

Alternativ-Liganden XXXVIII. [1]

Neue Versuche zur Synthese von Pd(0)- und Pt(0)-Komplexen des Tripod-Phosphanliganden $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$

Alternative Ligands XXXVIII. [1]

Further Attempts to Synthesize Pd(0) and Pt(0) Complexes with the Tripod Phosphane Ligand $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$

Joseph Grobe^a, Kai Lütke-Brochtrup^a, Bernt Krebs^a, Mechtild Läge^a, Hans-Hermann Niemeyer^a und Ernst-Ulrich Würthwein^b

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 36, D-48149 Münster, Deutschland

^b Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Corrensstraße 40, D-48149 Münster, Deutschland

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Grobe. E-mail: grobe@uni-muenster.de

Z. Naturforsch. 2007, 62b, 55 – 65; eingegangen am 17. August 2006

Professor Karl Otto Christe zum 70. Geburtstag gewidmet

The tripod phosphane ligand $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (**1**) has been prepared again and attempts to generate $\text{F}_3\text{CSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (**2**) were undertaken for the preparation of transition metal cage compounds of the type $\text{A}(\text{CCP})_3\text{M}$ or $\text{A}(\text{CCP})_3\text{M-L}$ ($\text{A} = \text{FSi}, \text{F}_3\text{CSi}$). The photochemical addition of dimethylphosphane to trifluoromethyl-trivinylsilane, however, gave **1** instead of the expected CF_3Si -tripod ligand **2**, obviously due to difluorocarbene elimination. **1** was used to prepare the chromium carbonyl derivative $(\text{CO})_3\text{Cr}[(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiF}]$ (**3**) from $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CHT}$, and **3** was characterized by NMR and IR spectroscopy. The novel complex $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pd}$ (**4**) and its PPh_3 derivative $[\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pd}]\text{PPh}_3$ (**5**) have been obtained by reacting **1** with $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ and were characterized by NMR (**4**) and X-ray diffraction (**5**). The data prove the expected $\text{Pd} \rightarrow \text{Si}$ interaction by characteristic coordination shifts and a Pd-Si distance of 3.875 Å which is smaller than the Ni-Si distance in the corresponding nickel compound (3.92 Å). The preparation of the analogous platinum complex from the precursors $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_{10})_3$, or $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ failed, whereas the reaction of **1** with $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$ was successful, but surprisingly led to the trinuclear complex $[\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pt}]_3(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiF}$ (**6**) with three cages of type **4** and an additional ligand **1** as a bridging unit. Complex **6** was isolated and characterized spectroscopically. Quantum chemical calculations have been used to elucidate the coordination geometry expected for **4**, **5** and the corresponding platinum cage **4'** in **6**. The calculations support the structure of **5** within the expected limitations of the experimental and theoretical methods and – in spite of the extremely soft coordination sphere of the studied cages – are in accord with the spectroscopic results.

Key words: Phosphane Ligands, Silicon Acceptor Centres, Chromium(0), Palladium(0), Platinum(0) Complexes, Through-Cage-Bonding

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Realisierung von $\text{L}_n\text{M} \rightarrow \text{M}'\text{R}_m$ -Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen ($\text{ML}_n =$ elektronenreiches Übergangsmetallkomplex-Fragment, $\text{M}'\text{R}_m =$ Lewis-acide Baugruppe mit Hauptgruppenelementen M') unter Nutzung von Donor/Akzeptor-Chelatliganden des Typs $\text{A-Y-CH}_2\text{-D}$, $\text{A}(\text{Y-CH}_2\text{-D})_2$ oder $\text{A}(\text{Y-CH}_2\text{-D})_3$ [$\text{A} = \text{M}'\text{R}_m$

($\text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$); $\text{Y} = \text{O}, \text{CH}_2$; $\text{D} = \text{PMe}_2$] [2–8] haben wir in der vorausgehenden Mitteilung [1] Phosphanliganden mit Bor als Akzeptor dargestellt [9] und zur Synthese zweier Rhodium- und eines Palladiumkomplexes genutzt. Die früheren spektroskopischen Hinweise auf eine $\text{Rh} \rightarrow \text{B}$ -Wechselwirkung konnten durch eine Röntgenbeugungsuntersuchung und durch quantenchemische Rechnungen gesichert werden. Im Fall des Pd-Komplexes ergaben sich

Kern	Cr-Komplex	Ni-Komplex	Zuordnung	Kopplungen [Hz]	$\Delta\delta$: Cr/Ni
^1H	1.12 (m) – ^a	1.08 (m) 1.39 (m)	PMe ₂ (CH ₂) ₃ P		
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	0.56 (m) 21.0 (ddd) ^a 31.7 (m) 8.1 (ddd)	0.83 (m) 20.99 (m) 31.3 (m) 10.26 (dm)	(CH ₂) ₃ Si PMe ₂ (CH ₂) ₃ P (CH ₂) ₃ SiF	$^2J_{\text{PC}} = 17.4$ (Cr) $^2J_{\text{FC}} = 20.1$ (Ni) ^b	
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$	–142.9 (sept)	–137.4 (m,br)	SiF		28.0/34.5
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	12.4 (s)	–1.8 (s)	PMe ₂		58.0/43.8

Tab. 1. NMR-Daten von **3** im Vergleich zu denen von FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃NiCO [12].

^a Signal überdeckt vom CH₃-Anteil des [D₈]Toluols; ^b $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ und 1.4 (Cr).

aus den NMR-Spektren Hinweise auf eine Pd→B Wechselwirkung durch den Käfig; leider scheiterte der sichere Beweis am Fehlen geeigneter Einkristalle. Allerdings ergibt die quantenchemische Berechnung der Minimumstruktur eine deutliche Stauchung des Käfigs durch bindende Pd→B Wechselwirkungen. Nach der bereits früher erfolgreichen Synthese von Metallsilatrane-Komplexen mit d^{10} Ni(0)-Zentren [8–14] wurden die Untersuchungen durch Synthese von Tripod-Phosphankomplexen mit Si als Akzeptorzentrum und d^{10} Pd(0)- sowie Pt(0)-Zentren fortgesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Erneute Synthese von FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃ (**1**) und Versuche zur Darstellung von F₃CSi(CH₂CH₂PMe₂)₃ (**2**)

Der erstmalig von R. Wehmschulte [11] dargestellte Tripod-Ligand FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃ (**1**) wurde erneut synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert. Außerdem wurde wegen der Verfügbarkeit von F₃CSiVi₃ im Arbeitskreis nach einem von J. Hegge entwickelten Verfahren [15] ein weiterer Versuch zur Darstellung von F₃CSi(CH₂CH₂PMe₂)₃ (**2**) durch photochemische Addition von Me₂PH unternommen. Dazu wurde eine Mischung aus F₃CSiVi₃ und überschüssigem Me₂PH in Dimethoxyethan (DME) 72 h mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abkondensiert. Der als Feststoff erhaltene Rückstand erwies sich bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung als Ligand **1**, der vermutlich unter dem Einfluss des UV-Lichts durch Difluorcarbenabspaltung aus **2** gebildet wird. Als letzte Möglichkeit zur Synthese von **2** kommt die anionische Trifluormethylierung nach Ruppert [16], nach Hegge [15] oder mit der Reagenzkombination Me₃SiCF₃/Bu₄NF [17, 18] in Betracht.

Nutzung von **1** als Tripod-Ligand bei der Umsetzung mit Cycloheptatrien-chromtricarboxyl

Die Umsetzung des Liganden **1** mit Cr(CO)₃CHT erfolgt nach dem Verdünnungsprinzip in Toluol. Nach beendeter Zugabe der Partner zu einem Lösungsmittelvorrat wird die Mischung noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor die flüchtigen Komponenten unter Vakuum abkondensiert werden. Der gelbe Rückstand wird zur Entfernung von Lösungsmittelresten mit *n*-Pentan gewaschen.

Die NMR-Spektren bestätigen die Bildung des Käfigkomplexes FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃Cr(CO)₃ (**3**). So erscheint die Resonanz der drei isochronen Phosphorkerne als Singulett bei $\delta_{\text{P}}\{^1\text{H}\} = 12.4$, das ^{19}F -Signal bei –142.9 als Septett mit $^3J(\text{FH}) = 5.0$ Hz. Die vier Signalgruppen für die ^{13}C -Atome treten im ^1H -entkoppelten Spektrum durch unterschiedliche Kopplung mit den ^{31}P -Kernen jeweils als Dubletts mit zwei zusätzlichen Dublettaufspaltungen auf. Der Vergleich der Parameter mit den Daten des bekannten Nickelkomplexes FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃NiCO [12] zeigt die in der *3d*-Reihe erwarteten Trends hinsichtlich der Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta_{\text{P}}$ und $\Delta\delta_{\text{F}}$ (s. Tab. 1). Gegenüber dem freien Liganden unterliegt die Phosphorresonanz im elektronenreicheren Nickelkomplex einer geringeren Koordinationsverschiebung als in der vergleichsweise elektronenarmen Chromverbindung. Ein gegenläufiger Trend wird bei den ^{19}F -Verschiebungen beobachtet.

Die ddd-Aufspaltung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum spiegelt die im zeitlichen Mittel in Lösung vorliegende *C*_{3v}-Symmetrie des Käfigmoleküls wider, besonders deutlich an den ^{13}C -Signalmustern der CO-Kohlenstoffatome mit einer *trans*- und zwei *cis*-Kopplungen zu den drei P-Atomen, die sich im Betrag deutlich voneinander unterscheiden: $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 229.4$; $^2J(\text{PC})_{\text{trans}} = 15.0$ Hz, $^2J(\text{PC})_{\text{cis}} = 11.5$ Hz, $^2J(\text{PC})_{\text{cis}} = 7.7$ Hz. Das ^{13}C -Signal der CO-Gruppen von **3** ist unter dem Einfluss der Phosphangruppen im Vergleich zum ^{13}C -Signal von Cr(CO)₆ mit $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

	5	Ni-Verb.		5	Ni-Verb.
<i>Bindungslängen:</i>					
Pd–P(1)	2.338(2)	2.169(2)	P(3)–C(31)	1.848(7)	1.847(3)
Pd–P(2)	2.344(2)	2.165(2)	P(3)–C(33)	1.858(8)	1.839(3)
Pd–P(3)	2.330(2)	2.172(2)	P(3)–C(34)	1.852(8)	1.8422(3)
Pd–P(4)	2.347(2)	2.170(1)	C(12)–Si	1.886(7)	1.866(3)
P(1)–C(11)	1.859(7)	1.842(3)	C(22)–Si	1.888(7)	1.873(3)
P(1)–C(13)	1.845(7)	1.844(3)	C(32)–Si	1.895(7)	1.874(3)
P(1)–C(14)	1.844(7)	1.835(3)	Si–F	1.626(4)	1.630(3)
P(2)–C(21)	1.842(7)	1.853(3)	Si–Pd	3.875	3.920(1)
P(2)–C(23)	1.847(8)	1.844(3)	P(4)–C(41)	1.869(6)	
P(2)–C(24)	1.855(8)	1.843(3)	P(4)–C(51)	1.847(6)	
			P(4)–C(61)	1.862(6)	
<i>Bindungswinkel:</i>					
P(1)–Pd–P(2)	118.69(6)	116.24(3)	C(31)–P(3)–C(33)	98.7(3)	
P(1)–Pd–P(3)	106.98(6)	108.08(3)	C(31)–P(3)–C(34)	98.5(4)	
P(2)–Pd–P(3)	106.70(6)	106.67(3)	C(33)–P(3)–C(34)	98.8(4)	97.6(2)
P(1)–Pd–P(4)	104.63(5)	105.54(3)	C(31)–P(3)–Pd	117.3(2)	118.6(1)
P(2)–Pd–P(4)	108.38(6)	108.72(3)	C(33)–P(3)–Pd	119.9(3)	
P(3)–Pd–P(4)	111.49(6)	111.68(3)	C(34)–P(3)–Pd	119.4(3)	
C(11)–P(1)–C(13)	100.0(3)	98.2(2)	F–Si–C(12)	102.1(3)	102.8(2)
C(11)–P(1)–C(14)	97.8(3)		F–Si–C(22)	101.1(3)	102.5(2)
C(13)–P(1)–C(14)	98.4(4)	98.2(2)	F–Si–C(32)	100.8(3)	
C(11)–P(1)–Pd	122.1(2)	122.3(2)	C(12)–Si–C(22)	115.9(3)	114.3(2)
C(13)–P(1)–Pd	114.8(2)		C(12)–Si–C(32)	115.1(3)	116.3(2)
C(14)–P(1)–Pd	119.4(2)		C(22)–Si–C(32)	117.8(3)	
C(21)–P(2)–C(23)	98.7(3)		C(41)–P(4)–C(51)	102.6(3)	
C(21)–P(2)–C(24)	99.6(4)		C(41)–P(4)–C(61)	99.2(3)	
C(23)–P(2)–C(24)	98.2(4)	98.0(3)	C(51)–P(4)–C(61)	99.9(3)	
C(21)–P(2)–Pd	117.1(2)	120.3(2)	C(11)–C(12)–Si	120.4(5)	119.1(2)
C(23)–P(2)–Pd	120.9(3)		C(21)–C(22)–Si	118.4(5)	119.1(2)
C(24)–P(2)–Pd	118.1(3)		C(31)–C(32)–Si	119.6(5)	119.1(2)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Valenzwinkel [°] für **5** im Vergleich zum analogen Nickelkomplex [13].

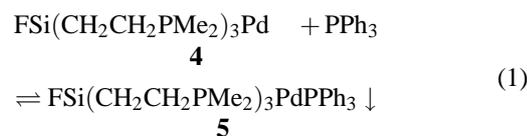
= 211.2 stark zu tieferem Feld verschoben und stimmt mit den Werten der $\text{Cr}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{6-n}$ überein [19, 20].

*Darstellung der Palladiumkomplexe $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pd}(\mathbf{4})$ und $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ (**5**)*

Der Käfigkomplex **4** wird durch Umsetzung einer Suspension von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (**1**) in Toluol erhalten. Die NMR-Daten zeigen die Bildung des einkernigen Käfigkomplexes und die Freisetzung der Triphenylphosphan-Liganden an. Als Phosphorresonanz wird ein scharfes Singulett bei $\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} = -22.4$ registriert. Im $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Fluorsignal bei $\delta^{19}\text{F} = -132.2$ ebenfalls als Singulett. Das Fehlen von PP-Kopplungen spricht für die Bildung des im zeitlichen Mittel C_{3v} -symmetrischen Käfigkomplexes mit drei Me_2P -Gruppen am Pd.

Die Züchtung von Einkristallen für Röntgenbeugungsuntersuchungen blieb zunächst erfolglos. Daran änderte auch eine 72 h dauernde Sublimation bei 60 °C zur Abtrennung des PPh_3 nichts. Kristalle wur-

den schließlich aus einer nicht aufgearbeiteten Lösung des Komplexes in Deuterobenzol knapp über dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels erhalten. Allerdings kristallisierte dabei nicht der in Lösung nachgewiesene Komplex **4**, sondern die mit einem zusätzlichen PPh_3 koordinierte Verbindung **5**, deren Konzentration in Lösung unter der Nachweisgrenze liegt (keine $^2\text{J}(\text{PP})$ -Kopplungen). Die Kristalle verdanken ihre Bildung einer Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts



zugunsten von **5** wegen dessen geringerer Löslichkeit.

Komplex **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, die zusätzlich ein Molekül Benzol enthält. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur der Käfigverbindung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind in Tab. 2 zusammengefasst. In **5** werden

Nr.	Verbindung	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Multiplizität	Kopplung/ Hz	$\Delta\delta^{31}\text{P}$	Lit.
I	$\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{NiCO}$	-1.8	s		43.8	[12]
II	$\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Ni}(\text{PMe}_3)$	-5.5 (K) ^a -16.9 (PMe ₃)	d dq	² J(PP) = 6.3 ⁶ J(PF) = 7.6	40.1 82.2	[13]
III	$\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Ni}(\text{PPh}_3)$	-11.3 (K) ^a -39.9 (PPh ₃)	d dq	² J(PP) = 11.8 ⁶ J(PF) = 6.0	33.3 -33.9	[13]
IV	$\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3[\text{Ni}(\text{PCC})_3\text{SiF}_3]$	-6.5 (K) ^a -1.9 (Br) ^b	d q	² J(PP) = 7.4	39.1 43.7	[13]
5	$\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pd}$	-22.4 (K) ^a	s		23.2	
6	$\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3[\text{Pt}(\text{PCC})_3\text{SiF}_3]$	-3.2 (K) ^a -46.3 (Br) ^b	d q	² J(PP) = 37.0	42.4 -0.7	
VII	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{PMe}_2)_4\text{Ni}_2(\text{CO})_4$	0.5	s	² J(PP) = 8.5	42.6	[12]
VIII	$(\text{HOCH}_2\text{PMe}_2)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$	0.7	s	² J(PP) = 4.7	37.4	[12]

Tab. 3. Vergleich der ³¹P-NMR-Daten von Ni-, Pd- und Pt-Komplexen.

^a (K): Resonanz der Käfig-P-Atome; ^b (Br): Resonanz der P-Atome des verbrückenden Liganden **1**; ^c ¹⁹F{¹H}-Daten: $\Delta\delta^{19}\text{F} = \delta^{19}\text{F}(\text{Komplex}) - \delta^{19}\text{F}(\text{Ligand } \mathbf{1})$; 34.5 (**1**), 38.7 (**5**), 34.1 (**6**) (K), -0.9 (**6**) (Br); ^d $\delta^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}(\text{K}) - 171.8$, $\delta^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}(\text{Br}) - 136.8$.

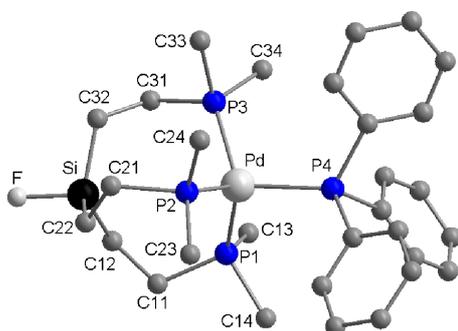


Abb. 1. Molekülstruktur der Käfigverbindung **5**.

analog zu dem früher beschriebenen Nickelkomplex $[\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Ni}](\text{PPh}_3)$ [13, 14] Wechselwirkungen zwischen Pd und Si nachgewiesen, die sich vor allem in einer Stauchung des Palladosilatränkfigs entlang der Si–Pd-Achse zeigen. Der Abstand $\text{Si}\cdots\text{Pd}$ beträgt 3.875 Å, ist damit sogar um etwa 0.05 Å kürzer als der Abstand $\text{Si}\cdots\text{Ni}$ im Nickelkomplex und überschreitet die Summe der van der Waals-Radien (3.70 Å) trotz der strukturellen Zwänge des Käfigs nur um *ca.* 0.18 Å.

Die Geometrie der Si-Substituenten weicht erheblich von der Tetraedersymmetrie ab. So liegen die Winkel F–Si–C im Mittel bei 101.3°, während die C–Si–C-Winkel am Si-Scheitelpunkt auf *ca.* 116.3° aufgeweitet sind. π - σ^* -Rückbindungsanteile vom Fluor zum Silicium sind für die kurze Si-F-Bindung von 1.626 Å verantwortlich und führen zu etwas längeren Si–C-Abständen von im Mittel 1.890 Å. Die offenbar stärkere $\text{Pd}\cdots\text{Si}$ - im Vergleich zur entsprechenden $\text{Ni}\cdots\text{Si}$ -Wechselwirkung steht im Einklang mit dem von H. Niemeyer vorgeschlagenen modifizierten Rundle-Modell für Metallosilatrane [21] und findet ihre Bestätigung auch in den NMR-Daten (s. Tab. 3).

Die Bindungsverhältnisse werden zusätzlich durch quantenchemische Berechnungen bestätigt, die eine deutliche Stauchung der Käfigstruktur in Richtung der $\text{Pd}\cdots\text{Si}$ -Achse ergeben (s. unten).

Versuche zur Darstellung der Platinkomplexe $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pt}$ und $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{PtPPh}_3$

Versuche zur Darstellung der den Pd-Komplexen **4** und **5** entsprechenden Vertreter mit Platin als Zentralatom aus verschiedenen Platinkomplexen als Vorstufen wurden bereits von H. Niemeyer unternommen [21]. Platin(0) bildet im Unterschied zu Palladium(0) mit σ -Donoren weniger stabile Komplexe und wird durch π -Akzeptoren stabilisiert. Die höhere Basizität des Pt(0) dürfte deshalb die Ausbildung von Rückbindungen zum Akzeptor Si im Käfig im Sinn einer Atran-ähnlichen Wechselwirkung unterstützen und evtl. mit der NMR-aktiven ¹⁹⁵Pt-Sonde nachweisbar machen. Die Umsetzungen von **1** mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_{10})_3$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ führten aber nicht zum Erfolg; die Edukte lagen nach Beendigung der Zugabe des Liganden **1** jeweils unverändert nebeneinander vor. Ursache dafür sind wahrscheinlich die besseren π -Akzeptoreigenschaften der vorliegenden Liganden im Vergleich zu $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (**1**) mit hoher σ -Donor- und geringer π -Akzeptorstärke.

Um die Synthese des gewünschten Komplexes dennoch zu erreichen, wurde als Edukt $\text{Pt}(\text{PET}_3)_4$ eingesetzt, in dem die einzähligen Liganden ähnliches Koordinationsverhalten wie die Me_2PCH_2 -Gruppen von **1** aufweisen, aber der entropische Effekt der Käfigstruktur fehlt. Deshalb sollte die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PET}_3)_4$ mit **1** unter Freisetzung von vier Phosphanmolekülen die Bildung des Käfigkomplexes $\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pt}$ (**4'**) ermöglichen.

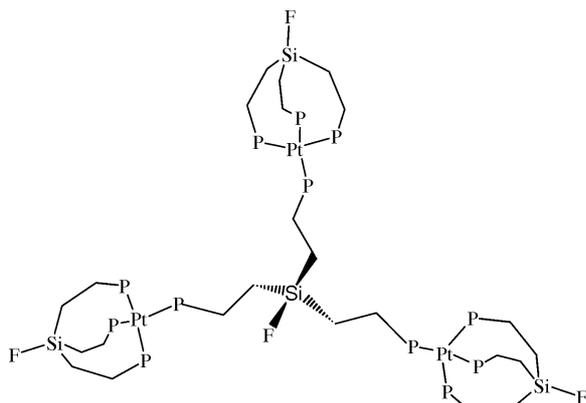


Abb. 2. Gerüstformel von **6** (zwei Me-Reste an jedem P-Atom der Klarheit wegen weggelassen).

Die Ergebnisse der Versuche sind überraschend: Bei der Umsetzung der Partner in Toluol nach dem Verdünnungsprinzip fällt sofort ein weißer Feststoff aus, der nach der Isolierung mit keinem der gängigen Lösungsmittel mehr in Lösung zu bringen ist. Die NMR-Untersuchung zeigt in der Lösung außer freigesetztem Triethylphosphan keine Reaktionsprodukte an. Erfolgt die Reaktion hingegen analog zur Darstellung des Pd-Komplexes durch Zugabe des Liganden **1** zu einer vorgelegten $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$ -Lösung, so lässt sich NMR-spektroskopisch ein Produkt nachweisen. Die registrierten Daten sprechen für die Bildung des Dreikernkomplexes **6**, dessen Struktur in Abb. 2 schematisch skizziert ist.

Wegen der geringen Löslichkeit war die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums nicht möglich; die Konzentration reichte aber aus, um ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu registrieren. Es ist in Abb. 3 wiedergegeben und zeigt für die drei äquivalenten Kerne der Käfigstrukturen ein Dublett bei $\delta^{31}\text{P} = -3.2$ mit $^2J(\text{PP}) = 37$ Hz. Die drei P-Atome des die Käfige verbrückenden Liganden sind ebenfalls äquivalent und führen zu einem Quartettsignal bei $\delta^{31}\text{P} = -46.3$ mit gleicher Kopplungskonstante. Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das schwache Signal des verbrückenden Liganden bei $\delta^{19}\text{F} = -171.8$; die drei weiteren Fluorsubstituenten der Käfige ergeben ein Signal bei $\delta^{19}\text{F} = -136.8$. Die Wechselwirkung zwischen ^{195}Pt - und ^{31}P -Kernen führt im Phosphorspektrum zu Satelliten mit $^1J(\text{PtP}) = 2887.7$ Hz für die Käfigstrukturen und $^1J(\text{PtP}) = 1599.5$ Hz für die P-Atome des verbrückenden Liganden. Kopplungen zwischen ^{31}P - und ^{19}F -Kernen sind selbst im ^{19}F -Spektrum nicht aufgelöst.

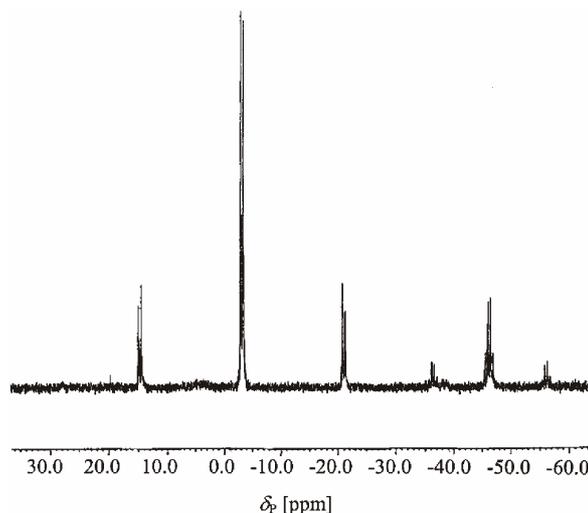


Abb. 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6**.

Sichere Hinweise auf die vorgeschlagene Struktur ergeben sich allerdings aus den Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta^{31}\text{P} = 42.2$ und $\Delta\delta^{19}\text{F} = 34.1$ für die Käfigliganden; sie fallen erheblich größer bzw. kleiner aus als die entsprechenden Daten für den Komplex **4** ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 23.2$; $\Delta\delta^{19}\text{F} = 38.7$) und lassen sich als Hinweis auf eine zusätzliche schwache koordinative Wechselwirkung von Pt mit Si deuten, insbesondere wenn man die größere Lewis-Basizität von Pt(0) im Vergleich zu Pd(0) berücksichtigt. Ungewöhnlich niedrig fallen die Koordinationsverschiebungen des verbrückenden Liganden aus. Mit $\Delta\delta^{31}\text{P} = -0.7$ und $\Delta\delta^{19}\text{F} = -0.9$ zeigen sie eine äußerst schwache Bindung an die Pt-Atome der Käfigeinheiten an.

Das Massenspektrum enthält den Peak $m/z = 645$ als Signal größter Masse; es entspricht dem Fragment $[\text{FSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\text{Pt}(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF})]^+$. Der Molekülpeak wird nicht registriert. Bei der schwachen Anbindung der Käfigkomplexe an den verbrückenden Liganden ist ein Übergang des intakten Dreikernsystems in die Gasphase allerdings unwahrscheinlich und deshalb wohl nur mit speziellen Verfahren nachzuweisen.

Vergleich von **6** mit ähnlichen Nickel- und Palladiumkomplexen

Zur weiteren Absicherung der Interpretation werden spektroskopische Daten von ähnlichen Nickel-, Palladium- und Platinkomplexen herangezogen, die entweder analoge $\text{M} \cdots \text{Si}$ -Wechselwirkungen erlauben oder solche sicher ausschließen. Als Sonden wur-

Nr.	PR ₃	Bindungslängen			Wiberg-Bond-Index		
		Pd(Pt)–Si (<i>r</i> ₁)	Pd(Pt)–PR ₃ (<i>r</i> ₂)	Pd(Pt)–PMe ₂ R' (<i>r</i> ₃)	Pd(Pt)–Si (<i>r</i> ₁)	Pd(Pt)–P (<i>r</i> ₂)	Pd(Pt)–PMe ₂ R' (<i>r</i> ₃)
<i>Pd-Komplexe:</i>							
4	–	3.4293	–	2.3612	0.0510	–	0.3391
5 (PH ₃)	PH ₃	3.9152	2.4017	2.3920	0.0279	0.2555	0.2798
5 (PMe ₂) ₃	PMe ₃	3.9312	2.4259	2.3924	0.0293	0.2636	0.2828
5	PPh ₃	4.0079	2.4652	2.4104	0.0245	0.2433	0.2755
<i>Pt-Komplexe:</i>							
4'	–	3.3537	–	2.3178	0.0655	–	0.4357
5' (PH ₃)	PH ₃	3.8740	2.3575	2.3489	0.0302	0.3227	0.3618
5' (PMe ₂) ₃	PMe ₃	3.8851	2.3800	2.3488	0.0311	0.3291	0.3636
5'	PPh ₃	3.9675	2.4055	2.3639	0.0259	0.3184	0.3593

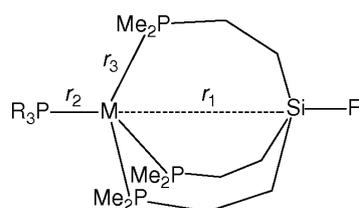
Tab. 4. Berechnete Bindungslängen [Å] und Wiberg-Bond-Indizes der Pd- und Pt-Komplexe **4** und **4'** sowie **5** und **5'** (Methode: B3LYP/6-31G*/LANL2DZ).

den die ³¹P- und ¹⁹F-Parameter sowie die ¹⁹⁵Pt/³¹P-Kopplungen herangezogen. In Tab. 3 sind die ³¹P- und ¹⁹F-Daten von Nickel-, Palladium- und Platinkomplexen gegenübergestellt.

Die Übereinstimmung ist trotz der unterschiedlichen Zentralatome Ni/Pd/Pt insbesondere für die Parameter $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ und $\Delta\delta^{31}\text{P}$ der P-Atome in den Käfigstrukturen überraschend gut, während die Koordination der zusätzlichen Donoren PMe₃, PPh₃ bzw. PMe₂CH₂CH₂– als vierte Bindungspartner der Zentralatome vor allem wegen der für Pd und Pt bekannten Lösungsgleichgewichte (Gl. 1) erwartungsgemäß zu unterschiedlichen Werten führt.

Quantenchemische Berechnungen

Um die Bindungsverhältnisse an den Übergangsmetallzentren Palladium und Platin bzw. am Lewis-aciden SiF-Brückenkopf und ihre Auswirkungen auf die Käfigstruktur abzuschätzen, wurden die Strukturen **4** und **5** sowie die analogen Komplexe **4'** und **5'** mit Platin als Donorzentrum mit Hilfe des DFT-Funktional B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(d) für C, H, P und Si sowie des Pseudopotentials LANL2DZ für die Übergangsmetalle als monomere Einheiten in der Gasphase quantenchemisch berechnet. Dazu wurde das Programmpaket GAUSSIAN 03 [22] benutzt. Die Geometrieoptimierungen erforderten zahlreiche Zyklen, da die schwachen Wechselwirkungen um die Übergangsmetallzentren zu geringen Bindungsordnungen und daher zu sehr flachen Energiehyperflächen führen. Wichtige Kenngrößen für die Metall-Element-Wechselwirkungen sind dabei die Komplexierungsenthalpien sowie die M–P bzw. M–Si-Abstände (M = Pd, Pt) und die jeweiligen Wiberg-Bond-Indizes [23], die nach der NBO-Methode in der NAO-Basis (NBO Version 3.1) mit



M = Pd, Pt, R = H, Me, Ph

Abb. 4. Strukturformel der Käfigkomplexe **5** und **5'**.

GAUSSIAN 03 [24] ermittelt wurden. Die berechneten Komplexierungsenthalpien beziehen sich auf 0 K und enthalten die Nullpunkts-Schwingungskorrektur (Zero point vibrational energy correction, nicht skaliert) sowie die BSSE-Korrektur (Basis set superposition error correction).

Es wurde eine Reihe von DFT-Berechnungen durchgeführt, bei denen als Grundsysteme der freie Ligand **1**, das Käfigmolekül **4** und dessen Komplexe **5** mit zusätzlichen PPh₃-, PH₃- und PMe₃-Liganden am Pd-Zentrum untersucht wurden (Tab. 4, Abb. 4). Das Grundsystem **4** verfügt über eine recht kurze Pd→Si-Donorbindung (*r*₁ = 3.429 Å, Wiberg-Bond-Index: 0.051) und Pd–P Bindungslängen von 2.361 Å (Wiberg-Bond-Index: 0.339). Seine Bildung aus dem freien Liganden **1** und einem Palladiumatom wird mit –52.7 kcal/mol für eine Dreifach-Chelatkoordination des Tripodliganden **1** überraschend wenig exotherm berechnet.

Bei der Bildung von **5** durch Koordination von PPh₃ an das Pd-Atom von **4** ändern sich die Eigenschaften im Komplex deutlich: Der Pd–Si-Abstand erhöht sich auf *r*₁ = 4.008 Å (Wiberg-Bond-Index: 0.025, exp. Bindungslänge: 3.875 Å, s. o.) und die Pd–P-Bindungen sind mit *r*₃ = 2.410 Å (Wiberg-Bond-Indizes *ca.* 0.276) erheblich schwächer. Die berechneten Si–C-Abstände betragen 1.902 Å (exp. 1.890 Å), die F–Si–C Bin-

Tab. 5. Berechnete Reaktionsenthalpien ΔH_f für die Bildung der Pd- und Pt-Komplexe **4**, **4'**, **5** und **5'** [kcal/mol].

Nr.	ΔH_f B3LYP/6-31G(D)/LANL2DZ	ΔH_f incl. ZPE	ΔH_f incl. BSSE	ΔH_f incl. BSSE + ZPE
<i>Pd-Komplexe:</i>				
1 + Pd → 4				−52.7
4' + PH ₃ → 5 (PH ₃)	−3.86	−2.61	−1.52	−0.27
4' + PMe ₃ → 5 (PMe ₃)	−3.75	−3.45	−0.68	−0.39
4' + PPh ₃ → 5	5.13	6.05	10.28	11.20
<i>Pt-Komplexe:</i>				
1 + Pt → 4'				−105.2
4 + PH ₃ → 5' (PH ₃)	−4.26	−2.61	−2.14	−0.49
4 + PMe ₃ → 5' (PMe ₃)	−4.26	−3.13	−1.21	−0.07
4 + PPh ₃ → 5'	5.35	6.74	10.55	11.93

dungswinkel 101.4° (exp. 101.3°). Diese Daten lassen klar erkennen, wie gut sich die quantenchemischen Berechnungen für solche Strukturtypen eignen. Für den mit **4** verknüpften PPh₃-Liganden resultiert nur eine äußerst schwache Wechselwirkung: Die berechnete Komplexbildungsenthalpie für seine Koordination beträgt +11.2 kcal/mol und ist somit deutlich endotherm, d. h. **5** ist nur kinetisch stabil. Dieses Ergebnis erklärt den NMR-Befund für die Reaktionslösung, die wegen der fehlenden P/P-Kopplung – wenn überhaupt – nur Spuren von **5** enthalten kann.

Die ebenfalls in den Vergleich einbezogenen Liganden PH₃ und PMe₃ binden etwas fester als PPh₃ an das von **1** dreifach koordinierte Palladiumatom in **4**, was an etwas kürzeren Pd–Si und Pd–P-Abständen r_1 , r_2 und r_3 sowie den entsprechend reduzierten Wiberg-Bond-Indizes erkennbar ist (Tab. 4). Immerhin wird ihre Koordination im Unterschied zu PPh₃ geringfügig exotherm berechnet.

Dieses Resultat macht zusammen mit den bekannten Dissoziationsgleichgewichten der Palladium- und Platin-Phosphankomplexe gemäß Gl. (1) auch das Misslingen der Umsetzung von Pt(PPh₃)₄ mit dem Tripod-Liganden **1** verständlich. Plausibel erscheint vor diesem Hintergrund auch, dass sich aus der Reaktion von Pt(PEt₃)₄ mit **1** entropiegefördert der Dreikernkomplex **6** ergibt, der die gewünschte, zu **4** analoge Käfigstruktur **4'** mit Pt statt Pd enthält.

Es war deshalb von besonderem Interesse, ob sich die experimentellen Hinweise auf die Unterschiede zwischen den homologen Strukturen FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃M (M = Pd, Pt) durch quantenchemische Rechnungen absichern lassen. Deshalb wurden das Käfigmolekül **4'** mit Pt als basischem Zentrum und die Derivate **5'** mit PPh₃ bzw. PH₃ und PMe₃ als zusätzlichem Bindungspartner für Pt im Vergleich

zu **5** berechnet. Die Enthalpie für die Bildung von **4'**, d. h. die Dreifach-Koordination eines Platinatoms mit dem Liganden **1**, wird mit −105.2 kcal/mol wesentlich exothermer berechnet als die der entsprechenden Pd-Koordination in **4** (s. Tab. 5). Allerdings sind auch die resultierenden Pt–P-Bindungen nicht allzu stark. Wie Tab. 4 klar erkennen lässt, sind die vom Platin ausgehenden Bindungen zum Si- und zu den P-Atomen in **4'** und in den Komplexen **5'** deutlich kürzer als die entsprechenden Pd–P-Abstände. Das spiegelt sich auch in den jeweiligen Wiberg-Bond-Indizes wider und ist auf relativistische Effekte zurückzuführen. Die für die Koordination des PR₃-Liganden an **4'** berechneten Reaktionsenthalpien unterscheiden sich jedoch kaum von den vergleichbaren Werten der Pd-Komplexe und deuten ebenfalls auf nur sehr schwach gebundene PR₃-Liganden hin. Aus dieser Sicht sind daher wohl Kristallpackungseffekte für das unterschiedliche Komplexbildungsverhalten der Palladium- und Platinverbindungen (Verbindung **6**) verantwortlich.

Diskussion

Die Reaktionen des Tripod-Liganden **1** mit drei Me₂P-Donorgruppen und der SiF-Brückenkopf-Einheit als Akzeptorzentrum mit Cr(CO)₃CHT, Pd(PPh₃)₄, Pt(PPh₃)₄ und Pt(PEt₃)₄ sowie einigen weiteren Pt(0)-Verbindungen führen zu den neuen Phosphankomplexen (CO)₃Cr(PMe₂CH₂CH₂)₃SiF (**3**), FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃Pd (**4**), FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃-Pd(PPh₃) (**5**) und [FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃Pt]₃(PMe₂-CH₂CH₂)₃SiF (**6**), für die Strukturparameter und spektroskopische Daten (**4**, **5**, **6**) eindeutige Beweise bzw. Hinweise auf die Beteiligung des Si-Atoms an der Koordinationssphäre von Pd(0, d^{10}) und Pt(0, d^{10}) liefern. Von besonderer Bedeutung sind die Metallosila-

tran-Systeme **4** bzw. **4'** und die von ihnen abgeleiteten Phosphankomplexe **5** und **6**, welche die Reihe der bisher bekannten Vertreter des Nickels in willkommener Weise ergänzen. Die experimentellen Ergebnisse werden durch aufwändige quantenchemische Rechnungen abgesichert. Trotz der schwachen Wechselwirkungen um die Übergangsmetallzentren ist der Trend in den M→Si-Abständen gemäß $d(\text{Ni-Si}) > d(\text{Pd-Si}) > d(\text{Pt-Si})$ bei nur geringfügiger Änderung der van der Waals-Radien (Ni: 1.6; Pd: 1.6; Pt: 1.7 Å) ein eindeutiger Indikator für bindende M-Donor/Si-Akzeptor-Wechselwirkungen, die beim Platin erwartungsgemäß durch relativistische Effekte deutlich verstärkt werden.

Nach einer kürzlich gelungenen Abtrennung von Phosphanliganden aus einem Reaktionsgemisch mit Hilfe von BR₃ als Akzeptor besteht evtl. die Möglichkeit die Käfigmoleküle **4** bzw. **4'** und den in [1] beschriebenen Boraphosphan-Käfig **8** in reiner Form zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Lohnenswert erscheint auch die Umsetzung des Palladiumkomplexes **5** mit SbF₅ zur Erzeugung eines kationischen Käfigs mit einem stark aciden Si⁺-Zentrum und erheblich stärkerer Pd→Si Wechselwirkung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechniken

Wegen der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten eingesetzten und synthetisierten Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten im Hochvakuum (10⁻³ mbar) oder unter Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik in trockenen und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Spektrometer 683 (Fa. Perkin-Elmer), FTIR-Spektrometer IFS 48 (Bruker); KBr-Zellen, kapillare Schichtdicke. NMR-Spektren (AC 200, Bruker): ¹H: (200.13 MHz); ¹³C: (50.32 MHz); ³¹P: (81.01 MHz); ²⁹Si: (64.167 MHz). Chemische Verschiebungen in ppm; Bezugsstandards: TMS (¹H); C₆D₆, CDCl₃ (¹³C); P(OMe)₃ (³¹P). Massenspektren: CH 5 (Varian-MAT).

Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen sind im Handel erhältlich und müssen, falls erforderlich, vor der jeweiligen Synthese gereinigt werden:

Azoisobuttersäurenitril (AIBN), *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), Lithiumaluminiumhydrid, Magnesiumspäne, Methylchlorid, Vinylchlorid, SiCl₄, Natriumhydrid, Phosphor-trichlorid, Pd(PPh₃)₄, Pt(PPh₃)₄, Pyridin, Thiophosphorylchlorid, *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, Tri-*n*-butylphosphan, Trimethylamin, Trifluormethylbromid, K₂[PtCl₆], Lösungsmittel.

Die Edukte Tetramethyldiphosphandisulfid [25], Dimethylchlorthiophosphan [26], Dimethylchlorphosphan [27], Dimethylphosphan [28], Me₂NSi(CH₂CH₂PMe₂)₃ [11], Acetylfluorid [29], Cr(CO)₃CHT [30], *n*-Bu₃SnVi [31], Vi₃SiCl [32], Vi₃SiNMe₂ [32], Vi₃SiCF₃ [15], K₂[PtCl₄] [33], PEt₃ [34], Pt(PEt₃)₄ [35] wurden nach gegebenenfalls modifizierten Literatur- oder Arbeitskreisvorschriften dargestellt.

Darstellung der Phosphan-Liganden mit Si als Akzeptor

Tris(2-dimethylphosphanylethyl)fluorsilan (Me₂PCH₂CH₂)₃SiF (**1**)

Die Synthese erfolgt nach einem von uns in [12] beschriebenen Verfahren aus der dimethylamino-substituierten Vorstufe (Me₂PCH₂CH₂)₃SiNMe₂ durch Spaltung der Si-N Bindung mit Acetylfluorid. Dazu wird die Vorstufe (3.43 g/10.1 mmol) in einem 250 mL Schlenk-Kolben in *n*-Pentan (100 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. In diese Lösung wird durch Vakuum-Kondensation Acetylfluorid (11 mmol) eingebracht, die Mischung 1 h bei -78 °C und dann nach Entfernung des Kühlbads 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abpumpen der flüchtigen Komponenten (Pentan, Acetamid) wird das Produkt in Form eines farblosen wachsartigen Feststoffs erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Daten entsprechen den in [12] publizierten Parametern. Ausbeute: 2.46 g **1** (7.8 mmol, 77.6 %, bezogen auf die Vorstufe).

Versuch zur Darstellung des Tris(2-dimethylphosphanylethyl)trifluormethylsilans (Me₂PCH₂CH₂)₃SiCF₃ (**2**)

Zur Erhöhung der Lewis-Acidität des Silicium-Atoms in **1** erschien auf Grund früherer Erfahrungen der Ersatz des Fluorsubstituenten durch die CF₃-Gruppe geeignet, bei der die elektronenziehende Wirkung nicht wie beim Fluor durch eine π → σ*-Rückbindung partiell kompensiert werden kann. Die zur Synthese geeignete Vorstufe Trivinyltrifluormethylsilan F₃CSiVi₃ stand durch ein im Arbeitskreis entwickeltes elektrochemisches Verfahren [15] in Form einer Dimethoxyethan-Lösung zur Verfügung. Zur Einführung der Dimethylphosphanylgruppen diente das bewährte Prinzip der photochemischen Addition von Dimethylphosphan Me₂PH an die Vinylsubstituenten [2].

Zu einer DME-Lösung (20 g) mit ca. 33 % F₃CSiVi₃ (ca. 37 mmol), die in einer Ampulle mit zwei Zerschlagventilen vorgelegt und an der Vakuumapparatur gründlich entgast wurde, kondensiert man unter Kühlung auf -196 °C Me₂PH (7.12 g/114.7 mmol) ein, schmilzt die Ampulle unter Vakuum ab und bestrahlt die Reaktionsmischung 72 h mit UV-Licht (Osram 150 W). Die Ampulle wird dann nach Einfrieren mit fl. Stickstoff unter Vakuum geöffnet, und bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten abgezogen. Der so erhaltene farblose Feststoff erweist sich bei

der anschließenden NMR-Untersuchung als die bereits bekannte Verbindung **1**, die bezogen auf die Edukte in ca. 50%-iger Ausbeute entsteht. Der überraschende Befund lässt sich durch die photochemisch aktivierte Eliminierung von CF₂ und Bildung der SiF-Funktion plausibel erklären.

Darstellung der Tripod-Phosphan-Komplexe

Tricarbonyl[tris(2-dimethylphosphanylethyl)fluorsilan]-chrom(0), FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃Cr(CO)₃, (**3**)

0.76 g (3.33 mmol) Cr(CO)₃CHT und 1.05 g (3.33 mmol) **1** werden in jeweils 50 mL Toluol gelöst und nach dem Verdünnungsprinzip tropfenweise zu 50 mL Toluol in einen 250 mL Schlenk-Kolben eingebracht. Die Lösung wird dann bei Raumtemperatur 12 h lang gerührt. Die flüchtigen Komponenten werden anschließend durch Vakuumkondensation entfernt und der resultierende gelbe Feststoff nach Filtration über eine Inertgas-Fritte zweimal mit *n*-Pentan gewaschen.

¹H-NMR: δ = 1.12 (m, PMe₂ und CH₂P); 0.56 (m, CH₂Si). – ¹³C{¹H} NMR: δ = 31.7 (m, CH₂P); 21.0 (ddd, Signal teilweise vom CD₃-Signal des Lösungsmittels [D₈]Toluol verdeckt, ²J(PC) = 17.4 Hz, Me₂P); 8.1 (ddd, ²J(PC) = 3.0 Hz; ²J(PC) = 1.4 Hz, CH₂Si z). – ¹⁹F NMR: δ = –142.9 (sept, ³J(FH) = 5.0 Hz, FSi(CH₂)₃). – ³¹P{¹H} NMR: δ = 12.4 (s). – IR: ν_{CO} = 1928 cm^{–1}, 1830 cm^{–1}; entspricht den Daten von MeSi(CH₂CH₂PMe₂)₃Cr(CO)₃: ν_{CO} = 1930 cm^{–1}, 1832 cm^{–1} [6b]. – C₁₅H₃₀FO₃P₃SiCr (451.41): ber. C 39.91, H 6.70; gef. C 39.78, H 6.73. – MS (EI, 70 eV): *m/z* = 451 (2) [M⁺], 423 (63) [M⁺–CO]. – Ausbeute: 1.11 g (2.44 mmol), 73 %, bezogen auf Cr(CO)₃CHT.

[Tris(2-dimethylphosphanylethyl)fluorsilan]palladium(0) (**4**) und das Pd←PPh₃-Produkt (**5**)

2.68 g (2.32 mmol) Pd(PPh₃)₄ werden in einem 250 mL Schlenk-Kolben in ca. 70 mL Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.74 g (2.35 mmol) **1** in 50 mL Toluol. Die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann durch Vakuumkondensation vom Lösungsmittel befreit. Der hellgelbe Rückstand wird zweimal mit 3 mL *n*-Pentan gewaschen. Die vollständige Abtrennung des Triphenylphosphans erfolgt durch 72-stündige Sublimation im Hochvakuum bei 60 °C. Ausbeute: 0.81 g (1.9 mmol), 81,9 %, bezogen auf Pd(PPh₃)₄. – ¹H NMR: δ = 1.61 (m, 6H, CH₂P), 1.28 (m, 6H, SiCH₂), 1.04 (s, br, 18H, PMe₂). – ¹⁹F{¹H} NMR: δ = –132.2 (s, FSi). – ³¹P{¹H} NMR: –22.38 (s, br, Me₂P).

Wird die Lösung vor der Abtrennung des PPh₃ gekühlt, so kristallisiert aus dem Dissoziationsgleichgewicht der Komplex [FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃Pd](PPh₃) (**5**) aus, der aus C₆D₆ bei Temperaturen kurz oberhalb des Smp. des Lösungsmittels auch in Form von Einkristallen isoliert werden kann.

Tab. 6. Kristalldaten und Details zur Datensammlung und Strukturlösung von [FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃Pd](PPh₃) (**5**).

Formel	C ₃₆ H ₅₁ FP ₄ PdSi
Molmasse	761.14
Messtemperatur [K]	223(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.933(1)
<i>b</i> [Å]	10.425(1)
<i>c</i> [Å]	18.439(2)
α [°]	86.31(1)
β [°]	83.65(1)
γ [°]	84.86(1)
Volumen [Å ³]	1887.2(3)
Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.34
Absorptionskoeffizient [mm ^{–1}]	0.721
F(000) [e]	792
Kristallgröße [mm ³]	0.50 × 0.30 × 0.10
θ-Bereich für die Datenmessung	2.20 – 26.15°
Bereich der <i>hkl</i> -Indices	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 0, –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Zahl der gemessenen Reflexe	7943
Zahl der unabhängigen Reflexe	7489 (<i>R</i> _{int} = 0.0471)
Max. and min. Transmission	0.9314/0.7143
Daten/Parameter	7489/395
GoF (<i>F</i> ²)	1.071
<i>R1/wR2</i> (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	0.0613/0.1583
<i>R1/wR2</i> (alle Daten)	0.0937/0.1777
Restelektronendichte max./min. [eÅ ^{–3}]	1.297/–1.376

Versuche zur Darstellung des zu **5** analogen Platinkomplexes

0.77 g (1.15 mmol) Pt(PEt₃)₄ werden in 30 mL Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 0.48 g (1.53 mmol) **1** in 20 mL Toluol umgesetzt. Die Lösung wird sofort trüb, und die Trübung verstärkt sich bei weiterer Zugabe von **1**. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Suspension 12 h gerührt, bevor die flüchtigen Komponenten durch Vakuumkondensation entfernt und der resultierende farblose Rückstand dreimal mit jeweils 5 mL *n*-Pentan gewaschen wird.

Ausbeute: 0.82 g (0.39 mmol) FSi(CH₂CH₂PMe₂)₃-[Pt(Me₂PCH₂CH₂)₃SiF]₃ (**6**), 92 % bezogen auf den eingesetzten Pt-Komplex. Die Charakterisierung gelingt trotz der geringen Löslichkeit durch ³¹P{¹H} NMR-Spektroskopie im Vergleich mit den Daten der analogen Ni- und Pd-Käfigstrukturen (s. Tab. 3). Hilfreich sind dabei die ¹⁹⁵Pt-Satelliten der Käfig- bzw. der terminalen Me₂P-Gruppen.

Kristallstrukturbestimmung von **5**

Der Datensatz wurde mit einem Siemens P3 Diffraktometer (θ–2θ Scan) gesammelt. Die Reflexintensitäten wurden hinsichtlich von Absorptionseffekten korrigiert [36].

Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-97 [37] gelöst. Die endgültigen Positionen aller Nicht-Wasserstoffatome wurden unter Verwendung der vollständigen Matrix mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf der Basis von F^2 mit dem Programm SHELXL-97 [38] anisotrop verfeinert. Die H-Atome von **5** wurden auf berechnete Positionen platziert und ihnen die Möglichkeit zur Anpassung an die optimalen Abstände und Winkel zu den zugehörigen Bindungspartnern eingeräumt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 zusammengefasst. Details

zur Kristallstruktur und zur Strukturklärung finden sich in Tab. 6.

CCDC 614419 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

- [1] Mitteilung XXXVII: J. Grobe, K. Lütke-Brochtrup, B. Krebs, M. Läge, H.-H. Niemeyer, E.-U. Würthwein, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 882.
- [2] J. Grobe, U. Möller, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 157.
- [3] P. Aslanidis, J. Grobe, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 280; P. Aslanidis, J. Grobe, *ibid.* **1983**, *38b*, 289.
- [4] P. Aslanidis, J. Grobe, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 103.
- [5] J. Grobe, R. Martin, U. Möller, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 248.
- [6] a) J. Grobe, N. Krummen, D. Le Van, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1711; b) J. Grobe, N. Krummen, *ibid.* **1986**, *41b*, 1239.
- [7] J. Grobe, A. Krummen, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 104.
- [8] J. Grobe, R. Martin, B. Krebs, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 131.
- [9] J. Grobe, R. Martin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 146.
- [10] J. Grobe, A. Krummen, B. Krebs, M. Läge, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 310.
- [11] J. Grobe, R. Wehmschulte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 563.
- [12] J. Grobe, N. Krummen, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1645.
- [13] J. Grobe, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 583.
- [14] J. Grobe, H.-H. Niemeyer, R. Wehmschulte in *Organosilicon Chemistry II - From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 541.
- [15] J. Grobe, J. Hegge, *Synlett* **1995**, 641.
- [16] I. Ruppert, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 5509.
- [17] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 2195.
- [18] H. Beckers, H. Bürger, P. Bursch, I. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 41.
- [19] E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.
- [20] E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2323.
- [21] H.-H. Niemeyer, Dissertation Universität Münster, **1997**.
- [22] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN 03 (Revision C.01), Gaussian Inc., Wallingford, CT (USA) **2004**. Details der quantenchemischen Berechnungen (GAUSSIAN 03 archive entries) können auf Anfrage von E.-U. W. erhalten werden.
- [23] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [24] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [25] S. A. Butter, J. Chatt, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 185.
- [26] G. W. Parshall, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 191.
- [27] G. S. Harris, *J. Chem. Soc.* **1958**, 512.
- [28] A. Trenkle, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 642.
- [29] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Auflage, 2, 172, Berlin **1920**.
- [30] R. B. King in *Organometallic Syntheses*, Vol. 1 (Hrsg.: J. J. Eisch, R. B. King), Academic Press, New York, NY (USA) **1965**, S. 123; s. auch [19].
- [31] D. Seyferth, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 515.

- [32] C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London (U.K.) **1960**.
- [33] H.D. Kaesz, F.G.A. Stone, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 635.
- [34] F.G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549.
- [35] T. Yoshida, T. Matsuda, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 122.
- [36] Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI. SADABS: Area Detector Absorption Correction **1996**.
- [37] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [38] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.