
Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

XLI *. Darstellung von $(dppe)Pt(Me_2SiCH_2CH_2SiMe_2)$ durch Silylgruppen-Austausch

Ulrich Schubert * und Christine Müller

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
W-8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Juli 1991)

Abstract

When $(dppe)Pt(SiMe_3)_2$ is reacted with 1,2-bis(dimethylsilyl)ethane the silyl ligands are exchanged giving the title complex.

Austausch von Silyl-Liganden bei der Umsetzung von Silyl-Komplexen mit $HSiR_3$ ist ein präparativ nützlicher, aber relativ wenig angewandter und noch nicht systematisch untersuchter Weg zur Synthese von Übergangsmetall-Silyl-Komplexen, die auf direktem Weg schwierig herzustellen sind. Derartige Reaktionen sind nicht nur von Hydrido-Silyl-Komplexen bekannt (z.B. [2–6]), bei denen der Austausch der gesamten $HSiR_3$ -Einheit erfolgen kann, sondern in Einzelfällen auch von Silyl-Komplexen ohne zusätzlichen Hydrid-Liganden (z.B. [7,8]).

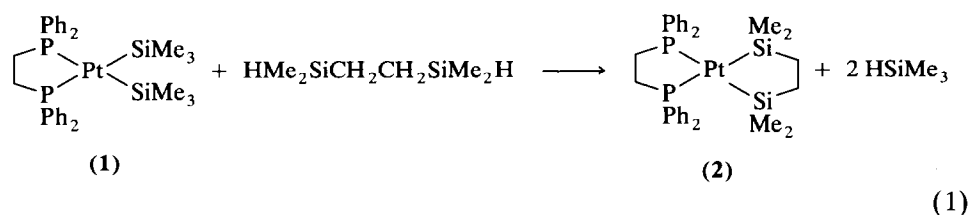
Wir berichten in dieser Arbeit über die Anwendung dieser Methode zur Darstellung eines Pt^{II} -Komplexes mit chelatisierendem Bis(silyl)ethan-Liganden ausgehend von $(dppe)Pt(SiMe_3)_2$ ($dppe = 1,2$ -Bis(diphenylphosphino)ethan) (1) [9]. Der Austausch der $SiMe_3$ -Liganden in diesem Komplex und in $(dppe)Pt(Cl)SiMe_3$ gegen $GeMe_3$ - oder $SnMe_3$ -Liganden wurde bereits früher untersucht [9]; während die Umsetzung mit $HGeMe_3$ quantitativ verläuft stellt sich wegen zu geringer Unterschiede in den Bindungsenergien mit $HGeMe_3$ ein Gleichgewicht ein. Um den Austausch eines Silyl-Liganden gegen einen anderen zu erreichen, muß daher eine Gleichgewichts-Verschiebung zugunsten des gewünschten Produktes erfolgen. Wir haben an Eisen-Komplexen gezeigt [4], daß Silan-Austauschreaktionen unter Trimethylsilan-Eliminierung besonders begünstigt sind, da $HSiMe_3$ bei Raumtemperatur flüchtig ist, aus der Reaktionslösung entweicht und damit für eine Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung steht.

* XL. Mitteilung siehe Lit. 1.

Platina-disilacyclopentane wurden bereits nach verschiedenen Methoden dargestellt, z.B. durch Umsetzung von 1,2-Bis(diphenylsilyl)ethan oder 1,2-Bis(dimethylsilyl)benzol mit $(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_3)$ [10], von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)$ mit 1,2-Bis(dimethylsilyl)benzol [11] oder Octamethyl-1,2-disilacyclobutan [12] oder von $(\text{PhMe}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{SiPh}_2\text{H})_2$ mit Acetylen [10].

Während $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)$ mit Bis(dimethylsilyl)methan in Benzol glatt zum Chelat-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2)$ reagiert [13], blieb die Umsetzung mit 1,2-Bis(dimethylsilyl)ethan bei Raumtemperatur sowohl in Benzol als auch ohne Lösungsmittel erfolglos. (Kürzlich wurde die durch $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)$ -katalysierte Umsetzung von ${}^n\text{PrC}\equiv\text{C}{}^n\text{Pr}$ mit 1,2-Bis(dimethylsilyl)ethan in Benzol bei 80°C beschrieben, bei der der entsprechende Chelat-Komplex als Zwischenstufe postuliert wird [14]).

Versetzt man eine benzolische Lösung von **1** mit 1,2-Bis(dimethylsilyl)ethan, so erkennt man nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal für **1** bei 56.3 ppm (${}^1J(\text{PtP})$ 1254 Hz) zwei neue Singulets mit sehr geringer Intensität bei 46.8 ppm (${}^1J(\text{PtP})$ 1076 Hz) und 44.3 ppm (${}^1J(\text{PtP})$ 4336 Hz). Nach 9 h bei 70°C erscheint eine weitere Resonanz bei 58.6 ppm (${}^1J(\text{PtP})$ 1368 Hz) unter gleichzeitiger Intensitäts-Abnahme des Signals für **1**. Nach 86 h bei 70°C ist im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur noch das Signal bei 58.6 ppm zu beobachten. Aus der Reaktionslösung läßt sich ein hellgelber Feststoff isolieren und elementaranalytisch und spektroskopisch als **2** charakterisieren. Die NMR-Spektren von **1** und **2** sind erwartungsgemäß sehr ähnlich.



Experimentaltteil

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 ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer Bruker AC 200, die ${}^{31}\text{P}$ -, ${}^{195}\text{Pt}$ - und ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen an einem Jeol FX 90 Q (36.3, 19.13 bzw. 17.75 MHz) aufgenommen.

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-1,2-bis(dimethylsilyl)ethanplatin(II) (2)

Eine Lösung von 181 mg (0.24 mmol) $(\text{dppe})\text{Pt}(\text{SiMe}_3)_2$ [9] in 15 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 1.4 g (9.56 mmol) $\text{HMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ versetzt und 86 h auf 70°C erhitzt (${}^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 60 ml Toluol aufgenommen. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert und auf wenige ml eingengt. Bei Zugabe von 15 ml Petrolether fällt **2** als hellgelbes Pulver aus, das noch dreimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird.

Ausb. 108 mg (60%). Schmp. 212 °C (Zers.). Gef. C, 52.05; H, 5.74. $C_{32}H_{40}P_2PtSi_2$ (737.9) ber. C, 52.09; H, 5.46%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol): $\delta = 58.6$ ($^1J(PtP)$ 1368 Hz). 1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 0.5$ (d, 12H, SiMe, $^3J(PtSiCH)$ 24.7 Hz, $^4J(PPtSiCH)$ 3.1 Hz); 1.43 (s, 4H, SiCH₂, $^3J(PtSiCH)$ 12.9 Hz); 1.92 (m, 4H, PCH₂). ^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 5.4$ (t, SiCH₂, $^2J(PtSiC)$ 26.4 Hz, $^3J(PPtSiC)$ 5 Hz); 19.5 (t, Me₂Si, $^2J(PtSiC)$ 63.9 Hz, $^3J(PPtSiC)$ 4.8 Hz); 31.6 (pst, PCH₂, $J(PC)$ 22.6 Hz). ^{29}Si -NMR (Benzol- d_6): $\delta = +34.3$ (dd, $^2J(P_{cis}PtSi)$ 10 Hz, $^2J(P_{trans}PtSi)$ 135 Hz). ^{195}Pt -NMR (Benzol- d_6): $\delta = -3881$ Hz (t, $^1J(PtP)$ 1368 Hz). Massenspektrum (70 eV, 190 °C) m/z (%) = 737 (73.4, $[M]^+$), 722 (100, $[M - Me]^+$), 707 (13.3, $[M - 2Me]^+$), 692 (18.5, $[M - 3Me]^+$), 677 (5.0, $[M - 4Me]^+$), 649 (2.4), 635 (10.6), 621 (1.9), 593 (38.2), 91 (0.6, $[PCH_2CH_2P]^+$), 78 (43.9, $[Ph]^+$).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden.

Literatur

- 1 U. Schubert, M. Knorr und C. Straßer, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 75.
- 2 J. Ruiz und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 862; J. Ruiz, P.O. Bentz, B.E. Mann, C.M. Spencer, B.F. Taylor und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1987) 2709.
- 3 M.J. Fernández, M.A. Esteruelas, L.A. Oro, M.C. Apreda, C. Foces-Foces und F.H. Cano, *Organometallics*, 6 (1987) 1751.
- 4 M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 879.
- 5 R.N. Haszeldine, L.S. Malkin und R.V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 323.
- 6 H.G. Woo und T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8043.
- 7 F.R. Anderson und M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 995.
- 8 H.G. Woo und T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3757.
- 9 A.F. Clemmit und F. Clockling, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1164.
- 10 C. Eaborn, T.N. Metham und A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1975) 2212; *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 377.
- 11 C. Eaborn, T.N. Metham und A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 107.
- 12 D. Seyferth, E.W. Goldman und J. Escudié, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 337.
- 13 M.D. Curtis und J. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6362.
- 14 M. Tanaka, Y. Uchimaru und H.-J. Lautenschlager, *Organometallics*, 10 (1991) 16.