

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SILYL-KOMPLEXE

XVII *. SYNTHESE VON $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{AuPPh}_3$ - (*Mn-Au*) UND $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})]_2\text{Pt}(\text{3-picolin})_2$ - (*Mn-Pt*) AUS $\text{Na}[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiR}_3]$. BILDUNG VON METALL–METALL-BINDUNGEN BEI GLEICHZEITIGEM SiR_3/H -AUSTAUSCH

ERIKA KUNZ, JOHANNES MÜLLER und ULRICH SCHUBERT *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. November 1986)

Summary

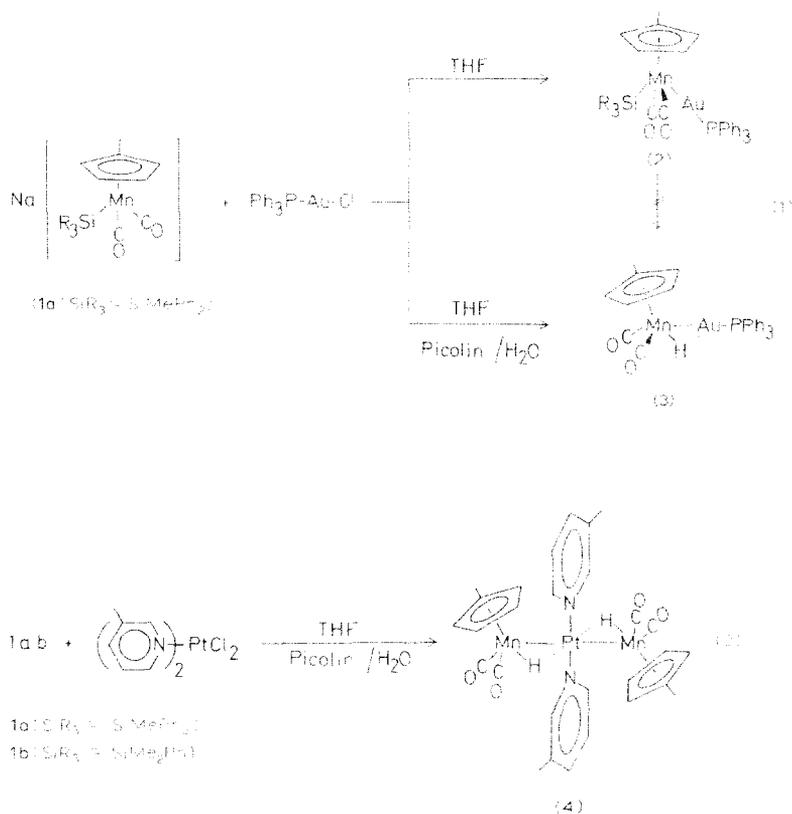
Upon reaction of $\text{Na}[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiR}_3]$ (**1**) ($\text{MeCp} = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) with Ph_3PAuCl or $(\text{3-picoline})_2\text{PtCl}_2$ (**2**) in the presence of moist 3-picoline the heteronuclear hydrido complexes $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})\text{AuPPh}_3$ (**3**) or $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-H})]_2\text{Pt}(\text{3-picoline})_2$ (**4**) are obtained. In both complexes the hydride ligand bridges the two metals.

Durch Umsetzung silyl-substituierter Carbonylmetallate mit Metallhalogen-Komplexen oder Metallhalogeniden lassen sich silyl-substituierte (Hetero-)Zweikern-Komplexe darstellen [2]. Über derartige Zweikern-Komplexe könnten schrittweise Drei- oder Mehrkern-Komplexe aufgebaut werden, wenn es gelänge, die von einkernigen Silyl-Komplexen bekannten Reaktionen zur Spaltung von Metall–Silicium-Bindungen so anzuwenden, dass dabei die Metall–Metall-Bindung nicht gebrochen wird.

Wir haben kürzlich über die Synthese von Komplexen des Typs $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{-}(\text{MePh}_2\text{Si})\text{Mn-ML}_n$, mit $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, AuPPh_3 oder HgPh berichtet [2a]. Während sich der Silyl-Rest in derartigen Komplexen durch bestimmte Elektrophile gezielt abspalten lässt [3], erfolgt bei der Umsetzung mit Nucleophilen in allen bisher untersuchten Fällen Bruch der Metall–Metall-Bindung. Wir fanden jetzt eine Methode, nach der bereits bei der Knüpfung der Metall–Metall-Bindung in Gegenwart von Basen Austausch des Silyl-Restes durch Wasserstoff erfolgt.

Reaktion von $\text{Na}[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SiMePh}_2)]$ (**1a**) mit Ph_3PAuCl in THF ergibt $\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{Si})\text{MnAuPPh}_3$ (**2**) [2a] (Gl. 1). Wird diese Umsetzung aber in

* XVI. Mitteilung s. Ref. 1.



Gegenwart mindestens eines Äquivalents von feuchtem 3-Picolin durchgeführt, erhält man statt **2** den Hydrid-Komplex **3**.

Die Synthesemethode lässt sich auch auf die Umsetzung anderer Metallkomplex-Halogenide übertragen: Setzt man **1** mit *cis*- oder *trans*-(3-Picolin)₂PtCl₂ und feuchtem Picolin um, wird der Dreikern-Komplex **4** gebildet (Gl. 2).

Da **2** nicht mit feuchtem Picolin reagiert, kann **3** nicht aus **2** entstanden sein. Vielmehr muss der SiR₃/H-Austausch gleichzeitig mit der Knüpfung der Metall-Metall-Bindung erfolgt sein. Ein vorgelagerter SiR₃/H-Austausch ist auszuschliessen, da **1** in THF durch Wasser nur teilweise zu MeCp(CO)₂Mn(H)SiR₃ reprotoniert wird, jedoch auch in Anwesenheit von Picolin die Silylgruppe nicht verliert. Der Hydrido-Silyl-Komplex MeCp(CO)₂Mn(H)SiR₃ reagiert auch in Gegenwart von Picolin nicht mit (Picolin)₂PtCl₂. **4** (analog **3**) entsteht also eindeutig aus dem anionischen Komplex **1**. Unsere Arbeitshypothese ist daher, dass durch die Base die Mn-Si-Bindung in **1** zwar aktiviert, aber erst bei der Umsetzung mit dem Metallhalogenid gebrochen wird. Wasser liefert das zum Ladungsausgleich benötigte Proton.

Obwohl bei der Röntgenstrukturanalyse von **4** [4] (Tab. 1, Fig. 1) der Hydrid-Ligand nicht lokalisiert werden konnte, lässt sich seine Lage aus der Geometrie des MeCp(CO)₂Mn-Fragmentes und den Pt-Mn-C(CO)-Bindungswinkeln sicher

TABELLE 1
ATOMKOORDINATEN VON 4

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Pt	0	0	0	Cl	0.308(4)	-0.152(4)	0.051(2)
Mn	0.2423(9)	-0.0412(7)	-0.0376(3)	O(1)	0.338(3)	0.765(3)	0.107(2)
N	0.046(4)	-0.108(3)	0.110(1)	C(2)	0.228(5)	0.160(4)	0.017(2)
C(10)	-0.035(5)	-0.717(4)	-0.116(2)	O(2)	0.225(3)	0.288(3)	0.050(1)
C(11)	-0.058(4)	-0.638(4)	-0.193(2)	C(3)	0.367(6)	0.073(6)	-0.116(3)
C(12)	0.103(4)	-0.269(4)	0.263(2)	C(4)	0.249(5)	0.054(5)	-0.162(2)
C(13)	0.107(5)	-0.097(5)	0.255(2)	C(5)	0.211(5)	-0.135(4)	-0.163(2)
C(14)	0.081(4)	-0.014(5)	0.177(2)	C(6)	0.332(5)	-0.213(4)	-0.118(2)
C(15)	-0.037(5)	-0.434(6)	-0.200(2)	C(7)	0.404(5)	-0.093(5)	-0.090(2)
H ^a	-0.102	0.116	0.037	C(8)	0.345(4)	-0.410(4)	-0.109(2)

^a Berechnete Position [6] (s. Text).

ableiten. Diese Parameter entsprechen ziemlich genau denen in $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ -Komplexen, bei denen der Hydrid-Ligand Mangan und Silicium verbrückt (Mn, H, Si-Dreizentren-Bindungen) [5]. Bei 4 bestätigen Kraftfeldrechnungen [6] die aus den Bindungswinkeln vorhersagbare Lage des Wasserstoff-Atoms als Brücke zwischen Mangan und Platin. Die berechnete Position ist auch deshalb plausibel, weil mit ihr N–Pt–H-Bindingswinkel von 89 bzw. 91° resultieren. Dass auch in Lösung Mn, H, Pt-Dreizentren-Bindungen vorliegen, beweist die ¹H-NMR-spektroskopisch gemessene Pt–H-Kopplungskonstante. Sie liegt mit 462.4 Hz in dem Bereich zwischen ¹J(PtH) und ²J(PtMH) [7], der für verbrückende Hydrid-Liganden bei Platin-Komplexen typisch ist. Ein ähnlicher Wert (409 Hz) wurde z.B. kürzlich bei $(\text{CO})_4\text{Mn}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ [8] beobachtet.

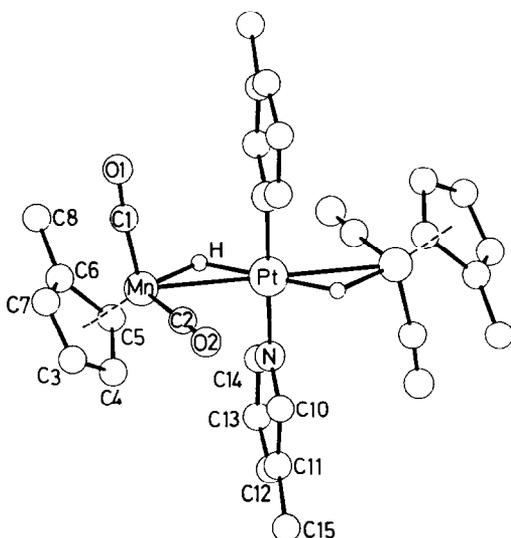


Fig. 1. Die Molekülstruktur von 4. Wichtige Abstände und Winkel: Mn–Pt 278.8(10), Pt–N 201(2), Mn–C(1) 178(3), Mn–C(2) 182(3) pm; Mn–Pt–N 89.2(9), Mn–Pt–N* 90.8(9), Pt–Mn–C(1) 101.4(13), Pt–Mn–C(2) 70.5(14), C(1)–Mn–C(2) 93.9(19)°.

Die spektroskopischen Daten von **3** lassen den Schluss zu, dass dieser Komplex ebenfalls einen Hydrid-Brückenliganden enthält: aus dem Intensitäts-Verhältnis der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum muss auf *cis*-Anordnung der beiden Carbonyl-Liganden geschlossen werden [9] und das extrem breite $^1\text{H-NMR}$ -Signal des Hydrid-Liganden deutet auf Wechselwirkung mit dem AuPPh_3 -Fragment hin.

Die vorliegenden Ergebnisse beweisen die ausserordentliche Vielseitigkeit der anionischen Silyl-Komplexe **1**. Sie können nicht nur zur Darstellung von Heterozweikern-Komplexen mit dem $\text{MeCp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{Si})\text{Mn}$ -Fragment [2a], sondern auch als Synthese-Äquivalente für die nicht bekannten Carbonylmetallate $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{-Mn}^2$ bzw. $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn(H)}$ eingesetzt werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurde in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff in getrockneten und von Sauerstoff befreiten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von $\text{Na}[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiR}_3]$ (**1a**: $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_2\text{Ph}$, **1b**: $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$) wurde analog [10] durchgeführt: für die beschriebenen Umsetzungen war eine Isolierung von **1** nicht notwendig.

MeCp(CO)₂Mn(μ-H)AuPPh₃ (**3**). Zu einer Lösung von 1 mmol **1a** in 20 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.0 ml (1 mmol) 3-Picolin und ein Tropfen Wasser, nach 5 min 494 mg (1 mmol) Ph_3PAuCl gegeben. Nach 30 min Rühren wird filtriert und das Filtrat im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert, die Toluol-Lösung eingengt und mit Pentan versetzt. Dabei fällt **3** als hellgelber Feststoff aus. Ausb. 455 mg (70%). Fp. 112°C (Zers.), Gef.: C, 48.53; H, 3.69; Mn, 8.4. $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{AuMnO}_2\text{P}$ (650.35) ber.: C, 48.02; H, 3.56; Mn, 9.0%. IR (Nujol) $\nu(\text{CO})$ 1915s, 1850s, cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , rel. int. TMS, Raumtemp.) δ 7.60–7.08 (m, 15H, Ph) 4.52 (s, 4H, C_5H_4), 1.99 (s, 3H, Me), –9.65 (br, 1H, MnH) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , rel. ext. H_3PO_4 , Raumtemp.) δ 48.2 ppm.

[MeCp(CO)₂Mn(μ-H)]₂Pt(NC₆H₇)₂ (**4**). Zu einer Lösung von 1 mmol **1a** oder **1b** in 20 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.0 ml (1 mmol) 3-Picolin und ein Tropfen Wasser, nach 5 min 226 mg (0.5 mmol) $(3\text{-picolin})_2\text{PtCl}_2$ [11] gegeben. In dem Masse wie der Pt-Komplex in Lösung geht, färbt sich die ursprünglich gelb-braune Lösung zunehmend dunkelrot. Nach 90 min Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird bei Raumtemperatur über Kieselgel chromatographiert. Zuerst werden mit Petrolether Zersetzungsprodukte eluiert, dann mit Toluol eine rote Zone, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum **4** als tiefroten Feststoff erhält. Ausb. 155 mg (40%). Fp. 125°C (Zers.), Gef.: C, 43.78; H, 4.00; N, 3.65; Mn 13.7; Pt, 23.6. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}$ (763.5) ber.: C, 44.04; H, 3.96; N, 3.66; Mn, 14.4; Pt, 25.6%. IR (Nujol) $\nu(\text{CO})$ 1870s, 1805s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6 , rel. int. TMS, Raumtemp.) δ 7.45–7.13 (m, 8H, Picolin-CH), 3.69(m), 3.44 (m) (zus. 8H, C_5H_4) 2.59 (s, 6H, Picolin-Me), 1.72 (s, 6H, CpMe), –14.89 (t, 2H, MnH, $J(\text{PtMnH})$ 462.4 Hz) ppm.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, der Degussa AG und Wacker Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden und Frl. J. Kron und Herrn Dr. W. Buchner für die NMR-Messungen.

Literatur

- 1 U. Schubert und J. Müller, *Transition Met. Chem.*, im Druck. Gemeinsame Fortsetzung der Reihen Hydrido-Silyl Komplexe (I–IX) und Übergangsmetall-Silyl-Komplexe (I–VI).
- 2 (a) U. Schubert und E. Kunz, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C1; (b) E. Kunz, M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung; (c) S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2559; (1970) 3147.
- 3 U. Schubert und E. Kunz, unveröffentlicht.
- 4 Monoklin, a 1090.8(6), b 781.8(6), c 1628.9(7) pm, β 95.42(4)°, V 1383×10^6 pm³, Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 2$) (Kristallographische Inversions-Symmetrie mit Pt im Inversions-Zentrum). Der Kristall zersetzte sich während der Messung. Struktur-Lösung nach der Patterson-Methode. $R = 0.081$, $R_w = 0.063$ für 601 beobachtete Reflexe ($F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$) (Mn, Pt anisotrop, alle übrigen Nicht-Wasserstoffatome isotrop).
- 5 U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle und R.F.D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 303.
- 6 Programm HYDEX. A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 2509
- 7 M.P. Brown, R.J. Puddephatt, M. Rashidi und K.R. Seddon, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) L27.
- 8 O. Bars, P. Braunstein, G.K. Geoffroy und B. Metz, *Organometallics*, 5 (1986) 2021.
- 9 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975, S. 42.
- 10 E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 695.
- 11 M. Pfeffer, P. Braunstein und J. Dehand, *Spectrochim. Acta A*, 30 (1974) 331.