

Journal of Organometallic Chemistry, 405 (1991) C1–C5
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21610PC

Preliminary communication

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

XXXIX *. Baseninduzierte $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -Freisetzung aus Hydrido-Silyl-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiR}_3$

Christine Müller und Ulrich Schubert *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)
 (Eingegangen den 5. Dezember 1990)

Abstract

Treatment of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiMePh}_2$ with methyl lithium or t-butyllithium followed by reaction with methyl iodide or 3,3-dichloro-1,2-diphenylcyclopropane does not give substitution products of the anticipated anionic silyl complex. Oxidative addition of the carbon-halogen bonds to $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ is instead observed, and the complex *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})\text{Me}$ or *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Pt}-\overline{\text{C}}\text{Cl}-\text{CPh}=\text{CPh}$ are formed as major products.

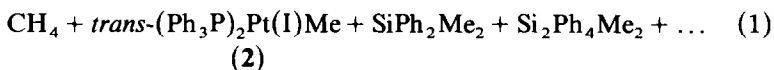
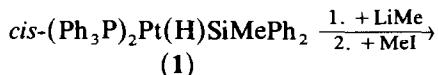
Silyl- oder Stannyl-substituierte Carbonylmetallate, z.B. $[(\text{CO})_{4-n}(\text{R}'_3\text{P})_n\text{Fe}-\text{ER}_3]^-$ ($n = 0-2$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$) [2], $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{ER}_3]^-$ [3,4] oder $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{ER}_3]^-$ [5], die sich durch Deprotonierung der entsprechenden Hydrido-Silyl- bzw. Hydrido-Stannyl-Komplexe leicht darstellen lassen, haben sich in jüngster Zeit als außerordentlich interessante Synthese-Bausteine in der Komplexchemie und metallorganischen Chemie erwiesen. Die Anwesenheit eines Silyl- oder Stannyl-Liganden führt dazu, daß derartige Komplexe nicht nur die für Carbonylmetallate typischen Substitutions-Reaktionen eingehen, sondern bei der Umsetzung mit Dihalogen-Verbindungen auch als Synthese-Äquivalente für dianionische Komplexe eingesetzt werden können.

Ziel unserer Untersuchungen ist es, das Synthese-Potential anionischer Silyl- und Stannyl-Komplexe auch für CO-freie Metallkomplexe zu nutzen. Wir berichten in dieser Arbeit über entsprechende Versuche mit den leicht zugänglichen Hydrido-Silyl-Komplexen $\text{L}_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiR}_3$.

Zugabe einer äquimolaren Menge Methyl lithium zu einer Suspension von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiMePh}_2$ (**1**) [6] in Diethylether führt sofort zu lebhafter Methan-Entwicklung. Gibt man nach Abklingen der Gas-Entwicklung Methyl iodid zu, so wird eine einzige Phosphor-haltige Verbindung gebildet, die im Vergleich mit einer aus

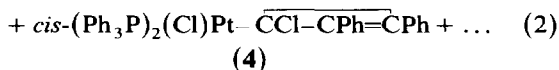
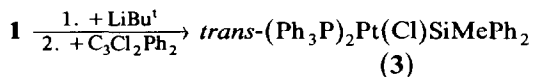
* XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$ und MeI [7] unabhängig hergestellten Probe als *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})\text{Me}$ (**2**) identifiziert wurde (Gl. 1). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können SiPh_2Me_2 und $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{Me}_2$ als Silicium-haltige Produkte nachgewiesen werden. Verwendet man *t*-Butyllithium als Base, verläuft die Reaktion völlig analog; neben $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{Me}_2$ entstehen $\text{SiPh}_2\text{Me}^t\text{Bu}$ und HSiPh_2Me als siliciumorganische Produkte. Letzteres Ergebnis beweist, daß das bei der Umsetzung von **1** mit LiMe und MeI nachgewiesene Dimethyldiphenylsilan nicht durch reduktive Eliminierung aus einem intermediär gebildeten Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Me})\text{SiMePh}_2$ gebildet wird, daß also der zweite Alkyl-Substituent am Silicium nicht vom Alkylierungsmittel (MeI), sondern von der Base stammt.



Geht man von den Komplexen *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiPh}_3$ oder *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Si}(\text{OEt})_3$ aus, wird ebenfalls nur **2** gebildet.

Durch Umsetzung der anionischen Silyl-Komplexe $[(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})\text{FeSiR}_3]^-$, $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{SiR}_3]^-$ oder $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{SiR}_3]^-$ mit 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropan können die entsprechenden Cyclopropenyliden-Komplexe dargestellt werden [4,5]. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt dabei Substitution eines Chlor-Substituenten des Cyclopropens durch den Metallat-Rest, im Folgeschritt dann R_3SiCl -Eliminierung unter Bildung der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung. Setzt man den Platin-Komplex **1** mit *t*-Butyllithium um und gibt anschließend 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropan zu (Gl. 2), beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches neben einigen sehr schwachen Signalen bei 25.9, 23.4 und 21.6 ppm ein Singulett bei 28.1 ppm ($^1J(\text{PtP})$ 3021 Hz) und ein Dublett von Dubletts bei 13.7 und 17.7 ppm ($^1J(\text{PtP})$ 4249 bzw. 2014 Hz). Das Singulett dürfte dem Komplex *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{SiMePh}_2$ (**3**) zuzuordnen sein, da $^1J(\text{PtP})$, ebenso $^3J(\text{PtSiCH})$ im ^1H -NMR-Spektrum (28 Hz), den entsprechenden Werten des bekannten Komplexes *trans*- $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{SiMePh}_2$ sehr ähnlich sind (2842 bzw. 29 Hz), der durch Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{SiMePh}_2)_2$ mit HCl dargestellt wurde [8]. Das Signalmuster des zweiten Hauptproduktes (**4**) ist typisch für einen Komplex *cis*- L_2PtXY . Da die beiden Komplexe nicht voneinander getrennt werden konnten, wurde **4** auf unabhängigem Weg dargestellt. Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropan ergab **4** als analysenrein isolierbare Verbindung mit identischen spektroskopischen Daten. Der Cyclopropyl-Komplex **4** ist das Produkt der oxidativen Addition einer C-Cl-Bindung des Dichlorcyclopropan-Derivats an das $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -Fragment.



Bei den Umsetzungen nach Gl. (1) und (2) entstehen also keine Produkte, die auf Substitutions-Reaktionen eines anionischen Komplexes zurückgeführt werden

können, die Produkte **2** und **4** werden vielmehr durch oxidative Addition der C-Halogen-Bindungen an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ gebildet. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}$ mit Basen gemacht [9,10]. Analog zu den in Ref. 10 diskutierten mechanistischen Möglichkeiten könnten die Umsetzungen nach Gl. (1) und (2) wie folgt ablaufen:

(i) Bei der Umsetzung von **1** mit RLi wird SiMePh_2^- durch das Carbanion verdrängt. Der resultierende, sehr instabile Alkyl-Hydrido-Komplex zerfällt unter Methan- bzw. Butan-Abspaltung und Freisetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$.

(ii) Komplex **1** wird durch RLi deprotoniert. Der entstehende anionische Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SiMePh}_2]^-$ zerfällt zu SiMePh_2^- und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$. Falls dieser Mechanismus zutrifft, würden sich die anionischen d^{10} -Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SiMePh}_2]^-$ ähnlich verhalten wie die neutralen d^{10} -Komplexe $\text{R}'_3\text{P}-\text{Au}-\text{SiR}_3$ [11] oder $(\text{R}'_3\text{P})_n\text{Ag}-\text{SiR}_3$ ($n = 1-3$) [12], die ebenfalls wie Silylanion-Äquivalente reagieren.

Eine Entscheidung zugunsten eines dieser oder auch anderer denkbarer Reaktionsmechanismen ist zur Zeit nicht möglich.

Experimentalteil

Alle arbeiten wurden in einer Atmosphäre von Sauerstoff- und Wasser-freiem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet, destilliert und mit Schutzgas gesättigt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer Bruker AC 200, die ^{31}P -, ^{195}Pt - und ^{29}Si -NMR-Messungen an einem Jeol FX 90 Q (36.3, 19.13 bzw. 17.75 MHz) aufgenommen. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem Gerät Shimadzu GC-8A mit einer Quarzkapillarsäule PB OV-210/Q (25 m \times 0.32 mm) durchgeführt.

Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiMePh}_2$ mit Methylithium und Methylidid. Zu einer Suspension von 126 mg (0.14 mmol) **1** in 2 ml Diethylether gibt man 0.13 ml (0.21 mmol) einer 1.6 *m* Methylithium-Lösung in Diethylether. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich nach gelb und es wird Methan freigesetzt (gaschromatographisch durch Koinjektion mit authentischer Probe nachgewiesen). Es liegt dann eine klare, gelbe Lösung vor, die nach 0.5 h Rühren bei Raumtemp. mit 30 mg (0.21 mmol) Methylidid versetzt wird. Dabei tritt durch Reaktion mit überschüssigem Methylithium erneut heftige Gasentwicklung ein. Nach 12 h Rühren und Zugabe von 15 ml Diethylether wird ein beigefarbener Niederschlag abfiltriert und die gelbe Lösung eingeeengt. Nach Zugabe von 25 ml Petrolether fällt *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})\text{Me}$ (**2**) aus. Ausb.: 57 mg (48%). Der Komplex wird ^1H -, ^{31}P - und ^{195}Pt -NMR-spektroskopisch im Vergleich mit einer authentischen Probe charakterisiert, die durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$ mit MeI nach Ref. 7 dargestellt wurde. ^1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 0.69$ (t, 3H, Pt- CH_3 , $^2J(\text{PtCH})$ 75 Hz, $^3J(\text{PPtCH})$ 6.7 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 27.4$ ppm (s), $^1J(\text{PtP})$ 3066 Hz. ^{195}Pt -NMR (Benzol- d_6 , rel. ext. $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{H}_2\text{O}$) von **2**: $\delta = -2482$ ppm (t), $^1J(\text{PtP})$ 3066 Hz. Die nach Ausfällung von **2** verbliebene Lösung wird ^1H - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -7.4$ (s, SiPh_2Me_2), -21.4 ppm (s, $\text{Si}_2\text{Ph}_4\text{Me}_2$).

*Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiMePh}_2$ mit *t*-Butyllithium und 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropan.* Eine Suspension von 569 mg (0.62 mmol) **1** in 60 ml Diethylether wird bei -5°C mit 1.95 ml (3.32 mmol) einer 1.7 *m* *t*-Butyllithium-Lösung

versetzt. Man beobachtet Gasentwicklung und Gelbfärbung der Lösung. Nach 80 min bei -5°C wird die Lösung über Filterflocken filtriert und zu einer Lösung von 186 mg (0.71 mmol) 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen in 5 ml Diethylether gegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch, das sich von zitronengelb nach orange verfärbt, auf Raumtemp. aufwärmen. Nach 90 min wird das Lösungsmittel weitgehend entfernt und durch Zugabe von 30 ml Petrolether ein hellgelber Niederschlag gefällt. Die abdekantierte orange Lösung wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Der Niederschlag wird in 6 ml Toluol aufgenommen. Man filtriert von Unlöslichem ab und entfernt das Lösungsmittel bis auf wenige ml. Nach Zugabe von 12 ml Petrolether erhält man einen gelben Niederschlag, der nach dreimaligem Waschen mit Petrolether ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert wird. Versuche das Produktgemisch, das laut ^{31}P -NMR-Spektrum hauptsächlich **3** und **4** enthält, säulenchromatographisch oder durch Umkristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln zu trennen waren nicht erfolgreich.

*Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Ph})=\text{CPh}$ (**4**).* Eine Lösung von 351 mg (0.47 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [13] in 12 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 123 mg (0.47 mmol) 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen versetzt. Man beobachtet eine stetige, langsame Gasentwicklung. Nach 5 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Vak. entfernt, der Rückstand mit insgesamt 50 ml Toluol extrahiert. Die Extraktionslösung wird eingeeengt und **4** durch Zugabe von Petrolether als cremefarbenes Pulver ausgefällt, dreimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 212 mg (46%). Schmp. 135°C (Zers.). Gef. C, 62.28; H, 4.20. $\text{C}_{51}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (980.8) ber.: C, 62.47; H, 4.11% $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 17.7$ (d, $^1\text{J}(\text{PtP})$ 2014 Hz, $^2\text{J}(\text{PPtP})$ 16 Hz), 13.7 ppm (d, $^1\text{J}(\text{PtP})$ 4249 Hz). ^{195}Pt -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -3353$ ppm (dd), $^1\text{J}(\text{PtP})$ 4248, 2014 Hz. Im ^1H -NMR-Spektrum werden nur Signale im Phenyl-Bereich beobachtet. Das gleiche gilt für das ^{13}C -NMR-Spektrum: Die Signale der Cyclopropenyl-Kohlenstoffatome sind entweder zu schwach oder liegen im gleichen Bereich.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Piana und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, JOM21507 im Druck.
- 2 K.C. Brinkman, A.J. Blakeney, W. Krone-Schmidt und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 3 (1984) 1325; E. Kunz und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 231; U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr und J. Müller, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1079; P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1414; P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroya und J. Fischer, *New. J. Chem.*, 14 (1990) 583.
- 3 E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker und U. Schubert, *New J. Chem.*, 12 (1988) 467; U. Kirchgässner und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1481.
- 4 U. Schubert, U. Kirchgässner, J. Grönen und H. Piana, *Polyhedron*, 8 (1989) 1589; U. Kirchgässner und U. Schubert, *Organometallics*, 7 (1988) 784; U. Kirchgässner, H. Piana und U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 5 U. Schubert und J. Schubert, unveröffentlicht.
- 6 C. Eaborn, B. Radcliff und A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 181.
- 7 J. Chatt und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1959) 705.
- 8 J. Chatt, C. Eaborn, S.D. Ibeke und P.N. Kapoor, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1343.
- 9 K.R. Grundy, *Inorg. Chim. Acta*, 53 (1981) L225.

- 10 V.V. Grushin, L.S. Akhrem und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) 403.
- 11 J. Meyer, J. Willnecker und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 223; H. Piana, H. Wagner und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 63.
- 12 H. Wagner und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2101.
- 13 U. Nagel, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1998.