

XIII. [☆] **Synthese und Eigenschaften von**
[Li(TMEDA)]₂Pt(CH₂CMe₂CMe₂CH₂)₂ (1); Vergleich
der Zersetzungstemperaturen von Metallacyclopentan-Komplexen
des Pt(II) und Ni(II) des Typs (1) mit und ohne β-Wasserstoff;
Kristallstruktur von (COD)PtCH₂SiMe₂SiMe₂CH₂ (8)

Ralf Wyrwa ^a, Hans-Otto Fröhlich ^{a,*}, Helmar Görls ^{b,1}

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena, Deutschland

^b Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Universität Jena, Lessingstraße 12, 07743 Jena, Deutschland

Eingegangen den 1. Februar 1995; in revidierter Form den 3. März 1995

Abstract

The air-sensitive complex [Li(TMEDA)]₂Pt(CH₂CMe₂CMe₂CH₂)₂ (**1**) was synthesized in 50% yield by treatment of (COD)PtCl₂ with LiCH₂CMe₂CMe₂CH₂Li. This "at-complex" was characterized by elementary analysis as well as by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. DTA investigations showed the following thermal decomposition temperature: *T*_{dec.} = 163°C. This decomposition temperature is significantly lower than those of the complexes [Li(TMEDA)]₂Pt(CH₂CHRCHRCH₂)₂ (R = H (**5**), *T*_{dec.} = 249°C; R = CH₃ (**6**), *T*_{dec.} = 225°C) and [Li(TMEDA)]₂Ni(CH₂CMe₂CMe₂CH₂)₂ (**2**) (*T*_{dec.} = 234°C). It is comparable with the decomposition temperatures of [Li(TMEDA)]₂Ni(CH₂CHRCHRCH₂)₂ (R = H (**3**), *T*_{dec.} = 182°C; R = CH₃ (**4**), *T*_{dec.} = 172°C). Attempts to prepare an "at-complex" containing heteroatoms in the metallacyclic ring by adding diethyl ether solution of LiCH₂SiMe₂SiMe₂CH₂Li (**7**) to (COD)PtCl₂ were unsuccessful. The reaction gave (COD)PtCH₂SiMe₂SiMe₂CH₂ (**8**) (yield: 80%). The complex was characterized by mass spectroscopy and X-ray diffraction. The crystal data and the final *R* values are as follows: crystal system: monoclinic, space group *P*2₁/*n* with cell parameters *a* = 6.369(1) Å, *b* = 20.016(2) Å, *c* = 12.913(2) Å, β = 94.42(1)°, *Z* = 4, *R* = 0.039, *R*_w = 0.047. The average distance Pt–C (in the 1-platina-3,4-disilacyclopentane ring) is 2.063(7) Å and the angle CH₂–Pt–CH₂ is 86.2(3)°.

Zusammenfassung

Der sehr luftempfindliche Komplex [Li(TMEDA)]₂Pt(CH₂CMe₂CMe₂CH₂)₂ (**1**) konnte durch Umsetzung von (COD)PtCl₂ mit LiCH₂CMe₂CMe₂CH₂Li in 50%iger Ausbeute erhalten werden. Der "at-Komplex" wurde elementaranalytisch sowie ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert. DTA-Messungen ergaben einen Zersetzungspunkt von *T*_z = 163°C. Diese Zersetzungstemperatur liegt signifikant unter denen der Komplexe [Li(TMEDA)]₂Pt(CH₂CHRCHRCH₂)₂ (R = H (**5**), *T*_z = 249°C; R = CH₃ (**6**), *T*_z = 225°C) und [Li(TMEDA)]₂Ni(CH₂CMe₂CMe₂CH₂)₂ (**2**) (*T*_z = 234°C). Sie ist vergleichbar mit den Zersetzungstemperaturen von [Li(TMEDA)]₂Ni(CH₂CHRCHRCH₂)₂ (R = H (**3**), *T*_z = 182°C; R = CH₃ (**4**), *T*_z = 172°C). Versuche zur Darstellung eines Heteroatoms im metallacyclischen Ring enthaltenden "at-Komplexes" durch Umsetzung von LiCH₂SiMe₂SiMe₂CH₂Li (**7**) mit (COD)PtCl₂ in Diethylether verliefen erfolglos. Die Umsetzung ergab (COD)PtCH₂SiMe₂SiMe₂CH₂ (**8**) in 80%iger Ausbeute. Der Komplex wurde massenspektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Folgende Daten und *R*-Werte wurden ermittelt: Kristallsystem:

[☆] XII. Mitteilung, vgl. Lit. [1].

* Corresponding author.

¹ Kristallstrukturanalyse.

monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 6.369(1) \text{ \AA}$, $b = 20.016(2) \text{ \AA}$, $c = 12.913(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94.42(1)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.039$, $R_w = 0.047$. Der mittlere Pt–C-Abstand (im 1-Platina-3,4-disilacyclopentan-Ring) beträgt $2.063(7) \text{ \AA}$, der Bindungswinkel $\text{CH}_2\text{–Pt–CH}_2$ $86.2(3)^\circ$.

Keywords: Platinum; Lithium; Metallacyclopentanes; X-ray structure

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallacycloalkanverbindungen gelang uns kürzlich die Synthese des ersten β -wasserstofffreien homoleptischen "at-Komplexes" des Nickels der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)_2]$ (**2**) (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) [1]. DTA-Messungen ergaben, daß (**2**) die höchste Zersetzungstemperatur ($T_z = 234^\circ\text{C}$) aller bisher untersuchten Nickelacyclopentan-Komplexe dieses Typs aufweist. Zum Vergleich seien die Zersetzungstemperaturen der beiden β -wasserstoffhaltigen Komplexe $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$ (**3**) ($T_z = 182^\circ\text{C}$) [1] und $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHMeCHMeCH}_2)_2]$ (**4**) ($T_z = 172^\circ\text{C}$) [2] genannt.

Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Metallacyclopentan-Komplexen eines weiteren Metalls der Nickeltriade, des Platin(II), vom Typ $\text{L}_2\text{PtCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (L = Neutralligand) zeigten recht überzeugend, daß die β -Hydrideliminierung bei den Platin(II)-Komplexen kaum der bevorzugte Schritt der

thermischen Zerfallsreaktion sein kann [3]. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, einen dem Nickel-Komplex (**2**) analogen Platin-Komplex, $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)_2]$ (**1**), darzustellen, zu charakterisieren und seine thermische Stabilität mit Hilfe von DTA-Messungen zu ermitteln, um dessen Zersetzungstemperatur mit denen der bereits beschriebenen Platin(II)-Verbindungen, $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$ (**5**) ($T_z = 249^\circ\text{C}$) [4] und $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CHMeCHMeCH}_2)_2]$ (**6**) ($T_z = 225^\circ\text{C}$) [2] sowie mit dem Nickel-Komplex (**2**) vergleichen zu können.

Im Zusammenhang mit der insgesamt hohen thermischen Stabilität solcher organometallischen homoleptischen "at-Komplexe" untersuchten wir weiterhin, ob auch Komplexe dieses Typs, die in den Platinacyclopentanringen Heteroatome enthalten, nach den bereits bekannten Verfahren [4] darstellbar und thermisch stabil sind. Da es uns inzwischen gelungen war, die unseres Wissens bisher noch nicht beschriebene Verbindung $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Li}$ (**7**) in guter Ausbeute zu erhalten, bot sich deren Umsetzung mit Dichloro(1,5-

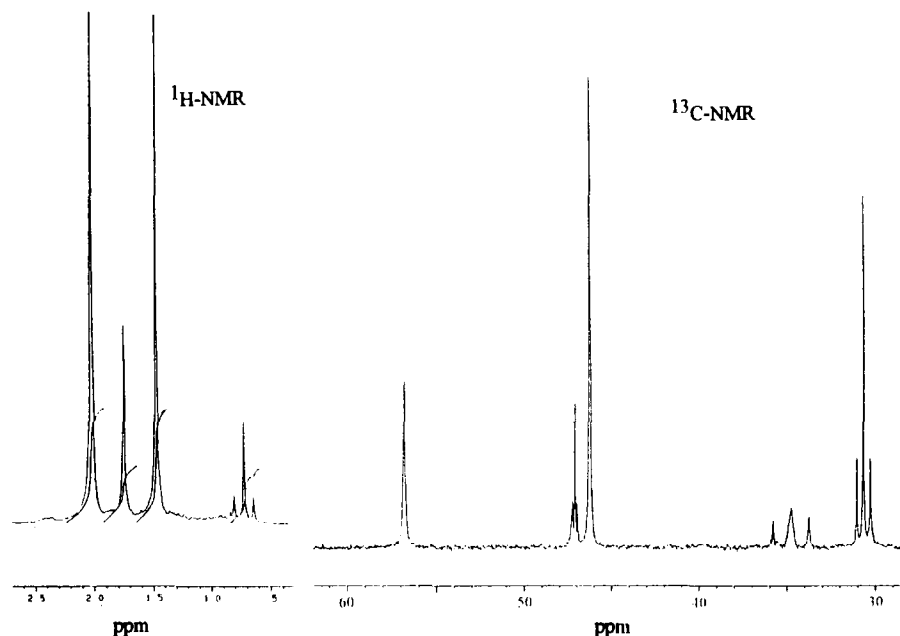


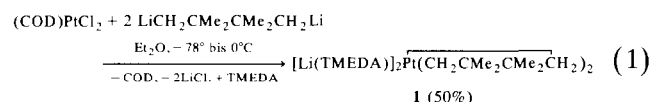
Abb. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von in C_6D_6 gelöstem (**1**).

cyclooctadien)platin(II), (COD)PtCl₂, an, da diese Verbindung bereits erfolgreich als Edukt bei der Synthese von "at-Komplexen" obigen Typs von uns eingesetzt worden war. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird nachfolgend berichtet.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Eigenschaften von [Li(TMEDA)]₂Pt(CH₂CMe₂CMe₂CH₂)₂ (1)

Das zur Synthese von (1) benötigte 1,4-Dilithio-2,2,3,3-tetramethylbutan wurde, wie in [4] beschrieben, in Anlehnung an Literaturvorschriften [5,6] erhalten. Die Synthese erfolgte gemäß (Gl. (1)).



Die farblose kristalline Verbindung ist sehr luftempfindlich. Die DTA-Untersuchung ergab eine überraschend niedrige Zersetzungstemperatur ($T_z = 163^\circ\text{C}$). Sie ist damit 86°C niedriger als die Zersetzungstemperatur des unsubstituierten Platin-Komplexes (5) und auch 71°C niedriger als die des analog zusammengesetzten Nickel-Komplexes (2). Die Vergleichbarkeit der DTA-Werte ist gegeben, da alle Messungen unter praktisch gleichen Meßbedingungen erfolgten.

Bezüglich der Platinverbindungen (1), (5) und (6) stehen die Resultate mit denen von Whitesides et al. [3] in Übereinstimmung, die besagen, daß die β -Hydridabstraktion nicht der entscheidende Schritt der thermischen Zerfallsreaktion sein kann, sondern daß – z.B. im Gegensatz zu Nickel(II)–Platin(II) unter oxidativer Addition geeigneter C–H-Gruppen leichter Platin(IV)–Hydrid-Spezies als erste Stufe der thermischen Zerfallsreaktion zu bilden vermag.

Die im Vergleich zu Nickel-Komplex (2) deutlich niedrigeren Zersetzungstemperaturen der Komplexe (3) und (4) werten wir als ein Indiz dafür, daß bei den unter unseren für Organonickelverbindungen "rauhem" Meßbedingungen die β -Hydrideliminierung eine merkwürdige Rolle spielt.

2.2. ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen von [Li(TMEDA)]₂Pt(CH₂CMe₂CMe₂CH₂)₂ (1)

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde (1) in C₆D₆ gelöst. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind in Abb. 1, die entsprechenden NMR-Daten in Tabelle 1 wiedergegeben.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) besteht aus vier Signalen, wobei das den α -CH₂-Gruppen der metallacyclischen Ringe zuzuordnende Signal zusätzlich zwei Satellitenpeaks aufweist, die durch Kernspinwechselwirkung der Wasserstoffatome mit dem Platinisotop

Tabelle 1
¹H- und ¹³C-NMR-Daten von (1)

	¹ H-NMR (ppm)	¹³ C-NMR (ppm)
Pt–CH ₂	0.72 (8H, s)	34.75 (br.)
Pt–CH ₂ –C(CH ₃) ₂	–	47.08
C(CH ₃) ₂	1.47 (24H, s)	30.66
N–CH ₂	1.74 (8H, s)	56.76
N(CH ₃) ₂	2.02 (24H, s)	46.20

¹⁹⁵Pt hervorgerufen werden. Die Kopplungskonstante beträgt $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 33.2$ Hz und ist damit nur unwesentlich kleiner als bei (5), wo sie den Wert 35.4 Hz aufweist [4]. Das Signal der α -CH₂-Gruppe ist gegenüber dem von (5) deutlich hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 0.61$ ppm), ein Phänomen, das auch bei den analogen Nickelverbindungen gefunden wurde [1] und sicher auf den +I-Effekt der Methylsubstituenten zurückzuführen ist. Das Singulett der Protonen der CH₃-Substituenten liegt bei $\delta = 1.47$ ppm, ist also wie bei Verbindung (2) gegenüber den Protonensignalen von Methylgruppen in Alkanen deutlich tieffeldverschoben.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von (1) besteht aus fünf Signalen. Alle Signale der C-Atome des metallacyclischen Rings weisen auf Grund von Kernspinwechselwirkungen der Isotope ¹³C und ¹⁹⁵Pt Satellitenpeaks auf. Wie erwartet, besteht die stärkste Kopplung zwischen dem Zentralmetall und den α -¹³C-Atomen; sie beträgt $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 102.9$ Hz. Sie ist aber wesentlich geringer als in (5) mit $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 498.0$ Hz [4]. Interessant ist, daß auch die β -ständigen ¹³C-Atome mit dem Platinisotop koppeln, ein Phänomen, das bei Verbindungen dieses Typs bisher selten beobachtet wurde. Die Kopplungskonstante beträgt $^2J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 12.4$ Hz. Die Kopplung zwischen den γ -¹³C-Atomen, d.h. den ¹³C-Atomen der Methylgruppen und ¹⁹⁵Pt, ist wieder stärker ausgeprägt; die Kopplungskonstante besitzt den Wert $^3J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 38.4$ Hz.

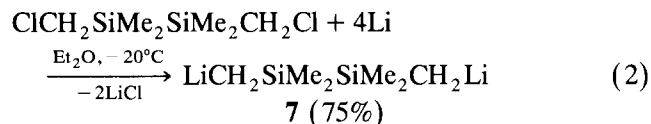
Während das Protonensignal der α -CH₂-Gruppe von (1) ($\delta = 0.72$ ppm) gegenüber dem von (5) ($\delta = 1.33$ ppm) stark hochfeldverschoben ist, findet man das ¹³C-NMR-Signal der gleichen Gruppe von (1) bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 34.75$ ppm; $\Delta\delta = 15.6$ ppm).

Die Verbreiterung des ¹³C-NMR-Signals der α -CH₂-Gruppen ist, wie wir feststellten, typisch für "at-Komplexe" dieses Typs. Wir führen sie, wie bereits in [1] erwähnt, auf die mit den Quadrupolmomenten beider Lithiumisotope verbundenen Relaxationsmechanismen sowie auf bei Raumtemperatur sehr wahrscheinlich auftretende Austauschprozesse zurück.

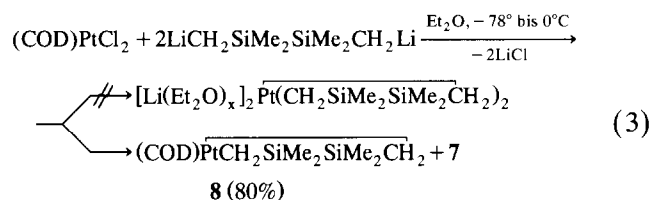
2.3. Umsetzung von (COD)PtCl₂ mit LiCH₂SiMe₂SiMe₂CH₂Li (7)

Ziel dieser Untersuchungen war es, wie bereits erwähnt, einen mit (1) vergleichbaren "at-Komplex"

darzustellen und dessen Eigenschaften, besonders dessen thermische Stabilität, zu untersuchen. Hierzu bot sich die Umsetzung von $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ mit der Dilithiumverbindung $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Li}$ (**7**) an. Das zur Synthese von (**7**) benötigte 1,2-Bis(chlormethyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan wurde in einer mehrstufigen Synthese, ausgehend von Hexamethyldisilan, hergestellt [7–10]. Diese Dichlorverbindung setzte man anschließend in Ether mit einem größeren Überschuß an Lithium, dem 2% Natrium zulegiert waren, um (Gl. (2)).



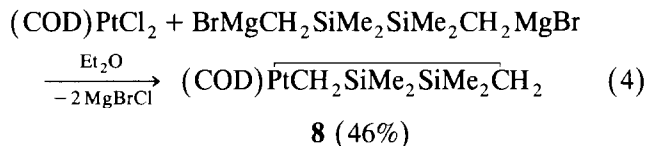
Die Dilithiumverbindung (**7**) wurde nun, in Analogie zur Synthese von (**1**), im Molverhältnis 2:1 mit $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ in der Erwartung umgesetzt, den entsprechenden "at-Komplex" zu erhalten. Aus dem Reaktionsgemisch konnte aber nur die Verbindung $(\text{COD})\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ in Form farbloser, luftbeständiger, nadelförmiger Kristalle isoliert werden (Gl. (3)).



Dieses Ergebnis zeigt, daß der 2,2,3,3-Tetramethyl-2,3-disilabutan-1,4-diyl-Ligand im Gegensatz zum 2,2,3,3-Tetramethylbutan-1,4-diyl-Liganden bei vergleichbaren Bedingungen nicht imstande ist, unter Verdrängung von COD einen analog (**1**) zusammengesetzten "at-Komplex" zu bilden. Ob es möglich sein wird, bei Einsatz anderer Platin(II)-Edukte, die im Vergleich zu COD

weniger fest fixierte Liganden enthalten, den angestrebten "at-Komplex" darzustellen, muß künftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Verbindung (**8**) war bereits zuvor dargestellt (Gl. (4))



und durch C/H-Analyse sowie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert worden [11]. Ihre thermische Zersetzung in Benzol in Gegenwart von Triphenylphosphin ergab in quantitativer Ausbeute überraschend 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan [11]. Das gegenüber dem 2,2,3,3-Tetramethylbutan-1,4-diyl-System in thermischer [5] und komplexchemischer Hinsicht so unterschiedliche Verhalten des 2,2,3,3-Tetramethyl-2,3-disilabutan-1,4-diyl-Systems veranlaßte uns, die Struktur und das massenspektroskopische Verhalten von (**8**) zu untersuchen.

2.4. Massenspektroskopische Untersuchung von $(\text{COD})\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ (**8**)

Im Massenspektrum des Komplexes $(\text{COD})\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ weist der Molekülpeak der Massenzahl $MZ = 447$ erwartungsgemäß nur eine geringe Intensität auf (s. Abb. 2). Der in Abb. 2(b) wiedergegebene gespreizte Molpeak stimmt mit dem zu erwartenden Isotopenmuster überein. Viele der anderen Peaks des Spektrums sind problemlos entsprechenden Fragmenten zuzuordnen. So ist z.B. der Basispeak mit $MZ = 432$ dem Fragmentation $[(\text{COD})\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2]^+$, der zweitintensivste Peak mit $MZ = 324$ dem Fragmentation $[\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2]^+$ zuzuordnen. Aber auch das

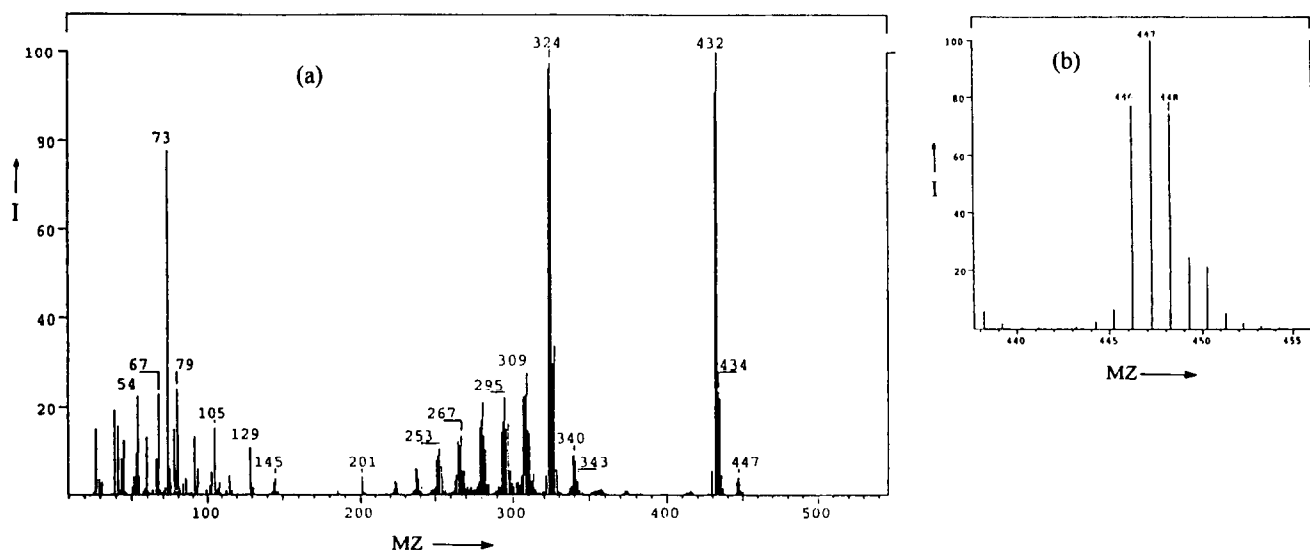
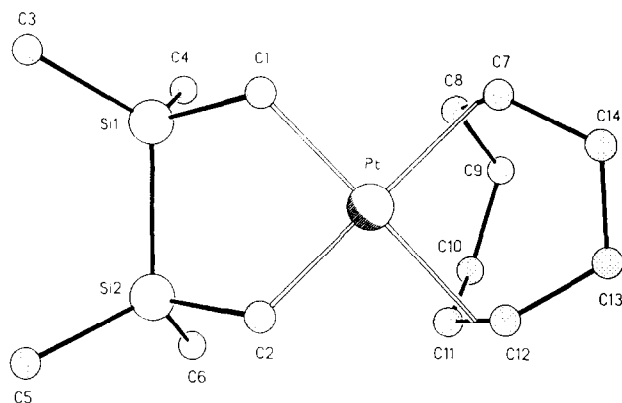


Abb. 2. (a) Massenspektrum von $(\text{COD})\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ (**8**); (b) Gespreizter Molpeak von (**8**).

Abb. 3. Molekülstruktur von $(\text{COD})\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ (**8**).

durch Abspaltung von COD aus dem intakten Molekül entstehende Fragmentation $[\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2]^+$ ist anhand des entsprechenden Peaks ($MZ = 339$) geringerer Intensität nachweisbar.

2.5. Kristallstrukturanalyse von $(\text{COD})\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$ (**8**)

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von (**8**) sind in Abb. 3 [12] wiedergegeben. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3 zusammengestellt.

Das Platinatom befindet sich in einer Ebene, die durch die Kohlenstoffatome C1, C2 sowie die Schwer-

Tabelle 2
Kristallographische Daten von **8**

Kristallmorphologie	Farblosler Quader
Kristallgröße	0.40 × 0.38 × 0.36 mm ³
Summenformel	C ₁₄ H ₂₈ Si ₂ Pt
molare Masse	447.6 g mol ⁻¹
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (No. 14)
Gitterparameter	<i>a</i> = 6.369(1) Å <i>b</i> = 20.016(2) Å <i>c</i> = 12.913(2) Å <i>β</i> = 94.42(1)°
Elementarzellenvolumen <i>V</i>	1641.3(6) Å ³
Dichte (ber.)	1.81 g cm ⁻³
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	87.6 cm ⁻¹
Absorptionskorrektur	PSI-Scan
Transmission min./max.	57.3/99.6%
θ_{max}	27.4°
<i>hkl</i> -Bereich	± <i>h</i> - <i>k</i> + <i>l</i>
symmetrieunabhängige Reflexe	3755 (aus 4013)
beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2900
Anzahl verfeinerter Parameter	149
<i>R</i>	0.039
<i>R_w</i>	0.047
EOF	1.62
Restelektronendichte	1.97 eÅ ⁻³

Tabelle 3
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **8**

Pt–C1	2.057(8)	Si2–C5	1.877(8)
Pt–C2	2.069(7)	Si2–C6	1.889(8)
Pt–C7	2.211(8)	C7–C8	1.39(1)
Pt–C8	2.230(8)	C7–C14	1.52(1)
Pt–C11	2.220(7)	C8–C9	1.52(1)
Pt–C12	2.247(8)	C9–C10	1.54(1)
Si1–Si2	2.336(3)	C10–C11	1.50(1)
Si1–C1	1.886(8)	C11–C12	1.38(1)
Si1–C3	1.880(9)	C12–C13	1.50(1)
Si1–C4	1.860(8)	C13–C14	1.53(1)
Si2–C2	1.878(8)	Pt–X1	2.109(8)
		Pt–X2	2.123(8)
C1–Pt–C2	86.2(3)	Si1–Si2–C5	116.3(3)
C1–Pt–C7	92.5(3)	Si1–Si2–C6	111.3(3)
C1–Pt–C8	94.1(3)	C2–Si2–C5	112.5(4)
C1–Pt–C11	159.2(3)	C2–Si2–C6	110.1(3)
C1–Pt–C12	164.8(3)	C5–Si2–C6	108.7(4)
C2–Pt–C7	161.1(3)	Pt–C1–Si1	108.1(3)
C2–Pt–C8	162.4(3)	Pt–C2–Si2	107.1(3)
C2–Pt–C11	92.0(3)	Pt–C7–C8	72.5(5)
C2–Pt–C12	95.3(3)	Pt–C7–C14	107.5(5)
C7–Pt–C8	36.5(3)	C8–C7–C14	126.7(8)
C7–Pt–C11	95.8(3)	Pt–C8–C7	71.0(5)
C7–Pt–C12	81.3(3)	Pt–C8–C9	110.7(5)
C8–Pt–C11	81.5(3)	C7–C8–C9	123.1(8)
C8–Pt–C12	89.1(3)	C8–C9–C10	113.8(6)
C11–Pt–C12	36.0(3)	C9–C10–C11	115.3(6)
Si2–Si1–C1	97.2(3)	Pt–C11–C10	107.1(5)
Si2–Si1–C3	116.9(3)	Pt–C11–C12	73.0(4)
Si2–Si1–C4	111.7(3)	C10–C11–C12	126.4(7)
C1–Si1–C3	112.7(4)	Pt–C12–C11	70.9(4)
C1–Si1–C4	111.5(4)	Pt–C12–C13	110.4(5)
C3–Si1–C4	106.8(4)	C11–C12–C13	123.8(8)
Si1–Si2–C2	97.5(2)	C12–C13–C14	115.0(7)
X1–Pt–X2	86.6(3)	C7–C14–C13	114.4(7)

punkte der an den beiden Doppelbindungen des COD beteiligten C-Atome C7–C8 (X1) und C11–C12 (X2) aufgespannt wird. Es besitzt somit eine planare Koordinationsgeometrie. Der Diederwinkel Pt, C1, C2/Pt, X1, X2 beträgt 2.8°. Die Bindungswinkel C1–Pt–C2 mit 86.2(3)° und X1–Pt–X2 mit 86.6(3)° sind nur geringfügig kleiner als der 90°-Winkel einer idealen dsp²-Hybridisierung [13]. Die Pt–C-Abstände im 1-Platina-3,4-disilacyclopentanring sind nahezu gleich lang. Der mittlere Pt–C-Abstand beträgt 2.063(7) Å und ist damit kürzer als der im platinacyclischen ‘‘at-Komplex’’ (**5**) [4], der hier 2.127(9) Å beträgt.

Die Abstände des Platins in (**8**) zu den C-Atomen der beiden C=C-Doppelbindungen des COD-Liganden sind erwartungsgemäß länger. Die Abstände betragen: Pt–C7 (2.211(8) Å), Pt–C8 (2.230(8) Å), Pt–C11 (2.220(7) Å) und Pt–C12 (2.247(8) Å). Die Bindungsabstände und -winkel im 1,5-Cyclooctadien-Liganden stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den entsprechenden Werten überein, die auch in anderen (1,2,5,6-η⁴-Cycloocta-1,5-dien)platin(II)-Verbindungen gemessen wurden

[13–16]. Überraschend sind die beiden Si-Atome des metallacyclischen Rings auf einer Seite der Koordinationsebene angeordnet, und der Fünfring liegt in der Envelope-Form vor. Die Ebene, die durch die Atome C1, Si1, Si2, C2 aufgespannt wird, steht in einem Winkel von $57.4(2)^\circ$ auf der Ebene, die durch die Atome Pt, C1, C2 aufgespannt wird. Die Substituenten befinden sich in einem Winkel von 1.5° synperiplanar zueinander. Ein Grund dafür könnte die größere Ringspannung sein, die durch den längeren Silicium–Silicium-Abstand von $2.336(3)$ Å hervorgerufen wird. Die Abstände Si1–C1 und Si2–C2 sind nahezu gleich lang; der mittlere Si–C-Abstand beträgt $1.882(6)$ Å und ist damit etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Kohlenstoff und Silicium (nach Pauling [17]) von 1.94 Å. Das gleiche trifft auf den mittleren Bindungsabstand der Si–C-Bindungen in den Si–CH₃-Gruppen zu. Er beträgt $1.876(7)$ Å.

3. Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ AC 200 F (¹H: 200 MHz; ¹³C: 50 MHz; als innerer Standard diente C₆H₆) aufgenommen. Für die massenspektroskopischen Untersuchungen (70 eV-Massenspektrum, Verdampfungstemperatur 280–300°C) wurde der Massenspektrograph SSQ 710 der Firma Finnigan MAT verwendet. Für die DTA-Untersuchungen stand ein Eigenbaugerät zur Verfügung. Die Substanzen wurden in kleine, am Boden nach innen gewölbte Glasröhrchen eingeschmolzen. In der Bodenwölbung befand sich der Meßfühler. Als Vergleichssubstanz diente Al₂O₃. Die Aufheizgeschwindigkeit der Proben betrug 5.0 K min^{-1} .

Die Strukturbestimmung erfolgte an einem farblosen, quaderförmigen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator) bei -90°C . Die Bestimmung der Gitterparameter wurde mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich von $19.2 \leq \theta \leq 21.4^\circ$ durchgeführt. Röntgenintensitäten bis zu $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ wurden in $\omega - 2\theta$ -Abtastung gemessen. Eine Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrektur erfolgte [18]. Mit SHELXS-86 [19] (Direkte Methoden) wurden die Lagen des Schweratoms und der Nichtwasserstoffatome ermittelt. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert [18]. Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierten Lagen ($d(\text{C}-\text{H}) = 0.96$ Å) berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1.3fachen B(equiv.) einbezogen. Der abschließende R -Wert konvergierte bei 0.039 ($R_w = 0.047$).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59016, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.1. Darstellung von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2 \overline{\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-CMe}_2\text{CH}_2)_2}$ (1)

Zu 5.87 mmol 1,4-Dilithio-2,2,3,3-tetramethylbutan [5,6], gelöst in 150 ml Diethylether, werden bei -78°C 1.1 g (2.93 mmol) (COD)PtCl₂ gegeben. Unter Rühren wird auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend filtriert man die Reaktionslösung und setzt dem Filtrat ca. 2.7 ml TMEDA zu. Im Vakuum wird auf 50 ml eingengt und die Lösung zur Kristallisation auf -40°C abgekühlt. Die Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und im Vakuum bei etwa 20°C getrocknet.

Ausbeute: 980 mg (= 50.2% d.Th.) C₂₈H₆₄Li₂N₄Pt (665.77 g mol⁻¹). Anal. gef.: Li, 2.0; Pt, 29.2; C, 49.0; H, 9.4; N, 8.6; ber.: Li, 2.09; Pt, 29.30; C, 50.51; H, 6.69; N, 8.42%.

3.2. Darstellung von $(\text{COD})\overline{\text{PtCH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2}$ (8)

Zu 15.6 mmol 1,2-Bis(lithiomethyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan, gelöst in 150 ml Diethylether, werden bei -78°C 2.92 g (7.8 mmol) (COD)PtCl₂ gegeben. Unter Rühren wird auf etwa 20°C erwärmt und bei dieser Temperatur weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend wird filtriert, im Vakuum auf 50 ml eingengt und zur Kristallisation auf -78°C abgekühlt. Die Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt, mehrmals mit wenig kaltem Ether gewaschen und im Vakuum bei etwa 20°C getrocknet. ¹³C-NMR-Daten in C₆D₆: 1.24 , s, Si–CH₃, $^5J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 54.2$ Hz; 20.68 , s, Pt–CH₂, $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 676.4$ Hz; 30.13 , s, CH₂; 97.12 , s, CH, $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 59.9$ Hz.

Ausbeute: 2.6 g (= 80% d.Th.) C₁₄H₂₈PtSi₂ (447.63 g mol⁻¹). Anal. gef.: Pt, 43.3; C, 37.8; H, 6.5; ber.: Pt, 43.58; C, 37.57; H, 6.30%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Buna AG für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt weiterhin Herrn Dr. W. Ludwig für die DTA-, Herrn Dr. M. Friedrich für die NMR-Messungen und Herrn Dr. W. Poppitz für die massenspektroskopischen Untersuchungen.

Literatur

- [1] R. Wyrwa, H.-O. Fröhlich und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] R. Wyrwa, *Dissertation*, Jena, 1993.
- [3] T.M. Miller und G.M. Whitesides, *Organometallics*, 5 (1986) 1473.
- [4] H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 425.
- [5] G.M. Whitesides, M. Hackett, R.L. Brainard, J.-P.P.M. Lavallée, A.F. Sowinski, A.N. Izumi, St. S. Moore, D.W. Brown und E.M. Staudt, *Organometallics*, 4 (1985) 1819.
- [6] P. Diversi, D. Fasce und R. Santini, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 285.
- [7] K. Tamao und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 329.
- [8] H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, 45 (1966) 5493.
- [9] T. Kobayashi und K.H. Pannell, *Organometallics*, 9 (1990) 2201.
- [10] T. Kobayashi und K.H. Pannell, *Organometallics*, 10 (1991) 1960.
- [11] K. Tamao, J.-I. Yoshida, S. Okazaki und M. Kumada, *Israel Journal of Chemistry*, 15 (1976/77) 265.
- [12] G.M. Sheldrick, *SHELXTL/PC*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison WI (1992).
- [13] T. Debaerdemaker, R. Hohenadel und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 265.
- [14] M. Green, J.A.K. Howard, A. Laguna, L.E. Smart, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 278.
- [15] T. Debaerdemaker, B. Stapp und H.-A. Brune, *Acta Crystallogr. C*, 43 (1987) 473.
- [16] M.J. Chetcuti, J.A.K. Howard, M. Pfeffer, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 276.
- [17] Fluck und Heumann, *Periodensystem der Elemente*, Verlag Chemie, Weinheim (1989).
- [18] Molen, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1990).
- [19] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, Ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen (1980).