

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 1 · SEITE 1 – 412

Dieses Heft wurde am 10. Januar 1985 ausgegeben.



Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXVI¹⁾

Aminoiminophosphate als brückenbildende Liganden bei Dreikernclustern des nullwertigen Platins

Otto J. Scherer*^a, Rainer Konrad^a, Ernst Guggolz^b und Manfred L. Ziegler^b

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^a,
Erwin-Schrödinger-Str., D-6750 Kaiserslautern, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^{*)},^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 15. Dezember 1983

Die Umsetzung von PtL_3 (**2**), $L = R^1R^2N-P=NR^3$ (**1**), mit *tert*-Butylisocyanid bzw. von $Pt_3(\mu-CNtBu)_3(CNtBu)_3$ (**5**) mit **1** ergibt die Platin-Dreikerncluster $Pt_3(\mu-CNtBu)(\mu-L)_2(CNtBu)_3$ (**3**). $Pt_3(\mu-L)_3(CO)_3$ (**4**) entsteht aus **2** und CO. **3** und **4** wurden durch 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ -, $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR-Untersuchungen, **3a** und **4a** zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Element-Organic Amines/Imine Compounds, XXVI¹⁾

Aminoiminophosphanes as Bridging Ligands in *triangulo*-Clusters of Zerovalent Platinum

The interaction of PtL_3 (**2**), $L = R^1R^2N-P=NR^3$ (**1**), with *tert*-butyl isocyanide as well as the reaction of $Pt_3(\mu-CNtBu)_3(CNtBu)_3$ (**5**) with **1** afford the *triangulo*-platinum clusters $Pt_3(\mu-CNtBu)(\mu-L)_2(CNtBu)_3$ (**3**). $Pt_3(\mu-L)_3(CO)_3$ (**4**) is formed from **2** and CO. The structures of **3** and **4** were established by 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ -, $^{31}P\{^1H\}$ - and $^{195}Pt\{^1H\}$ -NMR spectroscopy. **3a** and **4a** have been characterized additionally by an X-ray structure analysis.

*) Röntgenstrukturanalyse.

In der Clusterchemie²⁾ des Platins nimmt die Pt₃-Einheit eine zentrale Stellung ein. Neben den Anionen des Typs [Pt₃(CO)₃(μ-CO)₃]_n²⁻ (n = 2–5)³⁾ kennt man eine Reihe von Verbindungen, bei denen alle Dreiecksseiten durch Neutralliganden wie CO^{4a)}, CNR^{4b)} oder SO₂^{4c)} überbrückt sind. Die für Pt₃L₆ theoretisch⁵⁾ denkbare Strukturalternative mit ausschließlich terminaler L-Koordination⁶⁾ ist nicht zweifelsfrei gesichert.

In der Chemie der dreibindigen Phosphorverbindungen der Koordinationszahl zwei (–P=) ist das Studium ihrer Ligandeneigenschaften von aktuellem Interesse.

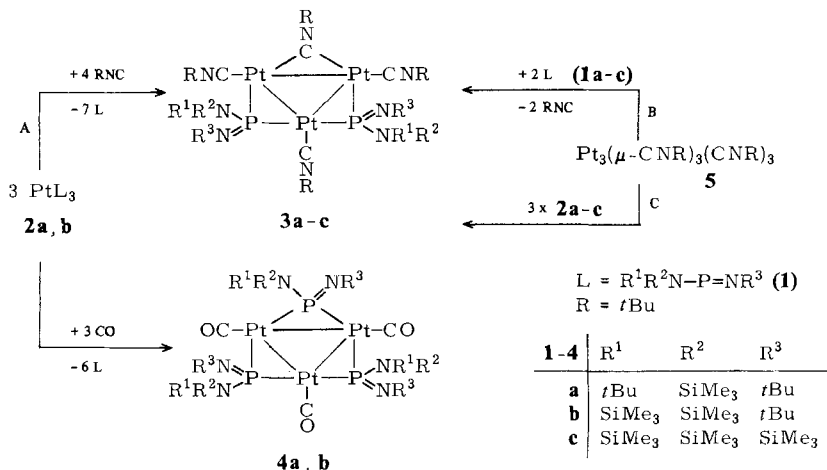
Dem *trans*-Cl₂Pt[P(=NR)(NRR')]₂, R = *t*Bu, R' = SiMe₃^{7a)}, dem in der Nickel-Triade ersten Beispiel der η¹-P-Koordination, folgten in der Platin(II)-Chemie die Substanzklassen *trans*-Cl₂Pt(PEt₃)L und *cis*-Cl₂PtL₂ (L = mesitylP=CPh₂^{7b)}), in der Platin(0)-Chemie PtL₃ (L = RN=P–NRR'^{7c)}, mesitylP=CPh₂^{7d)}), Ph₃PtL₂ (L = RN=P–NRR'^{7c)}), (Ph₃P)₂PtL (L = RN=P–NRR'^{7c)}, mesitylP=CPh₂, für das in Lösung der Hinweis auf eine η²-Koordination vorliegt^{7e)}) und (Ph₃P)₃PtL (L = Triazaphosphol^{7f)}). Die η²-Koordination für –P=CR₂ konnte beim Nickel an zwei Beispielen^{7g, h)} kristallstrukturanalytisch, die η¹-Koordination^{7h)} NMR-spektroskopisch gesichert werden. Weiterhin bekannt ist ein Platin-Zweikernkomplex, bei dem ein ambidentes Phospha-amidin-Anion allylartig an jeweils ein Pt-Atom gebunden ist⁷ⁱ⁾.

Gegenstand einer Kurzmittteilung⁸⁾ war die am Platin erstmals verifizierte μ,η¹-P-Koordination eines isolierbaren σ²,λ³-Phosphorsystems (–P=), über die im folgenden ausführlich berichtet wird. Derartige Brücken mit fünfbändigem Phosphor der Koordinationszahl vier wurden bislang entweder am Komplex selbst^{9a)} oder aus Phosphornitridhalogeniden durch doppelte Umsetzung mit Carbonylmetallaten^{9b)} erzeugt.

Pt₃(μ-CN*t*Bu)(μ-L)₂(CN*t*Bu)₃ (3) und Pt₃(μ-L)₃(CO)₃ (4) mit L = R¹R²N–P=NR³

Darstellung und Eigenschaften

Die Komplexe PtL₃ (2)^{7c)} erweisen sich als geeignete Ausgangsmaterialien zur Synthese der Platin-Dreikerncluster 3 und 4.



So erhält man aus 2a,b und *tert*-Butylisocyanid in benzolischer Lösung (Weg A) die Cluster 3a,b, in Dichlormethan unter CO-Atmosphäre in der Kälte 4a,b.

3a – c können auch direkt aus dem roten Platin-Dreikerncluster **5** und den Aminoiminophosphanen **1a – c** durch Ligandenaustausch (Weg B) in guten Ausbeuten dargestellt werden, für **3b** ist dies die Methode der Wahl. Ob der Bildung von **3a, b** nach Weg A die denkbare Bildung von **5** als Zwischenstufe vorausgeht (das Auftreten einer kurzfristigen Rotfärbung bei Beginn der Reaktion ist möglicherweise ein Hinweis dafür), konnte spektroskopisch nicht erhärtet werden. Verfolgt man die Synthese von **4a** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch, dann zeigt sich, daß nach vollständigem Abreagieren von **2a** zunächst nur das Signal des freien Liganden **1a** (L) auftritt, bevor das schwerlösliche **4a** nachgewiesen werden kann. Da dieses auch noch nach Tagen bei tiefen Temperaturen aus dem Reaktionsgemisch ausfällt, wäre es denkbar, daß z. B. als phosphorfremde Zwischenstufe der in der Literatur nicht bekannte Cluster $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$ eine Rolle spielen könnte. Obwohl Banden im IR-Spektrum der Reaktionslösung bei 2040 und 1985 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$ endständig] sowie 1845 und 1790 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$ verbrückend] ein Hinweis wären, führten ^{195}Pt -NMR-Messungen zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die komplexe Natur der in Lösung wahrscheinlich vorliegenden Gleichgewichte wird durch den für **3a – c** zusätzlich gefundenen Syntheseweg C veranschaulicht.

Während **3** in der Reaktionslösung auch nach Tagen kaum Zersetzung aufweist, sind Lösungen der umkristallisierten Substanzen in Benzol, Toluol oder Dichlormethan nur wenige Stunden stabil. Die Cluster **4** zeigen z. B. in Benzol, Pentan, Acetonitril und Dichlormethan geringe Löslichkeit und rasch beginnende Zersetzung. In Substanz können die isolierten Verbindungen unter Argon verschlossen bei Raumtemperatur bzw. bei -20°C wochenlang aufbewahrt werden, wobei die Stabilität mit der Anzahl der SiMe_3 -Substituenten am λ^3 -Phosphazen-Liganden abnimmt. Beim Erwärmen bilden sich aus den gelben bis orangeroten Kristallen im Bereich von $110 - 180^\circ\text{C}$ unter Zersetzung dunkle Schmelzen.

NMR-Untersuchungen

a) ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Sämtliche Methylsignale der Cluster **3** und **4** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) als Singulets, was im Gegensatz zu den freien Aminoiminophosphanen **1** (dort beobachtet man P-Kopplung) steht. Analog zum $\text{Pt}_3(\text{CN}t\text{Bu})_6$ ^{4b)} findet man bei **3** – im Gegensatz zum freien $t\text{BuNC}$ ¹⁰⁾ – keine ^1H - ^{14}N -Spinkopplung.

Für **3a, c** und **4a** zeigen sowohl ^1H - als auch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen das fluktuierende Verhalten der SiMe_3 -Gruppen (siehe Abschnitt c)). Die beiden Protonensignale der *tert*-Butylreste vom Integralverhältnis 2:1 (Tab. 1) lassen für **4b** eine zu **4a** im festen Zustand analoge *trans/cis/trans*-Anordnung [vgl. Abschnitt c) Kristallstruktur] der λ^3 -Phosphazen-Iminogruppen erwarten. Ein weiteres Singulett bei $\delta = 1.19$ (ca. 20%) kann wegen der in Lösung schnell erfolgenden Zersetzung nicht mit Sicherheit einer denkbaren *all-cis*-Konfiguration von **4b** zugeordnet werden.

Neben den Singulets der Aminoiminophosphan-Liganden ($\text{L} = \mathbf{1}$) sind in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3** (Tab. 1) vor allem für die tertiären C-Atome der koordinierten Isocyanide sehr schwache Signale zu erwarten, die daher nicht alle gefunden werden konnten. Die Kohlenstoffe der Isocyanidgruppen wurden trotz Tieftemperaturmessungen und Zusatz von $\text{Cr}(\text{acac})_3$ nicht beobachtet (vgl. dazu Lit.¹⁰⁾ sowie Lit.^{4b)} für $\text{Pt}_3(\text{CN}t\text{Bu})_6$ mit ^{13}C -angereichertem $t\text{BuNC}$).

Tab. 1. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe $\text{Pt}_3(\mu\text{-CNrBu})(\mu\text{-L})_2(\text{CNrBu})_3$ (**3**) und $\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{CO})_3$ (**4**), $\text{L} = \text{R}^1\text{R}^2\text{N} - \text{P} = \text{NR}^3$ (**1**), δ in ppm

Nr.	^1H -NMR ^{a)}		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{a)}		δ CH ₃ Si	δ CH ₃ C(L)	δ CH ₃ C(NC)	δ CH ₃ Si	δ CH ₃ C	δ CH ₃ C	δ NC
	R ¹	R ²	R ³	δ CH ₃ Si							
3a	<i>t</i> Bu	SiMe ₃	<i>t</i> Bu	0.86 (s)	1.48 (s)	1.33 (s, 18H) 1.36 (s, 9H) 1.42 (s, 9H)	12.9 (s)	35.0 (s) (L) 30.4 (s) 30.8 (s) 32.2 (s)	53.6 (s) (L) 56.3 (s) 52.0 (s) 58.1 (s)		b)
4a				0.54 (s)	1.17 (s)		c)				
3b	SiMe ₃	SiMe ₃	<i>t</i> Bu	0.52 (br ^d)	1.49 (s)	1.32 (s, 18H) 1.39 (s, 9H) 1.44 (s, 9H)	7.7 (br ^d)	35.1 (s) (L) 30.1 (s) 30.8 (s) 33.0 (s)	55.0 (s) (L) 56.0 (s) b)		b)
4b				0.28 (br ^d)	1.23 (s, 18H) 1.28 (s, 9H)		c)				
3c	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	0.43 (s)		1.31 (s, 18H) 1.38 (s, 9H) 1.43 (s, 9H)	6.3 (s)	30.4 (s) 30.8 (s) b)	56.3 (s) 58.2 (s) b)		b)

a) Gemessen in [D₈]Toluol bei **3**, für **4** in CCl₄/CD₂Cl₂ (TMS als interner Standard). – b) Nicht auffindbar. – c) Wegen zu geringer Löslichkeit sowie rascher Zersetzung keine zufriedenstellenden Spektren. – d) Signal wegen Dynamik bei 293 K breit.

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe $\text{Pt}_3(\mu\text{-CNrBu})(\mu\text{-L})_2(\text{CNrBu})_3$ (**3**) und $\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{CO})_3$ (**4**), $\text{L} = \text{R}^1\text{R}^2\text{N} - \text{P} = \text{NR}^3$ (**1**), δ in ppm, J in Hz^{a)}

Nr.	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{b)}		R ³	δ P	δ Pt1 ^{d)}	δ Pt2 ^{d)}	$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{b,c)}			$^2J_{\text{Pt},\text{P}}$	$^2J_{\text{Pt},\text{P}}$	
	R ¹	R ²					$^1J_{\text{Pt},\text{P}}$	$^1J_{\text{Pt},\text{P}}$	$^1J_{\text{Pt},\text{P}2}$			$^1J_{\text{Pt},\text{P}2}$
3a	<i>t</i> Bu	SiMe ₃	<i>t</i> Bu	286.7	-163.1	23.5	1417	1752	770	e)	11	229
4a				237.3	f)		±1345				±65	±193
3b	SiMe ₃	SiMe ₃	<i>t</i> Bu	293.1	-243.6	45.7	1517	1872	1040	e)	5	262
4b				245 ^{b)}	f)							
3c	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	297.5	-221.0	84.9	1625	1968	1621	e)	1	299

a) Möglicherweise Summen von Kopplungskonstanten; relative Vorzeichen ergeben sich durch Simulation. – b) Gemessen in [D₈]Toluol bei **3**, für **4** in CCl₄/CD₂Cl₂ (85proz. H₃PO₄ ext.). – c) Standardfrequenz 21.4 MHz bei der Feldstärke, die der Protonenresonanz des TMS von 100 MHz entspricht; bei -60°C aufgenommen. – d) Pt1 ≡ Pt2, Pt2 ≡ Pt1 und Pt3 in Abb. 7. – e) Nicht bestimmbar. – f) Wegen zu geringer Löslichkeit sowie rascher Zersetzung keine zufriedenstellenden Spektren. – g) Signal stark verbreitert, Kopplungen nicht bestimmbar.

b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Durch das natürliche Vorkommen des NMR-spektroskopisch relevanten Isotops ^{195}Pt mit Kernspin $I = 1/2$ von 33.8% sind für die Dreikerncluster **3** sechs (I, 29.01%; II, 14.81%; III, 29.63%; IV, 15.13%; V, 7.56%; VI, 3.86%) und für **4** vier (VII, 29.01%; VIII, 44.44%; IX, 22.69%; X, 3.86%) Isotopomere zu erwarten. Die beobachteten NMR-Spektren setzen sich somit aus den Signalen der den einzelnen Isotopomeren zugehörigen Unterspektren zusammen. Da die Phosphoratome in **3** und **4** jeweils chemisch äquivalent sind, fallen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Zentren der Teilspektren der Isotopomeren – unter Vernachlässigung geringer Isotopeneffekte – für jede Verbindung in einer Frequenz zusammen.

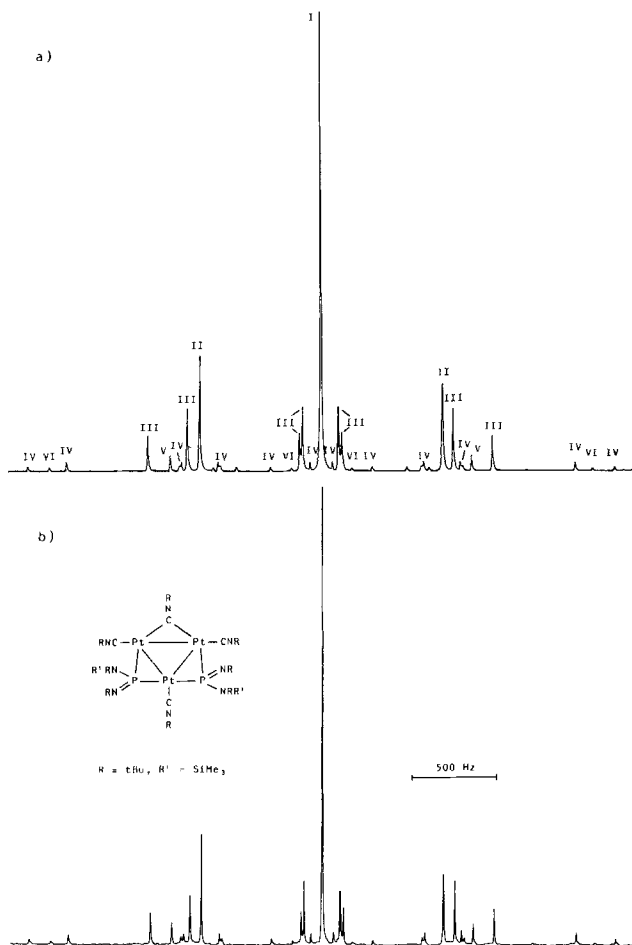


Abb. 1. Simuliertes (a) und experimentelles (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a**. Die Signale der Isotopomeren sind durch I – VI gekennzeichnet

Durch Spektrensimulation konnten die gemachten Annahmen bestätigt und die Kopplungskonstanten, die wahrscheinlich Summen mehrerer Kopplungskonstanten darstellen, bestimmt werden (Tab. 2). Im folgenden sollen zunächst die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren exemplarisch für die Komplexe **3a** und **4a** näher erläutert werden.

Bei **3a** findet man erwartungsgemäß für das Isotopomere I (ohne Isotop ^{195}Pt) ein Singulett (A_2 -Typ) bei 286.7 ppm, das als Signal größter Intensität gleichzeitig das Zentrum des Spektrums bildet (Abb. 1). Das A_2X -Spinsystem ($A = ^{31}\text{P}$, $X = ^{195}\text{Pt}$) von II ($\text{Pt1} \equiv \text{Pt2}$ aus Abb. 7 = Isotop ^{195}Pt) entspricht einem Dublett mit $^1J_{\text{PtP}} = 1417$ Hz. Da die Phosphoratome des Isotopomeren III ($\text{Pt2} \equiv \text{Pt1}$ und Pt3 aus Abb. 7 = Isotop ^{195}Pt) magnetisch nicht äquivalent sind, muß man hier ein $AA'X$ -System formulieren. Erfahrungsgemäß kann ein großer Unterschied zwischen den Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{A'X}$ ($^1J_{\text{Pt2-P}} \gg ^2J_{\text{Pt2-P}}$) zu einem Spektrum vom AMX -Typ führen¹¹⁾. Tatsächlich beobachtet man im experimentellen Spektrum für die beiden Phosphoratome (A , M bzw. P , P') jeweils ein Dublett von Dubletts, die bei der Simulation $^1J_{\text{Pt2-P}} = 1752$, $^2J_{\text{Pt2-P}} = 11$ und $^2J_{\text{PP}} = 229$ Hz liefern. Die für das Isotopomere IV (Pt1 und Pt2 sind jeweils ein ^{195}Pt -Isotop) auftretenden Linien eines Spektrums pseudo-erster Ordnung vom $AMXY$ -Typ ($A, M = ^{31}\text{P}$; $X, Y = ^{195}\text{Pt}$) ergeben sich aus der Separation des A' - P -Atoms als M -Spin und der hinreichend großen Verschiebungsdifferenzen $\nu_0 \cdot \delta$ der Signale für Pt1 und Pt2 im ^{195}Pt -NMR-Spektrum. Durch die Kopplung zu Pt1 und Pt2 sowie die auftretende P - P -Kopplung bilden die beiden Phosphoratome (P, P') ein Spektrum von je acht Linien, die im gemessenen Spektrum (Abb. 1) alle zugeordnet werden können. Die zur Berechnung benötigte und nicht durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen zugängliche Pt1-Pt2 -Kopplung von 770 Hz wurde dem $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entnommen. Zur Ermittlung der in den Isotopomeren I–IV nicht enthaltenen $^1J_{\text{Pt2-Pt2}}$ -Kopplungskonstante ist die Analyse der Spektren von V (beide Pt2 -Atome sind ^{195}Pt -Isotope) und VI (alle drei Pt -Atome sind ^{195}Pt -Isotope) erforderlich. Experimentell beobachtbar (Abb. 1) sind jedoch nur die zwei bzw. vier intensiven Linien des $AA'XX'$ -Systems von V bzw. $AA'XX'Y$ -Systems von VI, die lediglich Information über die bereits ermittelten Platin-Phosphor-Kopplungen liefern. Dies wurde durch Variation von $^1J_{\text{Pt2-Pt2}}$ bei der Simulation der Spektren von V und VI erkennbar. Da eine hinreichende Zuordnung der berechneten Linien (mit $^1J_{\text{Pt2-Pt2}} = 800$ Hz gerechnet) wegen zu intensitätsschwacher Signale (siehe geringe Häufigkeit dieser Isotopomeren, S. 5) nicht möglich war, konnte $^1J_{\text{Pt2-Pt2}}$ nicht bestimmt werden.

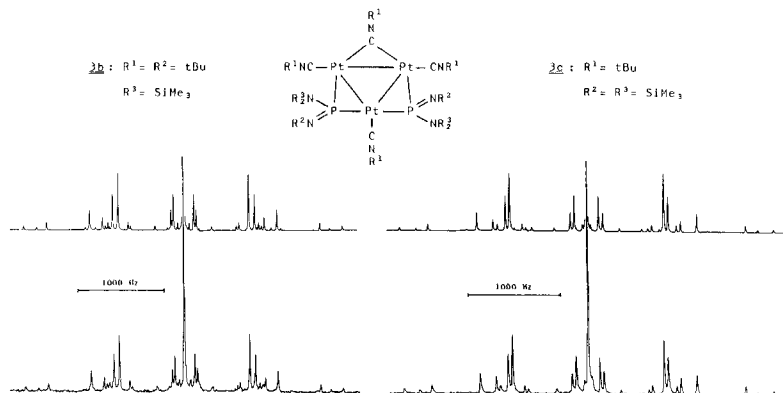


Abb. 2. Simulierte (oben) und experimentelle (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3b** und **3c**

Das durch Addition der Teilspektren unter Berücksichtigung der Isotopomerenanteile erhaltene Gesamtspektrum stimmt gut mit dem experimentellen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) überein. Analog durchgeführte Spektrensimulationen für **3b**, **c** (Abb. 2) liefern die in Tab. 2 zusammengefaßten NMR-Daten.

Die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **4a** wurde durch dessen schlechte Qualität, die vor allem auf die geringe Löslichkeit zurückzuführen ist, erschwert. Neben dem Singulett des Isotopomeren VII (ohne Isotop ^{195}Pt) lassen sich nur die Signale des $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$ -Spinsystems ($\text{A} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^{195}\text{Pt}$) des Isotopomeren VIII (ein Pt-Atom = Isotop ^{195}Pt , vgl. dazu Abb. 8) zuordnen (Abb. 3). Wegen der großen Anzahl der zu erwartenden Linien und der geringeren Häufigkeit ist das Isotopomere IX (zwei Pt-Atome sind ^{195}Pt -Isotope) NMR-spektroskopisch nur andeutungsweise erkennbar. Isotopomer X kann aus diesem Grunde nicht mehr beobachtet werden. Durch Simulation von VIII gelang die Bestimmung der Kopplungskonstanten (Tab. 2) mit Ausnahme der nur in IX und X enthaltenen Pt-Pt-Kopplung. Zur Berechnung des Spektrums von IX (Abb. 3) wurde für $^1J_{\text{PtPt}}$ ein Wert von 800 Hz angenommen. Das experimentelle und das durch Addition der Teilspektren von VII, VIII und IX erhaltene theoretische Spektrum (Abb. 3) zeigen weitgehende Übereinstimmung.

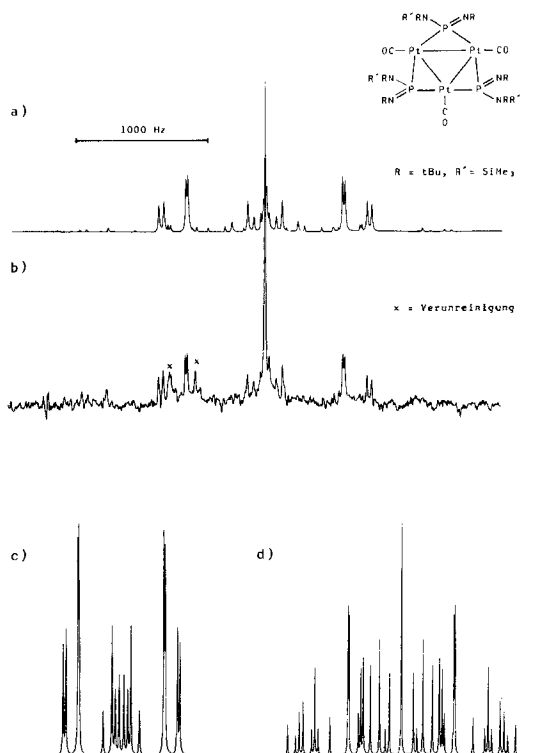


Abb. 3. Simuliertes (a) und experimentelles (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** sowie Simulationen für die Isotopomeren VIII(c) und IX(d)

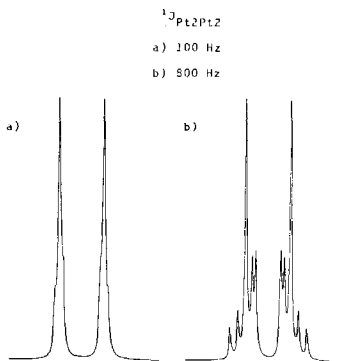
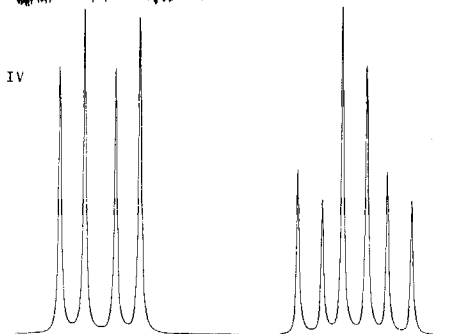
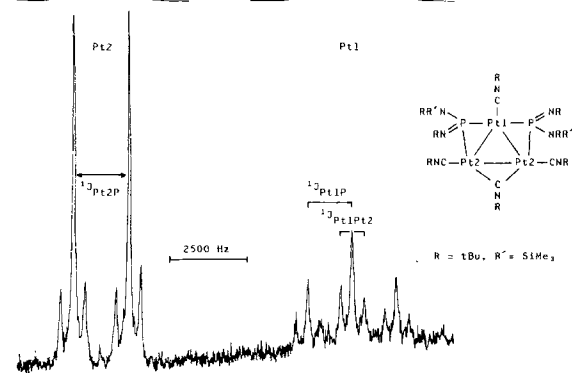
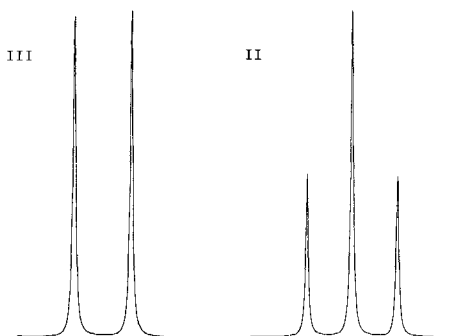


Abb. 4. $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** bei -60°C (Mitte) sowie Simulationen für die Isotopomeren II, III und IV

Abb. 5. Simulierte $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Isotopomeren V von $\text{Pt}_3(\text{CN}t\text{Bu})_4\text{L}_2$ (**3a**), $\text{L} = t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{P}=\text{N}t\text{Bu}$ (**1a**)

Während für **4** keine zufriedenstellenden $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhalten werden konnten, waren diese – wie bereits erwähnt – für die Ermittlung der NMR-Daten von **3** eine wertvolle Hilfe. Da die Signale bei Raumtemperatur (vermutlich durch dynamische Prozesse) stark verbreitert sind, wurden die Messungen bei -60°C durchgeführt. Der Habitus der Spektren von **3** ist weitgehend identisch und soll nur für **3a** näher erläutert werden.

Da in **3a** die Platinatome unterschiedliche Umgebung aufweisen, findet man zwei Signalgruppen bei $\delta = -163.1$ ($\text{Pt1} \equiv \text{Pt2}$ in Abb. 7) und $\delta = 23.5$ ($\text{Pt2} \equiv \text{Pt1}$ und Pt3 in Abb. 7) im Integralverhältnis 1:2 (Abb. 4). Das Pt1 -Tripletts stellt den X-Teil des A_2X -Spektrums ($\text{A} = ^{31}\text{P}$,

X = ^{195}Pt) des Isotomeren II (siehe voranstehend) dar und enthält die Pt1-P-Kopplung von 1417 Hz (Tab. 2). Mit 1752 Hz ist $^1J_{\text{Pt2-P}}$ die Ursache für die Dublettaufspaltung im Spektrum des Isotomeren III, welche die Grobstruktur des AA'X-Signals der Atome Pt2 darstellt. Die durch die $^2J_{\text{Pt2-P}}$ -Kopplungskonstante von 11 Hz zu erwartenden Aufspaltungen können wie bei IV wegen der großen Halbwertsbreite der Signale (ca. 100 Hz) nicht beobachtet werden, was bei der Spektrensimulation berücksichtigt wurde. Da IV beide Sorten von Pt-Atomen (Pt1, Pt2) enthält, läßt sich aus dessen Spektrum die Pt1-Pt2-Kopplung von 770 Hz ermitteln. Wegen des großen Unterschieds der Beträge der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt2-P}}$ und $^2J_{\text{Pt2-P}}$ (Tab. 2) ist das AA'XY-System von IV einfach strukturiert (vgl. ^{31}P -NMR), wodurch die Analyse wesentlich erleichtert wurde (Abb. 4). Die Bestimmung der in II – IV nicht enthaltenen $^1J_{\text{Pt2-Pt2}}$ -Kopplungskonstante ist nur durch die Linien von V oder VI möglich. Simulation unter Verwendung der zugänglichen Daten ergab, daß die größte Anzahl der Linien des AA'XX'- bzw. AA'XX'Y-Systems von V bzw. VI von denen der statistisch begünstigten Isotomeren überlagert werden. Durch Berechnung für V erkennt man unter Variation von $^1J_{\text{Pt2-Pt2}}$ (Abb. 5), daß die Information über die fehlende Pt-Pt-Kopplung in den acht Linien geringerer Intensität enthalten ist. Da die Zuordnung experimenteller Signale aufgrund der Qualität des Spektrums (Abb. 4) nicht möglich war, konnte $^1J_{\text{Pt2-Pt2}}$ auch $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nicht ermittelt werden.

Für die Cluster **3** ($\delta = 286.7 - 297.5$) und **4** ($\delta = 237.3 - 245$) ist die Hochfeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale (Tab. 2) gegenüber denen der unkoordinierten Aminoiminophosphate **1a – c** ($\delta = 325 - 330^{12}$) geringer als aufgrund der Koordinationszahlerhöhung zu erwarten wäre¹³. NMR-Untersuchungen an Phosphido-verbrückten Zwei- und Dreikernverbindungen ergaben, daß kleine MPM-Bindungswinkel und die Anwesenheit von Metall-Metall-Wechselwirkungen mit einer deutlichen Entschirmung der μ -P-Atome korrelieren¹⁴. So liegt die chemische Verschiebung bei Verbindungen des Platins oder Palladiums ohne M – M-Bindung vom Typ $\text{M}_2\text{X}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ im Bereich von $\delta^{31}\text{P} = -130$ bis -180 ppm¹⁵, während die Phosphido-Liganden des Clusters $[\text{Pt}_3(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_2(\mu\text{-H})]^+^{16}$ ein Signal bei 227 ppm aufweisen. Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **3a** und **4a** (nachstehend) bestätigen diese Beziehung für die λ^3 -Phosphor-Liganden ebenso wie die Untersuchungen an zweikernigen Eisenkomplexen cyclischer λ^5 -Phosphazene ($\delta = 222.5^{17a}$) und 272.3^{17b}) und der Metaphosphorigen Säure ($\delta = 168^{9a}$). Inwieweit die geringfügige Vergrößerung der Pt-Pt-Abstände der P-verbrückten Bindungen in **4a** (Mittelwert 274.1 pm) gegenüber **3a** (Mittelwert 271.4 pm) in Zusammenhang mit der Hochfeldverschiebung von 286.7 nach 237.3 ppm steht, läßt sich wegen der unterschiedlichen Strukturen und Ligandeneinflüsse der beiden Cluster nur mit Vorbehalten ableiten. Die zu erwartende Verkleinerung der Kopplung verbrückender gegenüber terminal koordinierter Atome, wie bei Dreikernclustern mit CO^{18}), RNC^{4b}) oder R_2P -Liganden¹⁶) beobachtet, wird auch bei den μ -P-Aminoiminophosphan-Komplexen **3** (Tab. 2) ($^1J_{\text{PtP}} = 1417 - 1968$ Hz) und **4a** ($^1J_{\text{PtP}} = 1345$ Hz) gegenüber den P- σ -Komplexen PtL_3 (**2**)^{7c}) ($^1J_{\text{PtP}} = 5150 - 5848$ Hz) mit Aminoiminophosphanen (λ^3 -Phosphazene) als Liganden L gefunden. Bei **3a** zeigen die P-Atome, dem unterschiedlichen *trans*-Einfluß¹⁹) des Isocyanid- und der Aminoiminophosphan-Liganden entsprechend, unterschiedliche Bindungsabstände [P – Pt1 233.8, 236.8 pm (P1 – Pt2, P2 – Pt2 in Abb. 7); P – Pt2 231.9, 231.9 pm (P1 – Pt1, P2 – Pt3 in Abb. 7)] und Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{Pt1-P}} = 1417$, $^1J_{\text{Pt2-P}} = 1752$ Hz) zu den Pt-Atomen. Bemerkenswert sind die für **3** ($^2J_{\text{PP}} = 229 - 299$ Hz) und **4a** ($^2J_{\text{PP}} = 193$ Hz) wegen der angenäherten *trans*-

Anordnung der Phosphoratome (\angle PPtP für **3a**: 165.9°, für **4a**: 167.8–169.8°) großen P-P-Kopplungen im Gegensatz zu den kleinen Werten für ${}^2J_{\text{Pt-P}}$ (**3**: 1–11 Hz, **4a**: 65 Hz). Die Beträge sowie die Vorzeichenumkehr bei **4a** können am ehesten durch die mögliche Summenbildung bei der Spin-Spin-Kopplung über verschiedene Bindungen des Molekülgerüsts verstanden werden. Ähnliche Größenordnungen werden beim $[\text{Pt}_3(\text{PPh}_3)_3(\text{PPh}_2)_2\text{H}]^+$ ¹⁶ gefunden.

Obwohl in den letzten Jahren die ${}^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektroskopie an Bedeutung gewonnen hat²⁰), lassen sich viele Ergebnisse zur Zeit noch nicht befriedigend interpretieren. So ergaben Untersuchungen an Mehrkernkomplexen, daß Pt-Pt-Kopplungen und Metall-Metall-Abstände in keinem direkten Zusammenhang stehen und lediglich große Beträge ($J_{\text{PtPt}} > 4000$ Hz) mit einiger Sicherheit auf bindende Wechselwirkungen schließen lassen²¹). Die ${}^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}_n$ -NMR-Daten der Cluster $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_3$ (${}^1J_{\text{PtPt}} = 1571 - 1770$ Hz, $\delta = 3 - 141$ ^{11,21}), $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PR}_3)_4$ (${}^1J_{\text{PtPt}} = 385 - 1840$ Hz, $\delta = 467 - 775$ ^{4a}), $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ (${}^1J_{\text{PtPt}} = 822$ (n = 3), 750 Hz (n = 4), $\delta = -558$ bis 107 (n = 1–5) ^{3,20}) und $\text{Pt}_3(\text{CNtBu})_6$ (${}^1J_{\text{PtPt}} = 188$ Hz ^{4b}) zeigen ebenfalls große Unterschiede, die wegen der komplizierten Bindungssysteme noch nicht verstanden werden. Für **3** liegen die gefundenen Werte (${}^1J_{\text{PtPt}} = 770 - 1621$ Hz, $\delta = -243.6$ bis 84.9, Tab. 2) zumindest in keinem ungewöhnlichen Bereich.

Auffällig ist das durch Einführen eines SiMe_3 -Substituenten am Aminoiminophosphan-Liganden erfolgende Ansteigen der Beträge für ${}^1J_{\text{PtP}}$, ${}^1J_{\text{PtPt}}$ und ${}^2J_{\text{PP}}$ beim Übergang von **3a** → **3c** (Tab. 2), was auch für ${}^1J_{\text{PtP}}$ bei den Komplexen PtL_3 (**2**) beobachtet wird^{7c}). Der entgegengesetzte Trend für ${}^2J_{\text{PtP}}$ erhärtet den Verdacht auf die Überlagerung mehrerer Kopplungskonstanten möglicherweise unterschiedlichen Vorzeichens (vgl. dazu Lit. ¹¹).

Die gute Übereinstimmung der NMR-spektroskopischen Daten läßt die Strukturgleichheit für die Cluster **3** erkennen und für **4a, b** zumindest erwarten.

c) D-NMR-Spektroskopie

In den ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Cluster **3a, c** und **4a** erkennt man bei Raumtemperatur das Fluktuieren der SiMe_3 -Gruppen der Aminoiminophosphan-Liganden (Abb. 6c), dabei wechselt R^2 bei **3a, c** und **4a** rasch intramolekular seinen Platz zwischen Amin- und Iminstickstoffatom. Die für **3a** und ${}^4\text{a}$ kristallstrukturanalytisch gefundenen Mittelwerte der NPN-Winkel von 96.6° bzw. 101.9° lassen durch die Koordination ein Absinken der Aktivierungsenergie dieses dynamischen Prozesses (vgl. dazu Lit. ^{1,7c}) erwarten. Unter der Annahme einer angenähert linearen Beziehung zwischen $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ und dem Bindungswinkel am Phosphor (eine solche wurde für **1b, c** und **2a** gefunden²²), kann man für **3a** und ${}^4\text{a}$ Werte von 5 bzw. 11 kcal/mol abschätzen. Bei **3a** führten Tieftemperatur-NMR-Messungen nur zur Signalverbreiterung, wogegen für ${}^4\text{a}$ durch ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ein $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -Wert von 11.7 kcal/mol ($T_c = -30^\circ\text{C}$) ermittelt werden konnte; ein experimenteller Befund, der zeigt, daß die postulierte Beziehung zumindest eine grobe Abschätzung der Energiewerte bzw. Bindungswinkel erlaubt.

Die bei **3a** bei tiefen Temperaturen auch beobachtete starke Verbreiterung des SiMe_3 -Signals liefert einen Hinweis auf das Einfrieren eines weiteren dynamischen Prozesses (vgl. dazu Lit. ^{7c}). So spaltet das Me_3Si -Singulett bei **3c** des Aminoiminophos-

phan-Liganden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zunächst in zwei Signale ($T_c = -35^\circ\text{C}$) vom Flächenverhältnis 1:2 auf, worauf eine weitere Koaleszenz ($T_c = -75^\circ\text{C}$) zu drei Singulets für die SiMe_3 -Gruppen führt. Neben dem Einfrieren des Platzwechsels der Me_3Si -Gruppen werden durch Verlangsamung einer weiteren Molekülbewegung die SiMe_3 -Reste an den Aminstickstoffatomen unterscheidbar. Hierfür liefert die Rotationsbehinderung um die P–N-Bindung²³⁾ eine sinnvolle Erklärung. Dabei würde man in Analogie zu den Molekülstrukturen von **3a** und **4a** eine annähernd planare Anordnung des Bindungsgerüsts (SiSiNPNSi) der Aminoiminophosphane (Abb. 6, 7, 8) erwarten. Für beide Prozesse wurden $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -Werte im Bereich von 10–11 kcal/mol abgeschätzt.

D-NMR-Untersuchungen an den Clustern **3b** und **4b** führten zu analogen Ergebnissen. Da für das unkoordinierte Aminoiminophosphan **1b** NMR-spektroskopisch kein SiMe_3 -Platzwechsel nachgewiesen wurde, kann die Aufspaltung der in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bereits bei Raumtemperatur stark verbreiterten SiMe_3 -Signale von **3b** bzw. **4b** in zwei intensitätsgleiche Singulets ebenfalls auf eine P–N-Rotationsbehinderung zurückgeführt werden. Die Ursache für den Unterschied der gefundenen Aktivierungsenergie (**3b**: $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 11.7$ kcal/mol, $T_c = -25^\circ\text{C}$; **4b**: $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 13.3$ kcal/mol, $T_c = 0^\circ\text{C}$) liegt möglicherweise in der Zunahme der sterischen Hinderung bei **4b** (Abb. 6).

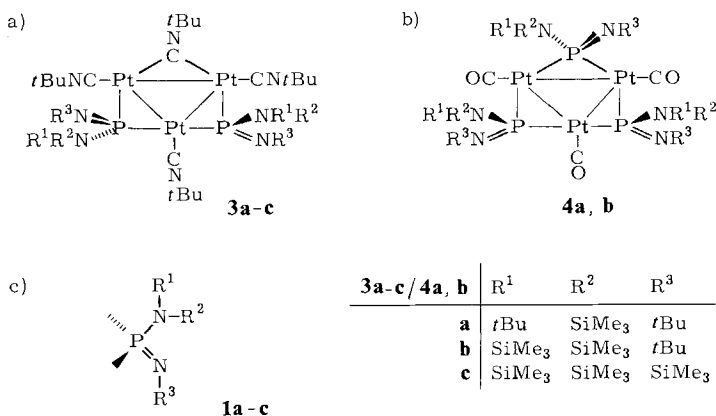


Abb. 6. Strukturen bei tiefen Temperaturen in Lösung: a) **3a–c**; b) **4a, b**; c) Aminoiminophosphan-Ligand (**1a–c**)

Die für **3a** bzw. **4a** im Kristall gefundene sterisch günstige *trans*- bzw. *trans/cis*/*trans*-Anordnung der Iminstickstoffatome bezüglich der Pt_3 -Ebene (Abb. 6a und 6b sowie 7, 8) ist in Lösung auch für **3b** bzw. **4b** und bei tiefen Temperaturen für **3a, c** bzw. **4a** als bevorzugte Konfiguration zu erwarten. Für **3** konnte NMR-spektroskopisch lediglich eine Isomerenform nachgewiesen werden. Eine starke Verbreiterung der $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale unterhalb von ca. -70°C könnte für **3a, c** der Hinweis auf die Bildung eines „*cis/trans*“-Isomerenmisches sein (bei **3a** wären auch P–N-Rotamere denkbar), was für **3b** ohne SiMe_3 -Fluktuation aber keine befriedigende Erklärung gäbe. Für **4** läßt sich wegen der geringen Löslichkeit, der in Lösung rasch erfolgenden

Zersetzung sowie der durch dynamische Prozesse verbreiterten Signale ein Anteil des Isomeren mit *all-cis*-Anordnung der Substituenten – wie beim $\text{Pt}_3[\mu\text{-C}(\text{OMe})\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3(\text{CO})_3]$ beschrieben²⁴⁾ – aufgrund der NMR-Untersuchungen nicht ausschließen.

Bei der Aufnahme der $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3** wurde durch Temperaturerniedrigung die Linienbreite der bei Raumtemperatur stark verbreiterten Signale deutlich verringert. Dies kann sowohl in einer Verminderung der $^{195}\text{Pt}\text{-}^{14}\text{N}$ -Wechselwirkung durch beschleunigte Quadrupol-Relaxation der Isocyanid-Stickstoffatome begründet sein (vgl. dazu Lit.²⁰⁾), als auch auf einen temperaturabhängigen Ligandenaustausch hinweisen. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen am $\text{Pt}_3(\text{CN}/\text{tBu})_6$ ergaben, daß bei ca. 70°C ein intermolekularer Austausch der Isocyanid-Liganden meßbar wird^{4b)}. Dieser Prozeß wird bei **3** durch zugesetztes oder durch Zersetzung gebildetes *t*BuNC beschleunigt, was an einer Signalverbreiterung im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar wird. Koaleszenz war bei **3** wegen der zuvor erfolgenden Zersetzung nicht beobachtbar.

IR-Spektroskopie

Tab. 3. *t*BuNC- und CO-IR-Daten der Komplexe $\text{Pt}_3(\mu\text{-CN}/\text{tBu})(\mu\text{-L})_2(\text{CN}/\text{tBu})_3$ (**3**)^{a)} und $\text{Pt}_3(\mu\text{-L})_3(\text{CO})_3$ (**4**)^{b)}, L = $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{P}=\text{NR}^3$ (**1**), ν in cm^{-1}

Nr.	R ¹	R ²	R ³	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\mu\text{-CN})^c)$	$\nu(\text{CO})$
3a	<i>t</i> Bu	SiMe ₃	<i>t</i> Bu	2150 (vs) 2080 (w)	1775 (s) 1730 (sh)	
4a						2045 (vs) 2000 (w) 1980 (sh)
3b	SiMe ₃	SiMe ₃	<i>t</i> Bu	2150 (vs) 2080 (w)	1780 (s) 1725 (sh)	
4b						2055 (vs) 2015 (sh)
3c	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	2140 (vs) 2075 (w)	1785 (s)	

a) CH_2Cl_2 für **3a**, C_6H_6 für **3b, c**. – b) KBr-Preßling. – c) Banden der verbrückenden CN/*t*Bu breit.

Die NC-Schwingung organischer Isocyanide tritt im IR-Spektrum meist als starke bis sehr starke Bande auf. Bei der Koordination wird die Schwingungsfrequenz vor allem durch die Oxidationsstufe des Metalls und die Eigenschaften weiterer Liganden beeinflusst¹⁰⁾. So führt bei Metallen niedriger Oxidationsstufe wegen der π -Akzeptor-Eigenschaften der Isocyanid-Liganden die Komplexbildung zur Erniedrigung von $\nu(\text{CN})$. Isocyanid-Komplexe, die CO als weitere Akzeptor-Liganden enthalten, absorbieren oft bei größeren Wellenzahlen, während Phosphorliganden als Donatoren gegenüber freien Isocyaniden zu kleineren Werten führen.

Die bei **3** gefundenen $\nu(\text{CN})$ -Werte (Tab. 3) stimmen wie beim $\text{Pt}_3(\text{CN}/\text{tBu})_6$ [$\nu(\text{CN})$ 2155 cm^{-1} 4b)] nahezu mit dem des unkoordinierten *t*BuNC (2140 cm^{-1}) überein. Dies läßt auf ein den Isocyaniden vergleichbares π -Akzeptorvermögen der verbrückenden Aminoiminophosphane schließen. Die Absorption der Brücken-Isocyanid-Liganden [$\nu(\mu\text{-CN})$, Tab. 3] liegt in einem für nullwertige Metallkomplexe [$\text{Pt}_3(\text{CN}/\text{tBu})_6$: $\nu(\mu\text{-CN})$ 1714 cm^{-1} 4b)] ungewöhnlich kurzwelligen Bereich¹⁰⁾.

Da die Basizität der Phosphanliganden über die Metall-Rückbindung die CO-Frequenzen zu beeinflussen vermag²⁵⁾, findet man bei den Clustern **4** im Vergleich zu den Komplexen des Typs $\text{Pt}(\text{PR}_3)_n(\text{CO})_m$ ($n = 2, 3; m = 1, 2$) [$\nu(\text{CO})$ 1910–1990 cm^{-1} ²⁶⁾] größere Wellenzahlen für $\nu(\text{CO})$, was mit dem Ergebnis bei **3** in Einklang steht (vgl. dazu auch Lit.²⁴⁾). Die Substituenten an den koordinierten Aminoiminophosphanen haben bei **3** und **4** nur einen geringen Einfluß auf die gemessenen IR-Daten (Tab. 3).

Kristall- und Molekülstruktur der Dreikerncluster **3a** und **4a***

3a, $\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pt}_3\text{Si}_2$, Molmasse 1410.6, kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}/C_1^1$, $Z = 2$); $a = 1089.1(3)$, $b = 1393.4(3)$, $c = 2118.2(6)$ pm; $\alpha = 100.48(2)$, $\beta = 91.93(2)$; $\gamma = 102.09(2)^\circ$. 5318 unabhängige Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$ (Θ -Scan), Mo-K_α -Strahlung mit $I > 2.5\sigma(I)$; $R_a = 0.074$.

4a, $\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Pt}_3\text{Si}_3$, Molmasse 1408.5, kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}/C_1^1$, $Z = 2$); $a = 1093.0(2)$, $b = 1471.5(4)$, $c = 1727.9(4)$ pm; $\alpha = 101.06(2)$, $\beta = 92.19(2)$, $\gamma = 93.84(2)^\circ$. 7650 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$ (Θ -Scan, Mo-K_α -Strahlung) mit $I > 2.5\sigma(I)$; $R_a = 0.041$, $R_w = 0.037$.

Die Atomabstände, Bindungswinkel und Winkel zwischen einigen definierten Ebenen von **3a** und **4a** sind in den Tabellen 4, 5, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in den Tabellen 6, 7 zusammengefaßt. Die trotz des guten R_w -Wertes von **4a** relativ großen Standardabweichungen gehen zu Lasten der Omega-Messung (mit größeren und weniger Meßintervallen für die Reflexe) und einer wegen der Zersetzlichkeit beschleunigten Messung. Große Werte für die endständigen C-Atome sind bei stark schwingenden Atomen üblich.

Die Molekülstrukturen mit den zugehörigen Atomnumerierungen beider Cluster sind aus Abb. 7 und 8 ersichtlich.

Beide Cluster zeigen als charakteristisches Strukturelement einen nahezu symmetrischen Platin-Dreiring (erwartungsgemäß stärkere Abweichung bei **3a**). Die Mittelwerte der Pt–Pt-Bindungsabstände (**3a**: 269.6, **4a**: 274.1 pm) liegen im erwarteten Bereich von 260–280 pm für mehrkernige Platin(0)- oder Platin(I)-Verbindungen^{5,14b,27)}. Dabei bewirkt das verbrückende Aminoiminophosphan **1a** im Vergleich mit den 42-Valenzelektronen-Clustern $\text{Pt}_3(\text{CNtBu})_6$ (263 pm^{4b)} bzw. $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PtBu}_3)_3$ (265 pm²⁸⁾) eine geringfügige Verlängerung der Pt–Pt-Bindungen, wofür in der Literatur elektronische und sterische Ursachen diskutiert werden. So findet man bei zwei Bindungen des 44-Elektronen-Clusters (siehe dazu auch Lit.²⁹⁾) $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3]_4$ (Pt–Pt 272.5 pm²⁸⁾) sowie bei den Phosphido-verbrückten Bindungen von $[\text{Pt}_3(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-PPH}_2)_2(\mu\text{-H})]^+$ (Pt–Pt 279.5 pm¹⁶⁾) vergleichsweise lange Pt–Pt-Abstände. Erwartungsgemäß kurz ist der Isocyanid-verbrückte Pt–Pt-Abstand (266.0 pm) bei **3a**.

Die Pt–Pt–P- bzw. Pt1–Pt3–C4-Ebenen von **3a** bzw. **4a** zeigen eine leichte Neigung (1.2 – 9.6°) zur Ebene der Platinatome. Die Strukturdaten (Tab. 4, 5) lassen eine weitgehend symmetrische Verbrückung durch die P-Atome erkennen; dabei sind die Pt–P-Bindungen von **3a** (231.9–236.8 pm) und **4a** (237.1–238.9 pm) gegenüber denen des Komplexes PtL_3 (**2a**) (L = Aminoiminophosphan **1a**^{7c)}, 223.2–227.1 pm) mit terminaler Koordination erwartungsgemäß vergrößert. Die NPN-Ebenen stehen an-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50669, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Moleküldaten von 3a

a) Bindungsabstände (pm)

Pt1-Pt2	273,1(1)	C3-Pt3	194,2(24)	N3-C31	145,1(39)	C41-C42	157,3(51)
Pt1-Pt3	266,0(1)	C3-N3	111,9(32)	N4-C41	149,6(37)	C41-C43	153,6(46)
Pt2-Pt3	269,7(1)	C4-Pt1	208,2(23)	N11-C111	145,7(46)	C41-C44	153,0(37)
P1-Pt1	231,9(6)	C4-Pt3	206,1(28)	N12-C121	149,3(50)	C111-C112	151,4(65)
P1-Pt2	233,8(7)	C4-N4	124,6(30)	N21-C211	149,7(50)	C111-C113	167,0(73)
P1-N11	157,7(26)	Si1-N12	183,4(25)	N22-C221	149,7(56)	C111-C114	139,8(79)
P1-N12	166,0(22)	Si1-C125	194,3(39)	C11-C12	151,9(55)	C121-C122	155,6(52)
P2-Pt2	236,8(8)	Si1-C126	188,2(44)	C11-C13	149,5(70)	C121-C123	156,0(64)
P2-Pt3	231,9(7)	Si1-C127	193,8(46)	C11-C14	145,0(65)	C121-C124	155,0(61)
P2-N21	151,2(34)	Si2-N22	180,3(35)	C21-C22	153,8(73)	C211-C212	153,0(62)
P2-N22	169,6(30)	Si2-C225	190,7(46)	C21-C23	143,2(84)	C211-C213	151,8(70)
C1-Pt1	192,3(26)	Si2-C226	179,7(53)	C21-C24	150,8(97)	C211-C214	160,9(56)
C1-N1	114,8(36)	Si2-C227	205,4(65)	C31-C32	157,0(59)	C221-C222	152,9(69)
C2-Pt2	190,8(26)	N1-C11	150,5(44)	C31-C33	146,2(66)	C221-C223	163,2(64)
C2-N2	114,4(38)	N2-C21	158,9(53)	C31-C34	154,2(61)	C221-C224	152,8(72)

b) Bindungswinkel (°)

Pt2-Pt1-Pt3	60,0(0)	Pt3-P2-N22	124,5(11)	N2-C21-C24	100,8(42)
Pt2-Pt1-P1	54,4(2)	N21-P2-N22	95,8(16)	C22-C21-C23	124,9(51)
Pt2-Pt1-C1	148,6(6)	Pt1-C1-N1	173,9(23)	C22-C21-C24	111,1(46)
Pt2-Pt1-C4	109,6(8)	Pt2-C2-N2	177,5(30)	C23-C21-C24	109,0(50)
Pt3-Pt1-P1	113,8(2)	Pt3-C3-N3	177,5(27)	N3-C31-C32	105,9(30)
Pt3-Pt1-C1	150,3(7)	Pt1-C4-Pt3	79,9(9)	N3-C31-C33	109,1(30)
Pt3-Pt1-C4	49,7(8)	Pt1-C4-N4	146,8(22)	N3-C31-C34	107,9(29)
P1-Pt1-C1	95,9(7)	Pt3-C4-N4	132,6(20)	C32-C31-C33	110,9(34)
P1-Pt1-C4	160,3(8)	C1-N1-C11	175,8(23)	C32-C31-C34	203,4(32)
C1-Pt1-C4	101,5(10)	C2-N2-C21	177,2(27)	C33-C31-C34	118,8(36)
Pt1-Pt2-Pt3	58,7(0)	C3-N3-C31	176,1(30)	N4-C41-C42	107,3(23)
Pt1-Pt2-P1	53,8(2)	C4-N4-C41	135,2(22)	N4-C41-C43	107,1(25)
Pt1-Pt2-P2	112,1(2)	P1-N11-C111	126,7(20)	N4-C41-C44	104,4(22)
Pt1-Pt2-C2	150,3(8)	P1-N12-Si1	107,4(14)	C42-C41-C43	116,1(25)
Pt3-Pt2-P1	111,8(2)	P1-N12-C121	126,7(19)	C42-C41-C44	108,6(26)
Pt3-Pt2-P2	54,0(2)	Si1-N12-C121	125,8(19)	C43-C41-C44	112,5(24)
Pt3-Pt2-C2	151,0(8)	P2-N21-C211	130,5(26)	N11-C111-C112	110,0(28)
P1-Pt2-P2	165,9(2)	P2-N22-Si2	108,7(18)	N11-C111-C112	107,1(33)
P1-Pt2-C2	97,0(9)	P2-N22-C221	120,5(26)	N11-C111-C114	126,3(47)
P2-Pt2-C2	97,2(9)	Si2-N22-C221	129,6(25)	C112-C111-C113	101,7(38)
Pt1-Pt3-Pt2	61,3(0)	N12-Si1-C125	112,4(15)	C112-C111-C114	117,8(46)
Pt1-Pt3-P2	116,4(2)	N12-Si1-C126	116,9(14)	C113-C111-C114	86,3(41)
Pt1-Pt3-C3	147,0(8)	N12-Si1-C127	108,5(19)	N12-C121-C122	111,4(27)
Pt1-Pt3-C4	50,4(7)	C125-Si1-C126	118,2(19)	N12-C121-C123	111,7(35)
Pt2-Pt3-P2	55,7(2)	C125-Si1-C127	97,4(18)	N12-C121-C124	109,7(31)
Pt2-Pt3-C3	151,7(8)	C126-Si1-C127	99,9(20)	C122-C121-C123	107,2(31)
Pt2-Pt3-C4	111,6(7)	N22-Si2-C225	111,2(18)	C122-C121-C124	104,7(34)
P2-Pt3-C3	96,4(8)	N22-Si2-C226	112,4(22)	C123-C121-C124	111,9(33)
P2-Pt3-C4	166,4(7)	N22-Si2-C227	106,8(24)	N21-C211-C212	115,8(34)
C3-Pt3-C4	96,6(10)	C225-Si2-C226	127,2(27)	N21-C211-C213	111,5(32)
Pt1-P1-Pt2	71,8(2)	C225-Si2-C227	101,0(22)	N21-C211-C214	109,7(32)
Pt1-P1-N11	120,7(8)	C226-Si2-C227	93,6(25)	C212-C211-C213	110,0(36)
Pt1-P1-N12	125,1(9)	N1-C11-C12	107,2(30)	C212-C211-C214	100,7(32)
Pt2-P1-N11	124,3(9)	N1-C11-C13	105,8(31)	C123-C211-C214	108,3(37)
Pt2-P1-N12	119,4(10)	N1-C11-C14	107,9(33)	N22-C221-C222	116,0(34)
N11-P1-N12	97,3(12)	C12-C11-C13	111,8(39)	N22-C221-C223	112,8(36)
Pt2-P2-Pt3	70,2(2)	C12-C11-C14	113,2(36)	N22-C221-C224	107,5(37)
Pt2-P2-N21	122,7(11)	C13-C11-C14	110,6(35)	C222-C221-C223	105,3(37)
Pt2-P2-N22	123,5(11)	N2-C21-C22	101,4(38)	C222-C221-C224	107,5(40)
Pt3-P2-N21	122,2(12)	N2-C21-C23	106,6(36)	C223-C221-C224	107,2(38)

c) Winkel zwischen definierten Ebenen (°)

Ebene	definierende Atome			1	2	3	4	5
1	Pt1	Pt2	Pt3	2	9,6			
2	Pt1	Pt2	P1	3	9,2	9,2		
3	Pt2	Pt3	P2	4	4,4	12,4		
4	Pt1	Pt3	C4	5	94,3	94,5	102,3	98,1
5	P1	N11	N12	6	89,2	81,1	89,3	93,1
6	P2	N21	N22					59,9

Tab. 5. Molekülkdaten von 4a

a) Bindungsabstände (pm)

Pt1-Pt2	274,5(1)	C1-Pt1	187,0(13)	Si3-N31	183,0(8)	C12-C122	154,5(24)
Pt1-Pt3	273,2(1)	C1-O1	114,6(16)	Si3-C331	190,0(14)	C12-C123	144,7(22)
Pt2-Pt3	274,7(1)	C2-Pt2	184,4(14)	Si3-C332	188,6(16)	C21-C211	150,7(20)
P1-Pt1	237,2(3)	C2-O2	116,9(18)	Si3-C333	192,1(16)	C21-C212	158,1(23)
P1-Pt3	238,9(3)	C3-Pt3	183,8(14)	N11-C11	149,9(14)	C21-C213	151,1(26)
P1-N11	168,0(9)	C3-O3	115,9(17)	N12-C12	142,4(15)	C22-C221	154,2(20)
P1-N12	156,0(9)	Si1-N11	183,7(10)	N21-C21	152,5(16)	C22-C222	157,0(20)
P2-Pt1	237,6(3)	Si1-C131	189,2(15)	N22-C22	145,6(15)	C22-C223	159,5(18)
P2-Pt2	237,8(3)	Si1-C132	196,0(18)	N31-C31	149,1(14)	C31-C311	154,6(18)
P2-N21	167,9(10)	Si1-C133	188,8(13)	N32-C32	146,6(16)	C31-C312	153,5(23)
P2-N22	154,0(9)	Si2-N21	181,0(9)	C11-C111	155,6(18)	C31-C313	158,0(24)
P3-Pt2	237,9(3)	Si2-C231	188,0(18)	C11-C112	154,8(18)	C32-C321	152,2(21)
P3-Pt3	237,1(3)	Si2-C232	188,4(15)	C11-C113	155,9(16)	C32-C322	153,5(18)
P3-N31	166,4(9)	Si2-C233	194,5(19)	C12-C121	154,2(27)	C32-C323	153,9(24)
P3-N32	156,6(8)						

b) Bindungswinkel (°)

Pt2-Pt1-Pt3	60,2(0)	Pt2-P2-N21	124,6(3)	C331-Si3-C332	117,8(6)
Pt2-Pt1-P1	115,2(1)	Pt2-P2-N22	119,8(4)	C331-Si3-C333	100,7(7)
Pt2-Pt1-P2	54,8(1)	N21-P2-N22	101,6(5)	C332-Si3-C333	101,8(7)
Pt2-Pt1-C1	149,0(4)	Pt2-P3-Pt3	70,6(1)	N11-C11-C111	110,5(9)
Pt3-Pt1-P1	55,3(1)	Pt2-P3-N31	119,3(3)	N11-C11-C112	110,4(8)
Pt3-Pt1-P2	114,9(1)	Pt2-P3-N32	122,6(4)	N11-C11-C113	110,1(10)
Pt3-Pt1-C1	150,8(4)	Pt3-P3-N31	120,9(3)	C111-C11-C112	108,3(10)
P1-Pt1-P2	169,8(1)	Pt3-P3-N32	121,6(4)	C111-C11-C113	104,8(9)
P1-Pt1-C1	95,6(4)	N31-P3-N32	101,4(4)	C112-C11-C113	112,5(11)
P2-Pt1-C1	94,3(4)	Pt1-C1-O1	178,6(13)	N12-C12-C121	107,9(13)
Pt1-Pt2-Pt3	59,7(0)	Pt2-C2-O2	178,9(12)	N12-C12-C122	108,2(11)
Pt1-Pt2-P2	54,7(1)	Pt3-C3-O3	179,4(13)	N12-C12-C123	111,8(11)
Pt1-Pt2-P3	114,2(1)	P1-N11-Si1	109,8(5)	C121-C12-C122	106,5(13)
Pt1-Pt2-C2	150,3(4)	P1-N11-C11	126,3(8)	C121-C12-C123	108,9(15)
Pt3-Pt2-P2	114,3(1)	Si1-N11-C11	123,2(7)	C122-C12-C123	113,4(17)
Pt3-Pt2-P3	54,5(1)	P1-N12-C12	134,5(9)	N21-C21-C211	113,3(11)
Pt3-Pt2-C2	150,0(4)	P2-N21-Si2	111,8(5)	N21-C21-C212	109,1(10)
P2-Pt2-P3	168,6(1)	P2-N21-C21	124,2(8)	N21-C21-C213	109,0(12)
P2-Pt2-C2	95,6(4)	Si2-N21-C21	123,8(8)	C211-C21-C212	108,2(13)
P3-Pt2-C2	95,5(4)	P2-N22-C22	134,7(8)	C211-C21-C213	107,8(13)
Pt1-Pt3-Pt2	60,1(0)	P3-N31-Si3	110,9(5)	C212-C21-C213	109,4(13)
Pt1-Pt3-P1	54,7(1)	P3-N31-C31	125,7(7)	N22-C22-C221	112,4(10)
Pt1-Pt3-P2	115,0(1)	Si3-N31-C31	123,3(7)	N22-C22-C222	108,2(10)
Pt1-Pt3-C3	150,7(4)	P3-N32-C32	133,3(8)	N22-C22-C223	107,6(10)
Pt2-Pt3-P1	114,6(1)	N11-Si1-C131	111,3(6)	C221-C22-C222	111,4(11)
Pt2-Pt3-P3	54,8(1)	N11-Si1-C132	110,3(6)	C221-C22-C223	107,8(11)
Pt2-Pt3-C3	149,2(4)	N11-Si1-C133	111,6(6)	C222-C22-C223	109,2(11)
P1-Pt3-P3	167,8(1)	C131-Si1-C132	102,9(7)	N31-C31-C311	112,7(10)
P1-Pt3-C3	96,1(4)	C131-Si1-C133	119,6(7)	N31-C31-C312	110,2(10)
P3-Pt3-C3	94,4(4)	C132-Si1-C133	101,1(7)	N31-C31-C313	107,5(11)
Pt1-P1-Pt3	70,0(1)	N21-Si2-C231	109,4(6)	C311-C31-C312	107,6(12)
Pt1-P1-N11	122,9(3)	N21-Si2-C232	111,7(6)	C311-C31-C313	107,2(11)
Pt1-P1-N12	120,4(4)	N21-Si2-C233	112,2(6)	C312-C31-C313	111,7(12)
Pt3-P1-N11	117,5(3)	C231-Si2-C232	119,7(7)	N32-C32-C321	113,2(10)
Pt3-P1-N12	122,5(3)	C231-Si2-C233	102,6(8)	N32-C32-C322	106,9(11)
N11-P1-N12	102,6(5)	C232-Si2-C233	100,6(8)	N32-C32-C323	109,6(11)
Pt1-P2-Pt2	70,5(1)	N31-Si3-C331	111,8(6)	C321-C32-C322	112,6(13)
Pt1-P2-N21	116,7(4)	N31-Si3-C332	111,4(5)	C321-C32-C323	107,8(12)
Pt1-P2-N22	123,1(4)	N31-Si3-C333	112,3(5)	C322-C32-C323	106,5(12)

c) Winkel zwischen definierten Ebenen (°)

Ebene	definierende Atome			1	2	3	4	5	6
1	Pt1	Pt2	Pt3	2	3,8				
2	Pt1	Pt2	P2	3	1,2	3,4			
3	Pt2	Pt3	P3	4	6,5	5,7	7,2		
4	Pt1	Pt3	P1	5	86,5	89,9	87,6	86,3	
5	P1	N11	N12	6	84,8	84,6	85,8	79,0	61,0
6	P2	N21	N22	7	91,3	94,6	91,3	96,9	62,2
7	P3	N31	N32						123,2

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{ij} -Werte der Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **3a** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pt1	36.61(1)	1.809(1)	1.847(1)	70(1)	39(1)	35(1)	0(0)	0(1)	5(1)
Pt2	37.71(1)	1.951(1)	2.617(1)	70(1)	45(1)	35(1)	-1(0)	-3(1)	5(1)
Pt3	21.09(1)	-2.20(1)	1.681(1)	71(1)	41(1)	38(1)	3(0)	-2(1)	0(1)
P1	40.56(8)	2.759(3)	2.197(3)	76(6)	38(4)	42(4)	-7(3)	-5(4)	-6(4)
P2	21.77(6)	-2.62(1)	2.771(3)	96(7)	57(5)	40(4)	9(3)	8(4)	4(5)
N4	1.947(20)	-3.39(15)	2.301(10)	30(5)					
N5	2.727(20)	-2.62(15)	2.771(10)	30(5)					
C15	6.721(35)	5.064(22)	3.929(14)	96(11)	51(5)	75(6)	-4(5)	-3(6)	-11(6)
C16	5.208(36)	5.324(23)	3.823(18)	101(12)					
C17	7.035(46)	5.423(37)	2.943(24)	142(17)					
S12	10.51(15)	-1.439(10)	3.647(6)	2.48(19)	26(19)	86(18)	36(7)	2.6(10)	-1.9(11)
S13	10.87(15)	-2.051(14)	3.092(12)	2.28(16)					
C25	4.87(13)	4.975(22)	3.052(12)	80(11)					
C26	4.87(13)	4.975(22)	3.052(12)	80(11)					
C27	-5.71(17)	-1.701(14)	4.128(29)	181(28)					
N12	5.529(22)	3.361(17)	2.451(11)	61(6)					
N21	2.872(27)	-9.34(21)	3.058(13)	87(8)					
C211	4.173(35)	-11.04(27)	2.569(17)	89(11)					
C212	4.173(35)	-11.04(27)	2.569(17)	89(11)					
C213	4.972(48)	-10.32(38)	3.468(25)	149(18)					
C214	5.180(31)	-2.10(41)	3.418(26)	159(20)					
C215	3.470(22)	37.10(16)	2.234(10)	59(6)					
R22	8.901(26)	-4.84(21)	3.196(13)	80(8)					
C221	-2.301(39)	-6.2(31)	3.069(20)	105(13)					
C222	-2.301(39)	-6.2(31)	3.069(20)	105(13)					
C223	-1.646(36)	-9.71(46)	2.222(28)	173(28)					
C224	-6.11(54)	4.19(43)	3.718(29)	171(28)					
C3	10.76(26)	-15.58(20)	1.94(13)	56(7)					
N3	4.095(23)	2.491(18)	3.62(11)	67(7)					
C11	5.637(23)	2.980(26)	-1.77(17)	84(10)					
C12	5.637(23)	2.980(26)	-1.77(17)	84(10)					
C13	6.704(32)	3.109(41)	-6.01(26)	142(20)					
C14	6.413(66)	2.910(23)	-6.13(23)	135(16)					
C121	6.656(36)	2.910(23)	2.447(18)	95(11)					
C122	6.596(36)	1.756(29)	2.208(18)	100(12)					
C123	7.681(46)	3.341(36)	2.099(23)	136(17)					
H24	3.91(23)	-2.326(18)	1.206(11)	65(7)					
C31	-4.20(35)	-3.312(27)	1.001(18)	89(11)					
C32	-6.10(42)	-3.437(33)	2.55(22)	122(15)					
C33	3.48(42)	-4.064(33)	1.144(21)	121(15)					
C34	-1.610(42)	-3.288(32)	1.75(21)	112(14)					
C41	2.081(28)	-1.301(22)	-6.36(14)	65(8)					
C2	3.533(27)	1.961(20)	3.506(13)	60(7)					
C44	1.645(29)	-1.008(23)	-8.625(14)	70(8)					
C42	3.601(30)	1.072(23)	-5.81(15)	76(9)					
N2	3.744(28)	2.294(22)	4.042(14)	94(9)					
C21	3.307(24)	2.069(18)	7.10(12)	49(7)					
C22	5.334(59)	3.342(47)	4.846(30)	159(24)					
C23	3.573(58)	3.889(47)	5.186(30)	159(24)					
C111	2.165(55)	3.717(52)	2.121(17)	91(11)					
C112	1.937(56)	4.763(38)	2.341(23)	140(18)					
C113	1.484(59)	3.548(47)	1.325(30)	190(24)					
C114	1.121(71)	2.913(57)	2.106(37)	239(32)					

a) Nur Pt1, Pt2, Pt3, P1, P2, S11 und S12 anisotrop verfeinert.

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{ij} -Werte der Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **4a** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pt1	22.65(0)	2.988(0)	3.284(0)	42(0)	32(0)	40(0)	5(0)	2(0)	5(0)
Pt2	27.81(0)	1.229(0)	3.434(0)	42(0)	43(0)	43(0)	6(0)	3(0)	3(0)
Pt3	26.93(0)	1.701(0)	4.439(0)	44(0)	31(0)	40(0)	5(0)	3(0)	4(0)
C1	19.13(12)	4.937(9)	3.761(8)	73(9)	59(8)	68(9)	16(7)	-3(7)	8(7)
P2	1.705(11)	4.039(7)	1.21(9)	51(6)	121(9)	11(7)	-11(6)	3(8)	4(7)
N4	5.184(12)	3.82(9)	4.058(9)	57(5)	30(7)	52(7)	16(8)	-5(7)	1(7)
N5	2.713(13)	1.340(9)	8.92(6)	60(11)	48(7)	73(10)	9(7)	4(8)	6(7)
C3	27.76(12)	1.142(8)	2.184(6)	2.06(13)	1.08(9)	1.8(6)	-9(6)	30(8)	24(8)
P1	2.009(3)	3.227(2)	1.968(2)	43(2)	37(2)	46(2)	10(1)	-4(1)	3(1)
N11	2.957(8)	3.949(6)	1.594(5)	53(6)	43(5)	57(6)	21(5)	-2(5)	4(5)
C11	4.971(10)	3.94(10)	2.48(7)	52(8)	35(6)	50(6)	17(6)	-6(6)	4(6)
C12	4.971(10)	3.94(10)	2.48(7)	52(8)	35(6)	50(6)	17(6)	-6(6)	4(6)
C112	4.971(13)	3.430(10)	1.04(8)	74(10)	1.05(12)	95(11)	21(9)	28(8)	20(9)
C113	4.748(15)	5.140(9)	1.888(9)	1.22(13)	1.04(12)	21(8)	-15(10)	-40(8)	40(8)
S11	2.111(4)	4.423(3)	5.32(2)	74(3)	70(2)	69(2)	37(2)	-3(2)	1(2)
C131	1.062(14)	5.327(10)	1.229(10)	93(12)	65(9)	135(14)	30(9)	5(10)	34(9)
C132	1.062(14)	5.327(10)	1.229(10)	93(12)	65(9)	135(14)	30(9)	5(10)	34(9)
C133	1.836(14)	3.475(10)	2.4(8)	108(12)	103(12)	151(14)	102(14)	-8(18)	-23(10)
N12	7.22(8)	3.040(6)	1.630(6)	39(6)	56(6)	70(7)	12(5)	3(5)	9(5)
C12	-5.02(11)	3.046(9)	1.704(9)	33(7)	78(9)	110(11)	22(8)	-10(7)	14(7)
C121	-1.339(16)	3.384(19)	1.095(13)	58(13)	275(28)	176(21)	103(20)	-52(13)	16(15)
C122	-9.15(15)	3.488(17)	2.527(12)	58(11)	260(26)	146(18)	-26(17)	54(11)	-8(14)
C123	2.511(3)	2.884(2)	4.500(2)	55(2)	40(2)	46(2)	-24(2)	37(16)	-3(2)
N21	1.312(9)	2.565(6)	5.083(5)	65(7)	60(6)	51(6)	17(5)	25(5)	19(5)
C21	1(13)	2.192(10)	4.806(8)	70(10)	78(10)	80(10)	5(8)	26(8)	-3(8)
C211	-8.9(12)	1.584(12)	3.994(10)	40(9)	127(14)	120(14)	-33(11)	15(9)	-16(9)
C212	-8.16(14)	1.035(12)	4.789(11)	18(11)	137(14)	141(16)	41(12)	77(11)	47(10)
C213	1.781(44)	3.22(13)	1.14(4)	48(12)	46(12)	46(12)	16(2)	20(24)	58(13)
S12	2.613(16)	2.493(12)	6.637(9)	142(15)	131(14)	70(10)	56(10)	17(10)	47(12)
C32	2.380(15)	4.439(9)	6.032(8)	137(14)	65(9)	68(9)	-6(7)	1(9)	18(9)
C33	3.20(18)	3.493(13)	6.689(10)	151(17)	154(16)	85(12)	29(11)	60(11)	63(14)
P22	2.927(7)	2.094(7)	5.1(8)	54(6)	50(6)	50(6)	2(4)	1(5)	2(3)
N22	5.316(12)	2.337(6)	2.094(7)	53(6)	54(6)	50(6)	2(4)	1(5)	2(3)
C22	5.316(12)	2.337(6)	2.094(7)	53(6)	54(6)	50(6)	2(4)	1(5)	2(3)
C221	5.316(12)	3.377(10)	4.936(9)	65(10)	105(12)	97(11)	42(10)	-3(8)	-5(9)
C222	5.426(14)	1.954(10)	9.012(10)	85(11)	75(10)	135(14)	26(10)	-50(10)	13(11)
C223	5.426(14)	1.954(10)	9.012(10)	85(11)	75(10)	135(14)	26(10)	-50(10)	13(11)
C23	2.986(3)	2.07(2)	2.214(2)	52(2)	34(1)	51(2)	5(1)	2(1)	6(1)
P3	5.23(16)	2.82(5)	5.5(8)	55(6)	50(6)	50(6)	0(4)	1(5)	2(3)
C31	5.237(12)	1.337(9)	5.522(10)	45(8)	38(8)	46(11)	21(9)	15(9)	9(6)
C312	6.345(15)	1.46(13)	9.9(13)	151(15)	111	131(15)	75(12)	12(12)	30(11)
C313	6.182(16)	-1.490(12)	2.948(10)	129(13)	96(12)	129(15)	-5(11)	-65(12)	30(11)
S13	4.131(4)	-1.840(2)	1.630(2)	94(3)	444(2)	64(2)	-2(2)	-1(2)	26(2)
C32	3.21(14)	-1.150(9)	1.03(12)	100(11)	100(11)	100(11)	18(9)	-14(9)	24(10)
C33	2.668(14)	-2.023(10)	1.642(10)	103(12)	72(10)	125(14)	2(6)	9(10)	57(9)
C332	2.074(9)	-6.59(6)	1.886(5)	63(7)	34(5)	61(6)	2(6)	2(5)	1(5)
C322	7.32(12)	-7.92(8)	1.779(6)	57(9)	68(10)	57(9)	-17(6)	17(6)	-17(6)
C323	7.77(14)	-2.51(12)	2.461(10)	53(11)	130(14)	107(13)	-27(11)	29(10)	-20(10)
C321	7.77(14)	-2.51(12)	2.461(10)	53(11)	130(14)	107(13)	-27(11)	29(10)	-20(10)
C324	3.11(15)	-4.73(13)	1.026(10)	94(13)	132(16)	103(12)	-34(10)	33(12)	-31(9)

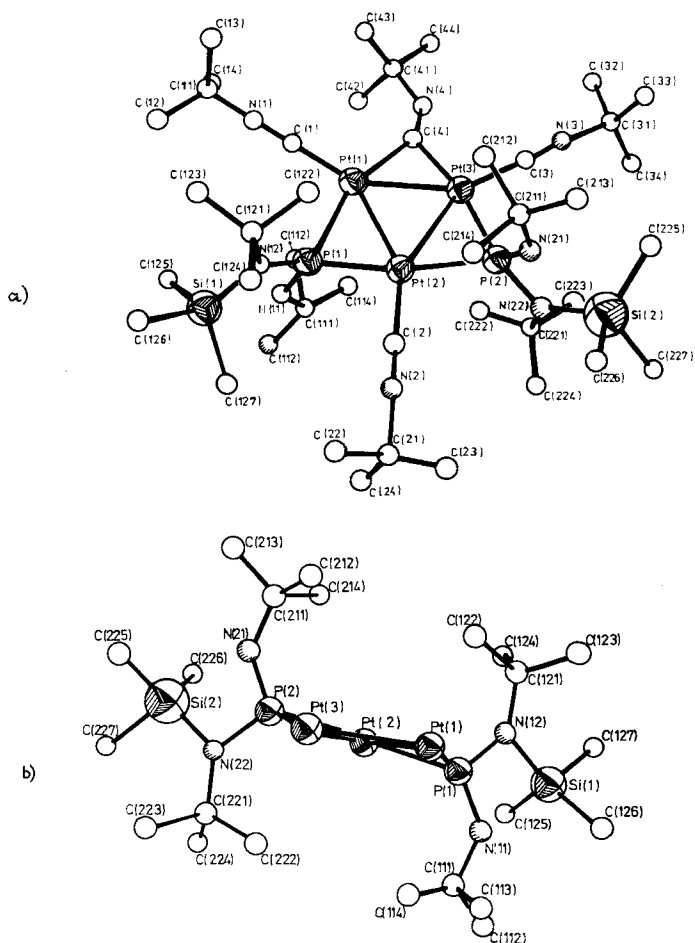


Abb. 7. Molekülstruktur von **3a** mit Atomnummerierung. a) Draufsicht; b) Seitenansicht (ohne *t*BuNC-Liganden)

nähernd senkrecht (**3a**: 94.3° , 89.2° ; **4a**: 86.5° , 84.8° , 91.3°) zur Ebene der Metallatome. Dabei ergibt sich vermutlich aus sterischen Gründen für die Iminostickstoffatome von **3a** (N11, N21) bzw. **4a** (N12, N22, N32) eine *trans*- bzw. *trans/cis/trans*-Anordnung bezüglich der Ebene der Pt-Atome (durch die beiden chiralen P-Atome liegt **3a** in dieser Konfiguration als Racemat vor). Weiterhin zeigen die Reste an allen P=N-Bindungen die für den in Lösung NMR-spektroskopisch nachweisbaren intramolekularen Platzwechsel der Me_3Si -Gruppen nötige *trans*-Konfiguration.

Bei **3a** betragen die Mittelwerte der P=N- bzw. P-N-Bindungen 154.5 bzw. 167.8 pm, bei **4a** 155.5 bzw. 167.4 pm, was nur geringfügig von denen des PtL_3 (**2a**), L = Aminoiminophosphan **1a** (P=N 155.6; P-N 168.01 pm⁷⁰) sowie des freien Liganden **1a** (P=N 154.4; P-N 165.8 pm³⁰) abweicht. Dagegen weisen die Cluster (Mit-

telwert **3a**: 96.6° ; **4a**: 101.9°) verglichen mit **2a** (Mittelwert 103.7°) und **1a** (104.9°) eine deutliche Verkleinerung der NPN-Winkel auf.

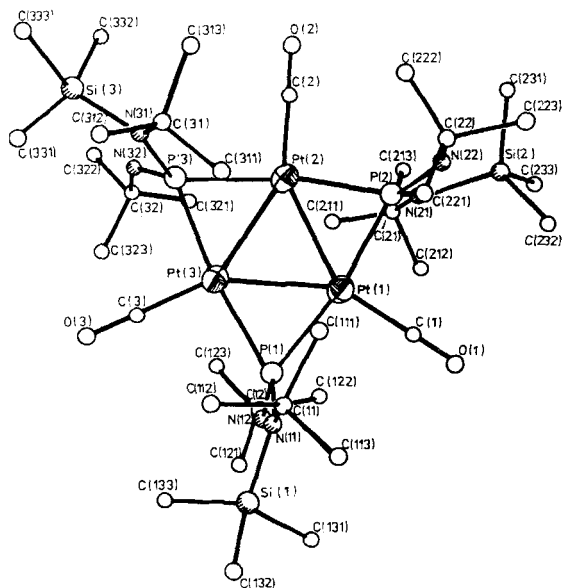


Abb. 8. Molekülstruktur von **4a** mit Atomnumerierung

Aus den Winkelsummen an den Aminstickstoffatomen der Aminoiminophosphan-Liganden ergibt sich deren trigonal-planare Koordinationsumgebung. Bei **3a** stimmen Winkel und Abstände der terminalen und des verbrückenden Isocyanid-Liganden gut mit den Werten beim $\text{Pt}_3(\text{CN}t\text{Bu})_6$ ^{4b)} überein. Die Strukturdaten der endständigen CO-Liganden bei **4a** entsprechen denen des μ -Carben-Komplexes $\text{Pt}_3[\mu\text{-C}(\text{OMe})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3(\text{CO})_3$ ²⁴⁾. Bemerkenswert bei den Dreikernclustern ist die große Stabilität der μ -P-Koordination einiger Aminoiminophosphane gegenüber der terminalen Anordnung. Sie ist bei diesen Komplexen sogar vor einer CO- bzw. *t*BuNC-Brücke bevorzugt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie möchten wir für die finanzielle Unterstützung, der DEGUSSA AG, Hanau, für eine Chemikalien-spende danken.

Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen (in einem Schlenk-Rohr) wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ - und temperaturabhängige Spektren: FT-Gerät WP 200, Firma Bruker. Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen angegeben. Relative Vorzeichen sind – soweit bestimmt – mit \pm , \mp gekennzeichnet. $-\Delta G_{\ddagger}^\ddagger$ wurde nach $\Delta G_{\ddagger}^\ddagger = 4.57 T_c (9.97 + \lg T_c/\Delta\nu)$ bestimmt. Die

Spektralsimulation erfolgte mit dem PANIC program der Firma Spectrospin am Aspect 2000. – Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin Elmer 297-Spektrometer aufgenommen.

Ausgangsmaterialien: **1a**³¹⁾, **1b**³²⁾, **1c**³³⁾, **2a**^{7e)}, **5**^{4b)}, Pt(COD)₂³⁴⁾.

Tris[[*bis*(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan]platin(0) (**2b**): 200 mg (0.486 mmol) Pt(COD)₂ (COD = *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien) werden bei Raumtemp. unter Rühren in kleinen Portionen zu 400 mg (1.524 mmol) [Bis(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan (**1b**) in 4 ml Benzol gegeben und 30 min gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. nimmt man den kristallinen Rückstand in 2 ml Pentan auf, läßt 2 d bei –78 °C auskristallisieren, trennt die orangen Kristalle von der Lösung ab, wäscht diese zweimal mit je 1 ml kaltem Pentan und trocknet 2 h bei 0.01 Torr. Ausb. 330 mg (0.336 mmol, 69%), Schmp. ca. 70 °C (Zers.).

C₃₀H₈₁N₆P₃PtSi₆ (982.5) Ber. C 36.67 H 8.31 N 8.55 Gef. C 35.80 H 8.05 N 8.50

Tris[[*bis*(trimethylsilyl)amino][(trimethylsilyl)imino]phosphan]platin(0) (**2c**): 200 mg (0.486 mmol) Pt(COD)₂ werden langsam unter Rühren bei Raumtemp. zu 420 mg (1.508 mmol) [Bis(trimethylsilyl)amino][(trimethylsilyl)imino]phosphan (**1c**) in 4 ml Benzol gegeben. Die gelb-orange Lösung wird weitere 20 min gerührt und das Lösungsmittel sowie das freigesetzte COD während 2 h bei 0.01 Torr entfernt. Der Rückstand wird in 1.5 ml Toluol aufgenommen und bis zum beginnenden Abscheiden der Substanz als Öl oder Kristalle mit Acetonitril versetzt und 2 d bei –20 °C belassen. Die gelben Kristalle werden zweimal mit je 1 ml Acetonitril gewaschen und 4 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 450 mg (0.437 mmol, 90%), Schmp. ca. 50 °C (Zers.).

C₂₇H₈₁N₆P₃PtSi₉ (1030.8) Ber. C 31.46 H 7.92 N 8.15 Gef. C 29.10 H 7.78 N 7.70

Bis-μ-{(*tert*-butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphan}-*μ*-(*tert*-butylisocyanid)-*tris*(*tert*-butylisocyanid)-*triangulo-triplatin* (**3a**)

a) 400 mg (0.428 mmol) Pt{P(=N*t*Bu)[N(SiMe₃)*t*Bu]}₃ (**2a**) in 4 ml Pentan werden mit 142 mg (1.708 mmol) *tert*-Butylisocyanid versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man läßt den gelb-orangen Niederschlag 1 h bei –20 °C sich absetzen, wäscht ihn nach dem Abtrennen der Lösung dreimal mit je 1 ml kaltem Pentan und trocknet 1 h bei 0.01 Torr. Ausb. 131 mg (0.093 mmol, 65%).

b) Zu einer Lösung von 100 mg (0.092 mmol) Pt₃(CN*t*Bu)₆ (**5**) in 3 ml Benzol werden 50 mg (0.203 mmol) **1a** gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. wird der verbleibende Rückstand dreimal mit je 0.5 ml kaltem Pentan gewaschen und 1 h bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 111 mg (0.079 mmol, 85%), Schmp. 145–150 °C (Zers.).

C₄₂H₉₀N₈P₂Pt₃Si₂ (1410.6) Ber. C 35.76 H 6.43 N 7.94 Gef. C 35.60 H 6.32 N 7.80

Kristalle von **3a** können aus Ether/Benzol, Acetonitril/Benzol oder Pentan/Toluol (alles ca. 1:1-Gemische) erhalten werden. Diese enthalten NMR-spektroskopisch und analytisch nachweisbar ca. 0.5 mol an aromatischem Lösungsmittel.

Bis-μ-[[*bis*(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan]-*μ*-(*tert*-butylisocyanid)-*tris*(*tert*-butylisocyanid)-*triangulo-triplatin* (**3b**): 130 mg (0.120 mmol) **5** in 3 ml Benzol werden mit 95 mg (0.362 mmol) **1b** versetzt und 30 min bei Raumtemp. weitergerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand in 2 ml Pentan aufgenommen. Nach 2 d bei –20 °C trennt man die orangen Kristalle von der Lösung ab, wäscht zweimal mit je 0.5 ml kaltem Pentan und trocknet 1 h bei 0.01 Torr. Ausb. 106 mg (0.073 mmol, 61%). Schmp. ca. 155 °C (Zers.).

C₄₀H₉₀N₈P₂Pt₃Si₄ (1442.8) Ber. C 33.30 H 6.29 N 7.77 Gef. C 32.10 H 6.00 N 7.30

Bis-μ-[[*bis*(trimethylsilyl)amino][(trimethylsilyl)imino]phosphan]-*μ*-(*tert*-butylisocyanid)-*tris*(*tert*-butylisocyanid)-*triangulo-triplatin* (**3c**): 100 mg (0.092 mmol) **5**, 3 ml Benzol und 77 mg

(0.276 mmol) **1c**. Versuchsdurchführung wie bei **3b**. Ausb. 103 mg (0.070 mmol, 76%), Schmp. ca. 175°C (Zers.).

$C_{38}H_{90}N_8P_2Pt_3Si_6$ (1474.9) Ber. C 30.95 H 6.15 N 7.60 Gef. C 30.70 H 6.13 N 7.50

(Tricarbonyl)-tris- μ -{(*tert*-butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphan}-triangulo-triplatin (**4a**): 200 mg (0.214 mmol) **2a** in 2 ml CH_2Cl_2 werden in einem 25-ml-Schlenk-Rohr auf $-78^\circ C$ gekühlt. Man spült das Reaktionsgefäß mit Kohlenmonoxid und läßt während ca. 20 min unter Rühren auf $-20^\circ C$ auftauen, wobei die Lösung rot wird. Nach Erneuern der CO-Atmosphäre rührt man weitere 30 min bei $-20^\circ C$, entfernt nach dem Absetzen der orangen Kristalle die überstehende Lösung, wäscht mit 1 ml Benzol und trocknet 30 min bei 0.01 Torr (33 mg). Aus der Lösung können nach 12 h bei $-20^\circ C$ weitere 32 mg isoliert werden. Ausb. 65 mg (0.046 mmol, 65%), Schmp. ca. 140°C (Zers.). – MS (DCI-Isobutan, 0.25 Torr, 190 eV); $m/e = 1409$ (7%, M^+) mit dem aufgrund der Isotopenverteilung zu erwartenden Isotopenmuster³⁵.

$C_{36}H_{81}N_6O_3P_3Pt_3Si_3$ (1408.5) Ber. C 30.70 H 5.80 N 5.97 Gef. C 30.30 H 5.66 N 6.10

(Tricarbonyl)-tris- μ -[bis(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphan}-triangulo-triplatin (**4b**): 200 mg (0.204 mmol) **2b**, 3 ml CH_2Cl_2 und CO-Gas. Versuchsdurchführung wie bei **4a**, jedoch nach dem Auftauen auf $0^\circ C$ wird die Lösung 2 d bei $-20^\circ C$ stehengelassen. Die orangen Kristalle werden von der Lösung abgetrennt, mit 1 ml kaltem Pentan gewaschen und 30 min bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 62 mg (0.043 mmol, 63%), Schmp. 115–120°C (Zers.).

$C_{33}H_{81}N_6O_3P_3Pt_3Si_6$ (1456.8) Ber. C 27.21 H 5.60 N 5.77 Gef. C 26.40 H 5.43 N 5.40

- 1) XXV. Mittel.: O. J. Scherer, H. Jungmann, C. Krüger und G. Wolmershäuser, Chem. Ber. **117**, 2382 (1984).
- 2) B. F. G. Johnson, Transition Metal Clusters, John Wiley and Sons, New York 1980.
- 3) J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni und S. Martinengo, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2614 (1974).
- 4) 4a) Z. B. A. Moor, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi, Inorg. Chim. Acta **61**, 135 (1982). – 4b) M. Green, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer und F. G. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1509. – 4c) Z. B. C. E. Briant, D. G. Evans und D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1144.
- 5) A. Dedieu und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2074 (1978).
- 6) R. Ugo, S. Cenini, M. F. Pilbrow, B. Deibl und G. Schneider, Inorg. Chim. Acta **18**, 113 (1976), und dort zit. Literatur.
- 7) 7a) O. J. Scherer, N. Kuhn und H. Jungmann, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1321 (1978). – 7b) H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew und K. W. Muir, Polyhedron **1**, 89 (1982). – 7c) O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **115**, 414 (1982); O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz und M. L. Ziegler, ebenda **116**, 2676 (1983). – 7d) S. I. Al-Resayes, St. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine und J. F. Nixon, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 930. – 7e) Th. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten und C. H. Stam, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1756 (1982). – 7f) J. G. Kraaijkamp, G. van Koten, K. Vrieze, D. M. Grove, E. A. Klop, A. L. Spek und A. Schmidpeter, J. Organomet. Chem. **256**, 375 (1983). – 7g) A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter und H.-M. Zhang, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3737 (1983). – 7h) Th. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig und A. L. Spek, J. Organomet. Chem. **254**, C 33 (1983). – 7i) K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organomet. Chem. **160**, 47 (1978).
- 8) 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.
- 9) 9a) H. Schäfer, Angew. Chem. **93**, 595 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 608 (1981). – 9b) Z. B. H. R. Allcock, L. J. Wagner und M. L. Levin, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1321 (1983).
- 10) Y. Yamamoto, Coord. Chem. Rev. **32**, 193 (1980).
- 11) A. Moor, P. S. Pregosin und L. M. Venanzi, Inorg. Chim. Acta **48**, 153 (1981), sowie Lit. 4a).
- 12) E. Fluck, Top. Phosphorus Chem. **10**, 193 (1980); O. J. Scherer und W. Gläsel, Chem. Ber. **110**, 3874 (1977).

- 13) Z. B. V. Mark, C. H. Dungan, M. V. Crutchfield und J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5**, 227 (1967).
- 14) 14a) Z. B. P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81**, 229 (1981). – 14b) A. J. Carty, F. Hartstock und N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **21**, 1349 (1982).
- 15) J. B. Brandon und K. R. Dixon, *Can. J. Chem.* **59**, 1188 (1981); C. Eaborn, K. J. Odell und A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **170**, 105 (1979).
- 16) P. L. Bellon, A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni und B. T. Heaton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1671.
- 17) 17a) P. R. Suszko, R. R. Whittle und H. R. Allcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 649. – 17b) H. R. Allcock, P. P. Greigiger, L. J. Wagner und M. Y. Bernheim, *Inorg. Chem.* **20**, 716 (1981).
- 18) C. Brown, B. T. Heaton, A. D. C. Towl, P. Chini, A. Fumagalli und G. Longoni, *J. Organomet. Chem.* **181**, 233 (1979).
- 19) Z. B. T. G. Appleton, H. C. Clark und L. W. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **10**, 335 (1973).
- 20) P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **44**, 247 (1982), und dort zit. Literatur.
- 21) 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.
- 22) R. Konrad, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1983.
- 23) Z. B. O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **115**, 2076 (1982), und dort zit. Literatur.
- 24) J. C. Jeffery, I. Moore, M. Murray und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1741.
- 25) Z. B. U. Belluco, *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, Academic Press, London 1974.
- 26) P. Chini und G. Longoni, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1542.
- 27) T. Yoshida, T. Yamagata, T. H. Tulip, J. A. Ibers und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2063 (1978).
- 28) A. Albinati, *Inorg. Chim. Acta* **22**, L 31 (1977).
- 29) D. G. Evans und D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **240**, 321 (1982).
- 30) S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 723 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 687 (1976); *Chem. Ber.* **112**, 3159 (1979).
- 31) O. J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 899 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 811 (1974).
- 32) O. J. Scherer und N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **82**, C 3 (1974).
- 33) O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).
- 34) J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* XIX, 213 (1979).
- 35) Vgl. dazu Th. Würminghausen, H. J. Reinecke und P. Braunstein, *Org. Mass Spectrom.* **15**, 38 (1980).

[408/83]