

- tary publication no. CCDC-101316“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] Der größte Unterschied in den Bindungslängen der beiden Komplexmoleküle 1 und 2 in der Elementarzelle tritt bei einer aromatischen C-C-Bindung am *p*-MeOC₆H₄-Ring auf und beträgt 3.5 pm. Die hier angegebenen Bindungslängen und Winkel beziehen sich auf das Molekül 1.
- [7] a) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 338–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 321–323; b) H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1853–1858; c) I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2328–2330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2158–2160.
- [8] a) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 356–363; b) P. Beak, W. K. Lee, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1109–1117, zit. Lit.
- [9] D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 67–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 69–71.
- [10] a) P. Beak, J. E. Hunter, Y. M. Jun, A. P. Wallin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5403–5412; b) A. Carstens, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1994**, 50, 6097–6108.
- [11] Die absoluten Konfigurationen von **4b** und **5** sind entgegengesetzt zu denen unserer früheren vorläufigen Zuordnungen.^[2a] Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von **4b** ist in den Hintergrundinformationen detailliert beschrieben.
- [12] H. J. Reich, J. P. Borst, M. B. Coplien, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6577–6579.

Bildung eines Silylenkomplexes durch 1,2-H-Verschiebung von Silicium auf Platin**

Gregory P. Mitchell und T. Don Tilley*

Intramolekulare Verschiebungen in Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen haben in den vergangenen Jahren beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[1] Bei vielen der Katalysezyklen und den interessantesten Umwandlungen von Metall-Silicium-Systemen scheinen solche Verschiebungen eine Rolle zu spielen;^[1, 2] diskrete Zwischenstufen dieser Schritte zu beobachten und zu charakterisieren erwies sich aber als schwierig. Die Zwischenprodukte, die bei mechanistischen Spekulationen über 1,2- und 1,3-Verschiebungen in der Regel eine Schlüsselrolle spielen, sind Silylenkomplexe des Typs [L_nM=SiR₂].^[1–3] Silylenkomplexe wurden erst vor kurzer Zeit isoliert,^[4] aber trotz großer Anstrengungen war es bisher nicht möglich, die Bildung eines Silylenliganden über eine intramolekulare Verschiebung zu erreichen. Eine kürzlich von uns beschriebene reversible 1,2-Wasserstoffverschiebung, bei der sich *cis*-[(PEt₃)₂Pt(H)Si(*t*Bu)₂][OTf] und *cis*-[(PEt₃)₂Pt(NCMe)SiH(*t*Bu)₂][OTf] ineinander umwandeln

(Tf = SO₂CF₃), verläuft möglicherweise über einen intermediären Silylenkomplex.^[5] Hier berichten wir über eine leicht verlaufende 1,2-Hydridverschiebung, die zu einem Platin-Silylenkomplex führt.

Auf der Suche nach einer 1,2-Verschiebung, die einen Silylenliganden liefern könnte, strebten wir die Synthese eines Alkylsilylkomplexes des Typs [L₂PtR(SiHR'₂)] an. Dem lag der Gedanke zugrunde, daß eine Wanderung des Wasserstoffatoms zum Platinzentrum unter Bildung des Alkylhydrids [L₂Pt(R)(H)(=SiR'₂)] zur Eliminierung des Alkans^[6] und damit zu einem Silylenkomplex des Typs [L₂Pt=SiR'₂] führen könnte. So wurde durch Reaktion von [(dippe)Pt-MeCl] (dippe = *i*Pr₂PCH₂CH₂PiPr₂) mit [(thf)₂LiSiHMe₂]^[7] (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) in Diethylether eine hellbraune Lösung erhalten, aus der der Platin-Silylkomplex [(dippe)Pt-(Me)SiHMe₂] **1** in 79 % Ausbeute in Form von farblosen, für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) geeigneten Kristallen

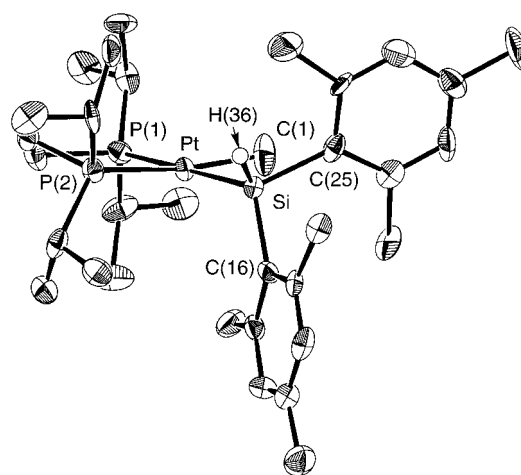


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt-Si 2.388(3), Pt-P(1) 2.329(3), Pt-P(2) 2.285(3), Pt-C(1) 2.09(1), Si-H(36) 1.46(3), Si-C(16) 1.93(1), Si-C(25) 1.91(1); P(1)-Pt-P(2) 86.1(1), P(1)-Pt-Si 177.7(1), P(1)-Pt-C(1) 91.0(4), P(2)-Pt-Si 96.1(1), P(2)-Pt-C(1) 172.0(4), Si-Pt-C(1) 86.8(4), Pt-Si-C(16) 119.3(4), Pt-Si-C(25) 117.7(4).

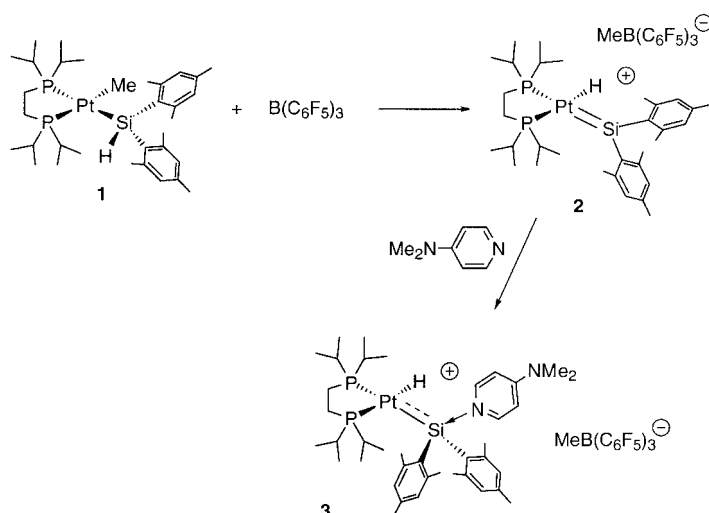
isoliert wurde.^[8] Der Pt-Si-Abstand von 2.388(3) Å ist ähnlich dem, der bei *cis*-[(MePh₂P)₂PtMe(SiPh₃)] (2.381(2) Å)^[9] auftritt, und das Si-gebundene Wasserstoffatom wurde in einem Abstand von 1.36(3) Å vom Siliciumzentrum lokalisiert und verfeinert.

Verbindung **1** ist bemerkenswert stabil: Nach zweiwöchigem Erhitzen auf 110 °C [D₈]Toluol konnte ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch keine Zersetzung nachgewiesen werden. Ebenso reagierte **1** auch nicht mit Diphenylacetylen oder 2-Butin bei dreitägigem Erhitzen in [D₈]Toluol auf 100 °C. Jedoch reagiert **1** im Laufe eines Monats mit H₂ bei 110 °C, wahrscheinlich über die reduktive Eliminierung unter Bildung einer Si-C-Bindung, zu MeSi(H)Me₂^[7] (nachgewiesen durch GC/MS und ¹H-NMR-Spektroskopie). Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß eine 1,2-H-Verschiebung vom Si- auf das Pt-Zentrum, die zu einer Platin-Silylen-Verbindung mit fünffach koordiniertem Pt führt, möglicherweise benachteiligt ist.

[*] Prof. Dr. T. D. Tilley, G. P. Mitchell
Department of Chemistry
University of California, Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-642-8940
E-mail: tdtiley@socrates.berkeley.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

Bei der Reaktion von **1** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan bildete sich schnell eine klare gelbe Lösung, in der, wie ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, hauptsächlich (> 95 %) eine neue Verbindung auftrat. Statt des Si-H-Signals von **1** ($\delta = 6.21$) trat ein Pt-H-Signal bei $\delta = -1.50$ ($^1J(\text{H},\text{Pt}) = 743$ Hz) auf, was darauf schließen läßt, daß eine 1,2-Hydridverschiebung stattgefunden hatte, die zur Bildung des Silylenkomplexes $[(\text{dippe})(\text{H})\text{Pt}=\text{SiMe}_2][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ **2** (Schema 1) führte. Dies wurde durch das ^{29}Si -NMR-Signal bei



Schema 1. Bildung des Platin-Silylenkomplexes **2** und seine Umsetzung zu **3**.

$\delta = 338.5$ (Abb. 2) bestätigt, das eindeutig auf das Vorliegen von dreifach koordiniertem Silicium hinweist,^[4c,d] und auch durch das ^{19}F -NMR-Spektrum, das mit der Bildung von

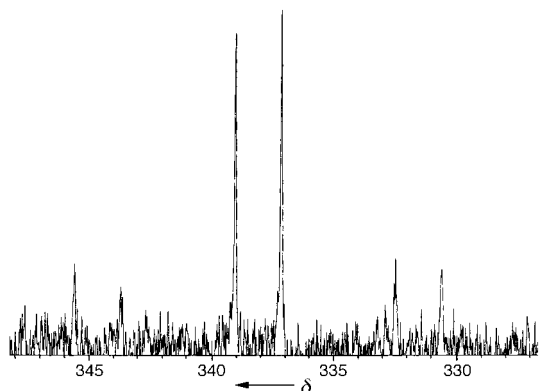


Abb. 2. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** (99.3 MHz): $\delta = 338.1$ ($^1J(\text{Si},\text{Pt}) = 1305$, $^2J(\text{Si},\text{Pt})_{\text{trans}} = 187.8$ Hz, die $^2J(\text{Si},\text{P})_{\text{cis}}$ -Kopplung wurde nicht beobachtet).

$[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ im Einklang ist.^[10] Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** enthält ein breites Signal bei $\delta = 1.37$, welches der BCH_3 -Gruppe zugeordnet wird. Dieses ^1H -NMR-Signal ist gegenüber dem Signal des freien $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\delta \approx 0.5$ (br.) in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan^[10, 11]) merklich tieffeldverschoben, es ist daher möglicherweise ein Indiz für die Anwesenheit eines fest gebundenen Ionenpaares. Eine ähnliche Tieffeldverschie-

bung ($\delta = 1.67$) von $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, die von Jordan an einem Aluminumamidinat gemessen wurde, wurde einer $\text{Al} \cdots \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Wechselwirkung zugeschrieben.^[12] Jedoch ist das außergewöhnlich tieffeldverschobene ^{29}Si -NMR-Signal von **2** ein deutlicher Hinweis darauf, daß eine eventuelle $\text{Si} \cdots \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Wechselwirkung entweder äußerst schwach oder gar nicht vorhanden ist. Der Wert der Kopplungskonstanten $^1J(\text{Si},\text{Pt})$ (1305 Hz) von **2** ist etwas kleiner als der analoge Wert von **1** (1315 Hz), was möglicherweise die im Vergleich zu $-\text{SiHMe}_2$ schwächere σ -Donor-Fähigkeit des $-\text{SiMe}_2$ -Liganden widerspiegelt. Allerdings wurde bei der Umwandlung von *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{H})\text{PtSi}(\text{SET})_2\text{OTf}]$ in *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{H})\text{PtSi}(\text{SET})_2][\text{BPh}_4]$ eine viel größere Absenkung des Wertes von $^1J(\text{Si},\text{Pt})$ beobachtet (1825 bzw. 1558 Hz).^[4c] In ersten Versuchen, **2** zu isolieren, wurde festgestellt, daß diese Verbindung bei Raumtemperatur ein Öl ist. Sie ist recht temperaturempfindlich und zerfällt in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 12 h.

Wie bei einem ähnlichen Silylenkomplex^[4c] führt auch die Reaktion von **2** mit *p*-Dimethylaminopyridin (DMAP) zur Bildung des basenstabilisierten Silylenkomplexes $[(\text{dippe})(\text{H})\text{PtSiMe}_2(\text{DMAP})][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ **3**, der in 47 % Ausbeute als hellgelber Feststoff isoliert wurde (Schema 1). Das ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 0.47$ ($[\text{D}_2]$ Dichlormethan) für $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ist vereinbar mit der Bildung des freien Anions, welches vermutlich im Komplex vollständig durch das basischere DMAP ersetzt wurde. Es überrascht nicht, daß **3** beträchtlich stabiler als **2** ist und sich bei Raumtemperatur in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan im Laufe einer Woche zu weniger als 10 % zersetzt.

Bei der Bildung von **2** bei -70°C konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Zwischenprodukte der Reaktion wie die dreifach koordinierte Platinspezies $[(\text{dippe})\text{PtSiHMe}_2][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ nachgewiesen werden. Die Zugabe von H_2SiPh_2 und HClSiPh_2 zu **2** führte zur raschen Bildung von H_2SiMe_2 (^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen) und mehreren platinhaltigen Produkten, es traten jedoch keine Produkte mit einer Si-Si-Bindung auf. In ähnlicher Weise lieferte die Reaktion von **2** mit H_2 hauptsächlich die Mesityl(Mes)-Gruppen-enhaltende Spezies H_2SiMe_2 sowie einige nicht charakterisierte Platinprodukte.

In dieser Arbeit wurde der erste direkte Nachweis für eine 1,2-H-Verschiebung von einem Siliciumzentrum auf ein Metall erbracht, die zur Bildung eines Übergangsmetall-Silylenkomplexes führt. Von besonderem Interesse ist, daß der Komplex **1** mit vierfach koordiniertem Platin bemerkenswert inert ist, während die Verschiebung leicht verläuft, wenn eine Koordinationsstelle am Metallzentrum frei ist. Daher scheint bei Reaktionen der Platin-Silylkomplexe mit quadratisch-planar vierfach koordiniertem Platin die α -H-Verschiebung (ohne vorhergehende Dissoziation eines Liganden) mechanistisch unwahrscheinlich zu sein. Deshalb verläuft z.B. die früher beobachtete Eliminierung von MesSiH_3 aus $[(\text{dmpe})\text{Pt}(\text{SiH}_2\text{Mes})_2]$ ($\text{dmpe} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$), die zum „dimeren“ Platin-Silylenkomplex $[(\text{dmpe})\text{Pt}(\mu\text{-SiH-Mes})_2\text{Pt}(\text{dmpe})]$ führt, wahrscheinlich eher über Cyclen aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung als über die Silylen-Zwischenverbindungen $[(\text{dmpe})\text{Pt}(\text{SiHMe})(\text{H})(\text{SiH}_2\text{Mes})]$ und $[(\text{dmpe})\text{Pt}=\text{SiHMe}]$.^[13]

Trotz vieler Indizien ist die Bedeutung intramolekularer 1,2- und 1,3-Verschiebungen für die Silanpolymerisation, die Hydrosilylierung und Silan-Umverteilungsmechanismen immer noch weitestgehend ungeklärt. Dennoch sind solche Verschiebungen möglich und bei Reaktionen von Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen möglicherweise sogar weit verbreitet.

Experimentelles

Allgemeine Vorschriften: Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff unter Einsatz von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Benzol, Pentan und Diethylether wurden vor Gebrauch über Na/Benzophenon destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Dichlormethan wurde über CaH_2 destilliert und vor Gebrauch durch zweimaliges Einfrieren, Abpumpen und Auftauen entgast. Die Verbindungen [(cod)PtMeCl] (cod = 1,5-Cyclooctadien),^[14] dippe,^[15] [(thf)₂LiSiHMe₂]^[7] und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[16] wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt. Die NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden von der mikroanalytischen Abteilung an der University of California in Berkeley durchgeführt. Alle IR-Proben wurden als KBr-Preßlinge hergestellt.

[(dippe)PtMeCl]: Ausgehend von [(cod)PtMeCl] und dippe in Benzol wurde nach einer Vorschrift hergestellt, die der zur Herstellung von [(dppe)PtMeCl] (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan) analog ist.^[17] [(dippe)PtMeCl] wurde aus Dichlormethan bei -40°C kristallisiert. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 0.66$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$, $^3J(\text{H,P}) = 14.4$ Hz, 6H, iPr), 0.70 (m, PtMe), 0.81 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$, $^3J(\text{H,P}) = 13.6$ Hz, 6H, iPr), 0.92 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$, $^3J(\text{H,P}) = 16.4$ Hz, 6H, iPr), 1.17 (m, CH_2), 1.28 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$, $^3J(\text{H,P}) = 15.6$ Hz, 6H, iPr), 1.83 (m, 2H, iPr), 2.25 (m, 2H, iPr); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz): $\delta = 63.19$ (s mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(\text{P,Pt}) = 4013$ Hz), 72.49 (s mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(\text{P,Pt}) = 1760$ Hz).

1: Zu einer Mischung aus [(dippe)PtMeCl] (0.411 g, 0.810 mmol) und [(thf)₂LiSiHMe₂] (0.339 g, 0.810 mmol) wurden 15 mL Et_2O gegeben. Die Mischung wurde 12 h gerührt, danach wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (5×20 mL) extrahiert, und die Extrakte wurden auf das halbe Volumen eingengt. Abkühlen auf -78°C führte zur Kristallisation von reinem **1**. Ausbeute: 79 % (0.473 g). Elementaranalyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{PtSi}$): ber.: C 53.57, H 7.90; gef.: C 53.23, H 8.12; Schmp. $195-198^\circ\text{C}$ (Zersetzung); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 0.76$ (m, 12H, iPr), 0.91 (m, 12H, iPr), 1.05 (dd, $^3J(\text{Si,P}) = 9.6$, $^3J(\text{H,P}) = 6.4$ Hz, PtMe), 1.13 (m, CH_2 und iPr), 1.96 (m, 2H, CH_2), 2.23 (s, 6H, *p*-Me), 2.78 (s, 12H, *o*-Me), 6.21 (m, 1H, SiH), 6.93 (s, 4H, ArH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz): $\delta = 5.6$ (m, iPr), 8.6 (m, iPr), 13.1 (m, PtMe), 16.4 (s, Mes), 18.2 (s, Mes), 17.1 (m, CH_2), 18.2 (m, CH_2), 25.2 (m, iPr), 27.4 (m, iPr), 118.8 (s, Ar), 122.1 (s, Ar), 125.3 (s, Ar), 131.1 (s, Ar), 132.3 (s, Ar), 138.8 (s, Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz): $\delta = 66.54$ (s mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(\text{P,Pt}) = 1784$ Hz), 76.00 (s mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(\text{P,Pt}) = 1378$ Hz); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.3 MHz): $\delta = -28.70$ (dd mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(\text{P,Pt}) = 1315$, $^2J(\text{Si,Pt})_{\text{trans}} = 192$, $^2J(\text{Si,Pt})_{\text{cis}} = 13.3$ Hz); IR: $\tilde{\nu} = 2956$ s, 2913 s, 2051 m (SiH), 1600 w, 1542 w, 1459 s, 1405 m, 1384 w, 1253 w, 1226 w, 1035 m, 836 s, 698 m, 657 m, 632 m, 594 m, 549 w, 424 cm^{-1} .

2: Eine Mischung aus **1** (0.050 g, 0.067 mmol) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.035 g, 0.068 mmol) wurde in 0.700 mL $[\text{D}_2]\text{Dichlormethan}$ gelöst, wobei eine hellgelbe Lösung von **2** entstand. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = -1.50$ (dd, $^2J(\text{H,P})_{\text{cis}} = 7.1$, $^2J(\text{H,P})_{\text{trans}} = 10.5$, $^1J(\text{H,Pt}) = 743$ Hz, 1H, PtH), 0.63 (m, 12H, iPr), 0.85 (m, 12H, iPr), 1.25 (m, CH_2 und iPr), 1.36 (br. s, 3H, $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 1.62 (m, 2H, CH_2), 2.00 (s, 6H, *p*-Me), 2.23 (s, 12H, *o*-Me), 6.62 (s, 4H, ArH); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz): $\delta = 77.2$ (s mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(\text{P,Pt}) = 1726$ Hz), 81.4 (s mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(\text{P,Pt}) = 2523$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (376.4 MHz): $\delta = -132.2$ (br. s, 2F), -165.1 (br. s, 1F), -167.2 (br. s, 2F); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.38 MHz): $\delta = 338.1$ (d mit ^{195}Pt -Satelliten, $^2J(\text{Si,P}) = 187.8$, $^1J(\text{Si,Pt}) = 1305$ Hz).

3: Zu einer Mischung aus **1** (0.300 g, 0.405 mmol) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.207 g, 0.405 mmol) wurden 10 mL Dichlormethan gegeben, was zur Bildung von **2** führte. Nachdem sich alle Reaktanten gelöst hatten, wurde über eine Kanüle eine Lösung von DMAP (0.049 g, 0.405 mmol) in 5 mL Dichlormethan zugegeben, was zur sofortigen Bildung einer farblosen Lösung

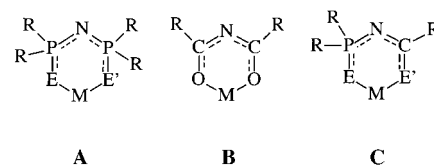
führte. Die Entfernung der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte ein hellgelbes Öl, dem 5 mL Et_2O zugegeben wurde. Die Mischung wurde 12 h auf -78°C gekühlt, was dazu führte, daß **3** in Form eines hellgelben Pulvers ausfiel. Ausbeute: 47 % (0.225 g). Elementaranalyse ($\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{BF}_{15}\text{N}_2\text{P}_2\text{PtSi}$): ber.: C 58.83, H 5.79; gef.: C 58.53, H 5.56; Schmp. $105-107^\circ\text{C}$ (Zersetzung); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_2]\text{Dichlormethan}$): $\delta = -3.57$ (dd mit ^{195}Pt -Satelliten, $^2J(\text{H,P})_{\text{cis}} = 12$, $^2J(\text{H,P})_{\text{trans}} = 148$, $^1J(\text{H,Pt}) = 918$ Hz, 1H, PtH), 0.47 (br. s, $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 0.65 (m, 12H, iPr), 0.94 (m, 12H, iPr), 1.13 (m, CH_2 und iPr), 1.96 (m, 2H, CH_2), 2.32 (s, 6H, *p*-Me), 2.36 (s, 12H, *o*-Me), 3.09 (s, 6H, NMe_2), 6.56 (d, $^3J(\text{HH}) = 7.6$ Hz), 6.81 (s, 1H, ArH), 8.32 (d); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_2]\text{Dichlormethan}$): $\delta = 7.1$ (m, iPr), 8.2 (m, iPr), 10.1 (br. s, MeBAr_3), 19.1 (s, Mes), 19.9 (s, Mes), 23.3 (m, CH_2), 28.4 (m, CH_2), 32.1 (s, NMe_2), 117.5 (s, Ar), 119.1 (s, Ar), 121.3 (s, Ar), 124.1 (s, Ar), 127.1 (s, Ar), 130.1 (s, Ar), 131.6 (s, Ar), nicht für alle Arylkohlenstoffatome traten Signale auf; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, $[\text{D}_2]\text{Dichlormethan}$): $\delta = 71.87$ (d mit ^{195}Pt -Satelliten, $^2J(\text{P,Pt}) = 3.4$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2075$ Hz), 92.37 (d mit ^{195}Pt -Satelliten, $^1J(\text{P,Pt}) = 1636$ Hz); IR: $\tilde{\nu} = 2971$ s, 2916 s, 2072 m (PtH), 1572 w, 1489 s, 1426 m, 1401 w, 1319 w, 1251 w, 1092 m, 913 s, 852 m, 741 m, 695 m, 525 cm^{-1} .

Eingegangen am 24. März 1998 [Z11632]

Stichwörter: Platin • Silicium • Silylene • Umlagerungen

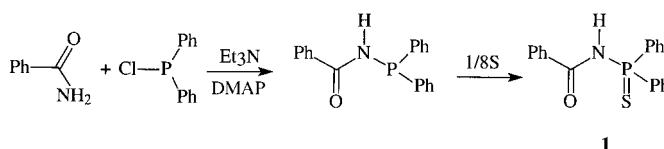
- a) K. H. Pannell, J. Cervantes, C. Hernandez, J. Cassias, S. Vincenti, *Organometallics* **1986**, 5, 1056; b) K. H. Pannell, J. M. Rozell Jr., C. Hernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4482; c) K. H. Pannell, L.-J. Wang, J. M. Rozell, *Organometallics* **1989**, 8, 550; d) K. H. Pannell, H. Sharma, *Organometallics* **1991**, 10, 954; e) K. L. Jones, K. H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11336; f) C. Hernandez, H. K. Sharma, K. H. Pannell, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 259; g) K. H. Pannell, M.-C. Brun, H. Sharma, K. Jones, S. Sharma, *Organometallics* **1994**, 13, 1075; h) H. Tobita, K. Ueno, H. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 2797; i) K. Ueno, H. Tobita, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1990**, 369; j) K. Ueno, K. Kakano, H. Ogino, *Chem. Lett.* **1996**, 459; k) M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3531; l) A. Haynes, M. W. George, M. T. Haward, M. Poliakoff, J. J. Turner, N. M. Boag, M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2011; m) S. Nlate, E. Herdtweck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1861; n) D. C. Pestana, T. S. Koloski, D. H. Berry, *Organometallics* **1994**, 13, 4173.
- a) M. D. Curtis, P. S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 213; b) T. Kobayashi, T. Hayahi, H. Yamahita, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 1411; c) T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 37; d) M. Ishikawa, H. Sakamoto, F. Kanetani, *Organometallics* **1989**, 8, 2767; e) J. A. Reichl, C. M. Popoff, L. A. Gallagher, E. E. Remsen, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9430; f) W. S. Palmer, K. A. Woerpel, *Organometallics* **1997**, 16, 4824; g) D. Seyferth, M. L. Shannon, S. C. Vick, T. F. O. Lim, *Organometallics* **1985**, 4, 57; h) H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1992**, 11, 3227; i) Y. Tanaka, H. Yamashita, M. Tanaka, *Organometallics* **1995**, 14, 530; j) K. Tamao, G.-R. Sun, A. Kawachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8043.
- a) T. D. Tilley in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, Kap. 9, 10, S. 245, 309; b) T. D. Tilley in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, Kap. 24, S. 1415; c) J. Corey in *Advances in Silicon Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: G. Larson), JAI, Greenwich, CT, **1991**, S. 327; d) K. H. Pannell, H. K. Sharma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1351; e) C. Zybail, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 1; f) P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 271.
- Silylenkomplexe mit sp^2 -Siliciumatomen: a) D. A. Straus, S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7801; b) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 358; c) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7884; d) S. K. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5495; e) M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 33.
- G. P. Mitchell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 5.

- [7] D. M. Roddick, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics* **1989**, *8*, 324.
- [8] Kristallstrukturdaten von **1** ($\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{PtP}_2\text{Si}$): $0.10 \times 0.15 \times 0.10$ mm, tetragonal, Raumgruppe $P2_1c$, $a = 22.0264(3)$, $c = 14.2660(2)$ Å, $V = 6947.3(1)$ Å³, $Z = 8$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 41.69$ cm⁻¹, $T = 158$ K. Von 28993 gesammelten Daten ($2\theta \leq 46.5^\circ$) waren 3551 unabhängig und wurden in der Verfeinerung von 334 Variablen verwendet. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisationsseffekten korrigiert, eine Absorptionskorrektur wurde aber nicht durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden als idealisierte Beiträge behandelt, außer H(36), das isotrop lokalisiert und verfeinert wurde. $R(F) = 0.029$; $R(wF) = 0.029$. Max./min. Werte in der letzten Differenzkarte $0.55/-0.57$ e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102839“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] F. Ozawa, T. Hikida, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2844.
- [10] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [11] C. L. Gillis, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2543.
- [12] M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125.
- [13] a) R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1917; b) R. H. Heyn, Dissertation, University of California, San Diego, CA, **1992**.
- [14] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411.
- [15] a) M. D. Fryzuk, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Organometallics*, **1984**, *3*, 185; b) R. J. Burt, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 203.
- [16] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [17] T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 439.



N-Systeme stabilisieren auch Metallzentren mit ungewöhnlichen Geometrien, z.B. quadratisch-planar umgebenes Sn^{II} .^[2] Gemischte Systeme (C) sind ebenfalls möglich (Schmidpeter und Groeger berichteten^[3, 4] über die Synthese von Thioharnstoffderivaten ($\text{E} = \text{E}' = \text{S}$)). Damit können die Ringgeometrien gemischter Kohlenstoff/Phosphor-Ringe untersucht sowie die Synthese „wahrer“ Heterocyclus, d.h. von Heterocyclusen mit lauter unterschiedlichen Ringatomen, entwickelt werden.

Wir synthetisierten $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{Ph}$ **1** durch eine einfache P-N-Bindungsbildende Reaktion zwischen Benzamid und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ in Gegenwart von Et_3N und katalytischen Mengen von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und die anschließende Oxidation des P^{III} -Zentrums mit Schwefel in einer Eintopfsynthese (Schema 1). Die Verwendung von DMAP als Katalysator führt bei Reaktionen mit relativ wenig sauren N-H-Protonen zu besseren Ausbeuten. Die Ausbeute wurde ferner dadurch verbessert, daß $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ im Überschuß eingesetzt wurde. Dieses bereitet bei der Aufarbeitung keine Probleme, da es in Lösung bleibt.



Schema 1. Eintopfsynthese von **1**.

Die Struktur von **1**^[5] im Kristall (Abb. 1) zeigt eine *gauche*-Konformation der P=S- und der C=O-Gruppe (S-P-C-O-„Torsions“winkel 56°), wobei die Moleküle über C=O...H-N-Wasserstoffbrückenbindungen (N-O 285, H-O 190 pm,

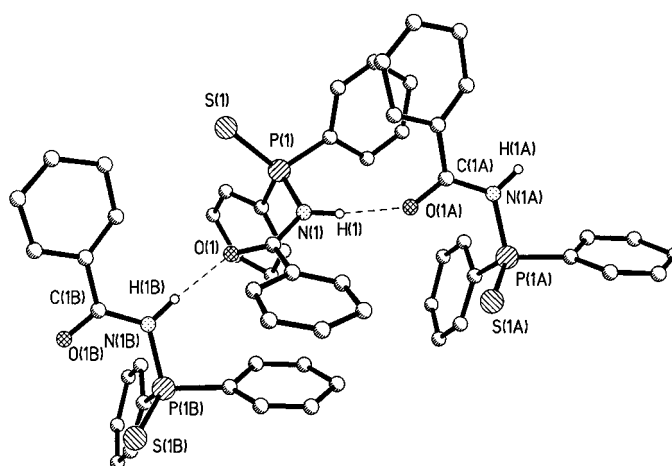


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Gezeigt ist ein Teil der über Wasserstoffbrücken gebundenen Kette. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: P(1)-S(1) 194.1(6), P(1)-N(1) 172(1), C(1)-N(1) 136(2), C(1)-O(1) 122(2); S(1)-P(1)-N(1) 115.1(4), P(1)-N(1)-C(1) 120.0(1), N(1)-C(1)-O(1) 120(2).

Der erste sechsgliedrige „wahre“ Heterocyclus – durch Wasserstoffbrücken unterstützte Leiterbildung in einem KOCNPS-Ring**

Tuan Q. Ly, Alexandra M. Z. Slawin und J. Derek Woollins*

In letzter Zeit war man bezüglich der Synthese und strukturellen Charakterisierung von $\text{MEE}'(\text{PR})_2\text{N}$ -Ringsystemen (A; E, E' = O, S, Se) sehr aktiv.^[1] Diese Metallocyclen können als Verwandte der intensiver untersuchten Acetylacetonato-Komplexe betrachtet werden. Sie können jedoch zusätzlich nichtplanare Ringe mit im Vergleich zu den Kohlenstoffsubstituenten in β -Diketonaten **B** sterisch anspruchsvolleren R-Gruppen am Phosphoratom bilden. Wegen dieses Unterschieds sind die phosphorhaltigen Systeme zur Metallspeziation und -trennung geeignet. Die $\text{ME}_2(\text{PR})_2$ -

[*] Prof. J. D. Woollins, Dr. T. Q. Ly, Dr. A. M. Z. Slawin
Department of Chemistry, Loughborough University
Loughborough, LE11 3TU (Großbritannien)
Fax: (+44) 1509-223925
E-mail: J.D.Woollins@lboro.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurden vom JREI gefördert.