

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXII¹⁾

λ^3 -Phosphazenen-Komplexe des nullwertigen Platins

Otto J. Scherer*^a, Rainer Konrad^a, Carl Krüger^b und Yi-Hung Tsay^b

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^a,
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern, und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Eingegangen am 4. Mai 1981

Die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{COD})_2$ ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit dem λ^3 -Phosphazenen $\text{RR}'\text{N}-\text{P}=\text{NR}$, $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (**1**), ergibt den Platin(0)-Komplex PtL_3 (**2**) ($\text{L} = \lambda^3$ -Phosphazenen **1**), von dem eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde. Die Synthese der Platin(0)-Verbindungen $\text{PtL}_2\text{L}'$ ($\text{L}' = \text{R}_3\text{M}$, $\text{M} = \text{P} \rightarrow \text{Sb}$) (**3**) und PtLL'_2 ($\text{L}' = \text{R}_3\text{P}$) (**4**) erfolgte aus **2**.

Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXII¹⁾

λ^3 -Phosphazene Complexes of Zerovalent Platinum

The reaction of $\text{Pt}(\text{COD})_2$ ($\text{COD} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) with the λ^3 -phosphazene $\text{RR}'\text{N}-\text{P}=\text{NR}$, $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (**1**), gives the platinum(0) complex PtL_3 (**2**) ($\text{L} = \lambda^3$ -phosphazene **1**) whose structure has been elucidated by an X-ray analysis. **2** is used for the synthesis of the platinum(0) compounds $\text{PtL}_2\text{L}'$ ($\text{L}' = \text{R}_3\text{M}$, $\text{M} = \text{P} \rightarrow \text{Sb}$) (**3**) and PtLL'_2 ($\text{L}' = \text{R}_3\text{P}$) (**4**).

Mit der Synthese der λ^3 -Phosphazene des Typs $\text{RR}'\text{N}-\text{P}=\text{NR}''^{2)}$ stellte sich unmittelbar die Frage nach deren Eigenschaften als Komplexligand. Bekannt sind inzwischen $(\text{CO})_5\text{CrL}$ ($\text{L} = \lambda^3$ -Phosphazenen)³⁾ sowie die Platin(II)-Komplexe $\text{trans-Cl}_2\text{PtL}_2$ ($\text{L} = \lambda^3$ -Phosphazenen)⁴⁾.

Ausgehend von $\text{Pt}(\text{COD})_2$ ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) erhält man in guter Ausbeute den Platin(0)-Komplex PtL_3 (**2**), $\text{L} = \mathbf{1}$, mit ausschließlich λ^3 -Phosphazenen-Liganden. **2** bildet orangegelbe Kristalle, die sich in Benzol gut, in Pentan mäßig und in Acetonitril sehr schlecht lösen. Während sich **2** in Substanz bei Raumtemperatur (verschlossener Kolben, Argon) wochenlang unzersetzt aufbewahren läßt, erfolgt z. B. in Benzol bereits innerhalb eines Tages langsam Zersetzung (nach 1 Woche ca. die Hälfte).

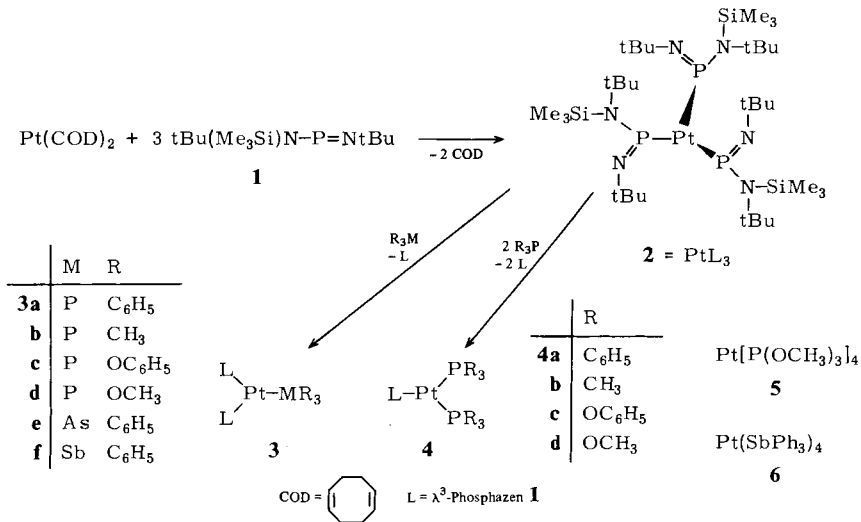
Platin(0)-Verbindungen des Typs $\text{PtL}_2\text{L}'$ und PtLL'_2 ($\text{L} = \lambda^3$ -Phosphazenen **1**)

Im Gegensatz zu den in der Literatur⁵⁾ vereinzelt beschriebenen Platin(0)-Verbindungen $\text{PtL}_3\text{L}'$ und $\text{PtL}_2\text{L}'_2$ der Koordinationszahl vier mit verschiedenen Liganden ($\text{L} =$

^b Röntgenstrukturanalyse.

z. B. Ph_3P , $\text{L}' = (\text{MeO})_3\text{P}$ usw.), sind die analogen dreifach koordinierten Komplexe $\text{PtL}_2\text{L}'$ und PtLL'_2 unseres Wissens unbekannt.

Wir fanden jetzt, daß **2** ein ideales Ausgangsmaterial zur Darstellung derartiger Komplexe **3**, **4** mit $\text{L} = \lambda^3$ -Phosphazen, $\text{L}' = \text{R}_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{P} \rightarrow \text{Sb}$) darstellt⁶⁾.



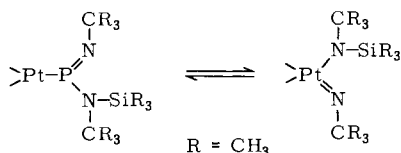
Während sich Substanzklasse **3** (ausgenommen **3f**) isolieren läßt, gelingt dies für **4** nur im Falle von **4a**. Sämtliche Verbindungen können aber NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. In Lösung sind alle sehr instabil; **3** enthält meist ca. 5% der entsprechenden Verbindung **4** als Nebenprodukt, **4** meist geringe Mengen an Zersetzungsprodukten. Gibt man freies λ^3 -Phosphazen **1** zu der jeweiligen Lösung, so ist in den meisten Fällen eine deutliche Stabilitätssteigerung zu beobachten. **4a** läßt sich auch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und **1** darstellen⁷⁾. Als Nebenprodukt bei der Synthese von **4c** entstehen geringe Mengen des bekannten $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ ^{5b)}, bei **4d** (es fällt bei **3d** zu ca. 5% als ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisbare Verbindung an) konnte nur dessen Reaktionsfolgeprodukt $\text{Pt}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4$ (**5**) isoliert werden, das seinerseits in sehr guter Ausbeute aus $\text{Pt}(\text{COD})_2$ oder **2** und 4 mol Trimethylphosphit erhältlich ist. **2** ergibt auch mit überschüssigem Triphenylarsan ausschließlich **3e**, den stabilsten Vertreter dieser Substanzklasse. Verdrängt man einen λ^3 -Phosphazen-Liganden in **2** durch Ph_3Sb , so kann **3f** nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Als Reaktionsprodukt erhält man das in den gängigen Lösungsmitteln unlösliche $\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_4$ (**6**), das in sehr guter Ausbeute auch aus $\text{Pt}(\text{COD})_2$ oder **2** und 4 mol Ph_3Sb entsteht. **6** bildet ein farbloses Pulver, das beim Trocknen im Ölpumpenvakuum unter dem Einfluß von Tageslicht grün wird. Beim Belüften mit Argon verschwindet die Farbe, die Substanz wird dabei leicht gelb. Dieser Vorgang ist mehrmals wiederholbar⁸⁾. **2** und das sterisch anspruchsvolle $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ ergeben ausschließlich den bereits bekannten Komplex $\text{Pt}[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ der Koordinationszahl zwei⁹⁾.

Diskussion der NMR-Spektren

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **2**–**4** können Tab. 1 und 2 entnommen werden.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Bei allen Phosphazen-Komplexen weist – wie das Auftreten von nur einem $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Signal bei Raumtemperatur zeigt – die Trimethylsilylgruppe des λ^3 -Phosphazen-Liganden eine intramolekulare 1,3-Wanderung (durch Verdünnungsexperimente bewiesen) auf, die bei -20 bis -30°C im ^1H -NMR-Spektrum meßbar wird.



Der $\Delta G_{\ddagger}^\ddagger$ -Wert beträgt für **2** 12.9, für **3a** und **b** jeweils 12.4 kcal/mol, eine Aktivierungsenergie, die um ca. 2 kcal/mol niedriger als die des freien Liganden **1** ist¹⁰). Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Befund der Kristallstrukturanalyse, die für **2** einen Mittelwert des NPN-Winkels von ca. 104° ergibt (freier Ligand **1**: 104.9° ¹¹).

^{31}P -NMR-Spektren

Die chemische Verschiebung des ^{31}P -Signals bei Phosphor-Komplexen wird sowohl durch den Kegelwinkel¹²) (sterische Komponente) als auch durch die elektronischen Eigenschaften des (der) Liganden beeinflusst. So verschiebt sich z. B. das Signal des unkomplexierten Ph_3P von -6 nach 49.9 bei $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ bzw. 9.2 ppm bei $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$; $^1J_{\text{PtP}}$ sinkt erwartungsgemäß von 4438 auf 3829 Hz beim Übergang der Koordinationszahl drei nach vier¹³). Der Einfluß von L' auf die chemische Verschiebung des Phosphazen-Phosphors bei den Komplexen PtL_2L' (**3**) kann die für die Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{P} > (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} > (\text{PhO})_3\text{P} \approx \text{Ph}_3\text{P} \approx \text{Ph}_3\text{Sb} > \text{Ph}_3\text{As}$ gefundene Abnahme der Tieffeldverschiebung weder sterisch noch elektronisch befriedigend erklären. Es läßt sich allenfalls der Trend des Kegelwinkels sowie der des Donor- bzw. Akzeptorcharakters von L' erkennen¹²). Der weitere Ersatz eines λ^3 -Phosphazen-Liganden **L** (**1**) bei der Stammverbindung **2** durch L' führt bei der Substanzklasse PtLL'_2 (**4**) zu einer weiteren Tieffeldverschiebung von δ_{PN} (vgl. z. B. **3a** und **4a**, usw.). Das Signal des komplexgebundenen λ^3 -Phosphazens liegt aber bei allen hier untersuchten Platin(0)-Phosphazen-Komplexen im Vergleich zum freien Liganden **1** ($\delta = 327.5$ ¹⁰) bei höherem, bei weitem aber nicht bei so hohem Feld wie bei *trans*- Cl_2PtL_2 ($L = \mathbf{1}$, $\delta = 206.5$ ⁴). Für die Komplexe PtL_2L' (**3**), $L = \mathbf{1}$, ergibt sich mit steigendem Akzeptorverhalten des Liganden L' ein Anwachsen der Phosphan- (3866 (**3b**) \rightarrow 3914 Hz (**3a**)) bzw. Phosphit- (6550 (**3d**) \rightarrow 6858 Hz (**3c**))-Platin-Kopplungskonstante $^1J_{\text{PtP}}$. Der weitere Ersatz eines Liganden **L** gegen Triphenylphosphan führt z. B. beim Übergang von **3a** nach **4a** zu einer weiteren Vergrößerung der Pt-P-Kopplung des Phosphans. Bei den Phosphit-Komplexen **3c**, **d** bzw. **4c**, **d** lassen sich dagegen nur geringe Unterschiede feststellen. Die Kopplung des Phosphazen-Phos-

Tab. 1. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe PtL₃ (2), PtL₂L' (3) und PtLL'₂ (4), L = tBu(Me₃Si)N - P = NtBu (1). δ in ppm, J in Hz

Nr.	L'	¹ H-NMR ^{a)}			¹³ C{ ¹ H}-NMR ^{b)}					
		δCH ₃ C	δCH ₃ Si	δCH ₃ P δCH ₃ O	J _{PH} / ³ J _{PH}	δCH ₃ C	δCH ₃ C	δCH ₃ Si	δCH ₃ P	δCH ₃ OP
2	L	1.56 (s)	0.48 (s)			57.2 (s)	34.5 (s)	6.1 (s)		
3a	PPh ₃	1.51 (s)	0.48 (s)			56.4 (s)	34.5 (s)	6.6 (s)		
3b	P(CH ₃) ₃	1.57 (s)	0.52 (s)	1.26 (d)	8.1/32.0	55.8 (s)	34.5 (t)	6.8 (s)	21.6 (d)	
							J _{PC} = 4.5		¹ J _{PC} = 24.6	
3c	P(OPh) ₃	1.48 (s)	0.49 (s)			56.3 (s)	34.5 (s)	6.7 (s)		
3d	P(OCH ₃) ₃	1.59 (s)	0.52 (s)	3.43 (d)	12.5	56.2 (s)	34.5 (s)	6.5 (s)		51.1 (s)
3e	AsPh ₃	1.53 (s)	0.51 (s)			56.2 (s)	34.5 (s)	6.8 (s)		
3f	SbPh ₃	1.58 (s)	0.52 (s)			56.1 (s)	34.5 (s)	6.7 (s)		
4a	PPh ₃	1.52 (s)	0.69 (s)			55.1 (d)	34.5 (d)	8.8 (s)		
				1.24 ^{d)}		² J _{PC} = 6.1	³ J _{PC} = 9.8			
4b ^{e)}	P(CH ₃) ₃	1.67 (s)	0.68 (s)							
4c	P(OPh) ₃	1.23 (s)	0.41 (s)							

a) Gemessen in Benzol oder [D₈]Toluol, mit TMS als intern. Standard. - b) Gemessen in [D₈]Toluol, mit TMS als intern. Standard. - c) Nur in Lösung nachgewiesen. - d) Bei Raumtemperatur breites Signal. - e) ¹³C-NMR-Signale wegen zu geringer Konzentration nicht auffindbar.

Tab. 2. $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten^{a)} der Komplexe PtL_3 (2), $\text{PtL}_2\text{L}'$ (3), PtLL'_2 (4) und PtL_4 (5); L = $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N} - \text{P} = \text{NtBu}$ (1). δ in ppm, J in Hz

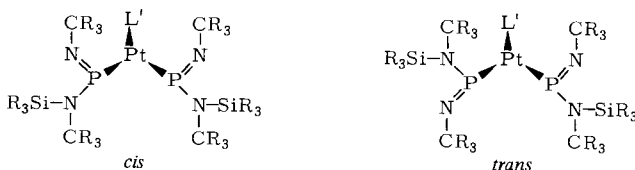
Nr.	L'	Gerätetem. (25 °C)				tiefe Temp.			Rotameren- verhältnis A : B	Temp. (°C)		
		δ_{PN}	$^1J_{\text{PP}}$	$\delta\text{PL}'$	$^1J_{\text{PP}}$	δ_{PN}	$^1J_{\text{PP}}$	$\delta\text{PL}'$				
2	L	276.8 (s)	5379									
3a	PPh_3	300.0 (d)	5415	40.4 (t)	3914	A 307.8 (d) B 298.7 (d)	5323 5375	40.2 (t) 41.9 (t)	3868 3830	137 141	60:40	-60
3b	$\text{P}(\text{CH}_2)_3$	309.5 (d)	5144	-16.1 (t)	3866	A 314.1 (d) B 309.1 (d)	5107 5120	-15.6 (t) -15.1 (t)	3793 3850	144 144	70:30	-60
3c	$\text{P}(\text{OPh})_3$	301.0 (d)	5164	148.4 (t)	6858	A 305.9 (d) B 299.7 (d)	5112 5117	149.4 (t) 149.7 (t)	6651 b)	216 227	80:20	-80
3d	$\text{P}(\text{OCH}_2)_3$	306.6 (d)	5022	166.4 (t)	6550	A 312.3 (d) B 305.8 (d)	4967 4993	168.8 (t) 169.0 (t)	6352 6414	197 202	70:30	-70
3e	AsPh_3	295.6 (s)	6016			A 302.8 (s) B 293.5 (s)	5886 5951				50:50	-70
3f	SbPh_3	299.8 (s)	6081			A 307.7 (s) B 298.7 (s)	5941 6002				70:30	-70
4a	PPh_3	316.4 (t)	5567	45.7 (d)	4222							
4b	$\text{P}(\text{CH}_2)_3$	324.3 (t)	b)	-10.2 (d)	b)							
4c	$\text{P}(\text{OPh})_3$	310.3 (t)	5053	158.5 (d)	6790							
4d	$\text{P}(\text{OCH}_2)_3$	314.5 (t)	4884	180.2 (d)	6537							
5	$\text{P}(\text{OCH}_2)_3$			133.0 (s)	5398							

a) Gemessen in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ oder $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 85proz. H_3PO_4 ext. — b) Wegen zu geringer Intensität nicht auffindbar.

phoratoms mit dem Platin weist bei den Komplexen $\text{PtL}_2\text{L}'$ (**3**), $\text{L} = \mathbf{1}$, eine deutliche Abhängigkeit von L' auf. In der Reihe $\text{P}(\text{OCH}_3)_3 < \text{P}(\text{CH}_3)_3 \approx \text{P}(\text{OPh})_3 < \text{L} < \text{PPh}_3 \ll \text{AsPh}_3 < \text{SbPh}_3$ der Liganden L' steigt $^1J_{\text{PtP}}$ von 5022 auf 6081 Hz an. Für die Phosphane und Phosphite entspricht diese Reihenfolge der Zunahme des sterischen Anspruches, der durch die Größe des Kegelwinkels¹²⁾ beschrieben wird. **2**, **3e** und **f** lassen sich in dieser Form wegen fehlender Vergleichsdaten ihrer Kegelwinkel nicht einordnen. Beim Übergang von **2** zu $\text{PtL}_2\text{L}'$ (**3**) und PtLL'_2 (**4**), $\text{L} = \mathbf{1}$, beobachtet man für $\text{L}' = \text{Ph}_3\text{P}$ ein Anwachsen, für $\text{L}' = (\text{PhO})_3\text{P}$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ ein Absinken der Pt-P-Kopplungskonstante von L. Die bereits für „gemischte“ Phosphan-Phosphit-Komplexe der Koordinationszahl vier⁵⁾ beobachtete Verkleinerung von $^1J_{\text{PtP}}$ des Phosphans (verglichen mit den symmetrischen Verbindungen), scheint bei den Phosphazen-Liganden der Komplexe **3b–d** bzw. **4c, d** weniger vom Donor/Akzeptor-Charakter als von der Größe der Liganden L' abhängig zu sein. Der Versuch, eine Beziehung zwischen $^1J_{\text{PtP}}$ und Atom- bzw. Gruppen-Elektronegativität herzustellen¹⁴⁾, führt zu keinem befriedigenden Ergebnis. Ob der bei **2**, verglichen mit $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$, gefundene deutliche Anstieg von $^1J_{\text{PtP}}$ auf die ungewöhnliche Koordinationszahl des Liganden (zwei bei **1** und drei bei **2**) oder dessen sterische und/oder elektronische Einflüsse zurückzuführen ist, bedarf noch der Untersuchung weiterer Vergleichskomplexe mit $\text{RR}'\text{N}-\text{P}=\text{NR}''$ -Liganden.

Dynamische ^{31}P -NMR-Spektren

Im Gegensatz zu **2** und der Substanzklasse PtLL'_2 (**4**) findet man für $\text{PtL}_2\text{L}'$ (**3**) das „Einfrieren“ von zwei dynamischen Prozessen. Im Bereich von ca. -20 bis -30°C wird der Trimethylsilylgruppen-Platzwechsel meßbar langsam. Kühlt man weiter ab, so kann man für **3a–f** im Temperaturbereich von -60 bis -80°C das „Einfrieren“ der Rotation um die Pt–P-Bindung des λ^3 -Phosphazen-Liganden beobachten¹⁵⁾. Die ΔG_{7c}^\ddagger -Werte liegen im Bereich von 10–11 kcal/mol und weisen trotz der verschiedenen Liganden L' kaum Unterschiede auf. Überträgt man die Kristallstrukturbefunde von **2** auf $\text{PtL}_2\text{L}'$ (**3**), dann ist infolge der zu erwartenden ungefähr senkrechten Anordnung des NPN-Gerüsts zur planaren Umgebung des Platins eine *cis*- bzw. *trans*-Anordnung der Iminogruppen der λ^3 -Phosphazen-Liganden zu erwarten.



$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{L}' = \text{Ph}_3\text{P}$ (**3a**), $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (**3b**), $(\text{PhO})_3\text{P}$ (**3c**), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (**3d**), Ph_3As (**3e**), Ph_3Sb (**3f**)

Eine bei tiefen Temperaturen ebenfalls denkbare *E-Z*-Isomerisierung ist deshalb unwahrscheinlich, weil sie dann einerseits auch bei **2** und PtLL'_2 (**4**) zu erwarten wäre, andererseits die Molekülstruktur von **2** zumindest hier ausschließlich *trans*-Anordnung an

der P=N-Bindung ergibt. Das Rotamerenverhältnis hängt stark vom Liganden L' ab. Der Anteil des bevorzugten Rotameren A, dessen Phosphazenen-Phosphoratom bei tieferem Feld erscheint (Tab. 2), sinkt in der Reihenfolge $L' = \text{P(OPh)}_3 > \text{P(OCH}_3)_3 > \text{P(CH}_3)_3 \approx \text{SbPh}_3$ stetig ab; für $L' = \text{AsPh}_3$ findet man ungefähr gleiche Anteile beider Rotameren. Offensichtlich spielen sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse eine wichtige Rolle bei der unterschiedlichen Isomerenverteilung.

Auffällig ist die Verkleinerung der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{P}^1\text{P}}$ und $^2J_{\text{P}^2\text{P}}$ gegenüber der bei Raumtemperatur vorliegenden dynamischen Form; ein Trend, der beim Isomeren A stärker ausgeprägt ist. In der Serie der Rotamerenpaare des Typs $\text{PtL}_2\text{L}'$ ($L = \lambda^3$ -Phosphazenen **1**, $L' = \text{MPh}_3$, $M = \text{P} \rightarrow \text{Sb}$) steigt $^1J_{\text{P}^1\text{P}}$ des λ^3 -Phosphazenen-Liganden beim Übergang vom Triphenylphosphan- zum Triphenylstibban-Liganden deutlich an (für A: 5323 \rightarrow 5886 \rightarrow 5941; für B: 5375 \rightarrow 5951 \rightarrow 6002; Tab. 2).

Kristall- und Molekülstruktur des Komplexes 2*)

Die Verbindung **2**, $\text{C}_{33}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{P}_3\text{PtSi}_3$, Molmasse 934.32, kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$). Genaue Gitterkonstanten erhielten wir aus Diffraktometermeßwerten von 75 Reflexen höherer Ordnung:

$$a = 11.758 (1), b = 13.532 (1), c = 17.430 (1) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 84.320 (7), \beta = 71.714 (7), \gamma = 65.825 (8)^\circ,$$

$$V = 2400.84 \text{ \AA}^3, d_{\text{ber.}} = 1.292 \text{ g/cm}^{-3}, \mu(\text{Mo-K}\alpha) = 31.50 \text{ cm}^{-1}.$$

(Zahlen in den Klammern sind hier wie an anderen Stellen dieser Arbeit Standardabweichungen und beziehen sich auf die letzte der angegebenen Stellen.)

Intensitäten sammelten wir von einem Kristall der Größe $0.1 \times 0.06 \times 0.15$ mm auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Nonius CAD 4, Graphitmonochromator, Mo-Strahlung). Im Bereich $1^\circ \leq \Theta \leq 24^\circ$ wurden 6463 unabhängige Reflexe erfaßt. Für die anschließenden Berechnungen wurden Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ verwendet (5477 Reflexe). Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie für Absorption korrigiert und die Struktur nach der Schweratommethode gelöst. Die Verfeinerung erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate^{20,21}.

Die Lagen der Nichtwasserstoffatome²⁰ verfeinerten wir anisotrop bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R = 0.035$. 63 der 81 Wasserstoffatome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, die Positionen der restlichen 18 Wasserstoffatome wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. In die abschließenden Verfeinerungen wurden die Wasserstoffatome nicht aufgenommen. Die so erhaltenen Übereinstimmungsfaktoren betragen $R = 0.0272$ und $R_w = 0.0335$. An Atomformfaktoren verwendeten wir für die schweren Atome die von Cromer und Waber²⁰ berechneten, für Wasserstoffatome kamen die Werte von Stewart et al.²¹ zur Anwendung. Die gefundene molekulare Konfiguration des Komplexes mit dem angewandten Nummerierungsschema ist aus Abb. 1 ersichtlich. Atomparameter mit ihren Standardabweichungen sind in Tab. 3 wiedergegeben, wesentliche Bindungsabstände und -winkel mit ihren Standardabweichungen in Tab. 4 zusammengefaßt.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50052, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

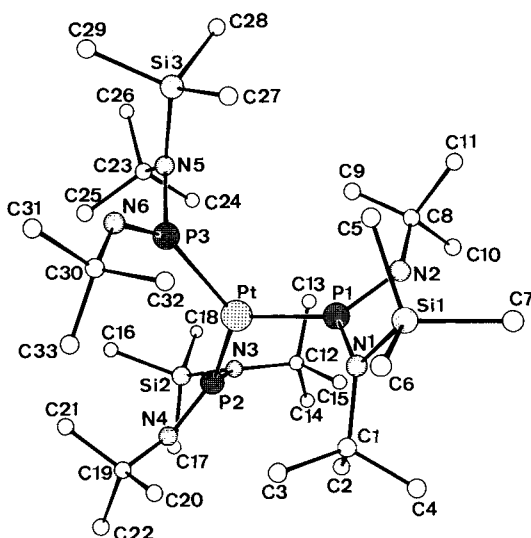


Abb. 1. Molekül von 2 mit Atomnumerierung

Tab. 3. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen ($\times 10^4$). Drei Methylgruppen (C 31, C 32, C 33) sind fehlgeordnet. Sie wurden jeweils auf zwei Stellen lokalisiert und mit 80 bzw. 20% Besetzung in die Rechnungen aufgenommen.

ATOM	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
PT	694 (1)	1866 (1)	2276 (1)	C13	-441 (7)	-609 (6)	3741 (3)
P1	-1232 (1)	3291 (1)	2762 (1)	C14	-1055 (7)	-1410 (5)	2756 (4)
P2	919 (1)	329 (1)	1711 (1)	C15	-1676 (5)	546 (4)	2834 (3)
P3	2390 (1)	2109 (1)	2409 (1)	C16	3585 (6)	-1985 (5)	1544 (4)
SI1	-2411 (1)	5658 (1)	2590 (1)	C17	1657 (8)	-2657 (4)	1131 (4)
SI2	1935 (1)	-2021 (1)	1916 (1)	C18	2075 (7)	-2956 (4)	2783 (4)
SI3	3080 (1)	2633 (1)	3741 (1)	C19	2063 (4)	288 (4)	69 (2)
N1	-1865 (3)	4316 (2)	2193 (2)	C20	1160 (5)	1453 (5)	-26 (3)
N2	-2145 (3)	3674 (3)	3637 (2)	C21	3404 (5)	231 (5)	40 (3)
N3	688 (3)	-699 (2)	2259 (2)	C22	2233 (8)	-446 (7)	-605 (3)
N4	1498 (3)	-142 (2)	828 (2)	C23	3604 (4)	427 (3)	3283 (3)
N5	2958 (3)	1655 (3)	3208 (2)	C24	2587 (6)	-54 (5)	3560 (3)
N6	3168 (3)	2792 (3)	1949 (2)	C25	4535 (6)	-60 (5)	2427 (4)
C1	-2147 (4)	4106 (3)	1439 (2)	C26	4418 (9)	142 (5)	3854 (5)
C2	-2177 (5)	2977 (4)	1452 (3)	C27	1775 (6)	3987 (5)	3694 (4)
C3	-1093 (6)	4195 (4)	690 (3)	C28	2723 (10)	2380 (7)	4841 (4)
C4	-3496 (5)	4920 (4)	1434 (4)	C29	4672 (7)	2724 (6)	3351 (5)
C5	-1353 (6)	5695 (4)	3185 (3)	C30	3031 (4)	3490 (3)	1256 (2)
C6	-2198 (6)	6614 (4)	1763 (3)	C31	4037 (7)	3963 (7)	1056 (5)
C7	-4151 (6)	6220 (5)	3234 (4)	C32	1667 (6)	4436 (5)	1458 (4)
C8	-2082 (5)	3218 (4)	4427 (2)	C33	3161 (8)	2865 (6)	514 (4)
C9	-780 (6)	2371 (6)	4442 (3)	C31A	4330 (35)	2797 (29)	570 (21)
C10	-3086 (7)	2706 (6)	4714 (3)	C32A	3045 (39)	4519 (33)	1553 (24)
C11	-2523 (9)	4149 (5)	5015 (3)	C33A	1853 (33)	3735 (27)	1084 (20)
C12	-600 (5)	-530 (4)	2895 (3)				

In 2 weisen Pt, P1, P2, P3, N1, N3 und N5 eine trigonal planare Koordinationsumgebung auf. Die Konfiguration an jeder P = N-Bindung ist *trans*. Die NPN-Ebenen stehen jeweils nahezu senkrecht (84° , 79° , 82°) zur Pt - P1 - P2 - P3-Ebene, wobei Iminostickstoffatome (N2, N4, N6) so angeordnet sind, daß zwei oberhalb, eines (N2) unterhalb dieser Ebene liegt. Daraus ergibt sich eine *trans/cis/trans*-Anordnung für die drei Iminostickstoffatome (die ebenfalls denkbare, statistisch benachteiligte *all-cis*-Anordnung wird wahrscheinlich aus sterischen Gründen verhindert). Bei 2 beträgt der

Tab. 4. Bindungsabstände und Winkel (Å bzw. °)

Bindungsabstände und Winkel (Å bzw. °)					
Pt-P1	2.261(1)	Pt-P2	2.271(1)	Pt-P3	2.232(1)
P1-N1	1.676(4)	P2-N3	1.677(4)	P3-N5	1.686(4)
P1-N2	1.555(4)	P2-N4	1.557(4)	P3-N6	1.556(4)
N1-C1	1.530(6)	N3-C12	1.514(6)	N5-C23	1.531(7)
N1-Si1	1.790(4)	N3-Si2	1.795(4)	N5-Si3	1.767(5)
N2-C8	1.464(6)	N4-C19	1.465(6)	N6-C30	1.467(6)
C1-C	1.529	C12-C	1.533	C23-C	1.529
C8-C	1.516	C19-C	1.529	C30-C	1.531
Si-C	1.868	Si2-C	1.867	Si3-C	1.851
} Gemittelt					
P1-Pt-P2	124.4(1)	P2-Pt-P3	122.5(1)	P1-Pt-P3	113.1(1)
N1-P1-N2	103.9(2)	N3-P2-N4	103.2(2)	N5-P3-N6	104.2(2)
Pt-P1-N1	123.3(1)	Pt-P2-N3	122.9(1)	Pt-P3-N5	122.0(2)
Pt-P1-N2	132.2(2)	Pt-P2-N4	133.2(2)	Pt-P3-N6	133.3(2)
P1-N2-C8	132.5(4)	P2-N4-C19	131.0(4)	P3-N6-C30	130.9(4)
C1-N1-P1	120.8(3)	C12-N3-P2	121.1(3)	C23-N5-P3	117.4(3)
Si1-N1-P1	116.7(2)	Si2-N3-P2	115.4(2)	Si3-N5-P3	115.6(2)
Si1-N1-C1	121.9(3)	Si2-N3-C12	122.5(3)	Si3-N5-C23	125.3(3)

Mittelwert der P=N-Bindungen 1.556, der für P-N 1.68 Å und der für die NPN-Winkel 103.7°. Diese Daten weichen nur geringfügig von denen des freien Liganden $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{P}=\text{N}t\text{Bu}$ (**1**) ab (P=N 154.4, P-N 165.8 pm, NPN 104.9°¹¹). Bemerkenswerte Unterschiede zu den bislang untersuchten Phosphazenen-Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{CrL}$ (L = acyclisches λ^3 -Phosphazenen) sind die geringfügige Verkleinerung des NPN-Winkels bei **2**¹⁶) (für $(\text{CO})_5\text{CrL}$ wurden Winkel von 112–120° gefunden^{3a}) sowie eine ungewöhnlich starke Drehung der SiNC-Ebenen aus den Symmetrieebenen (NPN) durch den λ^3 -Phosphazenen-Komplexliganden. (Die für den freien Liganden **1** beschriebene Planarität des gesamten σ -Bindungsgerüsts $\text{CSiN}^{\text{P}}\text{NC}$ ergibt sich aus der Wahl einer zentrosymmetrischen Raumgruppe für **1**¹¹). Die für **2** gefundenen Torsionswinkel von: Si1-N1-P1-N2 = 41°, Si2-N3-P2-N4 = 38°, Si3-N5-P3-N6 = 46° zeigen sterischen Druck bei optimaler Anordnung der Trimethylsilyl- bzw. *tert*-Butylgruppen an.

Die Pt-P-Bindungsabstände von 2.23–2.27 Å unterscheiden sich kaum von denen des $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ (2.25–2.28 Å¹⁷).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen (in einem Schlenk-Rohr) wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. – ^1H -NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 und EM 390. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und temperaturabhängige Spektren: FT-Gerät WP 200, Firma Bruker. Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. – $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ wurde nach $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 4.57 T_c (9.97 + \log \frac{T_c}{\Delta v})$ bestimmt. Der Fehler bei der Koaleszenztemperatur beträgt $\pm 2^\circ\text{C}$. – Molmassen: kryoskopisch in Benzol.

Tris{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}platin(0) (**2**): Zu 742 mg (3.01 mmol) [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan (λ^3 -Phosphazen **1**)¹⁰ in 7 ml Benzol werden bei Raumtemp. unter Rühren 400 mg (0.97 mmol) Pt(COD)₂¹⁸ so langsam gegeben, bis sich dieses immer wieder gelöst hat. Die tiefrote Lösung wird bei Raumtemp. 30 min weitergerührt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand 2 h bei 0.01 Torr getrocknet (dabei wird COD entfernt). Man löst die Substanz in Pentan und läßt 1 d bei -20 und 1 d bei -78°C stehen. Die orangegelben Kristalle werden abgetrennt (dekantieren), dreimal mit ca. 0.5 ml kaltem Pentan gewaschen und 1 h bei 0.01 Torr getrocknet. Aus der Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen gewinnen. Ausb. 691 mg (0.74 mmol, 76%), Schmp. $102-105^\circ\text{C}$ (Zers., umkristallisiert aus Pentan).

$\text{C}_{33}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{P}_3\text{PtSi}_3$ (934.3) Ber. C 42.42 H 8.74 N 8.99
Gef. C 41.80 H 8.54 N 8.77 Molmasse 880

Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}(triphenylphosphan)platin(0) (**3a**): Zu 470 mg (0.50 mmol) **2** in 5 ml Benzol gibt man bei Raumtemp. innerhalb von 15 min 132 mg (0.50 mmol) Ph_3P in kleinen Portionen und rührt 30 min bei dieser Temp. weiter. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. nimmt man den braunen Rückstand in 0.5 ml Toluol und 0.5 ml Pentan auf und läßt 1 d bei -78°C auskristallisieren. Aufarbeitung wie bei **2**. Ausb. 335 mg (0.35 mmol, 71%). Die Substanz ist durch ca. 5% **4a** verunreinigt.

$\text{C}_{40}\text{H}_{69}\text{N}_4\text{P}_3\text{PtSi}_2$ (950.2) Ber. C 50.56 H 7.32 N 5.90
Gef. C 50.70 H 7.20 N 5.70 Molmasse 780

(Die größere Abweichung ist auf die leichte Zersetzlichkeit der Substanz in Lösung zurückzuführen.)

Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}(trimethylphosphan)platin(0) (**3b**): Zu 330 mg (0.35 mmol) **2** in 3 ml Benzol läßt man in 10 min bei Raumtemp. die Lösung von 27 mg (0.35 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ in 2 ml Benzol tropfen und läßt die gleiche Zeititerrühren. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand 30 min bei 0.001 Torr getrocknet und das rote Öl in 2 ml Acetonitril aufgenommen. Man läßt 1 Woche bei -20°C kristallisieren und arbeitet wie bei **3a** auf (Waschflüssigkeit nur Acetonitril). Ausb. 203 mg (0.26 mmol, 75%). Die Substanz enthält ca. 5% Verunreinigung unbekannter Zusammensetzung.

$\text{C}_{25}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{P}_3\text{PtSi}_2$ (764.0) Ber. C 39.30 H 8.31 N 7.33 Gef. C 37.00 H 7.94 N 6.96

Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}(triphenylphosphit)platin(0) (**3c**): Zu 330 mg (0.35 mmol) **2** in 3 ml Benzol läßt man in 20 min die Lösung von 110 mg (0.35 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ in 3 ml Benzol tropfen und läßt die gleiche Zeititerrühren. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand mit 2 ml Pentan aufgenommen. Der unlösliche Anteil wird abgetrennt, mit 0.5 ml Pentan gewaschen, und die Pentanlösungen werden auf

ca. 1 ml eingeengt. Es wird 1 d bei -20°C gehalten und wie bei **3a** aufgearbeitet. Ausb. 239 mg (0.24 mmol, 68%). Die Substanz ist durch ca. 10% **4c** verunreinigt.

$\text{C}_{40}\text{H}_{69}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_3\text{PtSi}_2$ (998.2) Ber. C 48.13 H 6.97 N 5.61 Gef. C 47.40 H 6.90 N 5.30

Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}(trimethylphosphit)platin(0) (**3d**): Man läßt zu 350 mg (0.37 mmol) **2** in 4 ml Benzol in 15 min die Lösung von 51 mg (0.41 mmol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in 3 ml Benzol tropfen und rührt 1 d bei Raumtemp. weiter. Dabei zersetzt sich nicht umgesetztes **2**, das sonst als Verunreinigung mit auskristallisieren würde. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt das rote Öl in 0.5 ml Benzol auf, versetzt mit 2.5 ml Acetonitril, läßt 3 d bei -20°C stehen, trennt die Kristalle von der Lösung ab, wäscht sie mit 0.5 ml Acetonitril, trocknet 2 h bei 0.01 Torr, löst die gelbe Substanz erneut in ca. 0.5 ml Benzol und läßt in 2 d bei -20°C auskristallisieren. Nach Aufarbeitung wie bei **3a** Ausb. 191 mg (0.23 mmol, 63%). Die Substanz ist durch ca. 5% **4d** verunreinigt.

$\text{C}_{25}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_3\text{PtSi}_2$ (812.0) Ber. C 36.98 H 7.82 N 6.90 Gef. C 35.80 H 7.46 N 6.60

Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}(triphenylarsan)platin(0) (**3e**): Zu 260 mg (0.28 mmol) **2** in 4 ml Benzol gibt man in 5 min portionsweise 128 mg (0.42 mmol) AsPh_3 , rührt 20 min bei Raumtemp. weiter, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Benzol, nimmt in 1 ml Pentan auf und läßt einige Tage bei -20°C auskristallisieren. Nach Aufarbeitung wie bei **3a** (4 h Trockenzeit) Ausb. 237 mg (0.24 mmol, 86%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{69}\text{AsN}_4\text{P}_2\text{PtSi}_2$ (994.1) Ber. C 48.33 H 7.00 N 5.64 Gef. C 48.50 H 6.87 N 5.40

Bis{[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}(triphenylstiban)platin(0) (**3f**): Zu 140 mg (0.15 mmol) **2** in 2.5 ml Benzol werden bei Raumtemp. unter Rühren 53 mg (0.15 mmol) SbPh_3 gegeben. Es wird 1–2 min weitergerührt und die gelbe Lösung sofort NMR-spektroskopisch vermessen (Tab. 1 und 2). Nach 5–10 min tritt eine Trübung auf, die zu einem farblosen Niederschlag von $\text{Pt}(\text{SbPh}_3)_4$ (**6**) führt.

{[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}bis(triphenylphosphan)platin(0) (**4a**): Zu 210 mg (0.22 mmol) **2** in 3 ml Benzol gibt man in 10 min portionsweise 118 mg (0.45 mmol) PPh_3 , rührt weitere 30 min bei Raumtemp. und arbeitet wie bei **3a** auf. Ausb. 192 mg (0.20 mmol, 89%). Die Substanz enthält ca. 5% Zersetzungsprodukt unbekannter Zusammensetzung. **4a** kann auch durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit 1 mol **1** in ebenso guter Ausbeute (ohne Zersetzungsprodukt) dargestellt werden⁷⁾.

$\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{P}_3\text{PtSi}$ (966.1) Ber. C 58.43 H 5.95 N 2.90

Gef. C 58.40 H 5.83 N 2.90 Molmasse 893

{[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}bis(trimethylphosphan)platin(0) (**4b**): Aus 200 mg (0.21 mmol) **2** in 3 ml $[\text{D}_6]$ Benzol und 33 mg (0.43 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ wie bei **3b**. Da sich **4b** nicht isolieren ließ, wurde die Reaktionslösung, die auch **1** und **3b** enthält, NMR-spektroskopisch vermessen (Tab. 1 und 2).

$\text{LPt}[\text{P}(\text{OR})_2]_2$, L = **1**; R = Ph (**4c**), R = CH_3 (**4d**): Beide Substanzen konnten nur als Nebenprodukt bei der Darstellung von **3c** bzw. **3d** erhalten werden. Die gezielte Synthese ergab in beiden Fällen ein Gemisch aus **3c** und $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ bzw. **3d** und $\text{Pt}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4$ (**5**).

Tetrakis(trimethylphosphit)platin(0) (**5**)¹⁹⁾

a) Aus **2** und 4 mol Trimethylphosphit: 124 mg (1.00 mmol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ werden zu 230 mg (0.25 mmol) **2** in 3 ml Benzol gegeben, und 10 min wird bei Raumtemp. weitergerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand in ca. 0.5 ml Pentan aufgenommen. Man läßt bei -20°C auskristallisieren. Nach Aufarbeitung wie bei **3a** Ausb. 140 mg (0.20 mmol, 82%).

b) *Aus Pt(COD)₂ und 4 mol Trimethylphosphit*: Zu einer Suspension von 200 mg (0.49 mmol) Pt(COD)₂ in 4 ml Benzol gibt man 241 mg (1.94 mmol) P(OCH₃)₃ und rührt weitere 10 min bei Raumtemperatur. Nach Aufarbeitung wie voranstehend (1 ml Pentan) Ausb. 317 mg (0.46 mmol, 94 %). — ³¹P-NMR ([D₆]Benzol; 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = 133.0 (s); ¹J_{PtP} = 5398 Hz. — ¹H-NMR: Signalmuster vom A₃X_A₃X'A₃X''A₃X'''-Typ.

C₁₂H₃₆O₁₂P₄Pt (691.4) Ber. C 20.85 H 5.25 Gef. C 21.00 H 5.08

Tetrakis(triphenylstiban)platin(0) (6)

a) *Aus 2 und 4 mol SbPh₃*: Zu 200 mg (0.21 mmol) **2** in 4 ml Benzol werden 333 mg (0.94 mmol) Ph₃Sb gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, der entstandene farblose Niederschlag von der Lösung abgetrennt und zweimal mit jeweils ca. 2 ml Benzol sowie dreimal mit jeweils ca. 2 ml Pentan gewaschen. Nach 1 h Trocknen bei 0.01 Torr (Raumtemp.) Ausb. 247 mg (0.15 mmol, 72 %).

b) *Aus Pt(COD)₂ und 4 mol SbPh₃*: Zu 100 mg (0.24 mmol) Pt(COD)₂ in 4 ml Benzol werden 378 mg (1.07 mmol) Ph₃Sb gegeben, und 3 h wird bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter a) beschrieben Ausb. 373 mg (0.23 mmol, 95 %).

C₇₂H₆₀PtSb₄ (1607.4) Ber. C 53.80 H 3.76 Gef. C 54.00 H 3.93

Pt[P(t-C₄H₉)₃]₂ aus 2 und P(t-C₄H₉)₃: Zu 320 mg (0.34 mmol) **2** in 4 ml Benzol gibt man 139 mg (0.69 mmol) P(t-C₄H₉)₃ und rührt 5 h bei Raumtemp. weiter. Dabei färbt sich die Lösung langsam von orange nach grün. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand 1 h bei 0.01 Torr getrocknet, viermal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und das Pt[P(tBu)₃]₂⁹⁾ bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 152 mg (0.25 mmol, 74 %). Bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:3 liegt jeweils ein Reaktionspartner im Überschuss vor. — ¹H-NMR (Benzol, TMS int.): δCH₃C = 1.57 (t), |³J_{PH} + ⁵J_{PH}| = 12.3 Hz. — ³¹P-NMR ([D₆]Benzol; 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = 100.8 (s); ¹J_{PtP} = 4409 Hz.

¹⁾ XXI. Mitteil.: O. J. Scherer und A. Nahrstedt, J. Organomet. Chem. **166**, C 1 (1979).

²⁾ O. J. Scherer und W. Gläffel, Chem. Ber. **110**, 3874 (1977); O. J. Scherer und H. Conrad, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 515 (1981); und dort zitierte Literatur.

³⁾ ^{3a)} S. Pohl, J. Organomet. Chem. **142**, 185, 195 (1977). — ^{3b)} E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs und G. Henkel, Angew. Chem. **92**, 738 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 710 (1980).

⁴⁾ O. J. Scherer, N. Kuhn und H. Jungmann, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1321 (1978).

⁵⁾ Z. B. ^{5a)} Th. Kruck und K. Baur, Chem. Ber. **98**, 3070 (1965); Z. Anorg. Allg. Chem. **364**, 192 (1969). — ^{5b)} M. Maier, F. Basolo und R. G. Pearson, Inorg. Chem. **8**, 795 (1969). — ^{5c)} F. H. Allen und A. Pidcock, J. Chem. Soc. A **1968**, 2700. — ^{5d)} J. F. Nixon und M. D. Sexton, J. Chem. Soc. A **1970**, 321. — ^{5e)} P. E. Garron und G. E. Hartwell, Inorg. Chem. **15**, 730 (1976). — ^{5f)} M. A. Fakely und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1444. — ^{5g)} P. S. Pregosin und S. N. Sze, Helv. Chim. Acta **60**, 1371 (1977).

⁶⁾ **2** ist offensichtlich ein ähnlich vielseitiges Ausgangsmaterial wie (Ph₃P)₃Pt. Über die Umsetzung von **2** mit Alkenen, Alkinen, CNR usw. wird demnächst ausführlich berichtet.

⁷⁾ O. J. Scherer und H. Jungmann, unveröffentlicht.

⁸⁾ Eine befriedigende Erklärung für diesen Befund kann im Augenblick noch nicht gegeben werden.

⁹⁾ S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto und K. Nakatsu, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5850 (1976); J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1006.

- 10) O. J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 899 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 811 (1974).
- 11) S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 723 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 687 (1976); *Chem. Ber.* **112**, 3159 (1979).
- 12) Z. B. C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77**, 313 (1977).
- 13) A. Sen und J. Halpern, *Inorg. Chem.* **19**, 1073 (1980).
- 14) A.-R. Al-Ohaly und J. F. Nixon, *Inorg. Chim. Acta* **47**, 105 (1980).
- 15) Bei $\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{CF}_3)_3$ ergibt sich bei ca. -90°C der Hinweis auf eine Pt-P-Rotationsbehinderung: T. G. Attig, M. A. A. Beg und H. C. Clark, *Inorg. Chem.* **14**, 2986 (1975).
- 16) Selbst beim Komplex $(\text{CO})_5\text{CrL}$ ($\text{L} = \lambda^3\text{-Cyclophosphazen}$) wurde eine geringfügige Winkel aufweitung im Vergleich zum unkoordinierten Liganden gefunden: J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter und S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **185**, 53 (1980).
- 17) V. Albana, P. L. Bellon und V. Scatturin, *Chem. Commun.* **1966**, 507.
- 18) J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **19**, 213 (1979).
- 19) Vgl. dazu auch J. Browning, H. D. Empsall, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 381.
- 20) D. T. Cromer und J. T. Waber, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
- 21) R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).

[174/81]