida, Kiyotaka Onitsuka und Kenkichi Sonogashira*

Bei metallocenhaltigen Übergangsmetallkomplexen sind intramolekulare Metall-Metall-Wechselwirkungen unter Beteiligung des Metallocen-Zentralatoms von großem Interesse^[1]. Im Rahmen unserer Studien an Ferrocenyl-Übergangsmetallkomplexen^[2] haben wir die Reaktivität der 1,1'-Ferrocenyldiplatin-Komplexe $[\{\text{C}_8\text{H}_4\text{Pt}(\text{cod})\text{X}\}_2\text{Fe}]$ **1** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{cod} = 1,5$ -Cyclooctadien)^[3] untersucht. Die Komplexe **1** reagieren mit zwei Äquivalenten PAR_3 ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$) und Sauerstoff zu den neuartigen paramagnetischen μ -Hydroxo-Komplexen **2**. Wir beschreiben hier die Chemie dieser und ähnlicher Komplexe.

Die μ -Hydroxo-verbrückten 1,1'-Ferrocenyldiplatin-Komplexe **2** wurden in 46–62% Ausbeute in Form luftstabiler grüner Kristalle durch Ligandenaustausch mit zwei Äquivalenten PAR_3 in Gegenwart von molekularem Sauerstoff (CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 6 h) aus den entsprechenden 1,1'-Ferrocenyldiplatin-Komplexen **1** erhalten, die einen cod -Liganden an jedem Pt-Atom tragen [Gl. (1)]^[4].



Das IR-Spektrum von **2a** zeigt eine OH-Streckschwingungsbande bei 3440 cm^{-1} ^[5]. Das charakteristische, breite ¹H-NMR-Signal der $\mu\text{-OH}$ -Einheit von **2a** liegt bei deutlich höherem Feld ($\delta = -23.5$) als das anderer μ -Hydroxo-Komplexe^[6] und verschwindet nach Zugabe von D_2O . Wegen des Parama-

[*] Prof. Dr. K. Sonogashira, T. Yoshida, S. Tanaka, Dr. K. Onitsuka
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka City University Sumiyoshi-ku, Osaka 558 (Japan)
Telefax: Int. + 6/605-2769

T. Adachi, Prof. Dr. T. Yoshida
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences
University of Osaka Prefecture

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Grant-in-Aid Nr. 05236106 für den Forschungsschwerpunkt „Reaktive metallorganische Verbindungen“). Wir danken Prof. A. Ichimura, Osaka City University, für hilfreiche Diskussionen und die Aufnahme des Cyclovoltammogramms.