

## 224. Isomerisierung der Bis(triphenylphosphin)platin(0)-Komplexe von Bicyclo[4.2.1]non-1-en und Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en<sup>1)</sup>

von Erich Stamm<sup>2)</sup>, Konrad B. Becker<sup>3)</sup>, Peter Engel<sup>4)</sup> und Reinhart Keese<sup>2)5)</sup>

Universität Bern und Universität Basel

Herrn Prof. Dr. *Edgardo Giovannini* zum 70. Geburtstag gewidmet

(15. VI. 79)

---

### Isomerization of the Bis(triphenylphosphine)platin(0) Complexes of Bicyclo[4.2.1]non-1-ene and Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-ene

#### Summary

Isomerisation of the *Bredt*-Olefins **3** and **7** as the bis(triphenylphosphine)-Pt(0) complexes **1** and **8**, respectively, has been observed. The bridgehead-olefin **3** as well as the bicyclic olefins **4**, **5** and **6** have also been isomerized with catalytical amounts of (ethylene)bis(triphenylphosphine)platinum(0) (**2**).

---

Bei der Herstellung des (Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en)bis(triphenylphosphin)-platin(0)-Komplexes (**1**) [1] aus (Äthylen)bis(triphenylphosphin)platin(0) (**2**) und Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (**3**) [2] hatten wir die Bildung von Bicyclo[4.2.1]non-7-en (**4**) und weiteren Olefinen der Molekularformel C<sub>9</sub>H<sub>14</sub> beobachtet. Wir teilen hier diese durch Pt(0)-Komplexe ausgelöste Isomerisierung von Olefinen mit, die unseres Wissens bisher nicht beschrieben wurde.

Wird isomerenfreies Olefin **3** mit dem Pt(0)-Komplex **2** in Toluol bei -60° zusammengebracht, so wird - möglicherweise in einem assoziativen Prozess<sup>6)</sup> - das ligandierte Äthylen gegen Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (**3**) ausgetauscht. Das Olefin **3** kann aus dem Komplex **1**, der sich in Toluol, Methylenchlorid oder Essigester löst, mit Schwefelkohlenstoff leicht wieder freigesetzt werden [1].

Während bei -20° Lösungen des Pt(0)-Komplexes **1** in Toluol über mehrere Monate stabil sind, isomerisiert sich das in **1** komplexierte Olefin **3** bei Raum-

---

1) Auszugsweise vorgetragen auf der GDCH-Hauptversammlung, München, 15. September 1977 und auf der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Bern, 20. Oktober 1978.

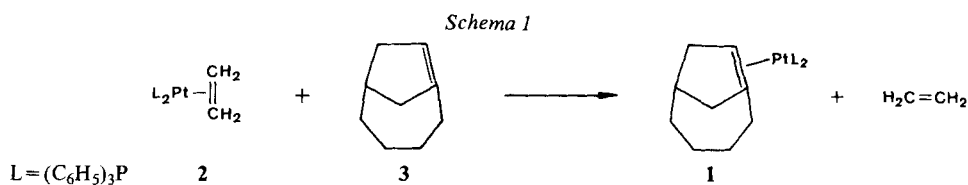
2) Institut für organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern.

3) Institut für organische Chemie der Universität Basel.

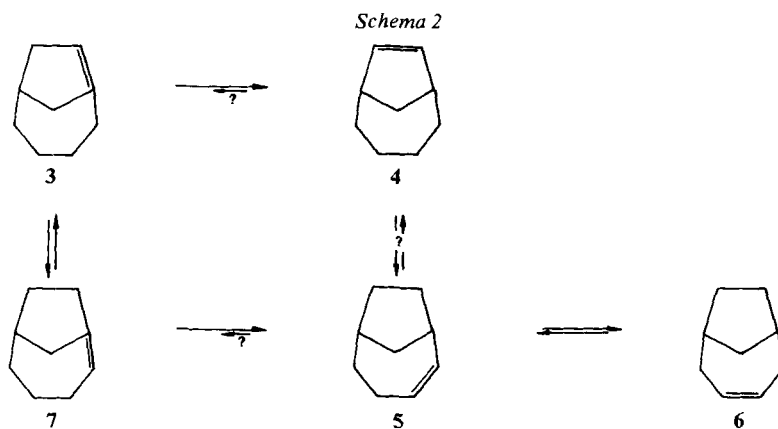
4) Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

5) Korrespondenz-Autor.

6) Sowohl bei -60° als auch bei Raumtemperatur kann im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum freies Äthylen erst nach Zugabe von **3** nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit anderen Untersuchungen derartiger Austauschreaktionen [3] (siehe auch Fussnote 9).



temperatur nach einer Woche zu einem Gemisch der bicyclischen Olefine **3**, **4** und **5** im Verhältnis 3:10:1. Bei 60° beträgt das Verhältnis dieser Olefine nach 1 Stunde ca. 2:10:2. Daneben lassen sich in beiden Fällen Spuren von Bicyclo[4.2.1]non-3-en (**6**), jedoch kein Brückenkopfolefin **7**, nachweisen.



Wird jedoch eine Probe des Pt(0)-Komplexes **1** in Lösung nur kurz auf 40° erwärmt, so werden beim Abkühlen Kristalle erhalten, die gemäss einer Röntgenstrukturanalyse aus einem Gemisch der Komplexe **1** und **8** bestehen (s. Fig. 1<sup>7)</sup>).

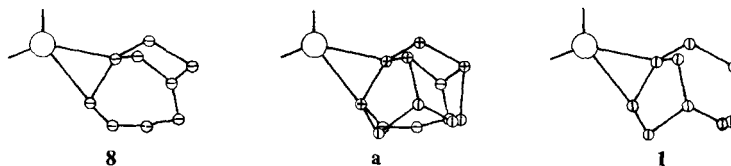


Fig. 1. Röntgenstrukturanalyse von partiell isomerisiertem Komplex **1**. Die Kristalle besitzen die in a wiedergegebene Struktur (O = Pt; die beiden Triphenylphosphinliganden sind weggelassen) und bestehen aus einem Gemisch von **1** und **8**.

In kristalliner Form ist der Komplex **1** hingegen weitgehend stabil. Erst beim Schmelzen (140°) finden unter Zersetzung Umlagerungen statt, bei denen überwiegend Bicyclo[4.2.1]non-7-en (**4**) gebildet wird; das isomere Olefin **5** entsteht nur in ganz geringem Mass.

Der aus dem zu **1** isomeren *Bredt*-Olefin<sup>8)</sup> **7** und der Pt(0)-Verbindung **2** zugängliche Komplex **8** ist in Lösung ebenfalls labil. So bildet sich aus diesem in

<sup>7)</sup> Über die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle wird der eine von uns (P. E.) gesondert berichten.

<sup>8)</sup> Für die Definition s. vorangehende Mitteilung [4], Fussnote 2.

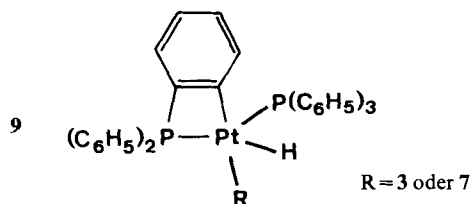
Essigester/Hexan neben dem Olefin **4** hauptsächlich Bicyclo[4.2.1]non-2-en (**5**). Besonders bemerkenswert ist die Beobachtung, dass dabei auch das isomere *Bredt*-Olefin **3** gebildet wird.

Das *Bredt*-Olefin **3** lässt sich in Lösung mit dem Äthylenkomplex **2** auch katalytisch umlagern: beim Erwärmen von **3** mit ca. 30 mol% **2** in Toluol während mehrerer Stunden auf 50° lassen sich die isomeren Olefine **4** und **5** nachweisen.

Es stellte sich daher die Frage, ob auch die viel weniger gespannten Olefine **4**, **5** und **6** [4], von welchen bisher keine kristallinen Bis(triphenylphosphin)platin(0)-Komplexe erhalten wurden<sup>9)</sup>, sich in Gegenwart von **2** wie die Brückenkopf-Olefine **3** und **7** isomerisieren. Tatsächlich lagern sich die reinen Olefine **4**, **5** und **6** mit **2** als Katalysator langsam ineinander um (*Schema 2*), wengleich die Reaktionsbedingungen auch viel energischer als bei der Isomerisierung von **3** und **8** sind (100°/24 Std.).

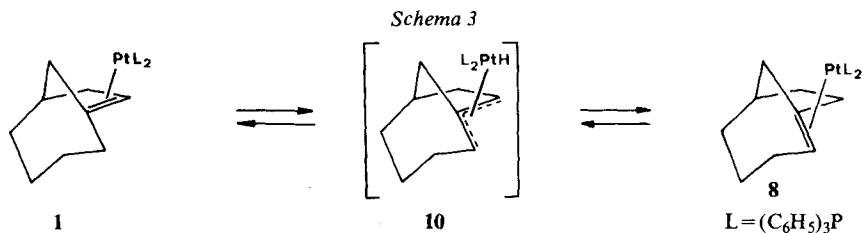
*Mechanismus.* Für die durch Komplexe der Übergangsmetalle katalysierte Umlagerung von Olefinen werden verschiedene Mechanismen diskutiert [6]. Die mechanistische Variante, bei der eine schrittweise [1,2]-H-Verschiebung unter intermediärer Bildung eines Metallcarbenkomplexes erfolgt [7], ist zumindest für die Isomerisierung der Pt(0)-Komplexe **1** ⇌ **8** wenig wahrscheinlich, da der Brückenkopf als tertiäres Zentrum hierfür ohne tiefgreifende strukturelle Änderung des Kohlenstoffgerüsts des bicyclischen Liganden kaum in Frage kommt.

In den meisten bisher untersuchten Fällen verläuft die Isomerisierung über Addition/Eliminierung eines Übergangsmetallhydrides, wobei intermediär Alkylmetallkomplexe gebildet werden [8]. Ein solcher Mechanismus setzt als eigentlichen Katalysator ein Übergangsmetallhydrid voraus, das als solches eingesetzt oder *in situ* gebildet wird. Da jedoch im vorliegenden Fall die Isomerisierungen in protonenfreiem Lösungsmittel oder sogar beim Schmelzen ablaufen, ist diese Reaktionsweise wenig wahrscheinlich. Allenfalls kommt die Bildung eines Platinhydrid-Komplexes der Struktur **9** in Frage.



Doch gibt es für solche Einschubreaktionen in die *o*-ständige C,H-Bindung bei (Alken)bis(triphenylphosphin)platin(0)-Komplexen, die bei **1** bzw. **8** zudem rasch und reversibel verlaufen müssten, keinerlei Anhaltspunkte [9].

Unsere Resultate lassen sich am einfachsten dadurch erklären, dass die Umlagerung des Brückenkopf-Olefins **3** im Komplex **1** zum Olefin **7** in Komplex **8** über ein intermediäres  $\pi$ -Allylmetallhydrid mit der Struktur **10** abläuft.



<sup>9)</sup> Im Gegensatz zu den Brückenkopf-Olefinen **3** und **7** setzen die Olefine **4**, **5** und **6** aus **2** bei -60° Äthylen nur langsam frei [5].

Isomerisierungen von Olefinen über  $\pi$ -Allylmetallhydride sind bekannt, wurden bisher aber nur in wenigen Fällen nachgewiesen [10]. Modellbetrachtungen lassen zudem vermuten, dass in **10** die Komplexierung auf der *exo*-Seite günstiger als auf der *endo*-Seite ist.

Mit der Isolierung und Charakterisierung der reinen Komplexe **1** und **8** sowie eines Gemisches von **1** und **8** beim Erwärmen von **1**, gehört die hier beschriebene katalytische Isomerisierung zu den wenigen Beispielen, bei denen Zwischenprodukte der Katalysenreaktion gefasst werden können. Inwieweit die Umlagerungen der weniger gespannten Olefine **4**, **5** und **6** ineinander über die Komplexe der *Bredt*-Olefine **3** und **7** ablaufen, muss noch geklärt werden.

Für die kritische Durchsicht des ursprünglichen Manuskriptes danken wir Dr. H.-U. Blaser und Prof. Dr. R. Scheffold. Diese Untersuchungen wurden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.560-0.76 und Nr. 2.046-0.78) nachhaltig gefördert.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Siehe [4]. Als Lösungsmittel wurden verwendet: Äthanol (*Merck, p.a.*), Benzol (*Fluka, puriss. p.a.*), Hexan (*Merck, p.a.*), Pentan (*Fluka, puriss. p.a.*), Toluol (*Fluka, puriss. p.a.*), Wasser (bidest., mit Ar entgast). Qualität der Reagentien: Äthylen (*Fluka, purum*), Kaliumtetrachloroplatinat(II) (*Engelhard Chemicals*), Natriumborhydrid (*Fluka, purum*), Triphenylphosphin (*Fluka, puriss.*). Als Referenz für die  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektren wurde Trimethylphosphit als externer Standard verwendet. Für die kapillar-gas-chromatographischen Untersuchungen wurde eine Säule UCON HB 20 m, verwendet.

*Herstellung von (Äthylen)bis(triphenylphosphin)platin(0) (2)* [11] [12]. In die gelbe, klare Lösung aus getrocknetem Bistriphenylphosphin(sauerstoff)platin(II) in 100 ml abs. Äthanol wurde während  $\frac{1}{2}$  Std. Äthylen eingeleitet. Dann wurde unter fortwährendem Äthyleneinleiten eine Lösung zugetropft, die durch Aufschlänmen von ca. 0,4 g Natriumborhydrid in 25 ml abs. Äthanol und Filtration nach 10 Min. zubereitet worden war. Nach kurzer Zeit wurde die Lösung trüb. Nach weiteren 30 Min. wurde der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Wasser, abs. Äthanol sowie Pentan gewaschen und bei 0,1 Torr getrocknet: 2,406 g (54% bez. Kaliumtetrachloroplatinat(II)) fast weisses Kristallisat vom Smp. 124–125° (Zers.; [12]: 122–125°). -  $^1\text{H}$ -NMR. (Toluol- $d_8$ , 100 MHz): 2,52 m, Äthylenprotonen; Nichtäquivalenz dieser Protonen durch  $^3\text{J}(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$  verursacht;  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $d \times m$ ,  $^2\text{J}(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 61$ ; 7,0 (m, br.); 7,48 (m, br.); Verunreinigung bei 0,44. -  $^{31}\text{P}$ -NMR. ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 40,5 MHz,  $^1\text{H}$ -rauschentkoppelt): 124,9 (s;  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $d$ ,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 4067,5$  (vgl. aber [3]). -  $^{13}\text{C}$ -NMR. (THF- $d_6$ ; 25,2 MHz,  $^1\text{H}$ -rauschentkoppelt): 39,0 (scheinbares  $t$ ,  $X$ -Teil von  $AA'X$ -System, mit  $^2\text{J}_{\text{cis}}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) + ^2\text{J}_{\text{trans}}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 22,6$ , Äthylen-C-Atome);  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $d \times \ll t \gg$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{195}\text{Pt}) = 195,6$ ; 128,2 ( $\ll t \gg$ ,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$  und  $^5\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 9,3$ ,  $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{195}\text{Pt}) \leq 2$ ,  $C_{\text{meta}}$ ); 129,4 (s,  $C_{\text{para}}$ ); 134,4 ( $\ll t \gg$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$  und  $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 14,7$ ,  $C_{\text{ortho}}$ ;  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $d \times \ll t \gg$ ,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{195}\text{Pt}) = 20,2$ ); 138,8 ( $\ll t \gg$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$  und  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 40,7$ ,  $C_{\text{ipso}}$ ;  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $d \times \ll t \gg$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{195}\text{Pt}) = 30,3$ ).

Wurde die Lösung von Natriumborhydrid vorgelegt und die alkoholische Lösung von Bis(triphenylphosphin)(sauerstoff)platin(II) in Gegenwart von Äthylen zugetropft, so wurde ein helleres Produkt erhalten.

*Herstellung von (Bicyclo[4.2.1]non-1-en)bis(triphenylphosphin)platin(0) (8)*. Zu einer auf  $-60^\circ$  gekühlten Lösung von 0,443 g (0,59 mmol) **2** in 10 ml Toluol wurden unter Ar 60 mg (0,49 mmol) Bicyclo[4.2.1]non-1-en (**7**) injiziert. Das Gemisch wurde 1 Std. bei  $-60^\circ$  belassen, dann auf  $0^\circ$  gebracht und bei dieser Temp. i.V. (0,05 Torr) eingedampft. Der Rückstand wurde in Toluol/Dichlormethan gelöst und an 30 g Kieselgel (*Camag*, neutral, Akt. I) bei  $0^\circ$  mit Äther chromatographiert. Nach 2maliger Kristallisation aus Chloroform/Hexan wurden 95 mg Kristallisat isoliert; die Mutterlauge enthielt noch weitere 208 mg **8**. Ausbeute 68%. Smp. 181–187° (Zers.), Rf (Aluminiumoxid, Essigester/Hexan 1:1) 0,79. -  $^1\text{H}$ -NMR. ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz): 0,8–2,3 (Signalhaufen); 6,9–7,6 (Signalhaufen). -

MS.: 154(53), 122(30), 93(48), 80(100), 79(93), 78(84) und 10mal verstärkt: 841 ( $M^+$ ), 719 ( $M^+ - 122$ ), 579 ( $M^+ - 262$ ), 457 ( $M^+ - 122 - 262$ ).

$C_{45}H_{22}P_2Pt$  (841,9) Ber. C 64,19 H 5,27 P 7,36% Gef. C 64,01 H 5,37 P 7,21%

Andere Ansätze haben gezeigt, dass **8** auch so, wie bei der Herstellung von **1** beschrieben [1], chromatographiert werden kann.

*Herstellung von (Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en)bis(triphenylphosphin)platin(0) (1)* (siehe [1]). - *Isomerisierung der Bis(triphenylphosphin)komplexe 1 und 8.* - a) Der Komplex **1** wurde unter Argon trocken erhitzt und der Festkörper nach dem Abkühlen in wenig Toluol gelöst.

b) Lösungen des Komplexes **1** in Toluol wurden entgast und unter Lichtausschluss erwärmt.

c) Lösungen des Komplexes **8** in Essigester/Hexan wurden leicht erwärmt.

Die jeweiligen Lösungen wurden anschliessend mit Schwefelkohlenstoff versetzt und nach 1 Std. die aus ihren Komplexen freigesetzten Olefine samt dem Lösungsmittel abdestilliert. Die Destillate wurden im Kapillar-GC. durch Vergleich mit Lösungen authentischer Olefine [4] analysiert.

*Katalytische Isomerisierung der Olefine 3, 4, 5 und 6.* Für katalytische Isomerisierungen wurde eine Probe der Olefine jeweils in Toluol gelöst, mit einer Spatelspitze Komplex **2** versetzt, unter Argon entgast, dann unter Lichtausschluss erhitzt und wie zuvor aufgearbeitet. In Kontrollexperimenten wurde festgestellt, dass die Olefine **3**, **4**, **5** und **6** beim Erhitzen in Toluol auf 100° während 16 Std. isomerenfrei bleiben.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel, O. Ermer & R. Keese, *Angew. Chemie* 91, 746 (1979); *ibid.* int. Ed. 18 (1979), im Druck.
- [2] K. B. Becker, *Helv.* 60, 81 (1977).
- [3] C. A. Tolman, W. C. Seibel & D. H. Gerlach, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 2669 (1972).
- [4] E. Stamm, H. R. Leu & R. Keese, *Helv.* 62, 2174 (1979).
- [5] U. C. Vögeli, E. Stamm & R. Keese, unveröffentlicht.
- [6] a) N. R. Davies, *Rev. pure appl. Chemistry* 17, 83 (1967); b) C. W. Byrd, 'Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis', Academic Press, New York 1967, 67; c) B. Corain & G. Puosi, *J. Catalysis* 30, 403 (1973); d) A. J. Hubert & H. Reimlinger, *Synthesis* 1970, 405; e) R. F. Heck, 'Organotransition Metal Chemistry, a Mechanistic Approach', Academic Press, New York 1975, Kap. V, S. 76.
- [7] a) N. R. Davies, *Austral. J. Chemistry* 17, 212 (1964); vgl. dazu [8b] Fussnote 6; b) D. T. Laverty, J. J. Rooney & A. Stewart, *J. Catalysis* 45, 110 (1976).
- [8] a) J. F. Harrod & A. J. Chalk, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3491 (1966); b) R. Cramer, *ibid.* 88, 2272 (1966); c) R. Cramer & R. V. Lindsey, jr., *ibid.* 88, 3534 (1966); d) H. A. Tayim & J. C. Bailar, jr., *ibid.* 89, 3420 (1967); e) D. T. Laverty, J. J. Rooney & A. Stewart, *J. Catalysis* 45, 110 (1976); f) B. I. Cruickshank & N. R. Davies, *Austral. J. Chemistry* 26, 1935 (1973); g) W. T. Hendrix & J. L. v. Rosenberg, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 4850 (1976).
- [9] a) G. W. Parshall, *Accounts chem. Res.* 3, 139 (1970); b) D. M. Blake & C. J. Nyman, *Chem. Commun.* 1969, 483; c) D. E. Webster, *Adv. organometall. Chemistry* 15, 147 (1977).
- [10] a) H. Bönnemann, *Angew. Chemie* 82, 699 (1970); *ibid.* int. Ed. 9, 736 (1970); b) C. P. Casey & C. R. Cyr, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 2248 (1973); c) D. Bingham, B. Hudson, D. E. Webster & P. B. Wells, *J. chem. Soc. Dalton* 1974, 1521; d) P. Colborn & F. Scheinmann, *J. chem. Soc. Perkin I* 1973, 2870; e) J. F. Nixon & B. Wilkins, *J. organometall. Chemistry* 80, 129 (1974).
- [11] R. Ugo, F. Cariati, G. La Monica & J. J. Mrowca, *Inorg. Synth.* XI, 105.
- [12] C. D. Cook & G. S. Jauhal, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1464 (1968).