

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXIV<sup>1)</sup>**Tris{(tert-butylimino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphan}platin(0) – ein wertvoller Synthesebaustein**Otto J. Scherer<sup>\*a</sup>, Rainer Konrad<sup>a</sup>, Ernst Guggolz<sup>b</sup> und Manfred L. Ziegler<sup>b</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>a</sup>,  
 Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern, und  
 Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>\*), b</sup>,  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 25. November 1982

Die Umsetzung von  $\text{PtL}_3$  (**4**) ( $\text{L} = \text{RN}=\text{P}-\text{NRR}'$ ,  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ ) mit den Alkenen  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CN})_2$  und  $\text{C}_2(\text{CN})_4$  ergibt die Platin-Phosphazene-Komplexe **1a**, **1**, **5a** und **b**; mit Diphenylacetylen entsteht **6**. Wasser addiert sich an die  $\text{P}=\text{N}$ -Bindungen von **1** und **5** unter Bildung der  $\text{PtPOP}$ -Chelatkomplexe **2** und **9**. Verbindung **2** lagert sich bei Raumtemperatur in den Vinyl-Chelatkomplex **3** um, der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. **4** und das Doppelylid  $\text{R}'\text{RN}-\text{P}(\text{S})=\text{NR}$  ergeben den Vierring  $\text{L}_2\text{PtSP}(\text{S}=\text{NR})(\text{NRR}')\text{S}$  (**7**), mit  $\text{CS}_2$  entsteht der Thiocarbonyl-Komplex  $[\text{L}(\text{CS})\text{Pt}(\mu\text{-S})_2]$  (**8**).

**Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXIV<sup>1)</sup>****Tris{(tert-butylimino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphane}platinum(0) – a Useful Synthesis Building Block**

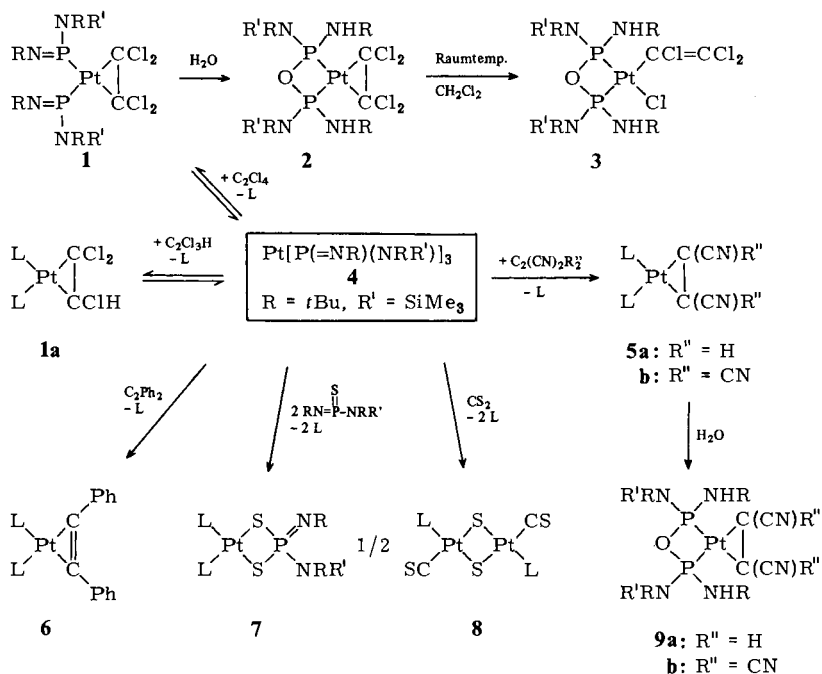
The reaction of  $\text{PtL}_3$  (**4**) ( $\text{L} = \text{RN}=\text{P}-\text{NRR}'$ ,  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ ) with the alkenes  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CN})_2$ , and  $\text{C}_2(\text{CN})_4$  affords the platinum phosphazene complexes **1a**, **1**, **5a**, and **b**; with diphenylacetylene **6** is formed. Water adds to the  $\text{P}=\text{N}$  bonds of **1** and **5** with formation of the  $\text{PtPOP}$  chelate complexes **2** and **9**. At ambient temperature **2** isomerizes to the vinyl chelate complex **3** whose structure has been elucidated by an X-ray analysis. From **4** and the double ylide  $\text{R}'\text{RN}-\text{P}(\text{S})=\text{NR}$  the four-membered ring  $\text{L}_2\text{PtSP}(\text{S}=\text{NR})(\text{NRR}')\text{S}$  (**7**) is obtained. **4** and  $\text{CS}_2$  give the thiocarbonyl complex  $[\text{L}(\text{CS})\text{Pt}(\mu\text{-S})_2]$  (**8**).

Platin(0)-Verbindungen des Typs  $\text{PtL}_4$ ,  $\text{PtL}_3^{2)}$  und  $\text{PtL}_2^{2,3)}$ ,  $\text{L} = \text{R}_3\text{P}$ , sind mit die am meisten verwendeten Ausgangsmaterialien in der Komplexchemie des Platins. Das kürzlich von uns dargestellte  $\text{Pt}[\text{P}(\text{S}=\text{NR})(\text{NRR}')_3]$  (**4**),  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ <sup>4)</sup>, ein  $\text{PtL}_3$ -Komplex mit ausschließlich  $\lambda^3$ -Phosphazene-Liganden, läßt sich offensichtlich ebenso vielseitig als Synthesebaustein einsetzen. So erhält man z. B. aus **4** und  $\text{R}_3\text{P}$  die gemischtsubstituierten Verbindungen  $\text{R}_3\text{PPtL}_2$  und  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtL}$  ( $\text{L} = \lambda^3\text{-Phosphazene}$ )<sup>4)</sup>; aus **4** und  $\text{RNC}$  bzw.  $\text{CO}$  bilden sich Dreikerncluster mit  $\mu\text{-P}$ -Koordination einer  $\sigma^2$ ,  $\lambda^3$ -Phosphorverbindung ( $-\text{P}=\text{C}$ )<sup>5)</sup>.

\*) Röntgenstrukturanalyse

Umsetzung von  $\text{Pt}[\text{P}(=\text{NR})(\text{NRR}')_3]_3$  (**4**),  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ 

Schema ( $\text{L} = \text{RN}=\text{P}-\text{NRR}'$ ,  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ )



## a) Mit Alkenen

Während die Umsetzung von **4** mit  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Cl}$  und  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  eine Gleichgewichtsreaktion ist (siehe Schema), ergeben Fumarodinitril und Tetracyanethylen in sehr guter Ausbeute die Substanzklasse **5** mit  $\text{L} = \text{RN}=\text{P}-\text{NRR}'$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ ). **1** und **1a**, die nicht isoliert werden können, entstehen NMR-spektroskopisch zu ca. 85%, wenn man durch einen großen Alken-Überschuß dafür sorgt, daß das Gleichgewicht weitgehend auf deren Seite verschoben wird. Die NMR-spektroskopischen Daten von **1**, **1a** und **5** sind in den Tab. 3–6 zusammengestellt. Der intramolekulare 1,3-Platzwechsel der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe des  $\lambda^3$ -Phosphazenen-Liganden **L** tritt hier im Vergleich zum Ausgangsmaterial **4**<sup>4)</sup> erst bei höheren Temperaturen ein (siehe Exp. Teil).

## Wasser-Addition unter Bildung eines P–O–P-Chelatliganden

Kürzlich konnten wir zeigen, daß bei *trans*- $\text{Cl}_2\text{Pt}[\text{P}(=\text{NR})(\text{NRR}')_2]$  Wasser quantitativ an dessen P=N-Bindung addiert wird<sup>6)</sup>. Stehen sich wie bei **1** und **5** die  $\lambda^3$ -Phosphazenen-Liganden räumlich nahe, dann erfolgt die  $\text{H}_2\text{O}$ -Addition derart, daß am Komplex ein Platin-Vierling mit einem P–O–P-Chelatliganden entsteht (Verbindungen **2** und **9**). Die Chelatligandeneigenschaften von Phosphorverbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{P}-\text{X}-\text{PR}_2$  sind für  $\text{X} = \text{CH}_2$ <sup>7)</sup> und  $\text{NR}$ <sup>8)</sup> schon früher, für  $\text{X} = \text{O}$ <sup>8d,9)</sup> erst in allerjüngster Zeit eingehender untersucht worden. Neben einem NMR- und massenspek-

troskopisch charakterisierten Molybdän-, Wolfram- und Rheniumkomplex mit  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POP}(\text{OCH}_3)_2$  als Chelatligand<sup>9a)</sup> gilt das bevorzugte Interesse der Substanzklasse  $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{M}(\text{Ph}_2\text{POPPh}_2)$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>8d, 9b)</sup>, deren Cr- und Mo-Verbindung zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>9c)</sup> ausgewiesen sind. Weiterhin kennt man Komplexe, bei denen  $\text{R}_2\text{P}-\text{O}-\text{PR}_2$  als einzähniger<sup>9b, c)</sup> oder verbrückender zweizähniger Ligand<sup>9d)</sup> (beim Platin<sup>9e)</sup> bislang ausschließlich) fungiert.

**9b** stellt man direkt aus **5b** und  $\text{H}_2\text{O}$  dar, für **2** und **9a** bedient man sich eines Eintopfverfahrens (**4** + Alken +  $\text{H}_2\text{O}$ ; vgl. Reaktionsschema). Die Platin-P-O-P-Chelatkomplexe **2** und **9** bilden farblose Pulver (**9b** ist gelegentlich schwach rosa), die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich sind (wobei NMR-spektroskopisch innerhalb von mehreren Tagen geringfügige Zersetzung zu beobachten ist) und in Substanz bei Raumtemperatur unter Argon wochenlang unzersetzt aufbewahrt werden können.

### Diastereomere bei **2**, **3** und **9**

**2** und **9b** können aufgrund der beiden chiralen P-Atome als *meso*-Verbindung **I**, als Racemat **II** oder als Gemisch beider vorliegen.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Daten (Tab. 3–6) weisen beide als ein Gemisch aus *meso*-Form (ca. 90% bei **2** und ca. 80% bei **9b**); diese Zuordnung erfolgte in Analogie zu dem durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisierten **3**) und Racemat aus **9a** besitzt vier Chiralitätszentren ( $\text{P}^1, \text{P}^2, \text{C}^3, \text{C}^4$ ). Da Fumarodinitril *trans*-Konfiguration aufweist, sind 8 Stereoisomere denkbar (2 identische Formen und 3 Enantiomerenpaare von Diastereomeren, **III**–**V**).

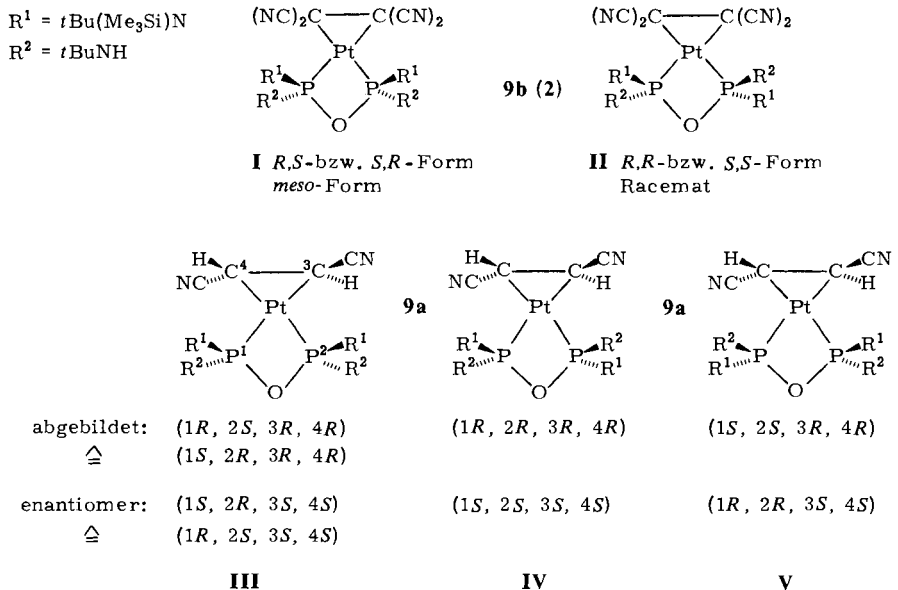


Abb. 1. Diastereomere bei **9a** und **9b** (**2**)

Für **9a** findet man z. B. im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signalgruppen, deren Hauptsignal bei 86.1 ppm (Tab. 5) dem Diastereomeren **III** zugeordnet wird (nicht da-

gegen läßt sich die Zuordnung der beiden anderen Signale zu **IV** oder **V** treffen).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -DNMR-Untersuchungen (Tab. 5, 6) zeigen, daß **9a(III)** bei  $-60^\circ\text{C}$  (bzw.  $-70^\circ\text{C}$ ) zusätzlich noch in Form eines P–N-Rotamerenpaares (Rotationsbehinderung um die P–N-Bindung des Liganden  $\text{R}^1$ ; vgl. zu dieser Problematik Lit.<sup>1)</sup>) vorliegt, was im Einklang mit der sterisch ungünstigen „*cis*“-Anordnung der Reste  $\text{R}^1$  steht. Der Anteil der einzelnen Isomeren beträgt: **III** (88% Rotameres **III**<sub>1</sub>, 5% Rotameres **III**<sub>2</sub>), **IV** oder **V** [Signal bei 80.5 (5%) und 81.9 (2%), (Tab. 5)]. **3** kristallisiert als (1*RS*,2*SR*)-Isomeres. Das Rohprodukt (siehe Exp. Teil) besteht zu 90% aus der (1*RS*,2*SR*)- und zu 10% aus der (1*RS*,2*RS*)-Form (vgl. dazu Abb. 1).

### Umlagerung von **2** nach **3**

Bei der Substanzklasse  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{CX}_2 = \text{CX}_2)$  ist für  $\text{X} = \text{CN}$  eine photochemische<sup>10a)</sup>, für  $\text{X} = \text{Cl}$  eine thermische<sup>10b,c)</sup> Umlagerung zu den Vinylkomplexen  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{X})\text{CX} = \text{CX}_2$  beschrieben und der Mechanismus<sup>10d)</sup> dieser Isomerisierung untersucht. Wir fanden jetzt, daß sich **2** (auch im Dunkeln) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von 6 h bei Raumtemperatur quantitativ in den Vinyl-Platin-POP-Chelatkomplex **3** umlagert, der farblose Kristalle bildet, die in Pentan schlecht, in Benzol und Toluol mäßig sowie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  gut löslich sind.

### Röntgenstruktur des PtPOP-Chelatkomplexes **3**

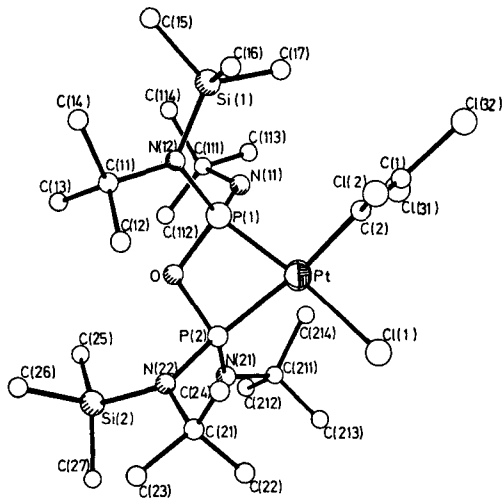


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** mit Atomnumerierung

Die Details der Bestimmung finden sich im experimentellen Teil, Abb. 2 gibt die Molekülstruktur wieder, Tab. 1 enthält die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel. Bei **3** (1*RS*,2*SR*) bilden die Atome Pt–P(1)–O–P(2) einen ebenen Vierring, dessen Pt–P-Abstände aufgrund des unterschiedlichen *trans*-Einflusses<sup>11a)</sup> der beiden anderen Liganden erwartungsgemäß verschieden lang sind. Der P–O–P-Winkel von

103.2(8)° sowie die  $\overline{P-O-Abstände}$  von 1.66–1.67 Å stimmen nahezu überein mit denen von *cis*-(CO)<sub>4</sub>Mo(Ph<sub>2</sub>POPPPh<sub>2</sub>)<sup>9c)</sup>. Während die Ebene Cl(1)–Pt–C(2) geringfügig um 3.8° gegenüber dem Vierring verdreht ist, stehen die NPN-Ebenen sowie die Ebene des CCl=CCl<sub>2</sub>-Liganden jeweils nahezu senkrecht dazu (P(1)N(11)N(12) 84.7°, P(2)N(21)N(22) 95.6°, C(1)C(2)Cl(2)Cl(31)Cl(32) 79.8°).

Tab. 1. Wichtigste Atomabstände [Å] und Winkel [°] bei 3

## Abstände

Pt–P(1) 2.229 (6), Pt–P(2) 2.295 (7), Pt–Cl(1) 2.371 (5), Pt–C(2) 1.88 (4),  
P(1)–O 1.66 (2), P(2)–O 1.67 (1), P(1)–N(11) 1.67 (2), P(1)–N(12) 1.68 (2),  
P(2)–N(21) 1.66 (2), P(2)–N(22) 1.67 (2), N(12)–Si(1) 1.77 (2),  
N(22)–Si(2) 1.82 (2), C(1)–C(2) 1.28 (6)

## Winkel

P(1)–Pt–P(2) 70.6 (2), P(1)–Pt–C(2) 100.6 (9), Cl(1)–Pt–C(2) 86.8 (9),  
P(2)–Pt–Cl(1) 102.1 (2), Pt–P(1)–O 94.4 (4), Pt–P(2)–O 91.7 (5),  
P(1)–O–P(2) 103.2 (8), N(11)–P(1)–N(12) 106.9 (8), N(21)–P(2)–N(22) 100.9 (9),  
P(1)–N(11)–C(111) 129.0 (17), P(2)–N(21)–C(211) 131.4 (15)

Winkelsumme an C(1) 360.0, C(2) 359.1, N(12) 358.5, N(22) 356.6

Tab. 2. Atomparameter von 3: Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pt(1)	2704(1)	1989(1)	2311(1)	41(1)	50(1)	42(1)	8(1)	11(1)	23(1)
P(1)	4853(6)	2200(5)	3020(3)	42(3)	54(4)	43(3)	7(3)	10(3)	22(3)
P(2)	3123(6)	260(5)	2136(3)	48(4)	51(4)	35(3)	10(3)	14(3)	20(3)
Cl(1)	335(6)	1489(6)	1567(3)	51(4)	95(5)	59(4)	-1(3)	0(3)	40(4)
Cl(2)	2869(10)	4387(7)	1868(5)	158(8)	93(6)	148(8)	70(6)	61(6)	53(6)
Cl(31)	1980(7)	3465(7)	3742(4)	86(5)	112(6)	83(5)	8(4)	31(4)	52(5)
Cl(32)	2140(9)	5534(7)	3188(6)	105(7)	70(6)	240(11)	-23(6)	10(7)	46(5)
Si(2)	4368(7)	-1499(6)	1556(3)	79(5)	59(5)	55(4)	14(4)	23(4)	38(4)
Si(1)	6958(7)	4552(6)	3393(4)	55(5)	60(5)	113(6)	-6(5)	25(4)	15(4)
C(1)	2309(29)	4087(32)	3030(22)	31(19)	146(37)	324(60)	35(39)	-58(28)	32(21)
C(2)	2655(32)	3500(35)	2546(16)	64(22)	178(41)	96(24)	-15(23)	26(17)	33(23)
O(1)	4749(12)	841(11)	2727(6)	34(8)	54(9)	36(8)	11(7)	9(6)	16(7)
N(11)	4853(17)	2416(16)	3877(7)	65(12)	99(16)	22(9)	6(9)	12(8)	46(11)
N(21)	2220(16)	-827(14)	2398(8)	50(11)	54(12)	59(12)	24(10)	24(9)	14(10)
N(22)	3446(15)	-449(13)	1433(7)	41(10)	46(11)	30(9)	7(8)	15(8)	16(8)
N(12)	6414(15)	3050(14)	3016(8)	31(10)	60(13)	62(12)	2(10)	17(9)	11(9)
C(21)	2499(20)	-477(19)	682(9)	49(14)	88(18)	22(11)	-5(11)	6(10)	20(13)
C(12)	6238(24)	2054(22)	1721(11)	70(17)	105(22)	39(14)	3(14)	17(12)	5(16)
C(11)	7254(24)	2564(22)	2507(13)	60(16)	97(22)	71(18)	14(15)	37(14)	27(16)
C(22)	966(22)	-1035(21)	601(11)	48(15)	87(20)	63(16)	9(14)	9(12)	19(14)
C(13)	7844(25)	1644(23)	2808(14)	70(18)	106(23)	121(23)	53(19)	51(16)	56(17)
C(211)	1170(22)	-892(20)	2839(11)	52(15)	82(19)	69(16)	22(14)	35(12)	17(14)
C(14)	8542(24)	3596(22)	2531(14)	52(16)	87(21)	126(23)	20(17)	51(16)	-15(15)
C(23)	2907(25)	-1149(21)	82(12)	97(19)	75(19)	58(16)	8(14)	16(14)	47(16)
C(24)	2749(24)	700(19)	526(11)	92(18)	56(16)	55(14)	32(15)	23(13)	34(14)
C(25)	5206(27)	-1448(21)	2531(12)	119(22)	79(20)	53(15)	18(14)	2(14)	59(17)
C(27)	3178(29)	-2999(21)	1216(13)	129(24)	53(17)	85(19)	17(15)	35(17)	32(17)
C(17)	5894(24)	4960(21)	3996(15)	63(17)	60(18)	132(23)	-39(16)	24(16)	17(14)
C(26)	5919(26)	-1191(25)	1187(15)	78(19)	125(26)	122(23)	27(20)	58(17)	57(19)
C(213)	-294(25)	-1182(30)	2362(15)	50(17)	196(35)	98(22)	33(23)	24(16)	24(20)
C(15)	8861(22)	5089(23)	4040(15)	32(14)	89(22)	132(24)	-37(18)	16(15)	-14(14)
C(212)	1310(30)	-1837(25)	3227(14)	135(25)	127(26)	99(21)	79(20)	74(19)	57(21)
C(16)	6790(30)	5365(23)	2661(15)	126(25)	72(21)	126(25)	32(18)	41(20)	45(19)
C(214)	1506(30)	298(24)	3378(15)	133(25)	96(24)	134(25)	-7(19)	107(21)	20(20)
C(112)	5683(32)	845(25)	4360(13)	170(29)	109(25)	61(17)	25(17)	30(18)	101(23)
C(113)	5083(29)	2407(31)	5104(13)	105(23)	242(40)	46(16)	35(20)	32(16)	82(25)
C(114)	7308(25)	2975(28)	4771(14)	46(17)	181(33)	76(19)	42(20)	-22(14)	7(19)
C(111)	5764(26)	2136(26)	4509(11)	85(19)	141(26)	30(13)	10(15)	26(13)	67(19)

<sup>a)</sup> Definiert anisotrop nach  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$ .

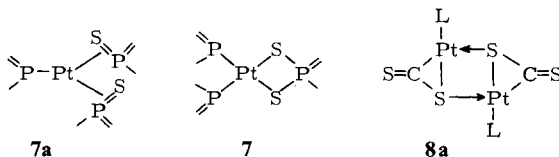
## b) Mit Alkinen

**4** und Diphenylacetylen ergeben in sehr guter Ausbeute **6** als weiteren Vertreter der gut untersuchten Platin-Alkin-Komplexe<sup>2)</sup>. Die hellgelben Kristalle, die in Benzol, Toluol und Methylenchlorid gut, in Pentan mäßig löslich sind, zersetzen sich in Lösung nach einigen Stunden; als Festkörper sind sie in Argonatmosphäre wochenlang bei Raumtemperatur stabil. DNMR-Untersuchungen zeigen, daß auch hier – analog zu den Alken-Komplexen **1** und **5** – die  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe des  $\lambda^3$ -Phosphazenen-Liganden **L** intramolekular ihren Platz wechselt ( $\Delta G_{7c}^\ddagger$ -Wert, siehe Exp. Teil.).

## c) Mit einem Aminoiminothiophosphoran und $\text{CS}_2$

Während  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$  mit dem Aminoiminothiophosphoran (Doppelylid)  $\text{R}'\text{RN}-\text{P}(\text{S})=\text{NR}$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ ) einen Pt-Komplex mit side-on-koordinierter  $\text{P}=\text{S}$ -Gruppe ergibt<sup>12)</sup>, bildet **4** dagegen den  $\text{PtSPS}$ -Ring **7**. Der zu diesem Verbindungstyp verwandte Vierring  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtSP}(\text{O})(\text{OEt})\text{S}$  entsteht auf ganz anderem Wege, nämlich durch Umsetzung von  $\text{Pt}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$  mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Methylenchlorid<sup>13)</sup>.

Die Bildung von **7** kann man sich so vorstellen, daß zunächst die Zwischenstufe **7a** mit zwei koordinierten Doppelylidliganden entsteht, die sich dann in das Endprodukt **7** umlagert, wobei Platin(0) zu Platin(II) oxidiert und ein Doppelylid durch Schwefelübertragung von der Oxidationsstufe fünf nach drei ( $\sigma^2$ ,  $\lambda^3$ -Phosphazenen) reduziert wird (vgl. zu dieser Problematik Lit.<sup>14)</sup>).



Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtL}^4)$  ( $\text{L} =$  Phosphazenen des Reaktionsschemas) mit  $\text{R}'\text{RN}-\text{P}(\text{S})=\text{NR}$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ ) nur noch den bekannten Komplex<sup>12)</sup> mit  $\text{P}=\text{S}$ -side-on-Koordination des Doppelylids ergibt. Die orangeroten Kristalle von **7** zersetzen sich in Lösung (z. B. Benzol) bereits deutlich nach wenigen Stunden. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ergeben bis  $+40^\circ\text{C}$  nur für die an das Aminstickstoffatom des Ringphosphoratoms gebundene  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe einen intramolekularen 1,3-Platzwechsel. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei ca.  $-80^\circ\text{C}$  eine Rotationsbehinderung um die  $\text{Pt}-\text{P}$ -Bindung des  $\lambda^3$ -Phosphazenen-Liganden (vgl. zu dieser Problematik Lit.<sup>4)</sup>).

Setzt man **4** mit  $\text{CS}_2$  bei Raumtemperatur um, dann wird die Lösung augenblicklich tiefrot. Sofort durchgeführte NMR-Untersuchungen zeigen, daß neben freiem  $\sigma^2, \lambda^3$ -Phosphazenen ( $\equiv \text{L}$ ) zunächst ein einheitliches Produkt entsteht, das sich in Lösung bereits nach wenigen Stunden unter Abscheidung eines braunen Harzes zu einem komplexen Substanzgemisch zersetzt. Aus der Reaktionslösung erhält man durch Fällen mit Pentan, Acetonitril oder Ether einen braunen, pulvrigen Feststoff, der NMR-spektroskopisch nicht einheitlich zusammengesetzt ist, dessen C,H,N-Analysenwerte aber ungefähr der Zusammensetzung von **8** entsprechen. Der Versuch, **8** aus verschie-

denen Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur zu isolieren, führte bislang nur zu Ölen un- einheitlicher Zusammensetzung. Die Anwesenheit eines Überschusses an CS<sub>2</sub> sowie an abgespaltenem Ligand ( $\sigma^2, \lambda^3$ -Phosphazenen) trägt offenbar zur Stabilisierung des Komplexes in Lösung bei. <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und <sup>195</sup>Pt-NMR-spektroskopische Untersuchungen (siehe Kapitel NMR-Spektren) an frisch hergestellten Lösungen erhärten Strukturvorschlag **8** und nicht die in Analogie zu einem Nickelkomplex<sup>15)</sup> (auch hier kein Struktur- beweis) denkbare Alternative **8a**.

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektrum von **8** findet sich für CS (als Ausgangsmaterial wurde 90% angereichertes <sup>13</sup>CS<sub>2</sub> verwendet) ein Signal bei 294.2 ppm (vgl. dazu Lit.<sup>16)</sup> mit einer <sup>1</sup>J(PtC)-Kopplungskonstante von 1033 Hz, eine Größenordnung, die man auch bei [PtMe(CO)(AsMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (<sup>1</sup>JPtC(CO) = 1000 Hz) mit endständigem CO-Liganden findet<sup>17)</sup>. Bei dem mit **8a** vergleichbaren  $\eta^2$ -CS<sub>2</sub>-Komplex (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CS<sub>2</sub>) liegen die Werte bei 253.2 ppm und 565.5 Hz<sup>18)</sup>. Im IR-Spektrum von **8** findet man eine mittelstarke  $\nu$ (CS)-Bande bei 1315 cm<sup>-1</sup> (verwendet man 90% angereichertes <sup>13</sup>CS<sub>2</sub>, dann verschwindet diese Bande unter einer um ca. 70 cm<sup>-1</sup> längerwellig verschobenen Bande des Phosphazenenliganden), ein Bereich, der für andere CS-Komplexe typisch ist<sup>16)</sup> und beim vergleichbaren [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CS)Cl]<sup>+</sup> einen Wert von 1400 cm<sup>-1</sup> ergibt<sup>19)</sup> [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CS<sub>2</sub>);  $\nu$ (CS) 1152 cm<sup>-1</sup>, Lit.<sup>15a)</sup>]. Die Bildung von **8**, die sehr wahrscheinlich über **8a** abläuft, ist ein weiteres Beispiel für die Spaltung von CS<sub>2</sub> in CS und S<sup>20)</sup> (vgl. dazu auch die Umwandlung von L<sub>2</sub>Pt(COS) in L<sub>2</sub>PtSPtL(CO)<sup>21)</sup>).

## NMR-Spektren

Die bei **1**, **5**, **6** und **7** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmten  $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -Werte für die intramolekulare 1,3-Wanderung der Me<sub>3</sub>Si-Gruppe am Phosphazenenligand L sind im Exp. Teil aufgeführt (ebenso das <sup>1</sup>H-NMR-Tiefemperaturspektrum von **3**). Die Kopplung des an das Alken gebundenen H-Atoms mit dem Platin (<sup>2</sup>J<sub>PtH</sub>) liegt bei **1a**, **5a** und **9a** im engen Bereich von 63.1 – 65.7 Hz (Tab.3), die zwischen Platin und dem NH-Proton (<sup>3</sup>J<sub>PtH</sub>) ergibt bei **2**, **3** und **9b** Werte von 19.0 – 25.9 Hz (Tab. 3). In den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektren konnte die Kopplung zwischen Platin und dem Alken-Kohlenstoffatom (<sup>1</sup>J<sub>PtC</sub>) nur bei **5a** und **9a** gefunden werden (Tab. 4); <sup>2</sup>J<sub>PtC</sub> (CN-Rest) liegt bei der Substanzklasse **5** und **9** im Bereich von 46.4 – 53.7 Hz (Tab. 4). In den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (Tab. 5) lassen sich folgende Trends erkennen: a) Beim Übergang von PtL<sub>3</sub> (L = Phosphazenen des Reaktionsschemas), einer Platin(0)-Verbindung mit  $\delta P = 276.8^4)$ , zu den Alken- und Alkinkomplexen beobachtet man nur dann eine stärkere Hochfeldverschiebung für das Signal des Phosphazenenliganden-P-Atoms (Tab. 5), wenn man C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (**1**:  $\delta = 249.5$ ) bzw. C<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub> (**5b**:  $\delta = 202.7$ ) als Alken einsetzt. Der bei **5b** gefundene Wert liegt im Bereich der Platin(II)-Verbindungen *trans*-L<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> ( $\delta = 206.5^6)$ , L = Phosphazenen des Reaktionsschemas) sowie der Vierringe **7** und **8**. b) Wesentlich komplexer ist dagegen der Zusammenhang zwischen <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> (Phosphazenen L) und Oxidationsstufe des Platins. Während man z. B. beim Übergang von PtL<sub>3</sub> (**4**) (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 5379<sup>4)</sup>) zu *trans*-L<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3279<sup>6)</sup>; L siehe Reaktionsschema) einen deutlichen Abfall beobachtet, findet man jetzt bei den typischen Platin(II)-Komplexen **7**, **8** (siehe anschließend) sowie vor allem **5b** (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 5177, Tab. 5) die höchsten Werte.

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>a, b</sup> der Komplexe **1**–**3**, **5**–**7** und **9**, L = *t*-Bu(Me<sub>2</sub>Si)N–P = N*t*-Bu. δ in ppm (TMS intern), J in Hz

Nr.	T (K)	Isomere (%)	δCH <sub>3</sub> C	δCH <sub>3</sub> Si	δNH	δCH	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub>	<sup>4</sup> J <sub>PH</sub>	<sup>2</sup> J <sub>PH</sub>	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub>
<b>1</b>	293		1.58 (s), 1.47 (s)	0.44 (s)						
<b>1a</b>	253 <sup>e</sup>		1.57 (s), 1.49 (s), 1.46 (s) 1.41 (s)	0.45 (s), 0.37 (s)		4.42 (dd)	11.0 4.2		65.7	
<b>2</b>	293	<b>I</b> (90) <b>II</b> (10) <sup>d</sup>	1.75 (s), 1.47 (s)	0.45 (s) 0.42 (s)	2.21 (s)					25.0
<b>3<sup>e</sup></b>	293	<b>VI</b> (90) <b>VII</b> (10) <sup>d</sup>	1.78 (s), 1.71 (s), 1.67 (d) 1.42 (d)	0.52 (s), 0.49 (s)	3.87 (br) 2.27 (s)			0.7 0.5 0.7		19.0
<b>5a</b>	293		1.86 (s), 1.61 (d), 1.64 (s) 1.42 (s)	0.51 (s), 0.47 (s) 0.39 (s)					2.62 (AA'XX'-Syst.)   <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> + <sup>3</sup> J <sub>PH' </sub> = 5.6	63.1
<b>5b</b>	293		1.52 (s), 1.42 (s)	0.43 (s)						
<b>9a</b>	293	<b>III</b> (95) <b>IV</b> oder <b>V</b> (5) <sup>d</sup>	1.73 (s), 1.70 (s), 1.44 (s) 1.43 (s) 1.45 (s)	0.46 (s), 0.44 (s) 0.43 (s)	2.22 (br) 2.28 (br)		13.4/1.7 13.3/2.3		63.5 64.0	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 9.3/9.2
<b>9b</b>	293	<b>I</b> (80) <b>II</b> (20)	1.78 (s), 1.50 (s) 1.81 (s), 1.52 (s)	0.51 (s) 0.47 (s)	2.43 (s) 2.60 (s)					25.9 23.1
<b>6</b>	293		1.54 (s)	0.54 (s)						
<b>7</b>	273 <sup>e</sup>		1.54 (s), 1.43 (s), 1.79 (d) <sup>d</sup>	0.44 (s), 0.80 (s) <sup>d</sup>				0.5		

<sup>a</sup>) **1**, **5**, **6**, **7** in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>. – <sup>b</sup>) **2**, **3**, **9** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. – <sup>c</sup>) Bei Raumtemp. breite Signale. – <sup>d</sup>) Wegen Überlagerung oder geringer Intensität nicht alle Signale auffindbar. – <sup>e</sup>) Tieftemp.-Spektrum, siehe Exp. Teil. – <sup>f</sup>) Ring-P-Atom.

**I**–**V**, **VI** ≡ (*IRS*,*2SR*), **VII** ≡ (*IRS*,*2RS*), siehe Abb. 1.



Tab. 4.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **1–3, 5–7 und 9**, L = *t*Bu(Me<sub>3</sub>Si)N–P = NiBu.  
 $\delta$  in ppm (TMS intern), *J* in Hz

Nr.	<i>T</i> (K)	Isome- re (%)	Solvens	$\delta\text{CH}_3\text{C}$	$\delta\text{CH}_3\text{C}$	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$
<b>1</b>	293		C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	34.4 (br)	59.0 (s), 58.1 (s)	5.8 (s)
<b>1a</b>	293		C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	34.7 (d), 34.2 (br)	58.4 (br)	6.1 (s), 5.7 (s)
<b>2</b>	293	<b>I</b> (90) <b>II</b> (10)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	34.7 („t“ <sup>b</sup> ), 32.6 (s) c)	59.2 („t“ <sup>b</sup> ), 52.9 (s) c)	7.5 (s) 7.2 (s)
<b>3</b>	293	<b>VI</b> <sup>d</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	34.4 (d), 34.1 (d) 32.9 (d), 32.4 (d)	60.5 (d), 60.4 (s) 55.4 (d), 54.8 (d)	8.4 (s) 7.5 (s)
<b>5a</b>	293		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	34.4 (s)	58.5 (d)	6.0 (s)
<b>5b</b>	293		CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	34.0 („t“ <sup>b</sup> ) 34.9 („t“ <sup>b</sup> )	60.0 (s) 61.5 („t“ <sup>b</sup> , k)	5.5 (s)
<b>9a</b>	213	<b>III</b> <sup>d</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	34.1 (d), 33.8 (d) 32.2 <sup>f, l</sup>	59.0 (d), 58.6 (d) 52.9 (d), 52.7 (d)	7.5 (s) 7.4 (s)
<b>9b</b>	293	<b>I</b> (80) <b>II</b> (20)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	34.6 („t“ <sup>b, m</sup> ), 32.7 (s) 34.2 („t“ <sup>b</sup> ), 32.7 (Schulter)	60.4 („t“ <sup>b, m</sup> ), 54.1 (s)	7.5 (s) 7.2 (s)
<b>6</b> <sup>i)</sup>	293		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	34.0 (br)	57.5 (s)	7.1 (s)
<b>7</b>	253		C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	33.6 (d) <sup>g</sup> , 33.2 (d) 33.6 (d) <sup>g, i)</sup>	60.0 (s) 55.2 (s) <sup>j)</sup>	5.5 (s) 12.0 (s) <sup>i)</sup>

	$\delta\text{C}_{\text{Pt}}$	$\delta\text{CN}$	$^2J_{\text{PC}}$	$^3J_{\text{PC}}$	$^1J_{\text{PtC}}$	$^2J_{\text{PtC}}$
<b>1</b>	a)					
<b>1a</b>	a)			9.7		
<b>2</b>	a)	$ ^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}  = 11.0$ ;	$ ^3J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}}  = 9.8$			
<b>3</b>	a)		7.3 13.4/2.4	8.5/6.1 3.7/3.7		
<b>5a</b>	22.7 <sup>b)</sup>	120.4 (s)	$22.0  ^2J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{P}'\text{C}}  = 42.7$ <sup>e)</sup>		210.0	53.7
<b>5b</b>	14.5 <sup>b)</sup>	114.1 („t“ <sup>b</sup> )			a)	51.3
			$ ^3J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{P}'\text{C}}  = 8.6$ ; $ ^3J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}}  = 14.6/5.0$			
<b>9a</b>	17.5 (d) 17.2 (d)	125.1 (dd) 124.9 (dd)	11.0/10.9 3.6/4.2	9.8/9.4 ≈ 4	270.4 277.1	50.2 49.0
<b>9b</b>	15.9 <sup>b)</sup>	116.0 („t“ <sup>b, g</sup> ) 115.9 („t“ <sup>b, g</sup> )	$ ^3J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{P}'\text{C}}  = 11.0/11.0$		a)	47.6 46.4
		$ ^3J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}}  = 8.0$				
<b>6</b>	130.1 <sup>b)</sup>	$ ^2J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{P}'\text{C}}  = 18.3$			a)	
<b>7</b>				9.8/11.6		

a) Nicht beobachtet. – b) AXX' Spinsystem. – c) Nicht auffindbar. – d) Weitere Diastereomere wegen geringen Anteils nicht beobachtet. – e) Spektrensimulation ergibt  $^2J_{\text{PC}} \approx \pm 46$ . –  $^2J_{\text{P}'\text{C}} \approx \pm 4$  Hz. – f) Zwei zu einem Triplett überlagerte Dubletts. – g) Signale überlagern sich. – h) Spektrensimulation ergibt  $^2J_{\text{PC}} \approx 71$ ,  $^2J_{\text{P}'\text{C}} \approx 6$  Hz. – i)  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$  nicht aufgeführt. – j) Ring-P-Atom. – k)  $|^2J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{P}'\text{C}}| = 66.0$ ;  $|^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 17.0$ . – l)  $|^2J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{P}'\text{C}}| = 70.0/70.7$ ;  $|^3J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{P}'\text{C}}| = 8.9/9.2$  (*trans*) und  $4.6/4.1$  (*cis*). – m)  $|^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 7.4$ ;  $|^3J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}}| = 8.6$ ;  $|^2J_{\text{PC}} + ^2J_{\text{P}'\text{C}}| = 76.9$ <sup>h)</sup>.

**I–V, VI**  $\equiv$  (1*RS*,2*SR*) siehe Abb. 1.

Tab. 5.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten<sup>a, b)</sup> der Komplexe **1**–**3**, **5**–**7** und **9**, L = *t*Bu(Me<sub>3</sub>Si)-N–P = N*t*Bu.  $\delta$  in ppm (85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern), *J* in Hz

Nr.	T(K)	Isomere (%)	$\delta\text{P}$	$^1J_{\text{PtP}}$	$^2J_{\text{PP}}$
<b>1</b>	293 <sup>c)</sup>		249.5 (s)	4011	
<b>1a</b>	293 <sup>c)</sup>		269.9 (d) <sup>d)</sup> ( <i>cis</i> zu CH)	4161	48
			267.0 (d) <sup>d)</sup> ( <i>trans</i> zu CH)	4011 ( $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ )	48
<b>2</b>	293	<b>I</b> (90)	86.8 (s)	3326	
		<b>II</b> (10)	87.9 (s)	3353	
<b>3</b>	353	<b>VI</b> (90)	64.8 (d), 25.1 (d)	2468/4831 (P <sup>1</sup> )	65/65
		<b>VII</b> (10)	66.9 (d), 24.8 (d)	e)	67/67
	213	<b>VIa</b> (40)	59.7 (d), 20.7 (d)	2514/4957 (P <sup>1</sup> )	72/72
				P <sup>1</sup> = <i>trans</i> zu Cl	
		<b>VIb</b> (30)	61.3 (d), 23.7 (d)	2596/4786 (P <sup>1</sup> )	65/65
		<b>VIc</b> (20)	59.5 (d), 18.5 (d)	2526/5032 (P <sup>1</sup> )	72/72
<b>VIId</b> (10)	62.9 (d), 21.6 (d)	2593/4774 (P <sup>1</sup> )	65/65		
<b>5a</b>	293 <sup>c)</sup>		260.9 (s)	4673	
<b>5b</b>	293 <sup>c)</sup>		202.7 (s)	5177	
<b>9a</b>	293	<b>III</b> (95) <sup>f)</sup>	86.1 (br)	4022/3928	
		<b>IV</b> od. <b>V</b> (5)	84.7 (s)	4025	
	213	<b>III<sub>1</sub></b> (88) <sup>d)</sup>	83.4 (d), 82.8 (d)	3986/3955	15/15
		<b>III<sub>2</sub></b> (5) <sup>d)</sup>	85.0 (d), 79.6 (d)	3821/4083	21/21
		<b>IV</b> od. <b>V</b> (5)	80.5 (s)	4028	
<b>IV</b> od. <b>V</b> (2)	81.9 (s)	4028			
<b>9b</b>	293	<b>I</b> (80)	60.9 (s)	4340	
		<b>II</b> (20)	62.5 (s)	4347	
<b>6</b>	293		269.5 (s)	4295	
		<b>R<sub>a</sub></b> (30)	267.5 (s)	4208	
		<b>R<sub>b</sub></b> (70)	251.4 (s)	4201	
<b>7</b>	293		181.5 (br), 16.3 (t) <sup>g)</sup>	4459 $^2J_{\text{PtP}} = 174$ ; $^3J_{\text{PP}} = 11$	
				h)	
	193	<b>R<sub>a</sub></b> (40)	210.0 (br)		
		<b>R<sub>b</sub></b> (60)	145.9 (br)	5373	

a) Bei Tieftemperaturmessungen gilt Resonanzfrequenz bei Raumtemperatur. – b) **1**, **3**, **5**, **6**, **7** in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>; **2**, **9** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. – c) Signale bei tiefen Temperaturen verbreitert. – d) AB-Spinsystem, Werte berechnet. – e) Wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet. – f) Nicht alle Isomere getrennt auffindbar, AB-System von III nicht aufgelöst. – g) Ring-P-Atom. – h) Nicht beobachtet.

**I**–**V**, **VI**  $\equiv$  (1*RS*,2*SR*), **VII**  $\equiv$  (1*RS*,2*RS*) siehe Abb. 1. **III<sub>1,2</sub>** sowie **VIa**–**d**  $\equiv$  P–N-Rotamere, **R<sub>a</sub>**, **R<sub>b</sub>**  $\equiv$  Pt–P-Rotamere

Mit der Literatur<sup>11a)</sup> im Einklang steht die Tatsache, daß bei den Isomeren von **3** (Tab. 5, **VI**  $\equiv$  Kristallstruktur (1*RS*,2*SR*)) erwartungsgemäß P<sup>1</sup> (*trans* zu Cl mit geringem *trans*-Einfluß) die größere  $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante ergibt. Anhand der Molekülstruktur von **3** (Abb. 2) ist zu erkennen, daß bei einer Rotationsbehinderung um die P(1)–N(12)- und P(2)–N(22)-Bindung die Me<sub>3</sub>Si-Gruppen sowohl „*trans*“ – wie im Kristall aufgefunden – als auch „*cis*“ zueinander angeordnet sein können. Aufgrund der unterschiedlichen anderen Liganden am Platinatom verdoppelt sich die Anzahl der

Tab. 6.  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Komplexe **1**–**3**, **5**–**7** und **9**, L = *t*Bu(Me<sub>3</sub>Si)-N–P = N*t*Bu.  $\delta$  in ppm, *J* in Hz

Nr.	<i>T</i> (K)	Isomere (%)	Lm <sup>b)</sup>	$\delta$	$\Xi$	$^1J_{\text{PtP}}$
<b>1</b>	293		C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	28.0 (t)	21.400599	4004
<b>1a</b>	293		C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	–176.1 (dd) $^2J_{\text{PtH}} = 64$	21.396232	4163 ( <i>cis</i> zu CH) 4016 ( <i>trans</i> zu CH)
<b>2</b>	293	<b>I</b> (90) <b>II</b> (10)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	404.7 (t) 452.8 (t)	21.408660 21.409690	3290 $^3J_{\text{PtH}} = 25$ 3329
<b>3</b>	353 <sup>c)</sup> 213	<b>VI</b> <b>VIa</b> (40) <b>VIb</b> (30) <b>VIc</b> (20) <b>VId</b> (10)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	714.0 (dd) 705.8 (dd) 772.9 (dd) 736.9 (dd)	21.415280 21.415105 21.416540 21.415770	4962/2509 4783/2603 5042/2533 4782/2609
<b>5a</b>	293		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	–486.5 (t)	21.389589	4675 $^2J_{\text{PtH}} = 61$
<b>5b</b>	293		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	–196.4 (t)	21.395797	5179
<b>9a</b>	293 <sup>d)</sup> 203	<b>III</b> <b>III<sub>1</sub></b> (88) <b>III<sub>2</sub></b> (5) <b>IV od. V</b> (5) <b>IV od. V</b> (2)	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–60.1 (dd) –69.7 (dd) –122.6 (dd) 13.6 (t) 32.6 (t)	21.398714 21.398508 21.397376 21.400292 21.400698	4016/3943 3986/3961 4092/3824 4034 4036
<b>9b</b>	243	<b>I</b> (80) <b>II</b> (20)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	61.0 (t) 130.3 (t)	21.401306 21.402788	4346 $^3J_{\text{PtH}} = 25$ 4330
<b>6</b>	293 203	<b>R<sub>a</sub></b> (30) <b>R<sub>b</sub></b> (70)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	–110.6 (t) –149.4 (t) –95.3 (t)	21.397633 21.396802 21.397961	4297 4211 4205
<b>7</b>	293 <sup>e)</sup>		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	532.2 (dt)	21.411390	4451 $^2J_{\text{PtP}} = 173$

a)  $\Xi = 21.4$  Hz. – b) Bei Messungen in nichtdeuterten Lösungsmitteln wurde eine [D<sub>6</sub>]Aceton-Kapillare verwendet. – c) Auch bei dieser Temperatur noch stark verbreitert. – d) Nicht alle Isomeren auffindbar. – e) Bei 193 K nur breite Signale.

**I**–**V** siehe Abb. 1, **VI**  $\equiv$  (1*RS*,2*SR*), **III<sub>1,2</sub>** sowie **VIa**–**d**  $\equiv$  P–N-Rotamere, **R<sub>a,b</sub>**  $\equiv$  Pt–P-Rotamere.  $J_{\text{PtH}}$  wurde <sup>1</sup>H-gekoppelt gemessen.

P–N-Rotameren auf vier (Isomere **VIa**–**d** in Tab. 5, 6), die auch im  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (Tab. 6) bei 213 K nachgewiesen werden können. Eine Rotationsbehinderung um die P–NRR'-Bindung findet man auch bei **9a** (Rotamere **III<sub>1</sub>** und **III<sub>2</sub>**) sowohl im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -Tieftemperaturspektrum (Tab. 5 und 6). In Analogie<sup>4)</sup> zu der von uns kürzlich gefundenen Rotationsbehinderung um die Pt–P-Bindung (vgl. dazu auch Lit.<sup>22)</sup> bei Komplexen des Typs L<sub>2</sub>Pt– (L = Phosphazene des Reaktionsschemas) beobachtet man diese auch bei **6** und **7** (Tab. 5 und 6; **7** allerdings nicht im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR) im Temperaturbereich von –70 bis –80 °C.

**Thiocarbonyl-Zweikernkomplex 8**: Bei der Spektrensimulation des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -Spektrums müssen aufgrund des natürlichen Vorkommens von 33.8% des  $^{195}\text{Pt}$ -Isotops drei Isotopomere berücksichtigt werden. Für die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde 90% angereichertes  $^{13}\text{CS}_2$  als Ausgangsmaterial verwendet. Bei

der Spektrensimulation fielen von den zehn denkbaren Isotopomeren nur die vier mit einem Prozentanteil >5% ins Gewicht.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , TMS int.):  $\delta_{\text{CH}_3\text{C}} = 1.67$  (s),  $\delta_{\text{CH}_3\text{Si}} = 0.47$  (s). ( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{Si}$ -Wanderung:  $T_c = 0^\circ\text{C}$ ;  $\Delta G_{7c}^\ddagger = 14.3$  kcal/mol. –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , TMS int; 90% angereichertes  $^{13}\text{CS}_2$ ):  $\delta(\text{CS}) = 294$  (komplexes Signalmuster; Spektrensimulation). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 219.3$  (Überlagerung der Spinsysteme von drei Isotopomeren; Spektrensimulation). –  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 21.4 MHz):  $\delta = 1341.9$ ,  $\Xi = 21.428716$  (Überlagerung der Spinsysteme von drei Isotopomeren; Spektrensimulation). Kopplungskonstanten:  $^1J_{\text{PtP}} = 4020$ ,  $^3J_{\text{PtP}} = 127$ ,  $^1J_{\text{PtC}} = 1033$ ,  $J_{\text{PtPt}} = 1400 \pm 50$  und  $|^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 4.5$  Hz (alle übrigen Kopplungskonstanten sind nicht bestimmbar bzw. klein gegenüber der Linienbreite der Signale). Inwieweit die PtPt-Kopplung von ca. 1400 Hz als Hinweis für Pt–Pt-Bindungsanteile angesehen werden kann, muß dahingestellt bleiben, zumal die Literaturwerte<sup>23)</sup> große Unterschiede aufweisen.

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. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ - und temperaturabhängige Spektren: FT-Gerät WP 200, Firma Bruker. Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Die Spektrensimulation erfolgte mit dem PANIC program der Firma Spectrospin am Aspect 2000.

Ausgangsmaterialien: **4**<sup>4)</sup>,  $\text{R}'\text{RN}-\text{P}(\text{S})=\text{NR}$ ,  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ <sup>24)</sup>.

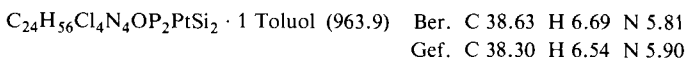
*Bis*{(tert-butylimino){tert-butyl(trimethylsilyl)amino}phosphan}{(tetrachlorethylen)platin (**1**): 140 mg (0.15 mmol) **4** werden bei Raumtemp. in 0.5 ml Toluol und 1 ml (9.785 mmol)  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  gelöst und 10 min gerührt, wobei sich die Farbe von orange nach gelb ändert. Diese Lösung (Gleichgewicht, das zu ca. 85% auf die Seite von **1** (**1a**) verschoben ist) wurde zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **1** verwendet. DNMR:  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Platzwechsel. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $T_c = 50^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 22.2$  Hz,  $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 16.4$  kcal/mol.

**1a**: 140 mg (0.15 mmol) **4**, 0.5 ml Toluol und 1 ml (11.127 mmol) Trichlorethylen. Versuchsdurchführung und NMR-Spektroskopie wie bei **1**: DNMR:  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Platzwechsel: Wegen weiterer Dynamik nicht bestimmbar.

[*N,N',N'',N'''*-Tetra-tert-butyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)tetramidodiphosphit](tetrachlorethylen)platin (**2**): Die Lösung von 400 mg (0.428 mmol) **4** in 4 ml Pentan wird mit 1.5 ml Tetrachlorethylen bei Raumtemp. versetzt und 5 min gerührt. Nach Zugabe von 7.7 mg (0.428 mmol) Wasser rührt man 2 h und läßt den farblosen Niederschlag bei  $-20^\circ\text{C}$  absetzen. Nach Dekantieren wird die Substanz dreimal mit ca. 0.5 ml Pentan gewaschen und 1 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 201 mg (0.231 mmol, 54%), Schmp.: ab  $170^\circ\text{C}$  Verfärbung,  $>190^\circ\text{C}$  braun, zerfließend.  $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{OP}_2\text{PtSi}_2$  (871.8) Ber. C 33.07 H 6.47 N 6.43 Gef. C 33.00 H 6.37 N 6.50

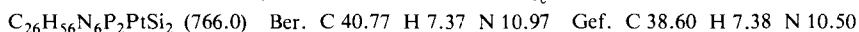
Chloro[*N,N',N'',N'''*-tetra-tert-butyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)tetramidodiphosphit](trichlorovinyl)platin(II) (**3**): Die Lösung von 200 mg (0.229 mmol) **2** in 2 ml Methylenchlorid wird 6 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. entfernt und der ölige Rückstand (besteht aus 90% **VI** (1*RS*,2*SR*) und 10% **VII** (1*RS*,2*RS*)) in ca. 1 ml Toluol aufgenommen. Nach

1 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  werden die farblosen Kristalle abgetrennt, mit 1 ml Pentan gewaschen und 3 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 190 mg (0.197 mmol, 86%, bezogen auf **2** · Toluol), Schmp.  $145-150^{\circ}\text{C}$  (Zers.). NMR-spektroskopisch reines (1*RS*,2*SR*). –  $^1\text{H-NMR}$  (193 K;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.;  $\text{Me}_3\text{C}$ - und  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Signale breit oder wegen komplizierter Überlagerung nicht exakt zuzuordnen). **VIa** (40%):  $\delta\text{NH} = 4.19$  (d), 2.18 (d);  $^2J_{\text{PH}} = 21.7/4.9$  Hz. **VIb** (30%):  $\delta\text{NH} = 3.73$  (d), 2.52 (s);  $^2J_{\text{PH}} = 20.8$  Hz. **VIc** (20%):  $\delta\text{NH} = 3.35$  (d), 2.11 (d);  $^2J_{\text{PH}} = 21.0/2.7$  Hz. **VI d** (10%):  $\delta\text{NH} = 4.04$  (d), 2.30 (s);  $^2J_{\text{PH}} = 23.6$  Hz.

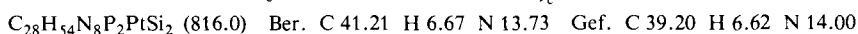


Das am Kristall anhaftende Toluol wurde  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

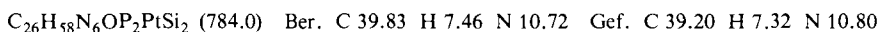
*Bis*{(tert-butylimino){tert-butyl(trimethylsilyl)amino}phosphan}(fumarodinitril)platin (**5a**): Die Lösung von 200 mg (0.214 mmol) **4** in 2.5 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 17 mg (0.218 mmol) Fumarodinitril versetzt und 15 min gerührt, wobei sie sich von orange nach gelb färbt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. verbleibende harzige Rückstand wird in ca. 1 ml Toluol aufgenommen und die Lösung mit 0.5 ml Pentan versetzt. Nach 1 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  werden die Kristalle abgetrennt, dreimal mit ca. 1 ml kaltem Pentan gewaschen und 2 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 125 mg (0.163 mmol, 76%), Schmp.  $95-100^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – DNMR:  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Platzwechsel. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $T_c = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 10.3$  Hz,  $\Delta G_{T_c}^{\ddagger} = 14.2$  kcal/mol.



*Bis*{(tert-butylimino){tert-butyl(trimethylsilyl)amino}phosphan}(tetracyanethylen)platin (**5b**): Zur Lösung von 200 mg (0.214 mmol) **4** in 2 ml Pentan werden innerhalb von 5 min bei  $0^{\circ}\text{C}$  27.5 mg (0.215 mmol) Tetracyanethylen gegeben. Dann wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abtrennen des Niederschlages wird dieser dreimal mit 1 ml Pentan gewaschen und 1 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 165 mg (0.202 mmol, 94%), Schmp.  $225-230^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – DNMR:  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Platzwechsel: –  $^1\text{H-NMR}$ :  $T_c = 65^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 9.3$  Hz,  $\Delta G_{T_c}^{\ddagger} = 17.8$  kcal/mol.

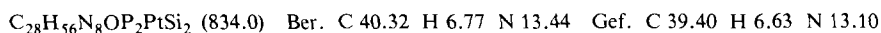


(Fumarodinitril)[*N,N',N'',N'''*-tetra-tert-butyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)tetramidodiphosphit]-platin (**9a**): Zu 400 mg (0.428 mmol) **4**, gelöst in 1 ml Benzol und 3 ml Pentan, werden bei Raumtemp. 33.5 mg (0.429 mmol) Fumarodinitril gegeben. Es wird 15 min gerührt. Nach Zugabe von 15.5 mg (0.861 mmol) Wasser rührt man weitere 2 h, trennt den farblosen Niederschlag von der Lösung ab und wäscht diesen zweimal mit 1 ml Pentan. Das Rohprodukt wird bei 0.01 Torr 30 min getrocknet, in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe II, 1.5 cm Säulendurchmesser) filtriert. Man wäscht mit viermal 1–2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entfernt das Lösungsmittel i. Vak., wäscht den Rückstand mit 1 ml Pentan und trocknet 30 min bei 0.01 Torr. Ausb. 146 mg (0.186 mmol, 43%).



Die Darstellung von **9a** aus **5a** und  $\text{H}_2\text{O}$  ergibt eine schlechtere Ausbeute.

[*N,N',N'',N'''*-Tetra-tert-butyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)tetramidodiphosphit](tetracyanethylen)platin (**9b**): Zu einer Suspension von 200 mg (0.245 mmol) **5b** in 2 ml Pentan gibt man bei Raumtemp. 5 mg (0.278 mmol) Wasser und rührt 30 min, wobei sich der Feststoff rötlich färbt. Nach Abtrennung der Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der pulverige Rückstand zweimal mit ca. 1 ml Pentan gewaschen und 1 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 178 mg (0.213 mmol, 87%). – MS (DCI-Isobutan, 0.25 Torr, 190 eV):  $m/e = 834$  (1%,  $\text{M}^+$ ).



*Bis*{(tert-butylimino){tert-butyl(trimethylsilyl)amino}phosphan}(diphenylacetylen)platin (6): Zu 200 mg (0.214 mmol) **4** in 2 ml Benzol gibt man bei Raumtemp. 95 mg (0.533 mmol) Diphenylacetylen und rührt 10 min, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., trocknet den pulvrigen, gelben Rückstand 2 h bei 0.01 Torr, nimmt ihn in Pentan auf (gesättigte Lösung) und läßt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  2 Tage kristallisieren. Die hellgelben Kristalle werden abgetrennt, dreimal mit ca. 1 ml kaltem Pentan gewaschen und 3 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 158 mg (0.182 mmol, 85%), Schmp.  $95-110^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – DNMR:  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Platzwechsel. –  $^1\text{H}$ -NMR: bis  $-80^{\circ}\text{C}$  breite Signale, keine Aufspaltung. –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $T_c(\text{CH}_3\text{C}) = 15^{\circ}\text{C}$ ,  $T_c(\text{CH}_3\text{C}) = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta G_{T_c}^{\ddagger} = 13.7$  kcal/mol. – IR( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{CC})$  1790 (st.), 1735 (schw.)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{P}_2\text{PtSi}_2$  (866.1) Ber. C 49.92 H 7.45 N 6.47 Gef. C 49.20 H 7.07 N 6.00

*Bis*{(tert-butylimino){tert-butyl(trimethylsilyl)amino}phosphan}{(tert-butylimido){tert-butyl(trimethylsilyl)amido}dithiophosphato}platin(II) (7): Zu 280 mg (0.30 mmol) **4** in 3 ml Pentan gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 167 mg (0.60 mmol)  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{P}(\text{S})=\text{N}t\text{Bu}^{24}$  und rührt 10 min weiter (die Lösung färbt sich dabei rot). Die Lösung wird auf die Hälfte eingeeengt und nach 1 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  von den orangefarbenen Kristallen abgetrennt. Diese werden zweimal mit ca. 1 ml kaltem Pentan gewaschen und erneut aus Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Nach Abtrennen wäscht man die Kristalle zweimal mit ca. 1 ml kaltem Pentan und trocknet 1 h bei 0.01 Torr. Ausb. 168 mg (0.168 mmol, 56%), Schmp.  $125-130^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – DNMR:  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Platzwechsel. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $T_c = 35^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 23.9$  Hz,  $\Delta G_{T_c}^{\ddagger} = 15.6$  kcal/mol.

$\text{C}_{33}\text{H}_{81}\text{N}_4\text{P}_3\text{PtS}_2\text{Si}_3$  (998.4) Ber. C 39.70 H 8.18 N 8.42 Gef. C 39.40 H 7.87 N 8.30

*Thiocarbonyl-Platin-Zweikernkomplex 8*: 200 mg (0.214 mmol) **4** in 2 ml Benzol werden bei Raumtemp. unter Rühren mit 32.5 mg (0.428 mmol)  $\text{CS}_2$  versetzt, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbt. Diese Lösungen werden zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung (siehe Allgemeiner Teil) von **8** verwendet.

#### Röntgenstrukturanalyse von **3**\*

$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{OP}_2\text{PtSi}_2$  (871.8), Kristall  $0.2 \times 0.2 \times 0.35$  mm, triklin,  $C_1^1 - \bar{P}_1$ ,  $a = 10.319$  (3),  $b = 12.451$  (5),  $c = 19.692$  (8) Å,  $\alpha = 99.45$  (3),  $\beta = 104.38$  (3),  $\gamma = 105.43$  (3)°,  $Z = 2.5437$  unabhängige Reflexe mit  $2^{\circ} \leq 2\Theta \leq 55^{\circ}$ , 4477 Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$ . Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen (7 Reflexe,  $\Psi$ -scans). Bei den letzten Verfeinerungszyklen betrug die Zahl der Parameter 343. H-Lagen wurden nicht in die Rechnung miteinbezogen.  $R_a = 0.066$ ,  $R_w = 0.063$ , Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung. Der Abstand C(1)–C(2) konnte nicht frei verfeinert werden, da er zu einem zu kleinen Wert konvergierte (vgl. dazu Lit.<sup>25</sup>).

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50321, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>1</sup>) XXIII. Mittel.: O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger und G. Wolmershäuser, Chem. Ber. **115**, 2076 (1982).

<sup>2</sup>) Z. B. <sup>2a)</sup> F. R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers Ltd., London 1973. – <sup>2b)</sup> U. Belluco, Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum, Academic Press, London 1974.

<sup>3</sup>) Z. B. <sup>3a)</sup> S. Otsuka, J. Organomet. Chem. **200**, 191 (1980), und dort zit. Literatur. – <sup>3b)</sup> O. J. Scherer und K.-D. Krieger, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1041 (1982).

<sup>4</sup>) O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **115**, 414 (1982).

<sup>5</sup>) O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz und M. L. Ziegler, Angew. Chem. **94**, 309 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 297 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 730.

<sup>6</sup>) O. J. Scherer, N. Kuhn und H. Jungmann, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1321 (1978).

<sup>7</sup>) Z. B. K. K. Cheung, T. F. Lai und K. S. Mok, J. Chem. Soc. **1971**, 1644.

- 8) <sup>8a)</sup> R. B. King, *Acc. Chem. Res.* **13**, 243 (1980), und dort zit. Literatur. – <sup>8b)</sup> H.-J. Chen, A. Tarassoli, R. C. Haltiwanger, V. S. Allured und A. D. Norman, *Inorg. Chim. Acta* **65**, L 69 (1982). – <sup>8c)</sup> G. M. Brown, J. E. Finholt, R. B. King und J. W. Bibber, *Inorg. Chem.* **21**, 2139 (1982). – <sup>8d)</sup> G. M. Gray und C. S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.* **238**, 209 (1982). – <sup>8e)</sup> N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **238**, C 53 (1982).
- 9) <sup>9a)</sup> H. W. Choi und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 153 (1982). – <sup>9b)</sup> E. H. Wong, R. M. Ravenelle, E. J. Gabe, F. L. Lee und L. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **233**, 321 (1982). – <sup>9c)</sup> E. H. Wong, L. Prasad, E. J. Gabe und F. C. Bradley, *J. Organomet. Chem.* **236**, 321 (1982). – <sup>9d)</sup> A. L. du Preez, I. L. Marais, R. J. Haines, A. Pidcock und M. Safari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1918, und dort zit. Literatur. – <sup>9e)</sup> R. J. Haines, A. Pidcock und M. Safari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 830.
- 10) Z. B. <sup>10a)</sup> O. Traverso, V. Carassiti, M. Graziani und U. Belluco, *J. Organomet. Chem.* **57**, C 22 (1973). – <sup>10b)</sup> M. Green, R. B. L. Osborn, A. J. Rest und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2525. – <sup>10c)</sup> W. J. Bland und R. D. W. Kemmitt, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1278; **1969**, 2062. – <sup>10d)</sup> W. J. Bland, J. Burgess und R. D. W. Kemmitt, *J. Organomet. Chem.* **18**, 199 (1969).
- 11) Z. B. <sup>11a)</sup> T. G. Appleton, H. C. Clark und L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **10**, 335 (1973), und dort zit. Literatur. – <sup>11b)</sup> N. J. Kermode, M. F. Lappert, B. W. Skelton, A. H. White und J. Holton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 698.
- 12) O. J. Scherer und H. Jungmann, *Angew. Chem.* **91**, 1020 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 953 (1979).
- 13) J. M. Alison und T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 254.
- 14) H. Werner, *Coord. Chem. Rev.* **43**, 165 (1982).
- 15) <sup>15a)</sup> M. C. Baird und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 865. – <sup>15b)</sup> J. A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.* **11**, 57 (1982). – <sup>15c)</sup> M. G. Mason, P. N. Swepston und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **22**, 411 (1983).
- 16) Z. B. I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **10**, 359 (1977); J. C. Jeffery, H. Razay und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1733.
- 17) M. H. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer und J. B. Stothers, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1627.
- 18) P. J. Vergamini und P. G. Eller, *Inorg. Chim. Acta* **34**, L 291 (1979).
- 19) <sup>19a)</sup> M. Kubota und C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* **13**, 2277 (1974). – <sup>19b)</sup> J. M. Lisy, E. D. Dobrzynski, R. J. Angelici und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 656 (1975).
- 20) <sup>20a)</sup> H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 1654 (1980). – <sup>20b)</sup> P. V. Broadhurst, B. F. G. Johnson, J. Lewis und P. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1641.
- 21) T. R. Gaffney und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **21**, 2860 (1982), und dort zit. Literatur.
- 22) J. B. Docherty, D. S. Rycroft, D. W. A. Sharp und G. A. Webb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 336.
- 23) Z. B. <sup>23a)</sup> P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **44**, 247 (1982). – <sup>23b)</sup> N. M. Boag, J. Browning, C. Crocker, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. Murray und J. L. Spencer, *J. Chem. Res. (S)*, **1978**, 228; (M) **1978**, 2962.
- 24) O. J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 899 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 811 (1974).
- 25) T. Dahl und O. Hassel, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **22**, 2851 (1968).

[357/82]