

Metallabis(dialkylphosphito)-Einheiten als Komplexbildner, VI<sup>1)</sup>

## Darstellung und Komplexbildungsvermögen des metallorganischen Chelatliganden $\{C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$

Mauricio Valderrama<sup>a</sup>, Mario Scotti<sup>\*a</sup>, Pedro Campos<sup>a</sup>, Helmut Werner<sup>\*b</sup> und Gerhard Müller<sup>c</sup>Pontificia Universidad Católica de Chile<sup>a</sup>,  
Facultad de Química, Casilla 6177, Santiago/ChileInstitut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>b</sup>,  
Am Hubland, D-8700 WürzburgAnorganisch-chemisches Institut der Universität München<sup>c</sup>,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. November 1989

**Key Words:** Michaelis-Arbuzov reaction / Nickel complexes with trimethylphosphite and dimethylphosphito ligands / Bis(dimethylphosphito)rhodium as chelating ligand / Organometallic diphenylborane derivative

### Complexes Containing Metallabis(dialkylphosphito) Units, VI<sup>1)</sup>. – Synthesis and Complex-Forming Properties of the Organometallic Chelating Ligand $\{C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$

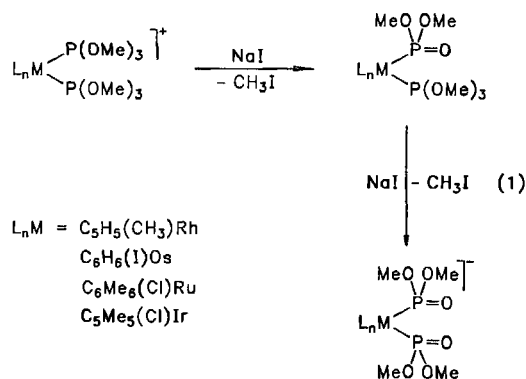
The dinuclear complexes  $[C_5Me_5NiBr]_2$  and  $[C_5Me_5RhI]_2$  react stepwise with  $P(OMe)_3$  by cleavage of the halide bridges and a subsequent Michaelis-Arbuzov-type reaction to give the neutral compounds  $C_5Me_5Ni[P(O)(OMe)_2][P(OMe)_3]$  (**3**) and  $C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2][P(OMe)_3]$  (**6**). Treatment of **6** with an equimolar amount of NaI gives the sodium salt of the  $\{C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  anion Na[L] (**7**) isolated as an adduct with 0.6 NaI. Reaction of **7** with  $H_2SO_4$  in water leads to the formation of the protonated complex  $C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2][P(OH)(OMe)_2]$  (**8**), from which on treatment with

thallium acetylacetonate  $C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2]_2Tl$  (**9**) is obtained. The X-ray structural analysis of **9** reveals that the organometallic anion  $L^-$  is coordinated as a bidentate ligand by the P=O oxygen atoms to thallium.  $L^-$  also behaves as a bidentate chelating ligand in the complexes  $[L]_2Mg(OH)_2$  (**12**),  $[L]_2Zn$  (**13**) and  $[L]_2UO_2$  (**14**), whereas it is presumably coordinated as an  $O,O',I$ -tripod ligand in the compounds  $[L]PtMe_3$  (**10**) and  $[L]_2Cu$  (**11**). In acid solution **8** reacts with  $NaBPh_4$  to give the diphenylborane derivative  $LBPh_2$  (**15**).

Die Synthese von anionischen metallorganischen Komplexen des Typs  $\{C_5H_5M[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  ( $M = Ni, Pd$ ) und ihre Eigenschaften als Chelatliganden haben wir bereits vor einigen Jahren ausführlich beschrieben<sup>2-5)</sup>. Ähnliche potentielle anionische Chelatbildner, wie z. B.  $\{C_5H_5RhCH_3[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$ ,  $\{C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  und  $\{C_6Me_6RuCl[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$ , wurden später von uns sowie von Kläui et al. in Form von Alkali-, Ammonium- oder Thalliumsalzen isoliert und auf ihr Komplexbildungsverhalten untersucht<sup>1,6,7)</sup>. In jüngster Zeit haben wir über die Herstel-

lung des Natriumsalzes des Anions  $\{C_5Me_5IrCl[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  berichtet<sup>8)</sup>. Das gemeinsame Merkmal dieser Synthesen ist, daß zunächst aus geeigneten Vorstufen kationische Bis(trimethylphosphit)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\{(Ring)MX[P(OMe)_3]_2\}^+$  gebildet werden, die mit NaI in Aceton stufenweise entsprechend einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion zu den anionischen Chelatliganden reagieren (Gl. 1).

Die bei unseren Untersuchungen über Reaktionen von Halbsandwich-Verbindungen des Typs  $C_5R_5ML_2$ ,  $[C_5Me_5M(R)L_2]^+$  und  $C_5Me_5M(R)L(X)^+$  schon mehrfach festgestellte Tatsache, daß vor allem für  $M = Rh$  die Ring-Metall-Bindung durch Permethylierung des Cyclopentadienyl-Liganden deutlich stabilisiert wird, veranlaßte uns, nach der früher gelungenen Darstellung von anionischen Bis(dimethylphosphito)-Komplexen mit den Baueinheiten  $C_5H_5Ni^{2,3)}$  und  $C_5H_5(R)Rh^{6)}$  auch die Synthese analoger Verbindungen mit  $C_5Me_5$  statt  $C_5H_5$  zu versuchen. Wir zeigen in der vorliegenden Arbeit, daß dies nicht für  $M = Ni$ , jedoch für  $M = Rh$  möglich ist und das nach unserem Synthesekonzept (siehe Gl. 1) zugängliche Komplexanion  $\{C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  sowohl als zweizähliger  $O,O'$ - als auch als dreizähliger  $O,O',I$ -Chelatligand fungiert.

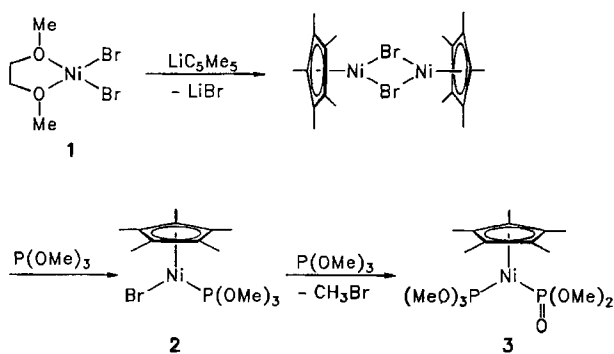


## Synthese der Trimethylphosphit- und Dimethylphosphito-Komplexe

Die (Cyclopentadienyl)nickel-Verbindung  $C_5H_5Ni[P(O)Me_3]Cl$  reagiert mit Trimethylphosphit zu dem Dimethylphosphito-Komplex  $C_5H_5Ni[P(O)(OMe)_2][P(OMe)_3]^{10}$ , der als Ausgangssubstanz für die Herstellung des Chelat-Anions  $\{C_5H_5Ni[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  dient. Bis zur Stufe von  $C_5Me_5Ni[P(O)(OMe)_2][P(OMe)_3]$  (**3**) verlaufen die Syntheseschritte im Pentamethylcyclopentadienyl-System analog (siehe Schema 1). Die Umsetzung von  $NiBr_2(DME)$  (**1**) (DME = 1,2-Dimethoxyethan) mit  $LiC_5Me_5$  bei  $-78^\circ C$  in Tetrahydrofuran ergibt den Bromo-verbrückten Zweikernkomplex  $[C_5Me_5NiBr]_2^{11}$ , der in situ mit einer äquimolaren Menge  $P(OMe)_3$  unter Brückenspaltung zu  $C_5Me_5Ni[P(O)(OMe)_3]Br$  (**2**) reagiert. Einwirkung eines weiteren Äquivalents  $P(OMe)_3$  auf **2** in THF bei Raumtemperatur liefert, vermutlich über  $\{C_5Me_5Ni[P(OMe)_3]_2\}Br$  als Zwischenstufe, die Neutralverbindung **3**, die in Form dunkelroter, luftempfindlicher Kristalle isoliert wird. Ihre spektroskopischen Daten (siehe Tab. 1) entsprechen der Erwartung.

Überraschenderweise blieben alle Versuche, aus **3** durch Umsetzung mit Natriumiodid das Komplex-Anion  $\{C_5Me_5Ni[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  herzustellen, erfolglos. Bei der Durchführung der Reaktion im NMR-Rohr (in  $[D_6]Aceton$  als Lösungsmittel) beobachtet man zwar das rasche Verschwinden der Signale von **3** und das Auftreten neuer Signale (insbesondere eines virtuellen Triplets bei  $\delta = 3.22$  mit  $N = 12$  Hz), die dem gesuchten Komplex-Anion zugeordnet werden könnten, doch unterliegt dieses Teilchen bei Raumtemperatur rascher Zersetzung. Auch Isolierungsversuche bei tiefer Temperatur scheiterten.

Schema 1

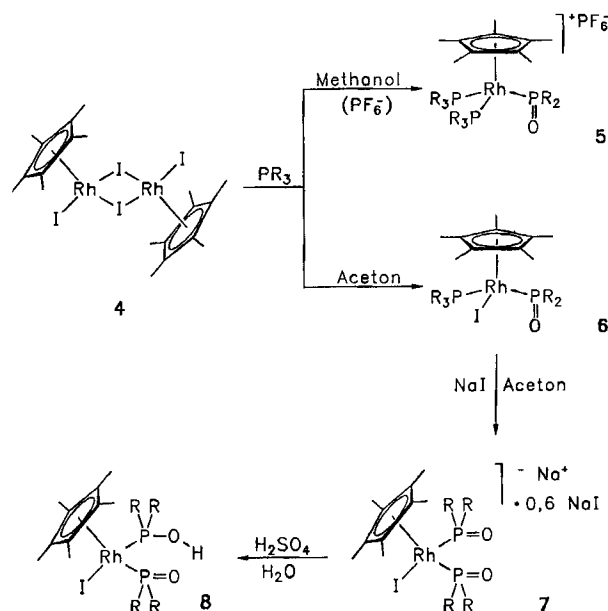


Die Synthese des mit  $\{C_5H_5RhCH_3[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  (**6**) vergleichbaren Anions  $\{C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  (**7**, als Natrium-Salz) bereitete weniger Probleme (siehe Schema 2). Der Zweikernkomplex  $[C_5Me_5RhI_2]_2$  (**4**)<sup>12</sup> reagiert mit überschüssigem Trimethylphosphit unter Brückenspaltung und Verdrängung der Iodo-Liganden zu dem Kation  $\{C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2][P(OMe)_3]_2\}^+$ , das nach Umfällen mit  $NH_4PF_6$  als Hexafluorophosphat (**5**) isoliert wird. Ein Molekül  $P(OMe)_3$  wirkt bei diesem Mehrstufenprozeß wiederum als Methylierungsmittel gegenüber einem Iodid-Anion<sup>13</sup>. Das Kation von **5** wurde schon früher durch spek-

roskopische Messungen als Intermediat bei der Herstellung des  $O,O',O''$ -Tripod-Liganden  $\{C_5Me_5Rh[P(O)(OMe)_2]_3\}^-$  nachgewiesen<sup>14</sup>.

In Aceton nimmt die Umsetzung von **4** mit  $P(OMe)_3$  einen anderen Verlauf. Nach zweistündigem Erwärmen unter Rückfluß entsteht in guter Ausbeute die rote, luftstabile Neutralverbindung  $C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2][P(OMe)_3]$  (**6**), deren Bildung vermutlich schrittweise über  $C_5Me_5RhI_2[P(OMe)_3]$  und  $\{C_5Me_5RhI[P(OMe)_3]_2\}^+$  als Zwischenstufen erfolgt<sup>13</sup>. **6** reagiert mit  $NaI$  Michaelis-Arbuzov-artig zu dem Natrium-Salz des Bis(dimethylphosphito)rhodat(1-)-Anions (**7**), das als Addukt mit 0.6 Mol  $NaI$  isoliert wird. Ähnliche Addukte vergleichbarer Komplex-Anionen mit  $NaI$  oder  $NaPF_6$  haben sowohl wir<sup>1,8</sup>) als auch Kläui und Mitarbeiter<sup>7</sup> schon mehrfach gefunden und in einem Fall auch strukturanalytisch charakterisiert<sup>1</sup>. Versuche zur vollständigen Abtrennung von **7** und  $NaI$  blieben erfolglos.

Schema 2 (R = OMe)

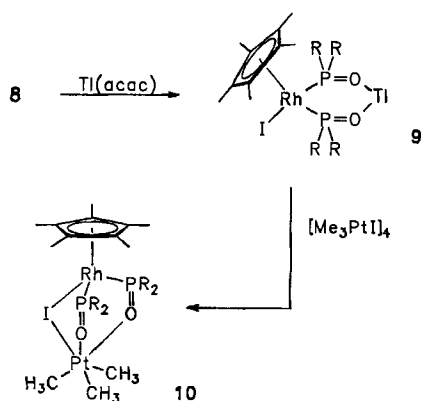


Das Addukt **7** · 0.6  $NaI$  ist luftstabil und in polaren Solvenzen wie  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , Methanol und Wasser relativ gut löslich. In Wasser reagiert **7** mit verdünnter Schwefelsäure sofort, wobei die protonierte Form des Komplex-Anions,  $C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2][P(OH)(OMe)_2]$  (**8**), als orangefarbener Niederschlag ausfällt. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denen des Cyclopentadienyl-Derivats  $C_5H_5RhCH_3[P(O)(OMe)_2][P(OH)(OMe)_2]$ <sup>6</sup> sehr ähnlich. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **8** (in  $C_6D_6$ ) beobachtet man für das POH-Proton eine relativ breite Bande bei  $\delta = 12.8$ , d.h. in einer Lage, die auch für andere  $P(OH)(OMe)_2$ -Metallkomplexe charakteristisch ist<sup>4,7</sup>). Möglicherweise findet in Lösung eine rasche Protonenübertragung von der P-OH- auf die P=O-Bindung des Dimethylphosphito-Liganden statt, was auch die Äquivalenz der Phosphoratome im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (Beobachtung nur eines Signals) erklären würde.

### Metallkomplexe mit $\{C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$ als Chelatliganden

Erwartungsgemäß reagiert die Verbindung **8** mit Thalliumacetylacetonat unter Metallierung der P–OH-Bindung zu dem roten, kristallinen Komplex **9** (siehe Schema 3). Wie die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, liegt der metallorganische Chelatligand hier zweifach *O*-gebunden vor. Die Umsetzung von **9** mit dem Tetramer  $[Me_3PtI]_4$  ergibt in Chloroform nach dreitägigem Erwärmen unter Rückfluß unter Ligandenaustausch die Verbindung  $C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2]_2PtMe_3$  (**10**), die als roter, luftstabiler Feststoff isoliert wird. Da Trimethylplatin(IV)-Komplexe praktisch ausnahmslos eine oktaedrische Struktur besitzen<sup>15</sup>, nehmen wir an, daß in **10** das  $\{C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$ -Anion dreizählig über O, O' und I koordiniert ist. Kläui und Buchholz<sup>7</sup> haben in jüngster Zeit eine ähnliche Form der Chelatbildung (über O, O' und Cl) des  $\{C_6Me_6RuCl[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$ -Anions an zahlreichen Übergangsmetallen durch spektroskopische Messungen bewiesen. Einen mit **10** vergleichbaren Komplex der Zusammensetzung  $C_5H_5Co[P(O)(OEt)_2]_2PtMe_3$ , in dem das Platin ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist, haben wir kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>16</sup>.

Schema 3 (R = OMe)

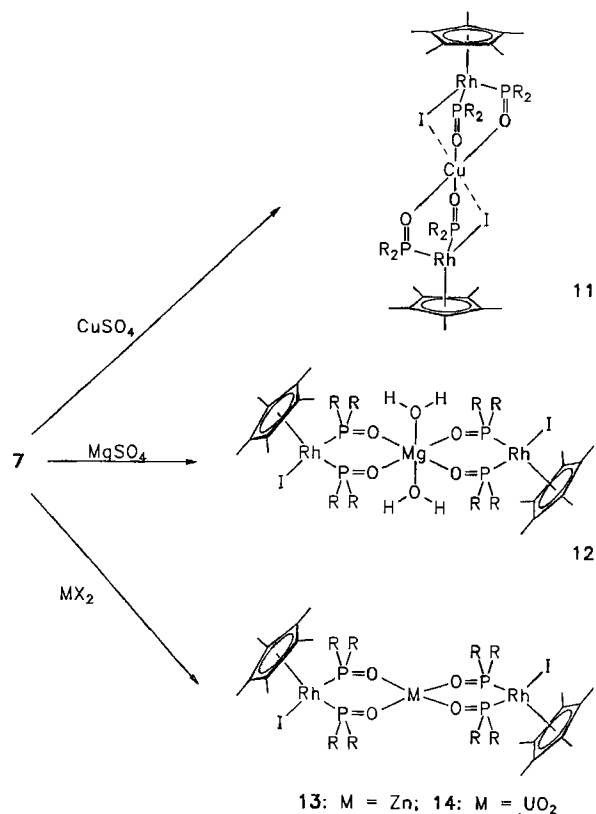


Die Synthese weiterer Chelatkomplexe des Typs  $\{C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2]_2[M]\}$  ( $[M] = Cu, 11; Mg(OH)_2, 12; Zn, 13; UO_2, 14$ ) ist ausgehend von dem Natriumsalz **7** möglich. Die Ergebnisse sind in Schema 4 zusammengefaßt. Die Kupfer-Verbindung **11** ist paramagnetisch und besitzt ein effektives magnetisches Moment von 1.78 B.M. (bestimmt nach der Evans-Methode<sup>17</sup>). Ihr UV-Vis-Spektrum (in  $CHCl_3$ ) zeigt eine breite, nicht-symmetrische Bande bei  $14180\text{ cm}^{-1}$ , deren Lage und Extinktionskoeffizient ( $\epsilon \approx 4.0\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf eine  $[4 + 2]$ -Koordination am Kupfer mit stärkeren Cu-O- und schwächeren Cu-I-Kontakten schließen läßt<sup>18,19</sup>. Für regulär quadratisch-planare Kupfer(II)-Komplexe, wie z.B.  $Cu(acac)_2$ , werden im sichtbaren Bereich zwei Banden höherer Intensität mit  $\epsilon$ -Werten von 35 bis  $40\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  gefunden<sup>20</sup>.

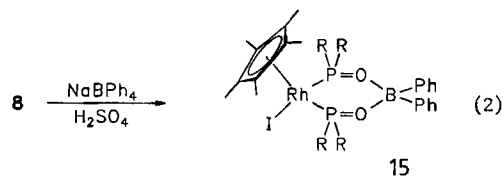
In den Magnesium-, Zink- und Uranyl-Verbindungen **12–14** ist der Chelatligand  $\{C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$  sehr wahrscheinlich zweizählig gebunden. Bemerkenswert

ist, daß **12** selbst bei  $90^\circ\text{C}$  im Hochvakuum nicht das am Magnesium koordinierte Wasser verliert. Nach thermogravimetrischen Messungen stimmt der Gewichtsverlust zwischen  $110$  und  $160^\circ\text{C}$  mit einem Verhältnis  $L_2Mg:H_2O = 1:2$  überein. Wir nehmen daher an, daß **12** eine oktaedrische Struktur, vermutlich mit den beiden  $H_2O$ -Liganden in *trans*-Stellung, besitzt.

Schema 4 (R = OMe)



Eine chelatartige Koordination des  $\{C_5Me_5RhI[P(O)(OMe)_2]_2\}^-$ -Anions läßt sich auch am Bor erreichen. Bei der Umsetzung von **8** mit  $NaBPh_4$  in saurer methanolisch-wässriger Lösung entsteht das Diphenylboran-Derivat **15** (Gl. 2) in relativ guter Ausbeute und wird, wie auch die Komplexe **11–14**, in Form roter Kristalle isoliert. Für die Farbe ist offensichtlich in allen Fällen der Chelatbildner maßgebend.



### NMR-Spektren

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **2, 3, 5–10** und **12–15** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Den Spektren der Bis(dimethylphosphito-*P*)rhodium-Komplexe ist gemeinsam, daß für die Methylprotonen der  $P(O)(OMe)_2$ -Liganden zwei virtuelle Triplets beobachtet werden, die sich überlagern und nur um  $0.05$  bis  $0.30$  ppm voneinander getrennt

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten einiger Verbindungen (100 MHz, δ-Werte, TMS int.; J und N in Hz; vt = virtuelles Triplett)

| Komplex          | Solvens <sup>a)</sup> | δ(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) | J(PH) | δ[P(OMe) <sub>3</sub> ] | J(PH)/N | δ[P(O)(OMe) <sub>2</sub> ] | J(PH) |
|------------------|-----------------------|------------------------------------|-------|-------------------------|---------|----------------------------|-------|
| 2                | A                     | 1.59 (d)                           | 4.0   | 3.77 (d)                | 12.0    |                            |       |
| 3                | A                     | 1.79 <sup>b)</sup>                 |       | 3.67 (d)                | 12.0    | 3.43 (d)                   | 11.0  |
| 5                | C                     | 1.84 <sup>c)</sup>                 |       | 3.90 (vt)               | 12.0    | 3.68 (d)                   | 12.0  |
| 6                | C                     | 1.92 <sup>b)</sup>                 |       | 3.83 (d)                | 11.0    | 3.65 (d)                   | 11.0  |
| 7                | C                     | 1.83 (t)                           | 4.0   | 3.62 (vt)               | 11.3    |                            |       |
|                  |                       |                                    |       | 3.67 (vt)               | 11.3    |                            |       |
| 8 <sup>d)</sup>  | B                     | 1.83 (t)                           | 4.0   | 3.53 (vt)               | 11.3    |                            |       |
|                  |                       |                                    |       | 3.84 (vt)               | 10.5    |                            |       |
| 9                | C                     | 1.85 (t)                           | 4.0   | 3.59 (vt)               | 9.5     |                            |       |
|                  |                       |                                    |       | 3.66 (vt)               | 9.5     |                            |       |
| 10 <sup>e)</sup> | C                     | 1.87 (t)                           | 4.0   | 3.64 (vt)               | 11.3    |                            |       |
|                  |                       |                                    |       | 3.66 (vt)               | 11.3    |                            |       |
| 12               | C                     | 1.86 (t)                           | 4.0   | 3.58 (vt)               | 11.0    |                            |       |
|                  |                       |                                    |       | 3.64 (vt)               | 10.5    |                            |       |
| 13               | C                     | 1.88 (t)                           | 4.0   | 3.61 (vt)               | 11.3    |                            |       |
|                  |                       |                                    |       | 3.67 (vt)               | 10.5    |                            |       |
| 14               | A                     | 2.05 (t)                           | 4.5   | 3.64 (vt)               | 11.5    |                            |       |
|                  |                       |                                    |       | 4.03 (vt)               | 10.7    |                            |       |
| 15 <sup>0</sup>  | C                     | 1.93 (t)                           | 4.3   | 3.52 (vt)               | 11.7    |                            |       |
|                  |                       |                                    |       | 3.80 (vt)               | 10.7    |                            |       |

<sup>a)</sup> A = [D<sub>6</sub>]Aceton; B = C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; C = CDCl<sub>3</sub>. — <sup>b)</sup> Signal erscheint nicht als Dublett-von-Dubletts, sondern als Triplett [ $J(\text{PH}) \approx 3 \text{ Hz}$ ]; Phosphorkerne der Phosphito- und Phosphit-Liganden sind nahezu äquivalent. — <sup>c)</sup> Signal erscheint nicht als Dublett-von-Tripletts, sondern als Quartett [ $J(\text{PH}) \approx 4 \text{ Hz}$ ]; Phosphorkerne der Phosphito- und Phosphit-Liganden sind nahezu äquivalent. — <sup>d)</sup> δ(POH) = 12.81 (s, br). — <sup>e)</sup> δ(PtMe<sub>3</sub>) = 1.23 [6H;  $J(^{195}\text{PtH}) = 79.5 \text{ Hz}$ ] und 1.45 [3H;  $J(^{195}\text{PtH}) = 77.0 \text{ Hz}$ ]. — <sup>0)</sup> δ(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) = 7.4 (m).

sind. Das Auftreten von zwei Signalen ist damit zu erklären, daß die Ebene, die den Winkel CH<sub>3</sub>O—P—OCH<sub>3</sub> halbiert, keine Spiegelebene des Moleküls ist und sich die beiden Methoxy-Gruppen daher in unterschiedlicher Umgebung befinden<sup>21)</sup>.

Im Spektrum der Trimethylplatin-Verbindung **10** treten für die Protonen der drei am Platin gebundenen Methylgruppen zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 auf, was darauf hinweist, daß die in *trans*-Stellung befindlichen Donoratome des Chelatliganden nicht gleich sind. Die aus den Platin-Satelliten berechneten Kopplungskonstanten  $J(^{195}\text{PtH})$  von 77 und 79.5 Hz stimmen mit den entsprechenden Werten von [Me<sub>3</sub>PtI]<sub>4</sub> [ $J(^{195}\text{PtH}) = 77.5 \text{ Hz}$ ] und [Me<sub>3</sub>Pt(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> [ $J(^{195}\text{PtH}) = 79 \text{ Hz}$ ]<sup>22)</sup> gut überein und bestätigen damit den in Schema 3 angegebenen Strukturvorschlag.

### Molekülstruktur von 9

In Abb. 1 ist die Molekülstruktur von **9** wiedergegeben; in Tab. 2 sind ausgewählte intramolekulare Abstände und Winkel zusammengestellt. Die Bindungslängen vom Rhodium zu den Ring-Kohlenstoff-, den Phosphoratomen und dem Iodatome entsprechen den Erwartungen. In den früher von uns untersuchten Komplexen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhI(CH<sub>2</sub>NC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhI(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> wurden z. B. Rh—I-Abstände von 2.657(2) und 2.674(1) Å gefunden<sup>23,24)</sup>; in der Verbindung C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>]Rh(μ-CO)<sub>2</sub>-RhC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> beträgt der Rh—P-Abstand 2.215(2) Å<sup>25)</sup>. Die Distanz Tl...I ist in **9** mit 3.530(1) Å wesentlich größer als für eine direkte Tl—I-Bindung zu erwarten (siehe z. B. den Abstand Tl—I von 2.87 Å in monomerem TlI)<sup>26)</sup>, so daß an

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von **9**

|                |          |                |          |
|----------------|----------|----------------|----------|
| Tl - O1        | 2.514(6) | Tl - O2        | 2.479(5) |
| Tl - O1'       | 3.012(6) | Tl - O2'       | 3.197(6) |
| Rh - I         | 2.686(1) | Tl - I         | 3.530(2) |
| Rh - P1        | 2.265(2) | Rh - P2        | 2.262(2) |
| Rh - Cp1       | 2.190(7) | Rh - Cp2       | 2.273(8) |
| Rh - Cp3       | 2.293(8) | Rh - Cp4       | 2.292(7) |
| Rh - Cp5       | 2.274(7) |                |          |
| P1 - O11       | 1.614(5) | P1 - O12       | 1.613(5) |
| P2 - O21       | 1.618(5) | P2 - O22       | 1.614(6) |
| P1 - O1        | 1.493(6) | P2 - O2        | 1.499(6) |
|                |          |                |          |
| P1 - Rh - P2   | 88.5(1)  | P1 - Rh - I    | 91.3(1)  |
| P2 - Rh - I    | 92.0(1)  |                |          |
| Rh - P1 - O1   | 121.9(2) | Rh - P2 - O2   | 122.9(2) |
| P1 - O1 - Tl   | 131.6(3) | P2 - O2 - Tl   | 132.6(3) |
| P1 - O11 - C11 | 119.0(5) | P1 - O12 - C12 | 122.2(6) |
| P2 - O21 - C21 | 119.3(5) | P2 - O22 - C22 | 121.7(6) |

der Zweizähigkeit des metallorganischen Chelatliganden L<sup>-</sup> kein Zweifel besteht.

Wie Abb. 2 zeigt, existieren im Kristall schwächere sekundäre Kontakte des Thalliums zu den P=O-Sauerstoffatomen eines zweiten Moleküls, was zur Bildung eines zentrosymmetrischen Dimeren führt. Eine ähnliche Koordination findet man auch in HCO<sub>2</sub>Tl mit zwei kürzeren (Mittel 2.56 Å) und zwei längeren Abständen (Mittel 2.89 Å) des Metalls zu den umgebenden Sauerstoffatomen<sup>27)</sup>. Der in Abb. 2 angegebene Aufbau des Dimeren läßt zugleich auf ein stereochemisch aktives, freies Elektronenpaar an jedem Thallium (Oxidationsstufe +1) schließen, dessen Aufenthaltsschwerpunkt wahrscheinlich auf der Verlängerung auf beiden Seiten der Tl...Tl-Verbindungsline liegt.

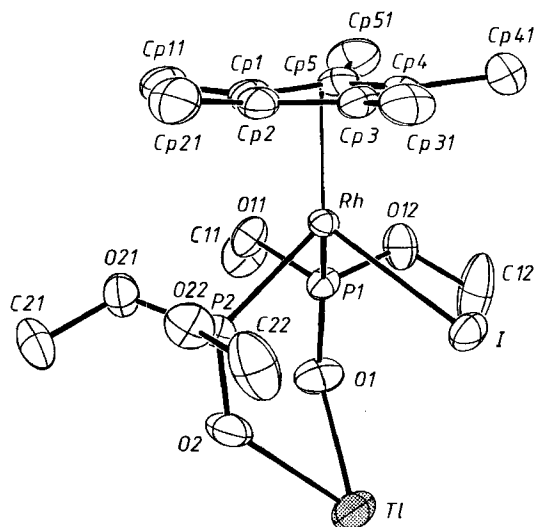


Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP, die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome)

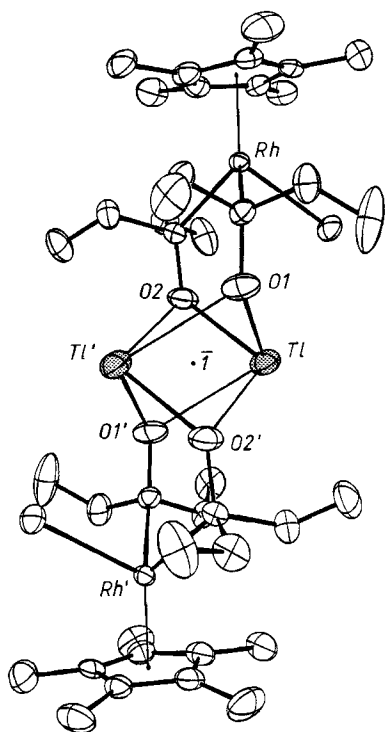


Abb. 2. Struktur der zentrosymmetrischen Dimeren von **9**

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fondecyt* (*Fondo Nacional de desarrollo científico y tecnológico, Chile*) für die großzügige Unterstützung mit Sachmitteln. Unser Dank gilt außerdem Herrn Dr. *W. Buchner*, Herrn Dr. *J. Wolf* und Frau *I. Keupp* für ihre Mitarbeit sowie der Firma *Degussa AG* für eine wertvolle Chemikalienspende.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohr-Technik unter Stickstoff und in  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen  $NiBr_2(DME)$  (**1**)<sup>11</sup>,  $[C_5Me_5RhI_2]_2$  (**4**)<sup>12</sup> und  $[Me_3PtI_4]^{28}$  erfolgte nach Literaturangabe. — NMR:

Varian XL 100 ( $^1H$  und  $^{31}P$ ). — IR: Perkin Elmer 567. — UV/VIS: Perkin Elmer Lambda 3.

*Bromo*( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphit)-nickel(II) (**2**): Eine Suspension von 3.14 g (10.2 mmol) **1** in 15 ml THF wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 1.55 g (10.2 mmol)  $C_3Me_5Li$  in 30 ml THF versetzt und unter kräftigem Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von 1.2 ml (10.3 mmol)  $P(OMe)_3$  in 5 ml THF tritt eine rasche Dunkelfärbung der Reaktionslösung ein. Diese wird noch 15 min gerührt und danach i. Vak. zur Trockne gebracht. Der verbleibende ölige Rückstand wird i. Hochvak. getrocknet, mit 20 ml Ether extrahiert und der Extrakt über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird wiederum i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 5 ml Pentan extrahiert. Nach Abkühlen der Pentan-Lösung auf  $-30^\circ C$  entstehen bernsteinfarbene, mäßig luftempfindliche Kristalle; Ausb. 1.2 g (30%).

$C_{13}H_{24}BrNiO_3P$  (397.9) Ber. C 39.24 H 6.08

Gef. C 39.88 H 6.24

(Dimethylphosphito-*P*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphit)nickel(II) (**3**): Eine Lösung von 650 mg (1.63 mmol) **2** in 15 ml THF wird bei Raumtemp. tropfenweise mit 0.2 ml (1.72 mmol)  $P(OMe)_3$  versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es tritt dabei eine Farbänderung von Hellgelb nach Dunkelrot ein. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und der Extrakt über Filterflocken filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf ca. 2 ml und Abkühlen auf  $-30^\circ C$  bilden sich dunkelrote, luftempfindliche Kristalle; Ausb. 460 mg (66%).

$C_{15}H_{30}NiO_6P_2$  (427.1) Ber. C 42.19 H 7.08

Gef. C 42.56 H 7.26

(Dimethylphosphito-*P*)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphit)rhodium(III)-hexafluorophosphat (**5**): Eine Suspension von 100 mg (0.10 mmol) **4** in 10 ml Methanol wird unter Rühren mit 0.2 ml (1.72 mmol)  $P(OMe)_3$  versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Es tritt langsam eine Aufhellung der Lösung ein. Das Reaktionsgemisch wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat mit einem Überschuß einer wäßrigen Lösung von  $NH_4PF_6$  (ca. 100 mg) versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und zweimal mit wenig Wasser gewaschen wird. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Ether erhält man farblose, luftbeständige Kristalle; Ausb. 49 mg (47%). —  $^{31}P$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 127.42$  [dd;  $J(P) = 105.7$ ,  $J(RhP) = 230.7$  Hz;  $P(OMe)_3$ ], 83.28 [dd;  $J(PP) = 105.7$ ,  $J(RhP) = 163.0$  Hz;  $P(O)(OMe)_2$ ].

$C_{18}H_{39}F_6O_9P_4Rh$  (740.3) Ber. C 29.20 H 5.31

Gef. C 29.43 H 5.34

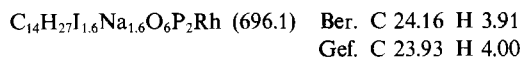
(Dimethylphosphito-*P*)iodo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-(trimethylphosphit)rhodium(III) (**6**): Eine Suspension von 487 mg (0.50 mmol) **4** in 15 ml Aceton wird unter Rühren mit 0.4 ml (3.44 mmol)  $P(OMe)_3$  versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen und aus  $CHCl_3$ /Ether umkristallisiert. Man erhält rote, luftstabile Kristalle; Ausb. 324 mg (55%).

$C_{15}H_{30}IO_6P_2Rh$  (598.2) Ber. C 30.12 H 5.06

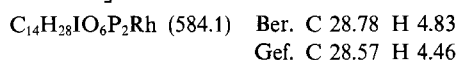
Gef. C 29.64 H 5.18

Natrium-bis(dimethylphosphito-*P*)iodo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodat(1-) (**7** · 0.6 NaI): Eine Suspension von 800 mg (0.81 mmol) **4** in 40 ml Aceton wird unter Rühren mit 0.55 ml (4.73 mmol)  $P(OMe)_3$  versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mehrmals mit Ether gewaschen, in 15 ml Aceton gelöst, die Lösung mit 486 mg (3.24 mmol) NaI versetzt und 10 h gerührt. Dann wird bei Raumtemp. das Solvens

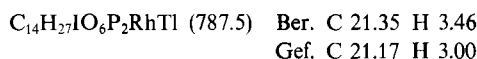
i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und der Extrakt über Filterflocken filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf ca. 5 ml und Zugabe von 25 ml Ether bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 1.0 g. Laut Elementaranalyse liegt im Kristall ein Addukt von 7 mit 0.6 Formeleinheiten NaI vor, das sich durch Umkristallisieren aus Aceton/Ether oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether nicht abtrennen läßt. — IR (KBr):  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1110$ ,  $\delta(\text{P}=\text{O}) = 585 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^{31}\text{P}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 90.21$  [d,  $J(\text{RhP}) = 183.1 \text{ Hz}$ ].



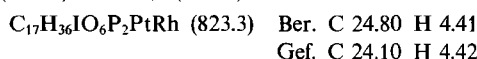
(Dimethylphosphit)(dimethylphosphito-P)iodo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) (8): Eine Lösung von 200 mg (0.29 mmol) 7 · 0.6 NaI in 10 ml Wasser (dest.) wird bei Raumtemp. unter Rühren solange tropfenweise mit 0.2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, bis ein pH-Wert von 2.0 erreicht ist. Es bildet sich ein orangegelber Niederschlag, der nach kurzzeitigem Stehenlassen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan erhält man orangefarbene, luftstabile Kristalle; Ausb. 141 mg (84%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 107.21$  [d,  $J(\text{RhP}) = 186.1 \text{ Hz}$ ].



Bis( $\mu$ -dimethylphosphito-O $\rightarrow$ Tl; P $\rightarrow$ Rh)iodo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)thallium(I)rhodium(III) (9): Eine Lösung von 116.8 mg (0.20 mmol) 8 in 5 ml Aceton wird bei Raumtemp. unter Rühren mit 60.7 mg (0.2 mmol) Thalliumacetylacetonat versetzt. Es bildet sich rasch ein orangefarbener Niederschlag. Nach 1 h Rühren wird das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 15 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und der Extrakt über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und mit 20 ml Ether versetzt. Es bilden sich rote luftstabile Nadeln, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 134 mg (85%). — IR (KBr):  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1085$ ,  $\delta(\text{P}=\text{O}) = 585 \text{ cm}^{-1}$ .

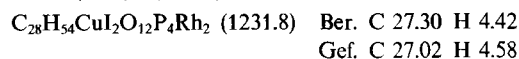


Bis( $\mu$ -dimethylphosphito-O $\rightarrow$ Pt; P $\rightarrow$ Rh)- $\mu$ -iodo-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)[trimethylplatin(IV)]rhodium(III) (10): Eine Lösung von 150 mg (0.19 mmol) 9 in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  wird unter Rühren mit 70 mg (0.047 mmol)  $[\text{Me}_3\text{PtI}]_4$  versetzt und 3 d unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildet sich ein Niederschlag von Tl. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 10 ml Aceton gelöst, die Lösung über Filterflocken filtriert und das Solvens entfernt. Nach Umkristallisieren des Rückstands aus Hexan bilden sich rote, luftstabile Kristalle; Ausb. 110 mg (70%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 109.39$  [d,  $J(\text{RhP}) = 181.6$ ,  $J(\text{PtP}) = 25.3 \text{ Hz}$ ]. — IR (KBr):  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1075$ ,  $\delta(\text{P}=\text{O}) = 590 \text{ cm}^{-1}$ .

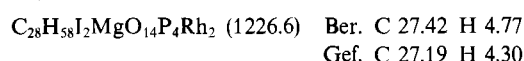


Tetrakis( $\mu$ -dimethylphosphito-O $\rightarrow$ Cu; P $\rightarrow$ Rh)-di- $\mu$ -iodokupfer(II)bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)dirhodium(III) (11): Eine Lösung von 150 mg (0.215 mmol) 7 · 0.6 NaI in 10 ml Wasser (dest.) wird mit 62.4 mg (0.25 mmol)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei bildet sich ein brauner Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, die organische Phase abgetrennt und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Filtrieren wird das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung über Filterflocken filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf ca. 3 ml und Zugabe von

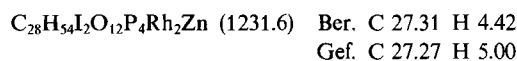
15 ml Petrolether bilden sich rote, luftstabile Kristalle; Ausb. 93 mg (70%). — IR (KBr):  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1090$ ,  $\delta(\text{P}=\text{O}) = 600 \text{ cm}^{-1}$ .



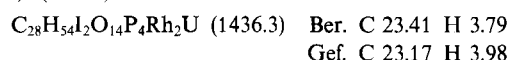
Diaquatetrakis( $\mu$ -dimethylphosphito-O $\rightarrow$ Mg; P $\rightarrow$ Rh)bis[iodo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]magnesium(II) (12): Eine Lösung von 100 mg (0.14 mmol) 7 · 0.6 NaI in 5 ml Wasser (dest.) wird mit 24.6 mg (0.10 mmol)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein orangegelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 2 h i. Vak. bei 90°C getrocknet wird. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan erhält man orangefarbene, luftstabile Kristalle; Ausb. 63 mg (61%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 95.58$  [d,  $J(\text{RhP}) = 184.6 \text{ Hz}$ ]. — IR (KBr):  $\nu(\text{OH}) = 3400$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1110$ ,  $\delta(\text{P}=\text{O}) = 585 \text{ cm}^{-1}$ .



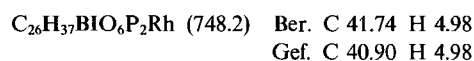
Tetrakis( $\mu$ -dimethylphosphito-O $\rightarrow$ Zn; P $\rightarrow$ Rh)diiodobis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)zink(II)dirhodium(III) (13): Ausgehend von 100 mg (0.14 mmol) 7 · 0.6 NaI und 41 mg (0.14 mmol)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ , analog wie für 12 beschrieben. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether erhält man orangefarbene, luftstabile Kristalle; Ausb. 68 mg (77%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 98.95$  [d,  $J(\text{RhP}) = 186.1 \text{ Hz}$ ]. — IR (KBr):  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1080$ ,  $\delta(\text{P}=\text{O}) = 595 \text{ cm}^{-1}$ .



Tetrakis( $\mu$ -dimethylphosphito-O $\rightarrow$ U; P $\rightarrow$ Rh)bis[iodo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]dioxouran(VI) (14): Eine Lösung von 126 mg (0.25 mmol)  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  in 15 ml Methanol wird unter Rühren portionsweise mit 150 mg (0.215 mmol) 7 · 0.6 NaI versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens entfernt, der Rückstand mit 15 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und der Extrakt über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt und mit 15 ml Hexan versetzt. Man erhält rote, luftstabile Kristalle; Ausb. 123 mg (80%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 110.35$  [d,  $J(\text{RhP}) = 195.0 \text{ Hz}$ ]. — IR (KBr):  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1060$ ,  $\nu(\text{U}=\text{O}) = 920$ ,  $835$ ,  $\delta(\text{P}=\text{O}) = 595 \text{ cm}^{-1}$ .



Bis( $\mu$ -dimethylphosphito-O $\rightarrow$ B; P $\rightarrow$ Rh)(diphenylborylen)iodo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) (15): Eine Lösung von 117 mg (0.20 mmol) 8 und 206 mg (0.60 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  in 10 ml Methanol wird tropfenweise mit 1 ml 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 10 ml Aceton extrahiert und der Extrakt über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird auf etwa die Hälfte eingengt und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe I) mit Aceton/Petrolether (1:1) chromatographiert. Die orangefarbene Zone wird abgetrennt, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert. Man erhält rote, luftstabile Kristalle; Ausb. 63 mg (42%). —  $^{31}\text{P}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 96.69$  [d,  $J(\text{RhP}) = 187.6 \text{ Hz}$ ]. — IR (KBr):  $\nu(\text{P}=\text{O}) = 1080$ ,  $\delta(\text{P}=\text{O}) = 610 \text{ cm}^{-1}$ .



Kristallstrukturanalyse von 9: Einkristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan ( $-30^\circ\text{C}$ ); empirische Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{I}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{RhTl}$ ; Kristallgröße  $0.5 \cdot 0.2 \cdot 0.2 \text{ mm}$ , Kristallfarbe rot; orthorhombische Elementarzelle, Raumgruppe  $Pbcn$  ( $Z = 8$ );  $a = 28.807(2)$ ,  $b = 9.372(1)$ ,  $c =$

## Metallabis(dialkylphosphito)-Einheiten als Komplexbildner, VI

16.032(1) Å,  $V = 4328.3 \text{ \AA}^3$ ,  $d_{\text{ber}} = 2.417 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 98.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ , Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ; Graphitmonochromator, Enraf-Nonius CAD 4. 4288 gemessene Reflexe, davon 3791 unabhängig und 3086 mit  $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$  „beobachtet“ [hkl-Bereich:  $-34, +11, +19$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.595 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.8 + 0.35 \tan\theta$ ]. Lp- und empirische Absorptionskorrektur (rel. Transmission: 0.46–0.98). Lösung durch automatisierte Pattersonmethoden (SHELXS-86). 12 H-Atome gefunden, 15 berechnet.  $R(R_w) = 0.035 (0.031)$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  (anisotrop,  $\text{CH}_3$  als starre Gruppen, 253 verfeinerte Parameter, SHELX-76). Restelektronendichte  $+1.20/-1.13 \text{ e/\AA}^3$ . Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten. Vollständige Koordinatenlisten werden hinterlegt<sup>29)</sup>.

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 9 ( $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ )

| ATOM | X/A        | Y/B         | Z/C        | U(eq.) |
|------|------------|-------------|------------|--------|
| TI   | 0.03777(1) | 0.12404(4)  | 0.05151(2) | 0.034  |
| I    | 0.15114(2) | 0.02221(6)  | 0.11026(3) | 0.021  |
| RH   | 0.13647(2) | -0.23520(6) | 0.04149(4) | 0.015  |
| P1   | 0.06538(7) | -0.2497(2)  | 0.1012(1)  | 0.019  |
| P2   | 0.10248(8) | -0.1376(2)  | -0.0722(1) | 0.024  |
| O1   | 0.0301(2)  | -0.1344(6)  | 0.0914(4)  | 0.033  |
| O2   | 0.0675(2)  | -0.0195(6)  | -0.0669(3) | 0.054  |
| O11  | 0.0439(2)  | -0.4008(6)  | 0.0723(3)  | 0.018  |
| O12  | 0.0707(2)  | -0.2845(6)  | 0.1992(3)  | 0.037  |
| O21  | 0.0804(2)  | -0.2678(6)  | -0.1253(3) | 0.026  |
| O22  | 0.1417(2)  | -0.0908(6)  | -0.1386(3) | 0.024  |
| C11  | 0.0012(3)  | -0.449(1)   | 0.1095(6)  | 0.018  |
| C12  | 0.0683(5)  | -0.177(1)   | 0.2610(6)  | 0.040  |
| C21  | 0.0616(3)  | -0.240(1)   | -0.2072(5) | 0.043  |
| C22  | 0.1688(4)  | 0.036(1)    | -0.1275(6) | 0.033  |
| CP1  | 0.1552(3)  | -0.4535(8)  | 0.0063(5)  | 0.023  |
| CP2  | 0.1893(3)  | -0.3631(9)  | -0.0326(5) | 0.028  |
| CP3  | 0.2138(3)  | -0.2904(8)  | 0.0316(5)  | 0.018  |
| CP4  | 0.1967(3)  | -0.3427(8)  | 0.1106(5)  | 0.028  |
| CP5  | 0.1625(3)  | -0.4444(8)  | 0.0960(5)  | 0.027  |
| CP11 | 0.1251(3)  | -0.5598(9)  | -0.0380(6) | 0.031  |
| CP21 | 0.2007(4)  | -0.360(1)   | -0.1240(5) | 0.067  |
| CP31 | 0.2532(3)  | -0.1922(9)  | 0.0194(6)  | 0.025  |
| CP41 | 0.2172(4)  | -0.303(1)   | 0.1935(6)  | 0.054  |
| CP51 | 0.1396(4)  | -0.5384(9)  | 0.1592(6)  | 0.041  |

## CAS-Registry-Nummern

1: 28923-39-9 / 2: 125412-82-0 / 3: 125412-83-1 / 4: 67841-74-1 / 5: 125412-85-3 / 6: 125412-86-4 / 7: 125412-87-5 / 8: 125412-88-6 / 9: 125412-89-7 / 10: 125412-90-0 / 11: 125412-91-1 / 12: 125412-92-2 / 13: 125412-93-3 / 14: 125412-94-4 / 15: 125412-95-5 /  $[\text{Me}_3\text{Pt}]_4$ : 18253-26-4

- <sup>1)</sup> V. Mitteilung: U. Schubert, R. Werner, L. Zinner, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **253** (1983) 363.  
<sup>2)</sup> H. Werner, Tri Ngo-Khac, *Inorg. Chim. Acta* **30** (1978) L 347.  
<sup>3)</sup> H. Werner, Tri Ngo-Khac, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 241.  
<sup>4)</sup> H. Werner, Tri Ngo-Khac, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479** (1981) 134.  
<sup>5)</sup> H. Werner, Tri Ngo-Khac, C. Friebe, P. Köhler, D. Reinen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 322.  
<sup>6)</sup> H. Werner, R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **458** (1979) 301.  
<sup>7)</sup> W. Kläui, E. Buchholz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 580; *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3500.  
<sup>8)</sup> M. Valderrama, M. Scotti, P. Campos, R. Sariego, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Werner, *New J. Chem.* **12** (1988) 633.  
<sup>9)</sup> Zusammenfassende Darstellung: H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 927.  
<sup>10)</sup> J. Clemens, H. Neukomm, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 2000.  
<sup>11)</sup> U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 77.  
<sup>12)</sup> J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5970.  
<sup>13)</sup> Für mechanistische Erörterungen siehe: T. B. Brill, S. J. Landon, *Chem. Rev.* **84** (1984) 577.  
<sup>14)</sup> W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach, E. Buchholz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1922.  
<sup>15)</sup> F. R. Hartley in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 6, Kap. 39, Pergamon Press, Oxford 1982.  
<sup>16)</sup> A. Nettle, M. Valderrama, R. Contreras, M. Scotti, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Werner, *Polyhedron* **7** (1988) 2095.  
<sup>17)</sup> D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.  
<sup>18)</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1968.  
<sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> E. Dubler, L. Linowsky, W. Kläui, *Transition Met. Chem.* **4** (1979) 191. — <sup>19b)</sup> W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3977.  
<sup>20)</sup> H. Yokoi, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 538.  
<sup>21)</sup> W. B. Jennings, *Chem. Rev.* **75** (1975) 307.  
<sup>22)</sup> K. Kite, J. A. S. Smith, E. J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1744.  
<sup>23)</sup> H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk, P. Thometzek, *Chem. Ber.* **118** (1985) 269.  
<sup>24)</sup> H. Werner, L. Hofmann, W. Paul, U. Schubert, *Organometallics* **7** (1988) 1106.  
<sup>25)</sup> H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* **266** (1984) 97.  
<sup>26)</sup> A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., S. 444, Clarendon Press, Oxford 1984.  
<sup>27)</sup> Y. Oddon, A. Tranquard, B. F. Mentzen, *Inorg. Chim. Acta* **48** (1981) 129.  
<sup>28)</sup> D. E. Clegg, S. R. Hall, *Inorg. Synth.* **10** (1967) 71.  
<sup>29)</sup> Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54151, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

[387/89]