

Diborylethylen-Verbindungen als Liganden in Metallkomplexen, XIX¹⁾

Neue Koordinationsvarianten des 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborols und 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolyls in Platinkomplexen

Hubert Wadepohl, Hannelore Römich, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 15. Juni 1988

Bis(cyclooctadien)platin reagiert mit dem 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborol-Derivat **1a** zu den isomeren 16-VE-Komplexen **2a** und **3a**; mit **1b** und **1c** entstehen die 30-VE-Tripeldecker **4b** und **4c**. **2a** ist der erste Komplex mit **1a** als Zweielektronendonator. Die Röntgenstrukturanalysen von **2a**, **3a** und **4c** ergeben nichtebene Borheterocyclen.

Diborylethene Compounds as Ligands in Metal Complexes, XIX¹⁾. — New Coordination Patterns of 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diboroles and 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolyls in Platinum Complexes

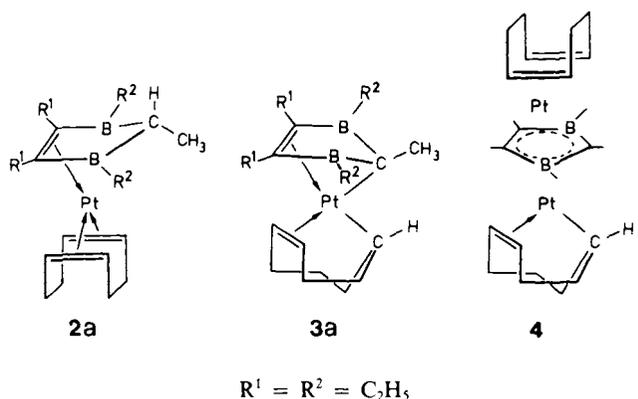
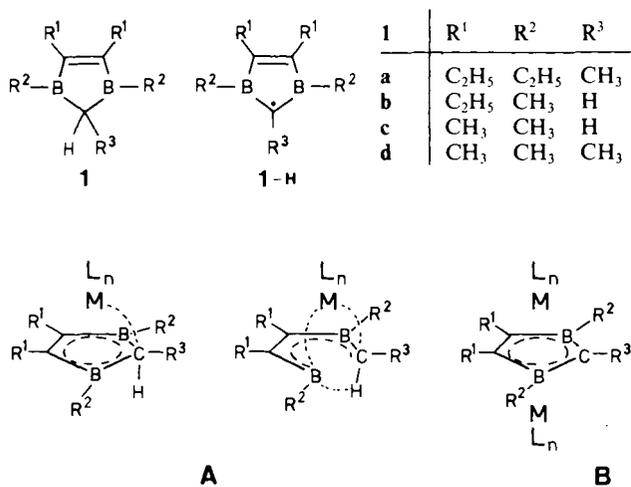
Bis(cyclooctadiene)platinum reacts with the 2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborole derivative **1a** to yield the isomeric 16-VE complexes **2a** and **3a**; with **1b** and **1c** the 30-VE triple-decker **4b** and **4c** are formed. **2a** is the first complex with **1a** as two-electron donor. The X-ray structure analyses of **2a**, **3a**, and **4c** reveal nonplanar heterocycles.

Alkylsubstituierte Derivate des 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborols **1** wurden von uns in den letzten Jahren zur Darstellung zahlreicher ein- und mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe eingesetzt²⁾. Die bisher bekannten Komplexe lassen sich auf zwei Strukturtypen zurückführen: In Typ **A** liegt das intakte 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborol **1** als η⁵-gebundener Vierelektronenligand mit einer 3z/2e-Bindung HCM oder einer BHCM-4z/4e-Bindung vor³⁾.

Ergebnisse

Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung des Tetraethylmethylderivats **1a** mit Pt(COD)₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) bei Raumtemperatur führt zu den konfigurationsisomeren Einkernkomplexen **2a** und **3a**.



Der durch Wasserstoff-Eliminierung bei der Komplexbildung aus **1** entstehende weitgehend planare 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolyl-Ligand (**1-H**) fungiert in zahlreichen Sandwich- und Mehrfachdecker-Komplexen als η⁵-gebundener Dreielektronenligand (**B**). Über einige platinhaltige Sandwich-, Tripeldecker- und Tetradecker-Komplexe des Typs **B** haben wir vor einiger Zeit berichtet^{4,5)}. Es gelang uns nun, Platinkomplexe mit bisher unbekanntem Koordinationsvarianten von **1** und (**1-H**) darzustellen.

Eine chromatographische Trennung (Al₂O₃/5% H₂O, Petrolether, -30°C) der orangefarbenen Komplexe gelang nicht. Durch Handverlesen des aus Petrolether umkristallisierten Gemisches kann das Hauptprodukt **3a** rein erhalten werden. **2a** ist durch Aufwachsungen auf den Kristallen mit ca. 5% **3a** verunreinigt. Die Gesamtausbeute beträgt 45%. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches (100°C/0.05 Torr) erhält man nur **3a** als orangefarbenes Öl, das nach einiger Zeit erstarrt. Mit den Liganden **1b** und **1c** entstehen — unabhängig vom Verhältnis der Edukte — stets nur die Tripeldecker **4b**, **4c**. Sie werden nach chromatographischer Reinigung bei -30°C aus Petrolether als orangefarbene Kristalle mit 35 bzw. 55% Ausbeute isoliert.

Spektroskopische Untersuchungen

Einkernkomplexe **2a** und **3a**

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen von **2a** und **3a** stimmen überein ($\delta = 50.1$); sie beweisen die monofaciale Koordination der Heterocyclus. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Obwohl die ^1H -NMR-Spektren sehr kompliziert sind, lassen sich die isomeren Konfigurationen **2a** und **3a** klar unterscheiden. Charakteristisch für **2a** sind die Resonanzen der olefinischen Protonen des intakten COD-Liganden ($\delta = 4.66$, 4H) und das hochfeldverschobene Signal des Ring-Protons des Heterocyclus ($\delta = -0.36$, 1H). Wegen der Kopplung mit den Protonen der α -ständigen Methylgruppe erscheint diese Resonanz als Multiplett, das sich bei Entkopplung der Methylprotonen (Dublett bei $\delta = 1.15$) zu einem Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten [$J(\text{PtH}) = 34.8$ Hz] vereinfacht. Für die olefinischen Protonen des COD in **3a** erhalten wir zwei Multipletts ($\delta = 4.8$; 4.3, je 1H). Die Ring-Methylgruppe des Heterocyclus tritt hier als scharfes Singulett [$J(\text{PtH}) = 40$ Hz] bei $\delta = 2.25$ auf.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **2a** weisen auf eine Rotation der 2,3-Dihydro-1H-1,3-diborol- und 1,5-COD-Liganden gegeneinander in Lösung hin. Es werden nur jeweils ein

Tab. 1. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten^{a)} von **2a** und **3a**

Zuordnung	2a		3a	
	$\delta(^1\text{H})$	(Multiplizität)	$\delta(^1\text{H})$	(Multiplizität)
CH(COD)	4.66	(s, 4; 66 ^{b)})	4.8; 4.3	jeweils (m, 1)
Pt-CH(COD)			2.79	(s, 1; 74 ^{b)})
C-CH ₂ -CH ₃	2.45; 2.05	(m, 2; m, 2)	2.3-0.8	(m, 30 ^{c)})
C-CH ₂ -CH ₃	1.7-1.1	(m, 28 ^{d)})		
B-CH ₂ -CH ₃				
CH ₂ (COD)				
CH-CH ₃	1.15	(d, 3; 7.2 ^{b)})	2.25	(s, 3; 40 ^{b)})
CH-CH ₃	-0.36	(m, 1; 34.8 ^{b)})		
$\delta(^{11}\text{B})$	50.1		50.1	

^{a)} In C_6D_6 , 200 MHz. — ^{b)} $J(\text{PtH})$ [Hz]. — ^{c)} Überlagerung der Signale. — ^{d)} Überlagerung der Signale, ber. 24 H, Integration verfälscht durch wenig **3a** (s. Text).

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} der Komplexe **2a** und **3a**

Zuordnung	2a		3a		
	δ	$J(\text{PtC})$ [Hz]	δ^b	$J(\text{PtC})$ [Hz]	$J(\text{PtC})$ [Hz]
CH(COD)	93.0	127.9	97.6 ^{c)}	104.8	25.9
CH ₂ (COD)	30.0	8.6	91.9 ^{c)}	113.6	21.3
C-CH ₂ -CH ₃	22.1	26.3	47.2 ^{d)}	849	20.9
CH-CH ₃	17.6	87.7	40.2	13.8	14.4
					14.3
C-CH ₂ -CH ₃	12.2	—	38.8	46.6	13.2
B-CH ₂ -CH ₃	9.2	13.1	31.4	29.8	10.2
			28.5	14.6	8.7
					30.2

^{a)} In C_6D_6 , 50.3 MHz. — ^{b)} Zuordnung nicht möglich, Ausnahme^{c,d)}: ^{c)} CH(COD). — ^{d)} Pt-CH(COD)

Signal für die olefinischen und Methylen-Kohlenstoffatome des COD und Signale für jeweils einen Satz von anisochronen B-C₂H₅- und C-C₂H₅-Gruppen erhalten. Die Signale der zum Bor α -ständigen C-Atome werden wegen Relaxationseffekten nicht gefunden. In **3a** sind alle 15 nicht an Bor gebundenen Kohlenstoffatome anisochron. Beweis für die σ -Bindung zum Platin im 1- σ :4,5- η -C₈H₁₃-Liganden ist die große Kopplungskonstante $J(\text{PtC}) = 849$ Hz des Signals bei $\delta = 47.2$.

Tripeldecker-Komplexe **4b, c**

Die 30-VE-Tripeldecker **4b, c** sind diamagnetisch. NMR-spektroskopische Daten finden sich in Tab. 3 und 4. Wie erwartet sind die ^{11}B -NMR-Signale der bifacial koordinierten Heterocyclus stark hochfeldverschoben [**4b**, $\delta(^{11}\text{B}) = 12.8$; **4c**, $\delta(^{11}\text{B}) = 10.9$]. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren deuten auf eine unsymmetrische Struktur der Tripeldecker hin. So liefern die olefinischen Kohlenstoffatome des 1- σ :4,5- η -C₈H₁₃- und des Brückenliganden in **4c** insgesamt vier Signale, während die vier Methin-C-Atome des COD-

Tab. 3. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von **4b, c**

Zuordnung	4b^{a)}		4c^{b)}	
	$\delta(^1\text{H})$	(Multiplizität)	$\delta(^1\text{H})$	(Multiplizität)
CH(COD)	4.8-4.0	(m, 6)	4.22	(s, 4; 70 ^{c)})
CH(C ₈ H ₁₃)			3.99	(s, 2; 70 ^{c)})
Pt-CH	3.6-3.0	(m, 2)	3.39	(s, 1; 100 ^{c)})
B ₂ C-H			3.63	(br. s, 1; 28 ^{c)})
C-CH ₂ -CH ₃	1.22	(t, 3; 15.1 ^{c)})	2.5	(m ^{d)} , 24 ^{c)})
	1.13	(t, 3; 15.1 ^{c)})	bis	
CCH ₂ -CH ₃			1.1	
CH ₂ (COD, C ₈ H ₁₃)	2.4-0.8	(m, ^{e)})		
B-CH ₃			0.92	(s, 6)
$\delta(^{11}\text{B})$	12.8		10.9	

^{a)} In C_6D_6 , 200 MHz. — ^{b)} In C_6D_6 , 300 MHz. — ^{c)} $J(\text{PtH})$ [Hz]. — ^{d)} CCH₃, CH₂(COD, C₈H₁₃). — ^{e)} Überlagerung der Signale.

Tab. 4. ^{13}C -NMR Daten^{a)} von **4c**

Zuordnung	$\delta(^{13}\text{C})$	(Multiplizität)	Zuordnung	$\delta(^{13}\text{C})$ (Multiplizität)
C-CH ₂ -CH ₃	110	(br. s)	Pt-CH	28.4 (d, 755 ^{b)})
	105	(br. s)		
CH(COD)	81.6	(d, 180.8 ^{b)})	C-CH ₃	12.2 (q)
	81.2	(d, 180.8 ^{b)})		11.9 (q)
CH(C ₈ H ₁₃)	76.8	(d, 196.2 ^{b)})	B-CH ₃	-5 (br. q)
	72.7	(d, 226.0 ^{b)})		
B ₂ C	70.5	(br. d)		
CH ₂ (COD, C ₈ H ₁₃)	40.0	(t, 29.2 ^{b)})		
	36.4	(t, 42.0 ^{b)})		
	32.0	(t, 12 ^{b)})		
	31.9	(t, 12 ^{b)})		
	28.8	(^{c)} , 34.8 ^{b)})		
	28.5	(^{c)} , 14.8 ^{b)})		
	27.1	(^{c)} , 65.5 ^{b)})		

^{a)} In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 50.3 MHz. — ^{b)} $J(\text{PtC})$ [Hz]. — ^{c)} Wegen Überlagerung der Signale war die Bestimmung der Multiplizität nicht möglich.

Liganden zwei Resonanzen ergeben (Tab. 4). Wie in **3a** tritt auch in **4c** ein ^{13}C -NMR-Signal mit großer Kopplungskonstanten $J(\text{PtC}) = 755 \text{ Hz}$ auf, was charakteristisch für eine $\text{Pt}-\text{C}-\sigma$ -Bindung ist.

Kristallstrukturanalysen von **2a**, **3a** und **4c**

Abb. 1 zeigt die Molekülstrukturen der Isomeren **2a** und **3a**, Abb. 2 die Projektionen der Moleküle auf die von den BCCB-Einheiten der Fünfringe gebildeten Ebenen.

In **2a** liegt die Ebene der olefinischen Kohlenstoffatome C9, C9', C10, C10' fast parallel zur Ebene durch B1, C3, C3', B1' des Heterocyclus, der um 17.1° entlang B1B1' vom Platinatom weg abgeknickt ist. Dieser ist tetrahapto an das Platinatom gebunden; der Abstand $\text{Pt}-\text{C}2$ ist mit 2.78 \AA nichtbindend. Die Methylgruppe an C2 steht in der *endo*-Position. Das Wasserstoffatom an C2 konnte röntgenographisch nicht lokalisiert werden. Es läßt sich aber NMR-spektroskopisch in Lösung nachweisen (s. o.), und seine *exo*-Stellung folgt aus der Geometrie um C2. Die Doppelbindungen im COD und im Heterocyclus stehen im Winkel von 90° zueinander.

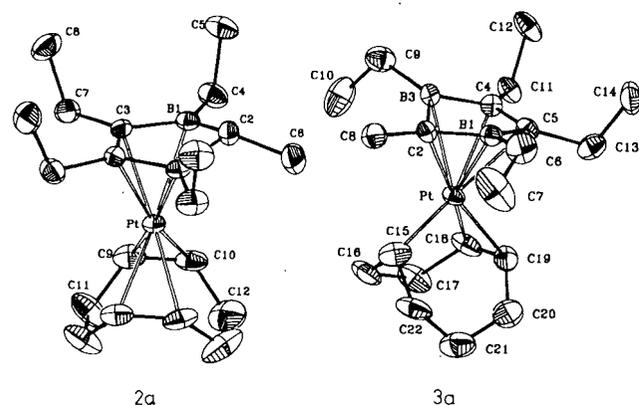


Abb. 1. Molekülstrukturen der Komplexe **2a** und **3a**

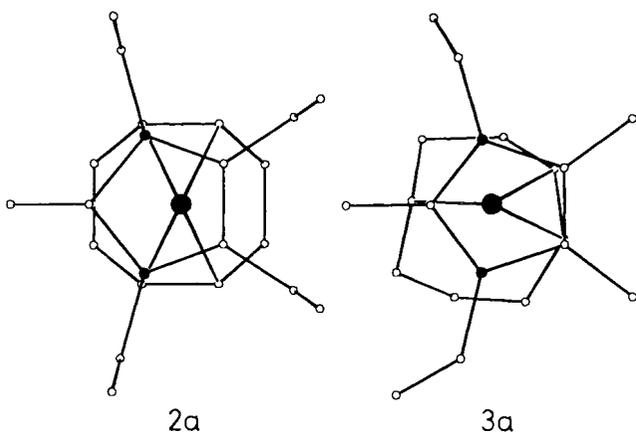


Abb. 2. Projektionen der Moleküle von **2a** (links) und **3a** (rechts). Offene Kreise: C, kleine ausgefüllte Kreise: B, große ausgefüllte Kreise: Pt. Nur die Bindungen vom Platinatom zu den Carbocyclen sind eingezeichnet

In **3a** weist der Heterocyclus eine entgegengesetzte Faltung (28° entlang B1B3 zum Pt-Atom hin) auf. Das Atom C2 ist über eine kurze Bindung (2.09 \AA) an das Platinatom

gebunden, die Ring-Methylgruppe (C8) ist *exo*-ständig. Der Cyclooctenyl-Ligand steht mit dem Platinatom über $1-\sigma:4,5-\eta$ in bindender Wechselwirkung. Die relative Orientierung der beiden Ringsysteme ist so, daß sich jeweils die Doppelbindung des einen Liganden *trans* zur $\text{Pt}-\text{C}-\sigma$ -Bindung des anderen Liganden befindet (Abb. 2).

Tab. 5. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **2a**, **3a** und **4c**

	2a	3a	4c
Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Pt}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Pt}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Pt}_2$
Raumgruppe	Pcmm	$P2_1/n$	$P2_1/a$
Zellparameter			
a [Å]	10.777 (1)	11.135 (3)	14.090 (3)
b [Å]	13.937 (4)	14.070 (5)	9.912 (4)
c [Å]	13.931 (3)	13.138 (4)	17.656 (8)
β [°]	90	90.12 (2)	107.00 (2)
Zellvolumen [Å ³]	2092	2058	2358
Moleküle/Zelle Z	4	4	4
Absorptionsfaktor			
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [cm ⁻¹]	67.7	68.8	118.7
Diffraktometer	Stoe-Zweikreis	Syntax R3	Stoe-Zweikreis
ω		$\theta/2\theta$	ω
Strahlung	Mo K α	Mo K α	Mo K α
$2\theta_{\text{max}}$	50.0	60.0	50.0
Zahl der Reflexe			
gemessen	1882	4080	4338
beobachtet	1628 ($I > \sigma_1$)	3882 ($I > 2\sigma_1$)	3361 ($I > \sigma_1$)
R	0.040	0.076	0.053
Rw	0.036	0.073	0.042

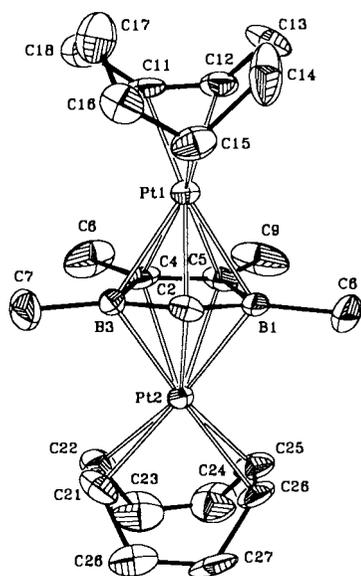
Tab. 6. Atomparameter für $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Pt}[\text{CHB}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ (**2a**)

Atom	x	y	z	\bar{u}
Pt	0.06555 (4)	0.250	0.05957 (3)	0.042
B1	0.1584 (7)	0.3393 (5)	0.1870 (5)	0.047
C2	0.1176 (11)	0.250	0.2551 (7)	0.055
C3	0.2465 (6)	0.3020 (4)	0.1113 (4)	0.040
C4	0.1272 (8)	0.4492 (5)	0.2068 (6)	0.075
C5	0.2139 (8)	0.4924 (5)	0.2815 (6)	0.084
C6	-0.0088 (14)	0.250	0.3035 (9)	0.096
C7	0.3251 (7)	0.3617 (5)	0.0436 (5)	0.064
C8	0.4511 (8)	0.3857 (8)	0.0852 (7)	0.095
C9	0.0034 (9)	0.3535 (5)	-0.0501 (7)	0.072
C10	-0.0861 (8)	0.3534 (6)	0.0215 (7)	0.076
C11	-0.0136 (12)	0.3012 (6)	-0.1419 (6)	0.106
C12	-0.2067 (9)	0.3026 (8)	0.0206 (9)	0.136

Der Tripeldecker **4c** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$. Die Struktur wurde wegen der ungenauen Lage von C14 (s.u.) mit zwei verschiedenen Kristallen bestimmt, die übereinstimmende Werte für die Bindungsparameter ergaben. In **4c** sind einige wesentliche Strukturmerkmale von **2a** und **3a** vereinigt (Abb. 3). Ein nichtplanarer (12° Faltung in Richtung auf Pt1 entlang B1B3) 2,3-Dihydro-1H-1,3-diborolyll-Ring wird bifacial von $(1,5\text{-COD})\text{Pt}$ und $(1-\sigma:4,5-\eta-\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Pt}$ -Fragmenten koordiniert. Anders als in **2a** ist der Heterocyclus in **4c** pentahapto auch

Tab. 7. Atomparameter für $(C_8H_{13})Pt[CB_2C_2(CH_3)(C_2H_5)_4]$ (**3a**)

Atom	x	y	z	\bar{u}
Pt1	0.15303(5)	0.20479(4)	0.14239(4)	0.044
B1	-0.0238(17)	0.2764(11)	0.2132(12)	0.052
C2	0.0941(13)	0.2750(9)	0.2735(10)	0.050
B3	0.0966(15)	0.1740(11)	0.3128(12)	0.047
C4	0.0232(12)	0.1125(9)	0.2356(10)	0.045
C5	-0.0483(13)	0.1719(9)	0.1757(11)	0.050
C6	-0.1107(18)	0.3654(12)	0.1826(14)	0.093
C7	-0.061(2)	0.4553(14)	0.156(2)	0.149
C8	0.1510(16)	0.3618(11)	0.3222(11)	0.064
C9	0.1679(17)	0.1361(13)	0.4068(13)	0.082
C10	0.297(2)	0.1262(17)	0.3817(15)	0.120
C11	0.0246(13)	0.0064(9)	0.2297(11)	0.059
C12	-0.0623(15)	-0.0378(11)	0.3073(15)	0.081
C13	-0.1335(16)	0.1418(11)	0.0919(11)	0.070
C14	-0.2586(15)	0.1321(16)	0.1310(13)	0.093
C15	0.2957(15)	0.2767(11)	0.1121(11)	0.076
C16	0.4067(15)	0.2142(11)	0.1025(15)	0.087
C17	0.3686(14)	0.1273(12)	0.0336(14)	0.089
C18	0.2400(15)	0.1049(12)	0.0387(12)	0.074
C19	0.1559(14)	0.1503(12)	-0.0086(12)	0.062
C20	0.1717(19)	0.2370(15)	-0.0815(13)	0.100
C21	0.269(2)	0.3041(13)	-0.0762(14)	0.108
C22	0.2840(18)	0.3482(12)	0.0234(13)	0.095

Abb. 3. Molekülstruktur des Tripeldeckers **4c**

an Pt2 gebunden, so daß Pt2–C2 (2.33 Å) auf Kosten von Pt2–C4/C5 (2.31 Å) verkürzt ist.

Die Ebenen E1 (olefinische C-Atome von COD) und E2 (B3, C4, C5, B1) sind fast coplanar (Winkel E1/E2 3.2°); die Abstände Pt–B sind mit 2.24 Å allerdings wesentlich kürzer als in **2a**. Die relative Orientierung der 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diboroly- und 1,2:5,6- η -COD- bzw. 1 σ :4,5- η -C₈H₁₃-Liganden entspricht den in **2a** und **3a** gefundenen Konformationen: Um Pt2 bilden die C=C-Bindungen des COD und des Brückenliganden einen Winkel von 90° zueinander; an Pt1 ist jeweils die Pt–C- σ -Bindung des einen Liganden *trans*-ständig zur C=C-Bindung des anderen orientiert (Abb. 3).

Tab. 8. Abstände [Å] und Winkel [°] in **2a** und **3a**

2a		3a	
Pt1 – B1	2.388 (7)	Pt1 – B1	2.401 (17)
Pt1 – C2	2.781 (9)	Pt1 – C2	2.093 (13)
Pt1 – C3	2.202 (5)	Pt1 – B3	2.367 (16)
Pt1 – C9	2.206 (8)	Pt1 – C4	2.299 (13)
Pt1 – C10	2.242 (8)	Pt1 – C5	2.331 (14)
B1 – C2	1.626 (9)	Pt1 – C18	2.185 (16)
B1 – C3	1.511 (9)	Pt1 – C19	2.127 (15)
C3 – C3'	1.450 (10)	Pt1 – C15	1.926 (16)
C9 – C10	1.388 (13)	B1 – C2	1.53 (2)
C9 – C11	1.483 (12)	C2 – B3	1.51 (2)
C10 – C12	1.481 (13)	B3 – C4	1.64 (3)
C11 – C11'	1.43 (2)	C4 – C5	1.40 (2)
C12 – C12'	1.47 (2)	C5 – B1	1.57 (2)
C3 – B1 – C2	108.3 (5)	C18 – C19	1.29 (2)
B1' – C2 – B1	99.9 (6)	C19 – C20	1.56 (3)
B1 – C3 – C3'	110.1 (6)	C20 – C21	1.44 (3)
		C21 – C22	1.46 (3)
		C22 – C15	1.55 (2)
		C15 – C16	1.52 (2)
		C16 – C17	1.58 (2)
		C17 – C18	1.47 (2)
		C5 – B1 – C2	107.4 (12)
		B1 – C2 – B3	101.7 (11)
		C2 – B3 – C4	106.8 (11)
		B3 – C4 – C5	109.3 (11)
		C4 – C5 – B1	106.5 (11)

Winkel zwischen den Ebenen durch die Atome :

[B1C2B1'] / [B1B1'C3C3']	17.1	[B1C2B3] / [B1B3C4C5]	27.5
[C2C6] / [B1C2B1']	38.8	[C2C8] / [B1C2B3]	21.9

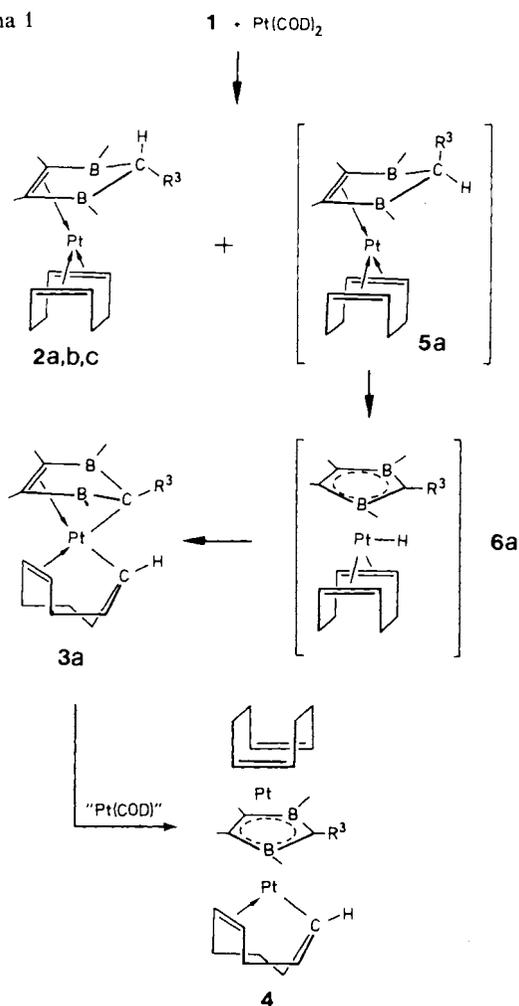
Tab. 9. Atomparameter für $(C_8H_{13})Pt[CHB_2C_2(CH_3)_4]Pt(C_8H_{12})$ (**4c**)

Atom	x	y	z	\bar{u}
Pt1	0.02174(3)	0.36344(4)	0.32327(2)	0.046
Pt2	0.02870(3)	0.37303(4)	0.83975(2)	0.045
B1	0.0915(12)	0.5506(16)	0.7921(9)	0.077
C2	-0.0119(10)	0.5939(11)	0.7969(7)	0.056
B3	-0.0889(10)	0.4882(15)	0.7503(9)	0.064
C4	-0.0304(10)	0.4041(12)	0.7048(7)	0.068
C5	0.0683(10)	0.4375(13)	0.7268(8)	0.068
C6	0.2057(13)	0.609(2)	0.8332(12)	0.195
C7	-0.2104(11)	0.4813(18)	0.7412(12)	0.146
C8	-0.0828(15)	0.2895(15)	0.6424(10)	0.150
C9	0.1426(15)	0.3623(16)	0.6908(11)	0.163
C11	-0.0794(13)	0.6409(15)	0.5524(7)	0.093
C12	0.0164(11)	0.6850(14)	0.5723(7)	0.075
C13	0.0505(12)	0.8318(17)	0.5729(10)	0.102
C14	0.0243(12)	0.9218(16)	0.6371(15)	0.152
C15	-0.0542(13)	0.8407(14)	0.6806(9)	0.094
C16	-0.1589(13)	0.8702(15)	0.6331(10)	0.098
C17	-0.1849(12)	0.8462(19)	0.5491(12)	0.124
C18	-0.1767(13)	0.7151(16)	0.5218(10)	0.109
C21	-0.0645(11)	0.2861(15)	0.9058(10)	0.088
C22	-0.0473(11)	0.1918(15)	0.8567(9)	0.092
C23	0.0326(18)	0.0729(15)	0.8895(12)	0.134
C24	0.1361(16)	0.1101(19)	0.9031(12)	0.126
C25	0.1579(10)	0.2593(15)	0.9026(8)	0.085
C26	0.1391(10)	0.3470(14)	0.9559(8)	0.082
C27	0.0880(14)	0.3105(19)	1.0193(7)	0.109
C28	-0.0173(15)	0.2867(18)	0.9939(10)	0.115

Das Kohlenstoffatom C14 läßt sich nur schlecht lokalisieren und hat stark anisotrope Temperaturfaktoren. Der nach der Verfeinerung erhaltene Abstand C14–C15 (1.72 Å) liegt außerhalb des Bereichs einer C–C-Bindung. Als Ursache können wir eine Fehlordnung nicht ausschließen, so

daß die Geometrie des $1\sigma:4,5-\eta-C_8H_{13}$ -Rings nicht zuverlässig zu bestimmen ist.

Schema 1



Tab. 10. Abstände [Å] und Winkel [°] in 4c

Pt1 - B1	2.350 (14)	Pt2 - B1	2.242 (17)
Pt1 - C2	2.128 (13)	Pt2 - C2	2.333 (11)
Pt1 - B3	2.338 (16)	Pt2 - B3	2.239 (13)
Pt1 - C4	2.367 (12)	Pt2 - C4	2.304 (12)
Pt1 - C5	2.373 (13)	Pt2 - C5	2.313 (15)
Pt1 - C11	2.106 (11)	Pt2 - C21	2.173 (18)
Pt1 - C12	2.121 (15)	Pt2 - C22	2.156 (15)
Pt1 - C15	2.080 (14)	Pt2 - C25	2.153 (13)
Pt1 - Pt2	3.797 (1)	Pt2 - C26	2.197 (12)
B1 - C2	1.55 (2)	C21 - C22	1.34 (2)
C2 - B3	1.56 (2)	C22 - C23	1.62 (2)
B3 - C4	1.55 (2)	C23 - C24	1.45 (3)
C4 - C5	1.37 (2)	C24 - C25	1.51 (2)
C5 - B1	1.57 (2)	C25 - C26	1.36 (2)
C11 - C12	1.36 (2)	C26 - C27	1.54 (2)
C12 - C13	1.53 (2)	C27 - C28	1.44 (3)
C13 - C14	1.57 (3)	C28 - C21	1.50 (2)
C14 - C15	1.72 (3)		
C15 - C16	1.50 (2)		
C16 - C17	1.44 (3)		
C17 - C18	1.40 (3)		
C18 - C11	1.51 (2)		
C5 - B1 - C2	103.9 (10)	B1 - C2 - B3	107.9 (10)
C2 - B3 - C4	104.0 (11)	B3 - C4 - C5	111.8 (10)
C4 - C5 - B1	110.9 (12)		
Winkel zwischen den Ebenen durch die Atome [B1C2B3]/[B1B3C4C5] 12.1			

Diskussion

Aufgrund der präparativen Ergebnisse schlagen wir für die Bildung der Komplexe **2a** und **3a** das Reaktionsschema 1 vor.

Wahrscheinliche Primärprodukte der Reaktionen sind die 16-VE-Komplexe **2** und **5**, die durch Substitution eines Cyclooctadiens in $Pt(COD)_2$ durch das als Zweielektronenligand fungierende **1** entstehen. Von den beiden im Falle von **1a** möglichen Koordinationsisomeren **2a** und **5a** ist **2a** mit der Methylgruppe an C2 in *endo*-Stellung stabil und isolierbar. Das *exo*-Methyl-Isomere **5a** reagiert infolge der Nähe des Ring-Wasserstoffatoms zum Platinatom weiter. Über einen Komplex mit agostischer C-H \rightarrow Pt-Wechselwirkung bildet sich der Pt-Hydridkomplex **6a**, der durch Hydridwanderung auf ein olefinisches Kohlenstoffatom des COD-Liganden zu dem isolierten **3a** isomerisiert. Die postulierten Zwischenstufen **5a** und **6a** konnten nicht nachgewiesen werden. Bei der Reaktion von **1a** mit $CpCo(C_2H_4)_2$ ließ sich die analoge Cobalt-Hydrid-Spezies spektroskopisch nachweisen⁶, da die Wasserstoffübertragung vom Cobalt auf den Cyclopentadienylliganden in diesem Falle energetisch ungünstig ist.

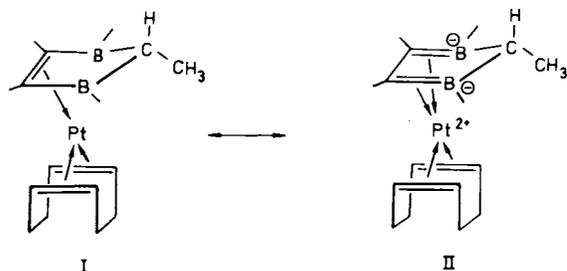
Die Komplexe **2b, c** haben stets eine CH-Bindung in Nachbarschaft zum Platinatom und können sich leicht durch H-Transfer in **3b, c** umwandeln. Da in **3b, c** der Heterocyclus im Vergleich zu **3a** durch die Alkylsubstituenten geringer abgeschirmt ist, werden **3b, c** unter den Reaktionsbedingungen zu den Tripeldecker-Komplexen **4b, c** aufgestockt. Alternativ könnten auch schon **2b, c** mit weiteren $Pt(COD)$ -Fragmenten reagieren und durch H-Verschiebung auf den COD-Liganden ebenfalls **4b, c** bilden. Selbst bei Unterschuß von $Pt(COD)_2$ werden ausschließlich die Tripeldecker **4b, c** isoliert.

Der Tripeldecker **4a** wird aus **1a** und überschüssigem $Pt(COD)_2$ nur in Spuren erhalten. Demnach sind **2a** und

5a gegen einen *exo*-Angriff eines Metall-Ligand-Fragments auf den Heterocyclus gut abgeschirmt. Dieses Reaktionsverhalten legt für die Umwandlung **5a** \rightarrow **3a** den hier postulierten intramolekularen Mechanismus nahe. Das sterisch weniger gehinderte **1d** liefert dagegen mit $Pt(COD)_2$ Substanzgemische, die nach NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen neben **4d** noch **2d** und/oder **3d** enthalten⁷.

Durch die Faltung des Heterocyclus in **2a** besteht keine bindende Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und dem C2-Ringkohlenstoff. Daher fungiert hier **1a** im Gegensatz zu Komplexen des Typs A nur als Zweielektronendonator. Die elektronische Struktur von **2a** läßt sich durch ein Resonanzhydrid von zwei Grenzstrukturen I und II beschreiben. In II kommt der Elektronentransfer vom elektronenreichen Platinatom zu den Akzeptorfunktionen des Heterocyclus zum Ausdruck. Durch einen Anteil von II (mit quadratisch planarem Pt(II), d^8) lassen sich die für 1,3,4,5- η -**1a** überraschende Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals ($\Delta\delta = -20$) und die relativ kurzen Bindungen B1-C3 (1.51 Å) erklären.

In **3a** hat das Platin die formale Oxidationszahl +II mit quadratisch planarer Koordination durch die Donorgruppen (C=C-Bindungen und σ -gebundene C-Atome C2 bzw.



C15). Die *trans*-Stellung der Atome C2 und C15 zu den C=C-Bindungen steht im Einklang mit einem statischen *trans*-Effekt. Daher ist auch die σ -Bindung Pt–C15 (1.93 Å) erheblich kürzer als die Abstände Pt–C18, C19 (2.16, 2.13 Å). Ähnliche Bindungslängen weist (Pyridin)PtCl(σ : η^2 -C₈H₁₂OMe)⁸⁾ auf. Dagegen sind in (η -C₅Me₅)Pt(σ : η^2 -C₈H₁₂-C₅Me₅)⁹⁾ alle Bindungen vom Platin zum Cyclooctenylliganden ungefähr gleich lang (2.07–2.09 Å), da der η^5 -C₅Me₅-Ligand keinen *trans*-Einfluß ausübt.

Eine Bestätigung dafür liefern die gefundenen Kopplungskonstanten ¹J(¹⁹⁵Pt¹³C) für die an Pt gebundenen C-Atome: Liganden mit großem *trans*-Einfluß bewirken eine starke Pt-C-Kopplung J(PtC) zu *trans*-ständigen σ -gebundenen Kohlenstoffatomen¹⁰⁾ [3a: J(Pt,C15) = 849 Hz; (C₅Me₅)Pt(C₈H₁₂C₅Me₅): J(Pt,C) = 798 Hz⁹⁾].

In 4c sind die in 2a und 3a vorliegenden Strukturtypen in einem Molekül vereinigt. Da die beiden Teilstrukturen sich hier aber denselben Brückenliganden teilen müssen, sind die gefundenen Effekte nicht so ausgeprägt wie in 2a und 3a. Dies führt zu einer allerdings stark verzerrten Tripeldeckstruktur mit nichtplanarem bifacial η^5 : η^5 -gebundenem 2,3-Dihydro-1H-1,3-diborolyl-Liganden. Der Pt–Pt-Abstand beträgt 3.80 Å, er ist erwartungsgemäß länger als der Metall-Metall-Abstand im 30-VE-Tripeldeckerkomplex (η^5 -C₅H₅)Co(μ -1a – H)Pt(η^5 -1a – H)⁵⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit und der Degussa AG für eine großzügige Spende von K₂PtCl₄.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. – NMR-Spektren: Jeol-FX-900, Bruker AC 200 und WH 300. – Massenspektren: MAT CH7 und VG Micromass 7070 H.

(1,2:5,6- η -Cycloocta-1,5-dien)(1,3,4,5- η -1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-diborol)platin (2a) und (1- σ :4,5- η -Cyclooct-4-en-1-yl)(η^5 -1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,3-diborol-2-yl)platin (3a): 150 mg (0.80 mmol) 1a und 280 mg (0.68 mmol) Pt(COD)₂ werden in 50 ml Petrolether (PE) (40–60°C) 8 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird filtriert und nach Einengen über Al₂O₃/5% H₂O (2 × 15 cm, PE) bei –30°C chromatographiert. 2a und 3a laufen als einheitliche Zone und werden aus PE umkristallisiert [Ausb. 150 mg (45%) 2a und 3a]. Bei Destillation des Isomerenmisches (100°C/0.05 Torr) erhält man unter Ausbeuteverlusten reines 3a [Schmp. 73°C, aus PE (40–60°C)]. – MS (EI): m/z (%) = 493 (51, M⁺), 478 (9, [M – Me]⁺), 464 (100, [M – Et]⁺).

C₂₀H₃₆B₂Pt (493.2) Ber. C 48.70 H 7.36 Pt 39.55
Gef. C 48.51 H 7.54 Pt 39.40

(1,2:5,6- η -Cycloocta-1,5-dien)- μ -(η^5 -4,5-diethyl-2,3-dihydro-1,3-dimethyl-1H-diborol-2-yl)(1- σ :4,5- η -cyclooct-4-en-1-yl)diplatin (4b) und (1,2:5,6- η -Cycloocta-1,5-dien)- μ -(η^5 -2,3-dihydro-1,3,4,5-tetramethyl-1H-1,3-diborol-2-yl)(1- σ :4,5- η -cyclooct-4-en-1-yl)diplatin (4c): 220 mg (0.54 mmol) Pt(COD)₂ in 40 ml PE (40–60°C) werden bei 20°C mit 120 mg (0.8 mmol) 1b versetzt. Nach 3 h Rühren wird abgefrittet und chromatographiert (Al₂O₃/5% H₂O, 1.5 × 20 cm, PE). Aus der gelborangen Fraktion erhält man 4b (70 mg, 35% bzgl. Pt) bei –20°C als orange Kristalle. – MS (EI): m/z (%) = 754 (31, M⁺), 148 (6, 1b⁺), 108 (28). – Analog werden aus 460 mg (1.1 mmol) Pt(COD)₂ und 70 mg (0.60 mmol) 1c 220 mg (55%) 4c erhalten; Schmp. 210°C (Zers.). – MS (EI): m/z (%) = 726 (100, M⁺), 618 (47, [M – COD]⁺), 603 (19, [M – COD, Me]⁺), 422 (12 [M – PtCODH]⁺), 303 (8, [CODPt]⁺), 119 (4, [1c]⁺), 109 (10, [CODH]⁺), 108 (6, [COD]⁺).

C₂₃H₃₈B₂Pt₂ (726.0) Ber. C 38.03 H 5.27
Gef. C 38.27 H 5.17

Röntgenstrukturanalysen von 2a, 3a und 4c*

Die Daten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Im Falle von 2a und 4c wurde eine numerische, für 3a eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturen wurden nach der Schweratomermethode gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinert. Wasserstoffatome wurden in die Rechnungen nicht einbezogen.

Alle Rechnungen wurden mit dem Programm SHELX 76¹¹⁾ durchgeführt. Die Atomfaktoren wurden der Arbeit von Cromer und Mann¹²⁾, die Werte für die anomale Dispersion von Pt den International Tables¹³⁾ entnommen.

CAS-Registry-Nummern

1a: 18067-54-4 / 1b: 81620-71-5 / 1c: 93182-57-1 / 2a: 115796-85-5 / 3a: 115796-86-6 / 4b: 115796-87-7 / 4c: 115796-88-8 / Pt(COD)₂: 12130-66-4

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53303, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁾ XVIII. Mitteilung: W. Siebert, D. Büchner, H. Pritzkow, H. Wadehohl, F.-W. Grevels, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1511.

²⁾ W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943; und dort zitierte Literatur.

³⁾ W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **94** (1982) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 148; M. C. Böhm, N. Chester, J. Edwin, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadehohl, *Organometallics* **2** (1983) 1666.

⁴⁾ H. Wadehohl, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 50.

⁵⁾ H. Wadehohl, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **118** (1985) 729.

⁶⁾ K. Stumpf, W. Siebert, R. Köster, G. Seidel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 186.

⁷⁾ H. Römich, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1987.

⁸⁾ C. Panattoni, G. Bombieri, E. Forsellini, B. Crociani, U. Belluco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 187.

⁹⁾ D. O'Hare, *Organometallics* **6** (1987) 1766.

¹⁰⁾ M. H. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer, J. B. Stothers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1627; M. H. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer, J. B. Stothers, J. E. H. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8574.

¹¹⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, *A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

¹²⁾ D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321.

¹³⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, S. 149, The Kynoch Press, Birmingham 1974.