

# Zur Synthese und Charakterisierung von Platincyclobutadien-Komplexen durch Reduktion von Hexachloroplatinsäure

Dirk Steinborn<sup>\*a</sup>, Ralph Nünthel<sup>a</sup>, Joachim Sieler<sup>b</sup> und Rhett Kempe<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg,  
Weinbergweg, D-06120 Halle<sup>a</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig,  
Linnestraße, D-04103 Leipzig<sup>b</sup>

Eingegangen am 9. Juni 1993

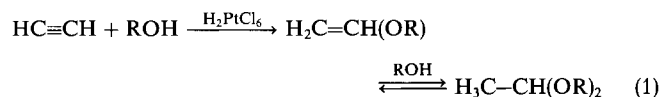
**Key Words:** Platinum complexes / Cyclobutadiene complexes / Alkyne dimerization / Catalysis

## Synthesis and Characterization of Platinumcyclobutadiene Complexes by the Reduction of Hexachloroplatinic Acid

Hexachloroplatinic acid is reduced in 1-butanol in the presence of an alkyne  $R-C\equiv C-R'$  ( $R, R' = Me, Et, nPr$ ) to give platinumcyclobutadiene complexes  $[PtCl_2(C_4R_2R'_2)]$  (**1**).  $H[PtCl_3(CH_3CH_2CH=CH_2)]$  (**2**) is an intermediate which is isolated as bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium salt (PPN-salt)  $[PPN][PtCl_3(CH_3CH_2CH=CH_2)]$  (**3**). The molecular

structure of  $[PtCl_2(C_4Et_4)]$  (**1b**) shows in the solid state a planar cyclobutadiene ring with internal bond angles of 93(3) and 87(2)°. The Pt–C bond lengths are 208(2) and 210(2) pm. The ethyl groups are pushed out of the ring plane, away from the Pt atom, with an angle of 7(2)°.

Zeises Salz  $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)] \cdot H_2O$ , die erste Übergangsmetallorganische Verbindung überhaupt, entsteht bei der Reduktion von  $H_2PtCl_6$  mit Ethanol<sup>[1]</sup>. Führt man die Umsetzung in Gegenwart von Acetylen durch, wird gemäß Gl. (1) die Bildung von Acetaldehydacetalen effektiv katalysiert<sup>[2,3]</sup>.



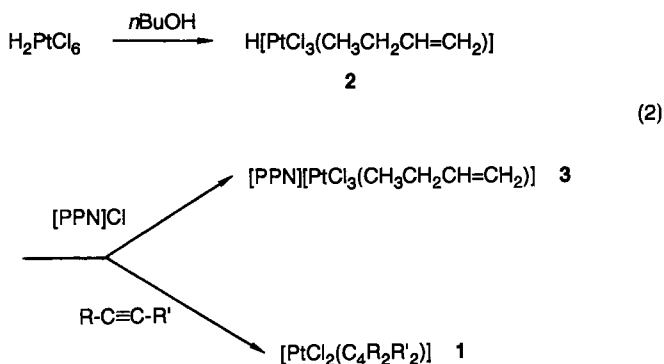
Um einen Einblick in den Ablauf der katalytischen Reaktion zu erhalten, haben wir die Reduktion von  $H_2PtCl_6$  mit 1-Butanol in Gegenwart von Alkinen untersucht.

### Ergebnisse und Diskussion

Versetzt man eine Lösung von Hexachloroplatinsäure in 1-Butanol mit überschüssigem Alkin  $R-C\equiv C-R'$  ( $R, R' = Me, Et, nPr$ ), kristallisiert innerhalb von 1–2 Tagen bei Raumtemperatur ein Platincyclobutadien-Komplex  $[PtCl_2(C_4R_2R'_2)]$  (**1**) aus. Bei 75 °C erfolgt die Bildung von **1** innerhalb von wenigen Stunden. Alkine mit endständiger Dreifachbindung wie 1-Hexin und Phenylacetylen konnten unter den angegebenen Bedingungen nicht zu **1** umgesetzt werden.

Wird die Umsetzung zunächst in Abwesenheit von Alkinen durchgeführt, erfolgt bei 100 °C in einigen Tagen Reduktion von  $H_2PtCl_6$  zu einem (Buten)trichloroplatinat(II)-Komplex **2**. Dabei tritt nur in geringem Umfang eine Reduktion zu elementarem Platin ein, während in siedendem 1-Butanol (117 °C) Hexachloroplatinsäure innerhalb kurzer Zeit zu Platin reduziert wird.

**2** kann mit Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (PPN-Cl) als PPN-Salz **3** in gelben Kristallnadeln isoliert werden, die an der Luft längere Zeit stabil sind. Die Konstitution von **3** ist durch die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch [ $\delta(^{13}CH_2) = 63.7, ^1J(^{195}Pt, ^{13}C) = 189.9 \text{ Hz}; \delta(^{13}CH) = 90.9, ^1J(^{195}Pt, ^{13}C) = 195.3 \text{ Hz}$ ] sichergestellt.



Versetzt man bei Raumtemperatur eine Lösung von **2** in 1-Butanol mit Alkinen  $R-C\equiv C-R'$ , beginnen sich Kristalle der Cyclobutadienkomplexe **1** schon nach wenigen Stunden aus der Lösung abzuscheiden. Für die Bildung von **1** kann die Reaktionssequenz (2) angenommen werden.

Das Alkin wurde stets in großem Überschuß eingesetzt und hat sich in allen Fällen unter der Wirkung von Hexachloroplatinsäure als Präkatalysator quantitativ umgesetzt. Mit 1-Hexin als Alkin bilden sich 2-Hexanon, das entsprechende Dibutylketal  $BuC(OBu)_2Me$  sowie oligomere, nicht näher charakterisierte Verbindungen. In allen anderen Fällen wurde nach Hydrolyse des Reaktionsansatzes das entsprechende Keton  $RC(O)CH_2R'$  nachgewiesen.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta(^1\text{H})$  und  $\delta(^{13}\text{C})$  der Platincyclobutadien-Komplexe **1** in  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel

R, R'	$\delta(^{13}\text{C}_1)$	$\delta(^{13}\text{C}_{\text{R1}})$	$\delta(^{13}\text{C}_{\text{R2}})$	$\delta(^{13}\text{C}_{\text{R3}})$	$\delta(^1\text{H}_{\text{R1}})$	$\delta(^1\text{H}_{\text{R2}})$	$\delta(^1\text{H}_{\text{R3}})$
Me ( <b>1a</b> )	102.2	8.6			1.62 (s) <sup>[a]</sup>		
Et ( <b>1b</b> ) <sup>[b]</sup>	107.9 (151.9)	18,3 (14.9)	10.7 (16.3)		2.06 (q)	1.32 (t)	
Me ( <b>1c</b> ) <sup>[c]</sup>	99.2, 102.8, 103.6, 107.1	9.2/9.3			1.63 (s)/1.64 (s)		
Pr		19.7/20.0	25.7/26.1	14.3/14.4	1.88 - 1.97 <sup>[d]</sup>	1.58 - 1.75 (m)	1.00 (t)

<sup>[a]</sup>  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  18.8 Hz. — <sup>[b]</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  als Lösungsmittel. In Klammern  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  ( $n = 1 - 3$ ) in Hz. — <sup>[c]</sup> Eine weitergehende Zuordnung, insbesondere im Bereich der Ring-C-Atome, ist nicht möglich. Die Unterscheidung von Methyl- und Methylgruppen ist durch ein APT-Experiment gesichert. — <sup>[d]</sup> Multiplett; eine Grundstruktur aus zwei überlagerten Triplets mit Zentrum bei  $\delta = 1.92$  und  $1.93$  ist andeutungsweise zu erkennen.

Für die Bildung des Ketons und des Ketals kommt eine platinkatalysierte Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. Alkoholen an das Alkin in Betracht ( $[\text{Alkohol}]:[\text{H}_2\text{O}] = 7.5:1$ ) und/oder eine sauer katalysierte Spaltung des Ketals bzw. Addition des Alkohols an das Keton. Eine platinkatalysierte Hydratisierung von Alkinen ist mit  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$  als Katalysator nachgewiesen<sup>[4]</sup>.

Phenylacetylen setzt sich zu Acetophenon und Polyphenylacetylen um. Das Polymere ist gelb, zeigt die charakteristischen IR-Absorptionen (700, 750, 900, 1580, 1605  $\text{cm}^{-1}$ ) von Polyphenylacetylen<sup>[5]</sup> und weist eine Molmasse  $M_n = 3730$  g/mol auf. Das entspricht einem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades  $X_n = 36.6$ . Die Uneinheitlichkeit beträgt  $U_{w,n} = 2.1$ .

Ausgehend von 2-Butin, 3-Hexin und 2-Hexin haben wir die Komplexe vom Typ **1** in Substanz isoliert und charakterisiert. **1** bildet gut ausgebildete gelbe Kristalle, deren Konstitution sich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse sowie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt (Tab. 1). Die NMR-spektroskopischen Daten der Tetraethylcyclobutadienverbindung **1b** stimmen mit den Angaben in Lit.<sup>[6]</sup> für die dimere Verbindung  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_4\text{Et}_4)]_2$  überein, die nach Lit.<sup>[7]</sup> in Lösung monomer vorliegt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1b** treten drei Singulets auf, die infolge Kopplung mit dem Isotop  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = 1/2$ ) von einem Dublett überlagert sind. Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_R)$  ( $R = \text{Et}, \text{Me}$ ) in **1b** (151.9 Hz) und in  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_4\text{Me}_2\text{Ph}_2)]$  (160 Hz<sup>[8]</sup>) sind vergleichbar groß.

Im unsymmetrisch substituierten Cyclobutadienkomplex **1c** treten zwei nicht äquivalente Methyl- und Propylgruppen auf, die den beiden Isomeren mit einem 1,3-Dimethyl-2,4-dipropyl- (*trans*) bzw. einem 1,2-Dimethyl-3,4-dipropylcyclobutadien-Liganden (*cis*) zuzuordnen sind. Aus der Signalintensität ist zu entnehmen, daß die beiden Isomeren im Verhältnis von ca. 1:1 auftreten. Somit verläuft die Kopplung der beiden 2-Hexin-Moleküle nicht regioselektiv. Die Umsetzungen von  $[\text{PtCl}_2(\text{CO})_2]$  mit  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$ <sup>[8]</sup> sowie von  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  mit  $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$ <sup>[9]</sup> führen dagegen zu Cyclobutadienkomplexen  $[\text{M}_2\text{Cl}_3(\text{C}_4\text{R}_2\text{R}'_2)]^+$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Me}; \text{M} = \text{Pd}, \text{R} = t\text{Bu}, \text{R}' = \text{Me}$ ) mit überwiegender bzw. ausschließlicher *cis*- $\text{C}_4\text{R}_2\text{R}'_2$ -Struktur.

In den Massenspektren von **1a-c** treten mit geringer Intensität die Molekülpeaks  $\text{M}^+$  auf, deren Isotopenmuster

mit den berechneten gut übereinstimmt. Charakteristische Fragmente sind  $[\text{M} - \text{HCl}]^+$  und  $[\text{C}_4\text{R}_2\text{R}'_2 - 2\text{H}]^+$ . Letzteres unterliegt einer weiteren Fragmentierung unter Abspaltung von Methylgruppen bei **1a** bzw. von Methyl- und Methylengruppen bei **1b** und **1c**. In allen drei Spektren treten mit geringer Intensität auch Peaks mit höherer Massenzahl als der Molekülpeak auf, die auf thermische Reaktionen in der Ofenschleuse des Spektrometers hinweisen.

Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von **1b** ist in Abb. 1 wiedergegeben. **1b** kristallisiert in der Raumgruppe  $C_2$  und realisiert die Punktsymmetriegruppe  $C_2$ .

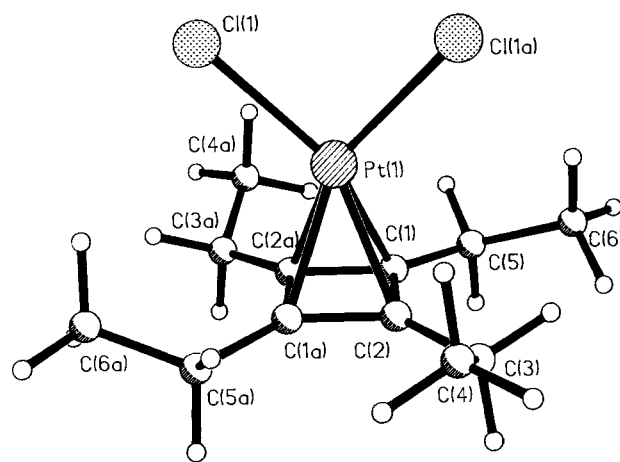


Abb. 1. Molekülstruktur von Dichloro(tetraethylcyclobutadien)platin(II) (**1b**); Bindungslängen [pm]: Pt–Cl1 233.9(6), Pt–Cl1 208(2), Pt–C2 210(2), C1–C2 144(4), C1–C2a<sup>[a]</sup> 141(3), C1–C5 153(3), C2–C3 149(4), C3–C4 140(5), C5–C6 152(4); Bindungswinkel [°]: Cl1–Pt–Cl1a 90.1(2), C1–Pt–C2 40.3(9), C1a–Pt–C2 40.3(9), C2–C1–C5 133(2), C1–C2–C3 138(2), C2a–C1–C5 135(2), C1a–C2–C3 137(2), Pt–C1–C5 123(1), Pt–C2–C3 124(2), C1–C5–C6 117(2), C2–C3–C4 117(2), C2a–C1–C2 93(2), C1a–C2–C1 87(2), C1–Pt–C1a 56.5(7), C2–Pt–C2a 58.7(8), Cl1–Pt–C1 113.8(5), Cl1–Pt–C2 110.9(5), Cl1–Pt–Cl1a 113.8(5), Cl1–Pt–C2a 110.9(5), Pt–C1–C2 71(1), Pt–C1–C2a 71(1), Pt–C2–C1 69(1), Pt–C2–C1a 70(1)

<sup>[a]</sup> Symmetriecode a:  $-x, y, -z$ .

In **1b** ist der Winkel Cl1–Pt–Cl1a ein rechter  $[90.1(2)^\circ]$ . Der Cyclobutadienring ist planar und in Bezug auf die  $\text{PtCl}_2$ -Einheit gestaffelt angeordnet. Die vier Kohlenstoff-

atome des Ringes bilden einen Rhombus mit Innenwinkeln von 93(3) und 87(2)° sowie C—C-Bindungslängen von 144(4) und 141(2) pm. Die Länge der Pt—C-Bindungen von 208(2) und 210(2) pm sind mit denen in anderen Platincyclobutadien-Komplexen vergleichbar, wie in Tab. 2 gezeigt ist. Der Abstand der durch die vier Ring-C-Atome aufgespannten Ebene von Platin beträgt 183 pm und ist damit nur unwesentlich kleiner als der in  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_4\text{Me}_2\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)]$  (190 pm)<sup>[8]</sup>.

Tab. 2. Molekülstruktur von Cyclobutadienkomplexen der Nickeltriade

Verbindung	$d(\text{C-C})^{[a]}$ [pm]	$\angle\text{C-C-C}^{[a]}$ [°]	$d(\text{M-C})^{[a]}$ [pm]
$[\text{PtCl}_2(\text{C}_4\text{Et}_4)]$ ( <b>1b</b> ) <sup>[b]</sup>	141(3), 144(4)	87(2), 93(2)	208(2), 210(2)
$[\text{Pt}_2\text{Cl}_3(\text{C}_4\text{nPr}_4)_2]\text{PF}_6$ <sup>[7]</sup>	141(5) ... 146(6)	86(2) ... 93(2)	211(4) ... 215(5)
$[\text{Pt}(\text{CF}_3)(\text{C}_4\text{Me}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{SbF}_6$ <sup>[10]</sup>	146(2) ... 148(2)	89(1) ... 91(1)	211(1) ... 234(1)
$[\text{PtCl}_2(\text{C}_4\text{Me}_2\text{Ph}_2)(\text{PPh}_3)]$ <sup>[8]</sup>	145(1) ... 147(1)	89.0(7) ... 91.0(7)	211.6(9) ... 221.4(8)
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_3(\text{C}_4\text{Me}_2\text{Bu}_2)_2]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$ <sup>[11]</sup>	143(2) ... 149(2)	89 ... 91	211(2) ... 217(2)
$[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{C}_4\text{Me}_4)]_2\text{C}_8\text{H}_8$ <sup>[12]</sup>	140(2) ... 146(2)	88.9 ... 92.7	200(1) ... 205(1)

<sup>[a]</sup> C-Atome im Cyclobutadienring. — <sup>[b]</sup> Diese Arbeit.

Die Ethylgruppen sind um 7(2)° vom Platin weg aus der Ringebene abgewinkelt. Die Winkel C—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub> sind mit 117(2)° gegenüber dem Tetraederwinkel etwas aufgeweitet. Bei den beiden Ethylgruppen, deren Methylgruppen zu den Chloratomen gerichtet sind, betragen die Abstände  $d(\text{C}_{\text{Me}}-\text{Cl})$  383 und  $d(\text{H}_{\text{Me}}-\text{Cl})$  289 pm. Sie sind kleiner als die Summe der van der Waals Radien  $r(\text{Cl}) + r(\text{Me}) = 370 \dots 390$  pm bzw.  $r(\text{Cl}) + r(\text{H}) = 290 \dots 335$  pm<sup>[13]</sup>. Das deutet auf eine schwache Cl-H-Wechselwirkung hin.

Mit der Reaktion nach Gl. (2) ist ein einfacher Zugang zu (Cyclobutadien)platin(II)-Komplexen gefunden worden, vgl. die Übersicht in Lit.<sup>[14]</sup>. **1b** ist unseres Wissens der erste strukturell geklärte monomere 16-Elektronen-(Cyclobutadien)platin-Komplex.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeiten sowie den Firmen *Merck* (Darmstadt) und der *Degussa AG* (Hanau) für die Unterstützung durch Chemikalienspenden. Den Herren Prof. R. Radeaglia (Berlin) und Doz. Dr. G. Müller (Merseburg) sind wir für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und der Molmassenverteilung zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

NMR: Bruker MSL 400 oder HX 90R. — MS: Varian CH6 (bei 70 eV). — GC: Chromatron GCHF 18.3. — Molmassenverteilung: GPC-Apparatur der Firma Knauer mit kombinierter Detektionseinheit (Differential-Refraktometer/Viskosimeter). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Universität.

1-Butanol wurde mit Natrium versetzt und fraktionierend destilliert. Hexachloroplatin(II)-säure (Degussa) und die Alkine (Merck, Aldrich) standen handelsüblich zur Verfügung. [PPN]Cl wurde nach Lit.<sup>[15]</sup> hergestellt.

*Bis*(triphenylphosphoranyliden)ammonium-(1-buten)trichloroplatinat(II) (**3**): Eine Lösung von 0.52 g (1.0 mmol)  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 70–80 ml 1-Butanol wird einige Tage auf 100 °C erwärmt. Dabei

färbt sich die ursprünglich orange Lösung über braun schließlich gelb, ohne daß eine Reduktion zu metallischem Platin eintritt, wie sie in siedendem BuOH nach kurzer Zeit erfolgt. Die Bildung von **2** ist vollständig, wenn in einer der Lösung entnommenen Probe bei Zugabe einiger Tropfen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kaliumcarbonat nur noch eine schwache Trübung von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  auftritt. Nunmehr fügt man eine Lösung von 1.1–1.7 g (2–3 mmol) [PPN]Cl in BuOH zu. Innerhalb weniger min fällt **3** in gelben Kristallen aus, die abfiltriert, mit kaltem BuOH gewaschen und aus heißem *n*BuOH umkristallisiert werden. —  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{NP}_2\text{Pt}$  (896.1); ber. C 53.61, H 4.27, Cl 11.87, N 1.56; gef. C 52.86, H 4.30, Cl 12.45, N 1.59.

*Dichloro*(tetraethylcyclobutadien)platin(II) (**1b**): Zu einer Lösung von 0.52 g (1.0 mmol)  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 4 ml 1-Butanol gibt man 4 ml (35.2 mmol) 3-Hexin und läßt bei Raumtemp. stehen. Die ursprünglich orange Lösung färbt sich dunkelbraun, und innerhalb von 1–2 d fallen gelbe Kristalle von **1b** aus, die abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 0.13–0.30 g (30–70%). Führt man die Umsetzung bei 75 °C durch, beginnt **1b** bereits nach 1 h auszukristallisieren. Bereitet man zunächst eine Lösung von **2** (s. oben) und fügt nach Abkühlen auf Raumtemp. 3-Hexin zu, beginnt **1b** bereits nach einigen Stunden auszukristallisieren. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Pt}$  (430.3); ber. C 33.50, H 4.68, Cl 16.48; gef. C 31.33, H 4.67, Cl 16.22.

Die Komplexe **1a** und **1c** wurden in gleicher Weise unter Verwendung von 2-Butin bzw. 2-Hexin hergestellt.

**1a**: Ausb. 0.08–0.26 g (20–70%). —  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Pt}$  (374.2); ber. C 25.68, H 3.23, Cl 18.95; gef. C 26.28, H 3.22, Cl 19.25.

**1c**: Ausb. 0.04–0.22 g (10–50%). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Pt}$  (430.3); ber. C 33.50, H 4.68, Cl 16.48; gef. C 34.81, H 4.77, Cl 16.31.

*Kristallstrukturanalyse von 1b*: Gelber Kristall (0.2 × 0.15 × 0.15 mm); Raumgruppe *C*<sub>2</sub>;  $a = 1317.0(3)$ ,  $b = 696.4(1)$ ,  $c = 1037.0(2)$  pm;  $\beta = 130.50(2)^\circ$ ;  $Z = 2$ ; Dichte (ber.) 1.97 g/cm<sup>3</sup>; Vierkreisdiffraktometer STADI4 (Fa. STDE); Graphitmonochromator; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$ );  $\omega/2\theta$ -Scan; 1360 gemessene, 1242 unabhängige Reflexe im Bereich von  $2\theta = 3-50^\circ$ , davon 948 beobachtet [ $F > 3\sigma(F)$ ]; Absorptionskorrektur:  $\psi$ -Scan (10 Reflexe); linearer Absorptionskoeffizient 11.19 mm<sup>-1</sup>; Strukturverfeinerung: LS-Full Matrix; Daten/Parameter-Verhältnis: 13.7;  $R = 0.037$ ;  $R_w = 0.039$ ; Wichtungsschema:  $1/\sigma^2(F) + 0.00528 F^2$ ; Restelektroendichte 3.3 e/Å<sup>3</sup> (pos.), 1.8 e/Å<sup>3</sup> (neg.); Programmsystem: SHELX76<sup>[16]</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400 285, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>[1]</sup> W. C. Zeise, *Pogg. Annalen* **1827**, *9*, 632; **1831**, *21*, 497–541.

<sup>[2]</sup> G. Jacobsen, H. Späthe, DE-AS 1 145 600 (1961); R. O. Williams, DE-AS 1 273 517 (1965).

<sup>[3]</sup> D. Steinborn, R. Nünthel, K. Krause, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, C54–C58.

<sup>[4]</sup> W. Hiscox, P. W. Jennings, *Organomet.* **1990**, *9*, 1997–1999.

<sup>[5]</sup> T. Masuda, N. Sasaki, T. Higashimura, *Macromolecules* **1975**, *8*, 717–721.

<sup>[6]</sup> J. Moreto, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1368–1373.

<sup>[7]</sup> F. Canziani, F. Galimberti, L. Garlaschelli, M. C. Malatesta, A. Albinati, *Gazz. Chim. Ital.* **1982**, *112*, 323–329.

<sup>[8]</sup> F. Canziani, C. Allevi, L. Garlaschelli, M. C. Malatesta, A. Albinati, F. Ganazzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2637–2643.

<sup>[9]</sup> E. A. Kelley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 167–177.

- <sup>[10]</sup> D. B. Crump, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1663–1668.
- <sup>[11]</sup> E. A. Kelly, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 289–291.
- <sup>[12]</sup> J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills, H. M. M. Shearer, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 647–665.
- <sup>[13]</sup> P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeegers-Huyskens (Eds.), *Intermolecular Forces*, Springer-Verlag, Berlin, **1991**; J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**.
- <sup>[14]</sup> F. R. Hartley in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6, S. 471, Pergamon Press, Oxford, **1982**; G. K. Anderson in *Chemistry of the Platinum Group Metals* (Ed.: F. R. Hartley), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 338.
- <sup>[15]</sup> J. K. Ruff, W. J. Schlientz, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 84–90.
- <sup>[16]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for crystal structure determination*, Univ. of Cambridge, England, **1976**.

[173/93]