

237. Die oxydative Anlagerung von Methylchlorosilan an Tetrakis-(triphenylphosphin)-platin(0)

von **Walter Fink** und **Adrian Wenger**

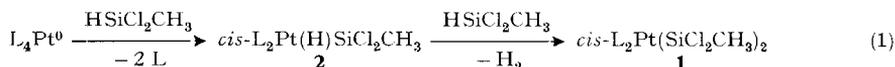
Monsanto Research S.A., 8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36

(16. IX. 71)

Summary. By oxydative addition of methylchlorosilane to tetrakis-(triphenylphosphine)-platinum(0) three types of silicon-platinum complexes are formed.

Die überraschende Selektivität von Tetrakis-(triphenylphosphin)-platin(0) als Katalysator für die Anlagerung von Methylchlorosilan an α -Olefine [1] bildete den Ausgangspunkt einer Untersuchung, die Aufschluss über die Reaktionsweise dieses Silans mit dem Platin(0)-Komplex geben sollte.

Methylchlorosilan im Überschuss reagiert langsam bei 40°, schneller in siedendem Benzol mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-platin(0) unter Freisetzung von Wasserstoff (1 Mol-Äqu.) und Triphenylphosphin (2 Mol-Äqu.) zum kristallinen *cis*-Bis-(methylchlorosilyl)-*bis*-(triphenylphosphin)-platin(II) (**1**) – Zers.-P. 179° (i. Vak.), IR.-Spektrum(Nujol): 1242 cm^{-1} (δ SiCH_3) und 800/787 cm^{-1} (ρ SiCH_3), einer intensiv gelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung. Methylchlorosilan verhält sich somit ähnlich wie Trichlorosilan [2].

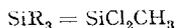
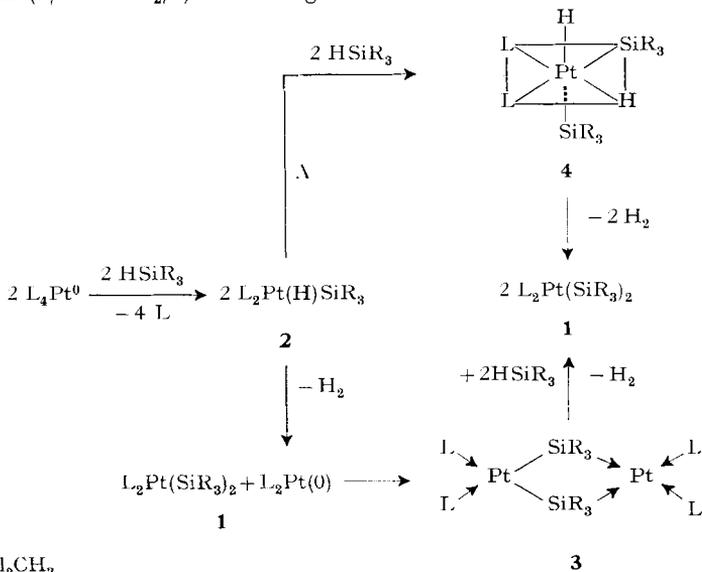


L = PPh_3

Die Zuordnung der Konfiguration für **1** an Hand der ν (Pt-P)-Absorptionen (bei *cis*-Komplexen zwei Banden im Bereich 410–440 cm^{-1}) ist in diesem Falle nicht möglich. Das in Benzol nur sehr wenig lösliche **1** gibt ein schwaches und schlecht aufgelöstes PR.-Spektrum. Das komplexe Multiplett im Bereich der SiCH_3 -Protonen (0,2–0,7 ppm; in C_6D_6 gegen Tetramethylsilan) deutet indessen darauf hin, dass in **1** die Silylgruppen *trans* zu den Triphenylphosphin-Liganden stehen.

Der Hydrido-Platin(II)-Komplex (**2**) wird unter diesen Reaktionsbedingungen nicht erhalten, auch nicht bei 25° und kürzeren Reaktionszeiten. Erfolgt jedoch die Umsetzung von L_4Pt^0 mit Methylchlorosilan in Hexan bei 24–50°, so entwickelt sich kein Wasserstoff; der weisse *cis*-Hydrido-methylchlorosilyl-*bis*-(triphenylphosphin)-platin(II)-Komplex (**2**) kann in sehr guter Ausbeute isoliert werden. **2** ist bei Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit bis 186° (Zers.-P. i. Vak.) beständig. Das IR.-Spektrum der Verbindung (in Nujol) enthält neben den Absorptionen der δ - und ρ - SiCH_3 -Schwingungen bei 1234 cm^{-1} und 788 cm^{-1} die der Pt-H-Schwingungen bei 2109 cm^{-1} (ρ Pt-H) und 773 cm^{-1} (δ Pt-H). Der gefundene Wert für ρ (Pt-H) entspricht dem eines hydridischen Wasserstoffs in *trans*-Stellung zu einer Triphenylphosphin-Gruppe in Platin(II)-Komplexen. **2** hat demnach *cis*-Konfiguration.

Der Übergang des Hydrido-silyl-platin(II)-Komplexes **2** in den Komplex **3** bei 0–25° wird nicht durch die Anwesenheit von Triphenylphosphin (aus der Reaktion stammend) katalysiert. Die Verwendung von Bis-(triphenylphosphin)-äthylen-platin(0) [4] an Stelle von L_4Pt^0 in Reaktion (1) führt ebenfalls zu Verbindung **3**. In Gegenwart von Methylchlorosilan wird jedoch **2** schon bei 0° unter Abspaltung von Wasserstoff (1/2 Mol $H_2/2$) in **3** übergeführt.



Experimentelles. – *Ausgangsmaterialien:* Methylchlorosilan stand zur Verfügung; es wurde vor der Verwendung destilliert. – L_4Pt^0 , das wir nach Literaturangabe [5] gewannen, war in Benzol nicht ohne Rückstand löslich (3–5% unlösliche Anteile). Die benzolische Lösung wurde daher unter Argon über Celite filtriert und bei Raumtemperatur im Vakuum aufkonzentriert. Nach dem Fällen mit Hexan, Filtration über eine Glasfritte und mehrmaligem Waschen mit demselben Lösungsmittel wurde der Komplex bei 25° im Hochvakuum getrocknet.

Darstellung der Verbindungen 1–3. – **1:** Auf 1,2 g (1 mMol) L_4Pt^0 werden i. Hochvak. bei tiefer Temperatur 30 ml trockenes Benzol und 15 ml Methylchlorosilan kondensiert, dann wird das Gemisch aufgetaut. Schon bei –40° beginnt die Reaktion unter Bildung eines weissen, kristallinen Niederschlags. Die Suspension wird 11 Std. im Bad von 60° magnetisch gerührt, wobei der Niederschlag intensiv gelb wird. Der freiwerdende Wasserstoff (21,3 ml NB. entspr. 95% d. Th.) wird nach beendeter Reaktion bestimmt. Das überschüssige Silan sowie ein Teil des Lösungsmittels werden i. Vak. abgezogen, der Rückstand unter Argon über eine Glasfritte filtriert, zweimal mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. bei 50° getrocknet: 0,77 g (82%) **1**.

$C_{38}H_{36}Cl_4P_2PtSi_2$	Ber. C 48,16	H 3,83	Cl 14,96	P 6,54%
(947,8)	Gef. „ 48,48	„ 3,97	„ 14,62	„ 6,61%

2: 1,2 g (1 mMol) L_4Pt^0 , 12 ml Hexan (oder auch 1-Hexen) und 2 ml Methylchlorosilan werden wie beschrieben zur Reaktion gebracht und 2–3 Std. im Bad von 25–30° gerührt. Nach Filtration, Waschen mit Hexan (1-Hexen) und Trocknen bei 25° i. Hochvak. betrug die Ausbeute an rein weissem Komplex 0,74 g (89%).

$C_{37}H_{34}Cl_2P_2PtSi$	Ber. C 53,24	H 4,11	Cl 8,50	P 7,42%
(834,7)	Gef. „ 52,89	„ 4,08	„ 8,31	„ 7,52%

1) Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium *Alfred Bernhardt*, Eibach über Engelkirchen, Deutschland, ausgeführt.

3: Auf 1,2 g (1 mMol) L_4Pt^0 werden, wie beschrieben, 10 ml Methylchlorosilan destilliert und die Suspension nach dem Auftauen während zweier Std. im Bad von 25° gerührt. Entwickelter Wasserstoff: 12,8 ml NB. (57%). Methylchlorosilan wird i. Vak. abgezogen, Hexan aufdestilliert und der Komplex über eine Glasfritte unter Argon filtriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen bei 35° i. Hochvak.: 0,76 g (92%) **3**.

$C_{74}H_{66}Cl_4P_4Pt_2Si_2$	Ber. C 53,30	H 3,99	Cl 8,51	P 7,43%
(1667,4)	Gef. „ 53,08	„ 4,01	„ 8,55	„ 7,38%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Fink*, *Helv. 54*, 1304 (1971).
 [2] *J. Chatt, C. Eaborn & P. N. Kapoor*, *J. chem. Soc. (A)* 1970, 881.
 [3] *Keiji Yamamoto, Tamio Hayashi & Makoto Kumada*, *J. organometal. Chemistry* 28, C37 (1971).
 [4] *C. D. Cook & G. S. Jauhal*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1464 (1968).
 [5] *Inorganic Syntheses XI*, 105.

238. B, B, B-Trimethyl-N, N, N-triäthylborazin- und B, B, B-Triäthyl-N, N, N-trimethylborazin-molybdäntricarboxyl¹⁾

von **K. Deckelmann** und **H. Werner**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(20. IX. 71)

Summary. The title compounds have been prepared in low yields starting with *cis*-(CH_3CN)₃-Mo(CO)₃ or Mo(CO)₆ (photochemical route). The new complexes are generally less stable than the corresponding hexaalkylborazine-chromium compounds and react very smoothly with *Lewis* bases by cleavage of the borazine-metal bond. The IR.-spectra indicate the similarity of type of bonding in hexaalkylborazine-molybdenum and -chromium complexes.

1. *Einleitung.* Über Darstellung und Eigenschaften von Hexaalkylborazin-chrom-tricarboxylen – der ersten Gruppe von Übergangsmetall-Komplexen des «anorganischen Benzols» – hatten wir in letzter Zeit mehrfach ausführlich berichtet [2–6]. Trotz intensiven Bemühungen war es uns zunächst nicht gelungen, ausgehend von Mo(CO)₆ oder *cis*-(CH_3CN)₃Mo(CO)₃ einen stabilen Hexaalkylborazin-molybdäntricarboxyl-Komplex zu isolieren; spätere Arbeiten (in deren Rahmen eine Reihe neuer Tris-nitril-metall-tricarboxyle, *cis*-(RCN)₃M(CO)₃, dargestellt wurden [7]) hatten ebenfalls keinen Erfolg. Erst die systematische Variation der Umsetzungsbedingungen brachte das erhoffte Resultat [8]. Wir berichten im folgenden über Darstellung und Eigenschaften der vorher unbekanntenen B, B, B-Trimethyl-N, N, N-triäthylborazin- und B, B, B-Triäthyl-N, N, N-trimethylborazin-molybdäntricarboxyle (I bzw. II).

2. *Darstellung der Komplexe I und II.* *cis*-(CH_3CN)₃Mo(CO)₃ (wie *cis*-(C_6H_5CN)₃Mo(CO)₃ [7]) reagiert unter den Bedingungen, unter denen *cis*-(CH_3CN)₃Cr(CO)₃ nahezu quantitativ $R_3B_3N_3R_3'Cr(CO)_3$ ergibt [3] [4], nicht mit B, B, B-Trimethyl-N, N, N-triäthyl- und B, B, B-Triäthyl-N, N, N-trimethylborazin. Bei Ansätzen ohne

¹⁾ 4. Mitteilung über «Metallkomplexe mit anorganischen π -Donatoren», siehe auch [1]; 3. Mitteilung siehe [2].