

Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden

XXII *. Homo- und Heterometallische Zweikernkomplexe des Platins und Palladiums mit den Struktureinheiten

$M(\mu-E)M'(CE')$ und $M(\mu-CEE')M'$ ($M, M' = Pd, Pt$; $E, E' = S, Se$)

H. Werner*, M. Ebner** und H. Otto

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Februar 1988)

Abstract

The platinum and palladium chelate complexes $M(\eta^2-CSE)(P \wedge P)$ (I–IV) with $E = S$ or Se react with $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ or $Pt(PPh_3)_4$ in acetone at room temperature to give the dinuclear sulfido- or selenido-bridged thiocarbonyl compounds $(P \wedge P)M(\mu-E)Pt(CS)(PPh_3)$ (VI–IX). The diplatinum complex $(Ph_3P)_2Pt(\mu-Se)Pt(CS)(PPh_3)$ (X) can be similarly prepared. The X-ray structural analysis of $(dpmb)Pt(\mu-Se)(Pt(CS)(PPh_3))$ (VIII) ($dpmb = 1,2-C_6H_4(CH_2PPh_2)_2$) reveals a distorted square-planar coordination at both metal atoms, and an isosceles Pt_2Se triangle in the centre of the molecule. The Pt–Pt distance is 266 pm and the ligated CS is found *trans* to Se. The reactions of $Pt(\eta^2-CE_2)(dpmb)$ (XI, XIII) and $Pt(\eta^2-CE_2)(PPh_3)_2$ (XII, XIV) with $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ or $Pt(PPh_3)_4$ lead to the formation of the dinuclear complexes $(L'_2)Pt(\mu-CE_2)Pt(PPh_3)_2$ (XV–XVIII) which in contrast to VI–X contain an intact CS_2 or CSe_2 molecule in bridging position. The corresponding heterometallic compounds $(dpmb)Pd(\mu-CEE')Pt(PPh_3)_2$ (XXII–XXIV) with $CEE' = CS_2, CSSe,$ and CSe_2 have been obtained from the reaction of $Pd(\eta^2-CEE')(dpmb)$ (XIX–XXI) with $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$. Treatment of VI, VIII and IX with $dpmb$ or $diphos (= 1,2-C_2H_4(PPh_2)_2)$ leads to recombination of the heteroallene unit and thus to formation of the CS_2 and $CSSe$ bridged complexes $(P \wedge P)M(\mu-CSE)Pt(P \wedge P)$ (XXV–XXVII). In contrast, the reaction of $(diphos)Pt(\mu-Se)Pt(CS)(PPh_3)$ (VII) with $diphos$ gives a dinuclear compound XXVIII to which the structure $(diphos)Pt(\mu-Se)(\mu-CS)Pt(diphos)$ is tentatively assigned. A general mechanistic scheme is proposed to account for the different types of

* Für XXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Teil der Dissertation M. Ebner, Universität Würzburg 1985.

products obtained from the reaction of $M(\eta^2\text{-CEE}')(L'_2)$ with $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ and those obtained subsequently from the reaction of $(L'_2)M(\mu\text{-E})\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)$ with chelating phosphines.

Zusammenfassung

Die Chelatkomplexe des Platins und Palladiums $M(\eta^2\text{-CSE})(P \wedge P)$ (I–IV) mit $E = \text{S}$ oder Se reagieren mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in Aceton bei Raumtemperatur zu den zweikernigen Sulfido- oder Selenido-verbrückten Thio-carbonyl-Verbindungen $(P \wedge P)M(\mu\text{-E})\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)$ (VI–IX). Der Diplatin-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\mu\text{-Se})\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)$ (X) wird analog hergestellt. Die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{dpmb})\text{Pt}(\mu\text{-Se})\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)$ (VIII) ($\text{dpmb} = 1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$) belegt sowohl eine verzerrt quadratisch-planare Koordination an beiden Metallatomen als auch das Vorliegen eines gleichschenkligen Pt_2Se -Dreiecks im Zentrum des Moleküls. Der Pt–Pt-Abstand ist 266 pm und die koordinierte CS-Gruppe befindet sich in *trans*-Position zu Se. Die Reaktionen von $\text{Pt}(\eta^2\text{-CE}_2)(\text{dpmb})$ (XI, XIII) und $\text{Pt}(\eta^2\text{-CE}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (XII, XIV) mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ führen ebenfalls zur Bildung zweikerniger Komplexe $(L'_2)\text{Pt}(\mu\text{-CE}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (XV–XVIII), welche im Gegensatz zu VI–X ein intaktes CS_2 - bzw. CSe_2 -Molekül in Brückenposition haben. Ausgehend von $\text{Pd}(\eta^2\text{-CEE}')(dpmb)$ (XIX–XXI) und $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ sind die entsprechenden heterometallischen Verbindungen $(dpmb)\text{Pd}(\mu\text{-CEE}')(PPh_3)_2$ (XXII–XXIV) mit $\text{CEE}' = \text{CS}_2$, CSSe und CSe_2 erhältlich. Die Einwirkung von dpmb oder $\text{diphos} (= 1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2)$ auf VI, VIII und IX führt zu einer Rekombination der Heteroallen-Einheit und damit zur Bildung der CS_2 - und CSSe -verbrückten Komplexe $(P \wedge P)M(\mu\text{-CSE})\text{Pt}(P \wedge P)$ (XXV–XXVII). Demgegenüber liefert die Umsetzung von $(\text{diphos})\text{Pt}(\mu\text{-Se})\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)$ (VII) mit diphos die zweikernige Verbindung XXVIII, für welche eine Struktur gemäss $(\text{diphos})\text{Pt}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-CS})\text{Pt}(\text{diphos})$ vorgeschlagen wird. Ein allgemeines reaktionsmechanistisches Schema wird angegeben, das die Bildung unterschiedlicher Produkte aus $M(\eta^2\text{-CEE}')(L'_2)$ und $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ sowie nachfolgend aus $(L'_2)M(\mu\text{-E})\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)$ und Chelatphosphanen erklärt.

Einleitung

Im Gegensatz zu CO ist CS ein hochreaktives, sehr kurzlebiges Molekül, das in einer Glimmentladung im Hochvakuum aus CS_2 entsteht und bereits oberhalb -160°C polymerisiert [2]. Angesichts dieser Tatsache erscheint es äusserst bemerkenswert, dass komplexgebundenes CS_2 relativ leicht in CS und S gespalten werden kann [3]. Als Initiator für diese Spaltung kann entweder ein Nucleophil oder ein Elektrophil dienen, wobei es auf das Metall und die daran koordinierten Liganden ankommt, ob das Produkt ein einkerniger oder ein mehrkerniger Komplex ist.

Wir hatten in den letzten Jahren vor allem von den Metallen der Cobalt- und Nickel-Triade zahlreiche Koordinationsverbindungen mit CS_2 , CSSe , CSe_2 und anderen Heteroallen hergestellt und auch ihre Reaktivität gegenüber koordinativ ungesättigten Metall–Ligand-Fragmenten untersucht [4]. Dabei fanden wir, dass die Cobalt- und Rhodium-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PR}_3)$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$

und $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ unter Addition des 16-Elektronen-Teilchens an das *exo*-ständige Schwefelatom des dihapto-gebundenen Kohlenstoffdisulfids reagieren [5,6]. Eine ähnliche Reaktivität zeigen die Palladium- und Platin-Verbindungen $\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), die mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ und $\text{W}(\text{CO})_5$ 1:1-Addukte bilden [7].

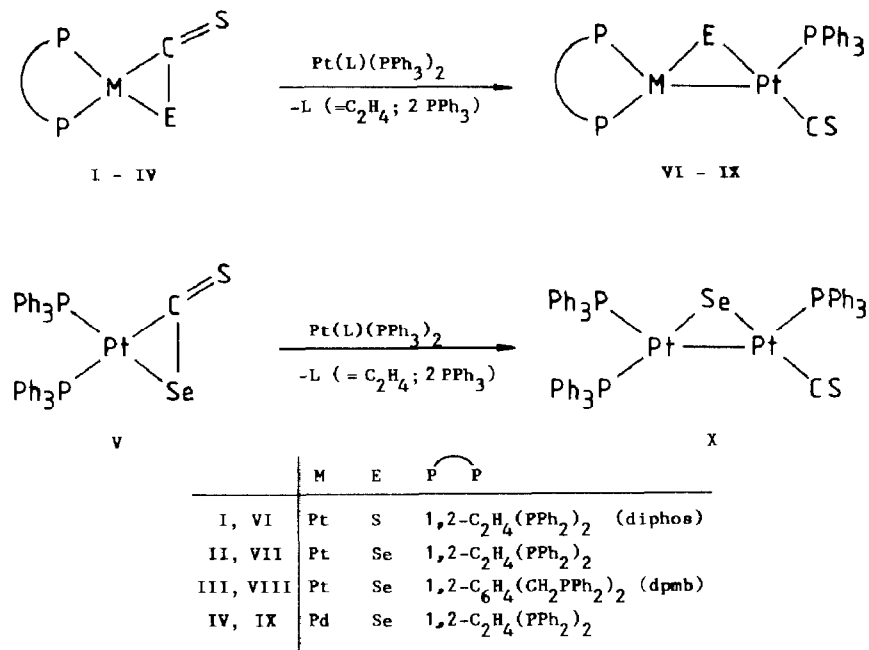
Das ähnliche Verhalten der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PR}_3)$ und $\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PR}_3)_2$, z.B. gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_5$, veranlasste uns, auch noch in einer anderen Richtung eine vergleichende Studie durchzuführen. Die Cobaltverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PMe}_3)$ reagiert mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ oder einem analogen Komplex, der ein $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{L})$ -Fragment enthält, unter Verlust von PMe_3 und Spaltung von CS_2 zu dem Dreikerncluster $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_3(\mu\text{-CS})(\mu\text{-S})$ [8]. Diese bemerkenswerte Umsetzung verläuft bei 80°C in Benzol mit einer Ausbeute von 82%. Eine vergleichbare Reaktion könnte auch mit einem Komplex der Zusammensetzung $\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PR}_3)_2$ oder $\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{P}\wedge\text{P})$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{P}\wedge\text{P} = \text{Chelatphosphan}$) stattfinden, wenn dieser mit einer Verbindung $\text{M}(\text{PR}_3)_n$ ($n = 3$ oder 4) oder $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2$ reagiert. Bereits Baird und Wilkinson hatten in ihren grundlegenden Arbeiten gefunden [9], dass beim Erwärmen von $\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})(\text{PPh}_3)_2$ in Chloroform der Zweikernkomplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-S})\text{Pt}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ entsteht, wobei als wichtiger Teilschritt bei dessen Bildung ein nucleophiler Angriff des aus $\text{Pt}(\eta^2\text{-COS})(\text{PPh}_3)_2$ erzeugten Teilchens $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ auf das *exo*-ständige Schwefelatom des Carbonylsulfids postuliert wird [10]. Eine ähnliche Umsetzung findet mit $\text{Pt}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2$ nicht statt [11], doch wurde von Scherer et al. kürzlich beobachtet, dass CS_2 bei der Einwirkung auf PtL_3 ($\text{L} = \text{Bu}^1\text{N}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)\text{Bu}^1$) in koordiniertes CS und Schwefel fragmentiert [12].

In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, dass entgegen bisherigen Annahmen eine Spaltung von koordiniertem CS_2 und CSSe in den Verbindungen $\text{M}(\eta^2\text{-CEE}')(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{M}(\eta^2\text{-CEE}')(\text{P}\wedge\text{P})$ durch Molekülbausteine des Typs $\text{M}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) gelingt und dass die metallinitiierte Fragmentierung auch rückgängig gemacht werden kann. Über die ersten Ergebnisse liegen zwei Kurzmitteilungen vor [13,14]. Die Spaltung von CS_2 in CS und S durch $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ wurde unabhängig von uns ebenfalls von Walker, Farrar et al. beschrieben; auch hierüber wurde bereits berichtet [15,16].

Zweikernkomplexe durch Spaltung von koordiniertem CS_2 und CSSe

Die von uns [13,17,18] erstmals hergestellten Chelatphosphan-Platin- und -Palladium-Verbindungen I–IV reagieren mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in Aceton bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Ethylen bzw. Triphenylphosphan zu den Sulfido- bzw. Selenido-verbrückten Zweikernkomplexen VI–IX (siehe Schema 1). Die Verbindung V, die statt eines Chelatphosphans zwei PPh_3 -Liganden besitzt [13,17], verhält sich sehr ähnlich und liefert bei Einwirkung von $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ den Komplex X. Die in Analogie zu den Umsetzungen von $\text{M}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ und $\text{W}(\text{CO})_5$ [7] erwartete Addition des 14-Elektronen-Teilchens $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ an das exocyclische Schwefelatom des MCE-Dreirings von I–V findet nicht statt. V wurde auch von Walker, Farrar et al. dargestellt und an Hand der spektroskopischen Daten charakterisiert [15,16].

Der Strukturvorschlag für die Verbindungen VI–X, die orangefarbene bzw. orangerote Feststoffe darstellen, basiert auf den spektroskopischen Daten sowie im Fall von VIII auf einer Röntgenstrukturanalyse. In den IR-Spektren beobachtet



Schema 1

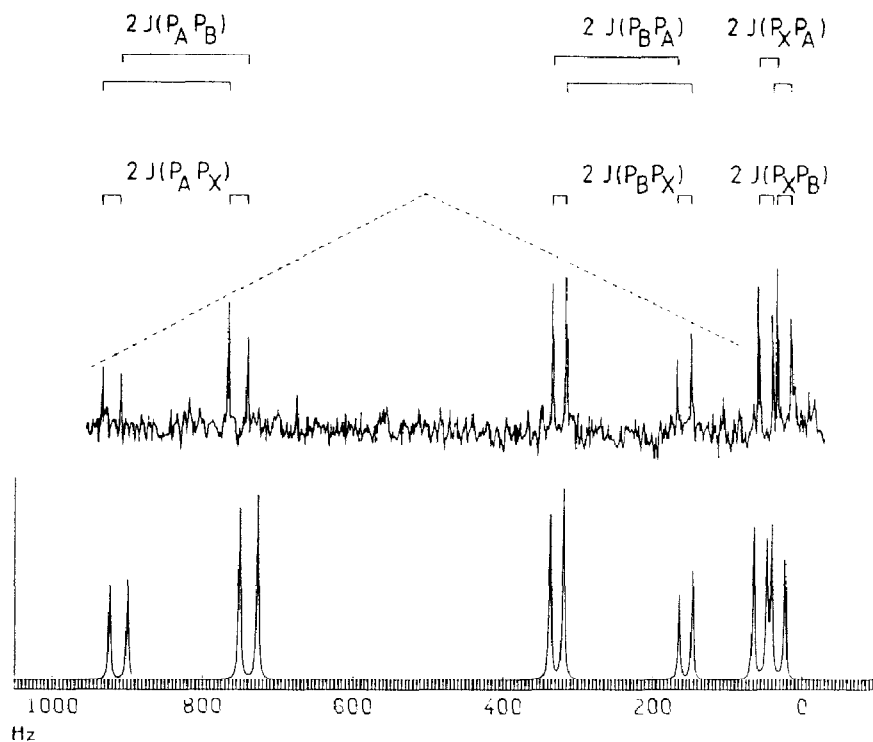


Fig. 1. ³¹P-NMR-Spektrum von VIII (oben: beobachtet; unten: mit den in Tab. 1 angegebenen Werten simuliert).

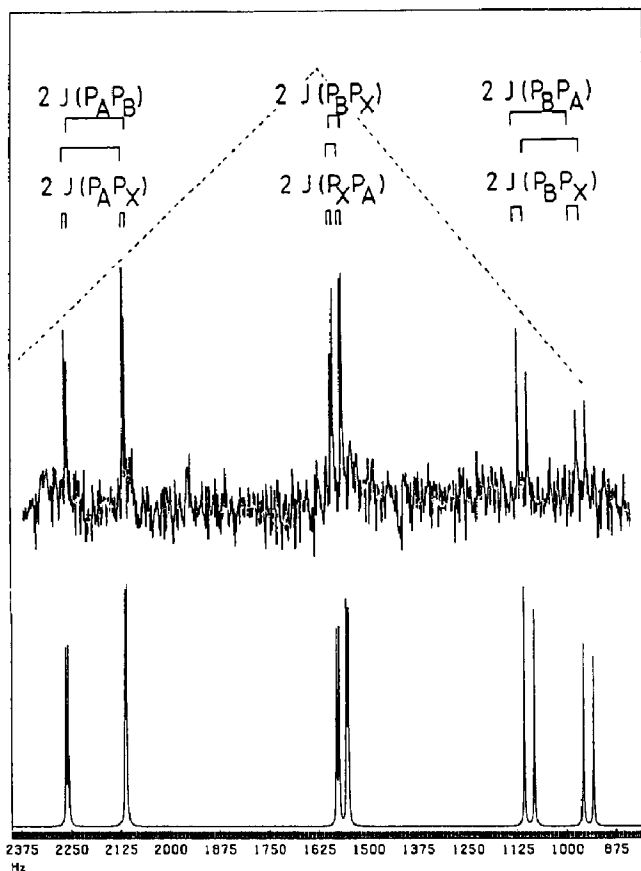


Fig. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum von VII (oben: beobachtet; unten: mit den in Tab. 1 angegebenen Werten simuliert).

man jeweils eine intensive Bande bei $1300\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$, die der CS-Valenzschwingung eines Thiocarbonyl-Liganden zuzuordnen ist [3]. Die sehr aussagekräftigen ^{31}P -NMR-Spektren von VI–IX (X ist in C_6H_6 und CH_2Cl_2 sehr schlecht löslich) zeigen drei getrennte Signalgruppen für die drei verschiedenen Phosphoratome und bestätigen übereinstimmend das Vorliegen eines ABX-Spinsystems. Die ursprünglich vier Linien des AB-Teilspektrums sind an dem charakteristischen Dacheffekt, der

Tabelle 1

^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen VI–IX (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6 = 10/1$, 1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$; δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext., J in Hz; für Zuordnung der Phosphor- und Platinatome siehe Fig. 3)

Verbindung	$\delta(\text{P}_\text{A})$	$\delta(\text{P}_\text{B})$	$\delta(\text{P}_\text{X})$	$J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})$	$J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X})$	$J(\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{X})$	$J(\text{Pt}(1)\text{P}_\text{A})$	$J(\text{Pt}(1)\text{P}_\text{X})$	$J(\text{Pt}(2)\text{P}_\text{B})$
VI	58.79(dd)	27.56(dd)	47.83(dd)	147	3	27	3200	3160	2330
VII	59.87(dd)	28.13(dd)	42.97(dd)	148	5	25	3180	3280	2400
VIII	22.47(dd)	7.18(dd)	1.22(dd)	184	24	18	"	3640	"
IX	59.14(dd)	28.32(dd)	42.03(dd)	148	5	26			2360

^a $J(\text{Pt}(1)\text{P}_\text{B})$ 3100, $J(\text{Pt}(2)\text{P}_\text{A})$ 2060 Hz.

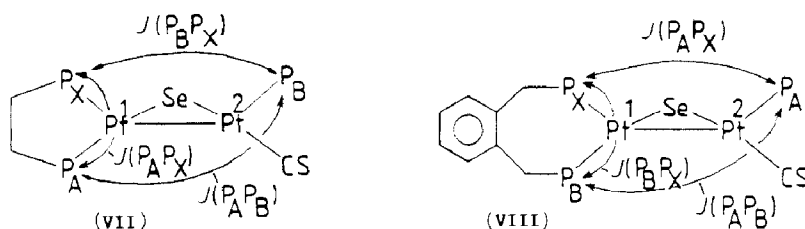


Fig. 3. Zuordnung der Phosphor- und Platinatome in VII und VIII (mit Hinweis auf die P-P-Kopplungen).

durch die Linienintensitäten hervorgerufen wird, zu erkennen. Durch Kopplung mit dem Phosphorkern X wird jedes Signal verdoppelt, so dass das AB-Teilspektrum insgesamt aus 8 Linien besteht. Das Signal des Kerns P_X erfährt durch Kopplung mit P_A und P_B eine zweifache Aufspaltung, so daß für den X-Teil 4 Linien zu beobachten sind. In Fig. 1 und 2 ist dies für die Verbindungen VII und VIII verdeutlicht; den beobachteten Spektren sind ausserdem die mit den angegebenen Kopplungskonstanten simulierten Spektren gegenübergestellt.

Bei der strukturellen Zuordnung der Phosphorkerne A, B und X zu den drei in den ³¹P-NMR-Spektren auftretenden Signalgruppen dient das Phosphoratom des an Pt(2) gebundenen Triphenylphosphans als Bezugspunkt. Durch seine nahezu gleichbleibende chemische Umgebung sollte sich auch seine chemische Verschiebung nur unwesentlich ändern. Tatsächlich beobachtet man in den Spektren von VI–IX stets eine Signalgruppe im Bereich von 22–28 ppm (siehe hierzu Tab. 1), die dem Phosphoratom P_A von VIII (siehe Fig. 1) bzw. dem Phosphoratom P_B von VII (siehe Fig. 2) entspricht. Da nach Arbeiten von Garrou [19] die Signale von P-Atomen in Siebenringen nach höherem Feld, diejenigen von P-Atomen in Fünfringen jedoch nach tieferem Feld verschoben sind, können die Signale von P_B und P_X im Spektrum von VIII den Phosphoratomen des Pt(dpmb)-Fragments, die Signale von P_A und P_X im Spektrum von VII den Phosphoratomen des Pt(diphos)-Fragments zugeordnet werden. Auch in den Spektren der Ausgangskomplexe II und III treten die Signale der Phosphoratomen in *trans*-Stellung zu Se bei kleineren δ-Werten auf. Die Zuordnung der Signalgruppen wird im übrigen auch durch die in Tab. 1 angegebenen Kopplungskonstanten bestätigt, die für die *trans*-ständigen Kerne P_A und P_B recht gross, für die benachbarten in geminaler Stellung befindlichen Kerne P_A und P_X in VII bzw. P_B und P_X in VIII (siehe Fig. 3) jedoch sehr klein ist.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen VI–IX tragen wenig zur Strukturaufklärung bei. Die Daten für die Signale der CH₂- und C₆H₅- bzw. C₆H₄-Protonen sind im Experimentellen Teil angegeben.

Molekülstruktur von VIII

Figur 4 gibt das Resultat der Röntgenstrukturanalyse des Zweikernkomplexes VIII, der unseres Wissens der erste strukturell charakterisierte Platinkomplex mit einem endständigen Thiocarbonyl-Liganden ist, wieder. Das auffälligste Strukturmerkmal ist ein nahezu gleichschenkliger Pt₂Se-Dreiring in beiden Molekülen A und B der asymmetrischen Einheit. An das eine Platinatom Pt(1) des Dreirings ist das Bisphosphan als zweizähliger Chelatligand koordiniert, während an das andere

Tabelle 2
 Interatomare Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in den röntgenographisch verschiedenen Molekülen **A** und **B** von VIII

	A		B		A	B		
Pt(1)-Pt(2)	265.9(3)	266.1(3)	Pt(2)-Pt(1)-Se	55.9(2)	56.0(2)	Se-Pt(2)-S	159.7(4)	163.8(4)
Pt(1)-Se	236.2(8)	238.5(7)	Pt(1)-Pt(2)-Se	55.7(2)	56.1(2)	Se-Pt(2)-C(1)	154(2) ^a	163(1)
Pt(2)-Se	236.9(7)	238.0(7)	Pt(1)-Pt(2)-P(1)	153.1(4)	151.5(4)	P(1)-Pt(2)-S	102.6(5)	100.2(5)
Pt(1)-P(2)	222(2)	221(2)	Pt(2)-Pt(1)-P(2)	154.1(4)	155.1(4)	P(1)-Pt(2)-C(1)	108(2) ^a	102(1)
Pt(1)-P(3)	221(2)	223(2)	Pt(2)-Pt(1)-P(3)	102.8(5)	101.0(4)	Pt(2)-C(1)-S	168(3) ^a	177(3)
Pt(2)-P(1)	230(2)	230(2)	Se-Pt(1)-P(2)	98.2(5)	99.2(4)	Pt(1)-Se-Pt(2)	68.4(2)	67.9(2)
Pt(2)-C(1)	163(5) ^a	183(4)	Se-Pt(1)-P(3)	158.5(5)	156.6(4)	Pt(1)-P(2)-C(2)	120(2)	118(2)
C(1)-S	172(5) ^a	152(4)	Se-Pt(2)-P(1)	97.8(4)	95.8(5)	Pt(1)-P(3)-C(9)	121(2)	116(2)
Pt(2)-S	334(2)	334(2)	P(2)-Pt(1)-P(3)	103.1(6)	103.8(6)	Pt(2)-P(1)-C(10)	114(2)	116(2)
P(2)-C(2)	181(6)	187(6)	Pt(1)-Pt(2)-C(1)	98(2) ^a	107(1)	Pt(2)-P(1)-C(16)	114(2)	117(2)
P(3)-C(9)	188(5)	187(6)	Pt(1)-Pt(2)-S	104.0(4)	108.1(3)	Pt(2)-P(1)-C(22)	125(2)	114(2)

^a Kohlenstoffatom C(1) in **A** liegt vermutlich wegen Absorptionseffekten falsch.

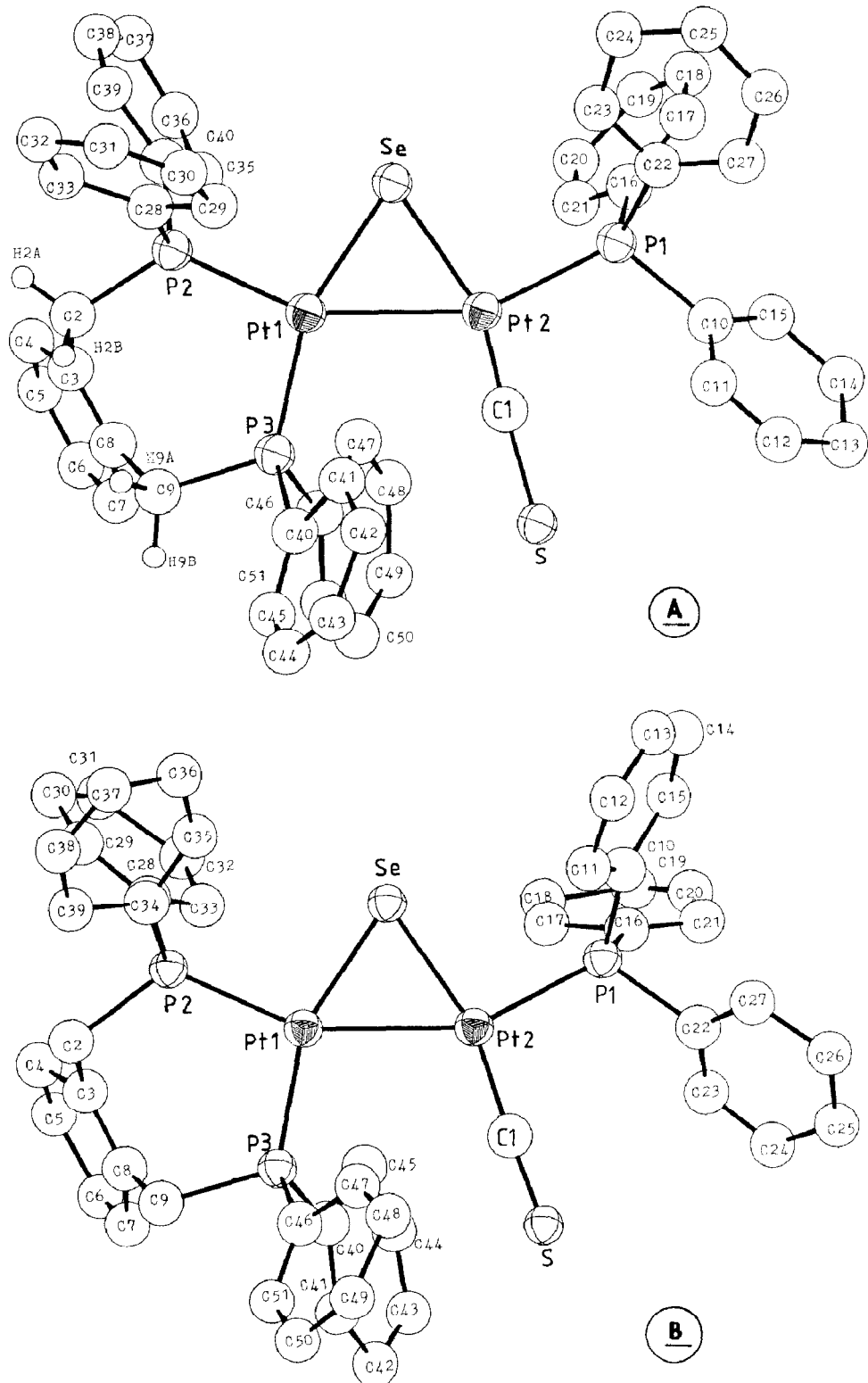


Fig. 4. Molekülaufbau von VIII (A und B sind die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit).

Tabelle 3

Abweichung (in pm) von der besten Ebene des Grundgerüsts von VIII

	A	B
Pt(1)	0.003(2)	-0.002(2)
Pt(2)	-0.006(2)	0.000(2)
Se	-0.010(7)	-0.021(6)
P(1)	0.18(1)	0.19(2)
P(2)	-0.04(2)	0.02(2)
P(3)	0.14(2)	0.18(2)
S	-0.08(2)	-0.19(2)

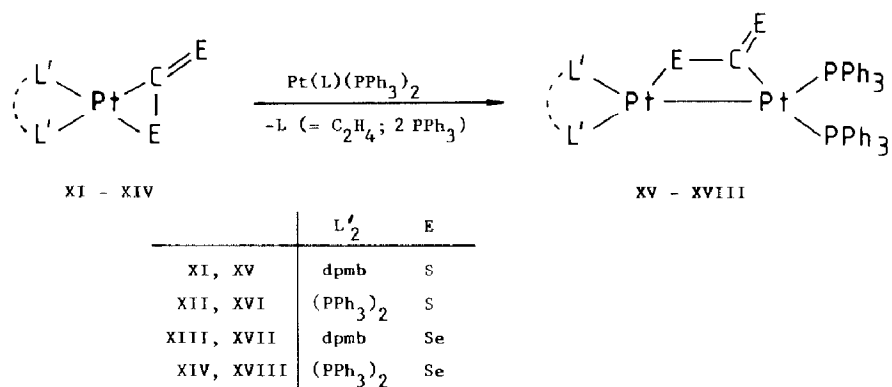
Platinatom Pt(2) eine PPh_3 - und eine CS-Gruppe gebunden sind. Der Thiocarbonyl-Ligand befindet sich in *trans*-Stellung zum Selen. Die Lokalisierung von C(1), insbesondere im Molekül A, war äusserst schwierig; der ungewöhnlich grosse Abstand C1(A)–S(A) im Vergleich zu C1(B)–S(B) (siehe Tab. 2 und vgl. hierzu die Werte für die C–S-Bindungslänge in $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]^+$: 151 pm [20]; in *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]$: 154 pm [21] und in *trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CS})(\text{CNC}_6\text{H}_{11})]$: 154 pm [22]) muss vermutlich auf Absorptionseffekte zurückgeführt werden.

Die Atome Pt(1), Pt(2), P(2), P(3), Se und S liegen zusammen mit dem Phosphoratom P(1) des Triphenylphosphans in einer Ebene (siehe Tab. 3). Die Winkel zwischen den Ebenen [Pt(1), Pt(2), Se] und [Pt(2), P(1), C(1)] bzw. [Pt(1), Pt(2), Se] und [Pt(1), Pt(2), P(3)] betragen 5.5 bzw. 4.5°. Die Koordination an beiden Platinatomen ist verzerrt quadratisch-planar. Der Abstand Pt(1)–Pt(2) mit 265.9(3) (in A) bzw. 266.1(3) pm (in B) spricht für das Vorliegen einer Metall–Metall-Bindung und ist mit dem entsprechenden Abstandswert in anderen zweikernigen Platin(I)-Verbindungen (z.B. $[\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{Pt}(\mu\text{-CO})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$: 264.3 pm [23]; $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-S})\text{Pt}(\text{CO})\text{PPh}_3$: 264.7 pm [9]) sowie mit dem Pt–Pt-Abstand im Platinmetall (278 pm) vergleichbar.

Einen sehr ähnlichen Aufbau wie VIII zeigt der bereits von Baird und Wilkinson isolierte Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-S})\text{Pt}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$, der ein $\text{Pt}_2\text{P}_3\text{S}$ -Grundgerüst enthält [9]. Im Kristall wurde hier eine bemerkenswerte Fehlordnung des CO-Liganden gefunden, die mit einer unterschiedlichen Orientierung der Phenylgruppen an dem zu CO benachbarten Phosphoratom einhergeht. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in VIII vor. Zusätzlich sind in diesem Komplex alle C_6 -Ringe der beiden Moleküle A und B der asymmetrischen Einheit relativ zu denen des anderen Moleküls verdreht; die ORTEP-Zeichnungen in Fig. 4 geben diesen Sachverhalt recht gut wieder.

Zweikernkomplexe mit CS_2 , CSSe und CSe_2 als Brückenliganden

Im Gegensatz zu den in Schema 1 angegebenen Umsetzungen von I–V nehmen die Reaktionen von $\text{Pt}(\eta^2\text{-CE}_2)(\text{dpmb})$ (XI, XIII) und $\text{Pt}(\eta^2\text{-CE}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (XII, XIV) (E = S, Se) mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ einen anderen Verlauf. Es entstehen gelbe, luftstabile Zweikernverbindungen XV–XVIII (siehe Schema 2), in denen das intakte Heteroallen die beiden Metalleinheiten PtL'_2 ($\text{L}'_2 = \text{dpmb}$ oder $(\text{PPh}_3)_2$) und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ verbrückt. Die Umsetzung von $\text{Pt}(\eta^2\text{-CSe}_2)(\text{diphos})$ [17]



Schema 2

mit $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ führt weder zu einem Zweikernkomplex mit CSe_2 -Brücke, noch zu einer Spaltung des Heteroallen-Liganden.

Als Stütze für den in Schema 2 angegebenen Strukturvorschlag für die Verbindungen $L'_2Pt(\mu-CE_2)Pt(PPh_3)_2$, deren Zusammensetzung durch Elementaranalysen und im Fall von XVII durch eine Molmassebestimmung gesichert ist, können die ^{31}P -NMR-Daten von XVII dienen. Die Komplexe XV, XVI und XVIII sind im Gegensatz zu XVII in allen verwendeten organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich; zudem zersetzt sich der in CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ gelöste geringe Anteil sehr rasch.

Wie Fig. 5 zeigt, besteht das ^{31}P -NMR-Spektrum von XVII aus zwei Teilspektren vom AB-Typ. Daraus folgt, dass in dem Molekül 4 verschiedene Phosphorkerne vorhanden sein müssen, die auf unterschiedliche Weise miteinander koppeln. Sie

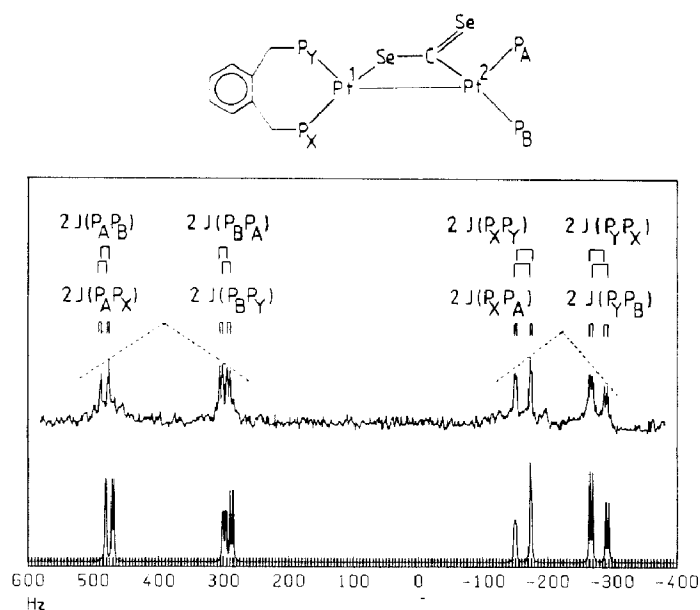


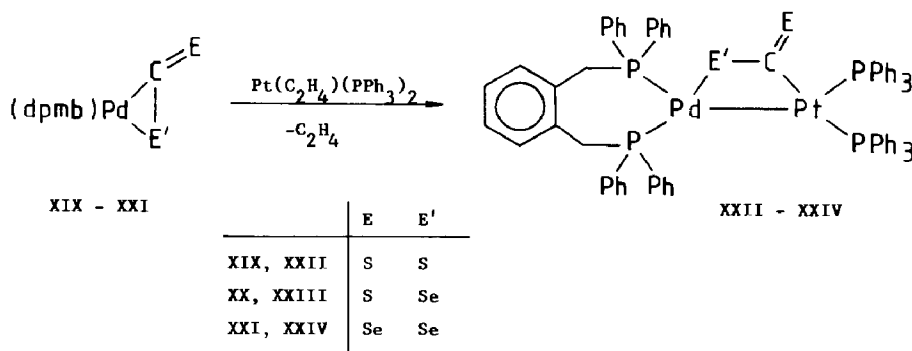
Fig. 5. ^{31}P -NMR-Spektrum von XVII (oben: beobachtet; unten: mit den im Experimentellen Teil angegebenen Werten simuliert).

werden (siehe Fig. 5) mit P_A , P_B , P_X und P_Y bezeichnet. Aufgrund von Vergleichswerten aus der Literatur [19] und der ^{31}P -NMR-Daten der Ausgangsverbindungen XI–XIV (siehe Tab. 1) nehmen wir an, dass die Signale der PPh_3 -Phosphoratome (P_A und P_B) bei niedriger Feldstärke, diejenigen der dpmb -Liganden (P_X und P_Y) dagegen bei höherer Feldstärke auftreten. Die Beobachtung von *trans*-Kopplungen, $P_A P_X$ und $P_B P_Y$, nicht jedoch von *cis*-Kopplungen, $P_A P_Y$ und $P_B P_X$, würde mit diesem Vorschlag übereinstimmen. Eine Struktur, wie sie Angelici [25] und Fehlhammer [7] für das Komplexkation $[\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^+$ formulieren (Pt(1) mit C und Pt(2) mit beiden Schwefelatomen verbunden), scheidet wegen der ^{31}P -NMR-Daten für XVII – und d.h. vermutlich auch für XV, XVI und XVIII – aus.

Die IR-Spektren der Verbindungen XV–XVIII zeigen für $\text{E} = \text{S}$ im Bereich von $915\text{--}935\text{ cm}^{-1}$ und für $\text{E} = \text{Se}$ im Bereich von $810\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ etwas verbreiterte Banden mittlerer Intensität. IR-Absorptionen ähnlicher Lage wie für XV und XVI werden in dem Spektrum von $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CS}_2)(\mu\text{-dppm})_2]$ ($\text{dppm} = \text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$) gefunden [24]. Vergleichsdaten für Zweikernkomplexe mit einer $\mu\text{-CSe}_2$ -Brücke wie in XVII und XVIII liegen unseres Wissens nicht vor.

Die von uns synthetisierten Palladiumverbindungen $\text{Pd}(\eta^2\text{-CEE}')(\text{dpmb})$ (XIX–XXI) [17,18] reagieren ebenfalls mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ und liefern die zu XV und XVII analogen Heterometall-Zweikernkomplexe XXII–XXIV (Schema 3). Die Brückenfunktion des Heteroallens ist aus den IR-Spektren zu ersehen, die für $\text{CEE}' = \text{CS}_2$ und CSe_2 im Bereich von $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ sehr gut mit den Spektren von XV und XVII übereinstimmen (für genaue Angaben siehe Exp. Teil). Überraschend ist, dass aus $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSSe})(\text{dpmb})$ (XX) und $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ eine Verbindung mit einer CSSe -Brücke entsteht, während bei der entsprechenden Reaktion von $\text{Pd}(\eta^2\text{-CSSe})(\text{diphos})$ (IV) mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ (siehe Schema 1) eine Spaltung des Heteroallens eintritt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von XXIV besteht wie dasjenige von XVII aus zwei Teilspektren vom AB-Typ, so dass auch hier auf das Vorliegen von vier chemisch unterschiedlichen Phosphoratomen (P_A , P_B , P_X , P_Y) zu schliessen ist. Eine Zuordnung zu den im Spektrum beobachteten Signalen lässt sich entsprechend der Strukturzeichnung für XVII (siehe Fig. 5) vornehmen. Hervorzuheben ist, dass die PP -Kopplungskonstanten (genaue Werte im Exp. Teil) für die beiden Verbindungen, XVII und XXIV, recht gut übereinstimmen und für die Signale der Phosphor-



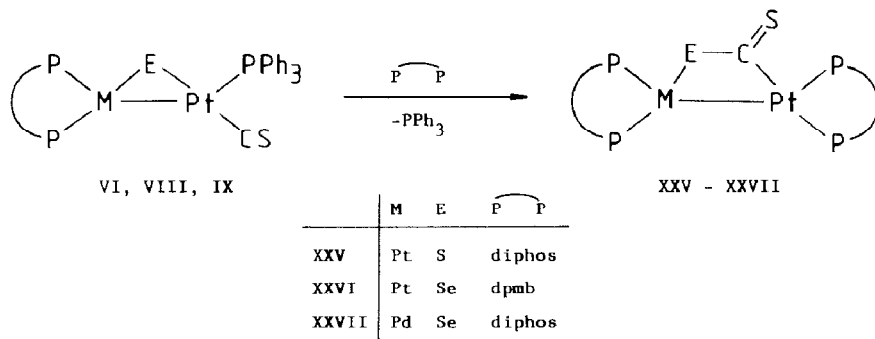
Schema 3

kerne P_X und P_Y keine Pt-Satelliten zu erkennen sind. P_X und P_Y sollten damit dem am Palladium gebundenen Chelatliganden dpmb zugehören.

Keine genaue Aussage lässt sich vorerst über den Verlauf der Umsetzungen von $Pd(\eta^2-CS_2)(dpmb)$ und $Pd(\eta^2-CS_2)(PPh_3)_2$ mit $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ machen. In beiden Fällen werden gelbe, in organischen Lösungsmitteln sehr schlecht lösliche Feststoffe isoliert, deren IR-Spektren jeweils zwei Banden im Bereich von 915–950 cm^{-1} zeigen. Dies weist auf verbrückende CS_2 -Liganden wie in der Verbindung XXII hin. Nicht im Einklang mit einem Strukturvorschlag wie für XXII sind jedoch die Elementaranalysen, die für eine Zusammensetzung $PdPt(CS_2)(PPh_3)_2L'_2$ ($L'_2 = dpmb, (PPh_3)_2$) sprechen. Durch Folgereaktionen (z.B. mit CO und PPh_3) liess sich ebenfalls noch keine Klarheit über den Aufbau dieser Komplexe gewinnen.

Reaktionen der Zweikernkomplexe $(P \curvearrowright P)M(\mu-E)Pt(CS)(PPh_3)$ mit Chelatliganden

Der Versuch, die beiden einzähnigen Liganden am Platinatom Pt(2) in den Verbindungen VI–IX durch ein weiteres chelatbildendes Phosphan zu ersetzen, führte zu einem überraschenden Resultat. Die Einwirkung von dpmb oder diphos auf VI, VIII und IX ergibt die Komplexe XXV–XXVII, die laut IR-Spektrum ein intaktes CSSe- oder CS_2 -Molekül in verbrückender Position besitzen. Sowohl für XXIII (siehe Schema 3) als auch für XXVI wird z.B. eine Bande bei 885 cm^{-1} , die einer C=S-Valenzschwingung entspricht, gefunden. Die Elementaranalysen bestätigen im übrigen eindrucksvoll, dass zwei dpmb- bzw. diphos-Einheiten in den gemäss Schema 4 gebildeten Verbindungen vorliegen.

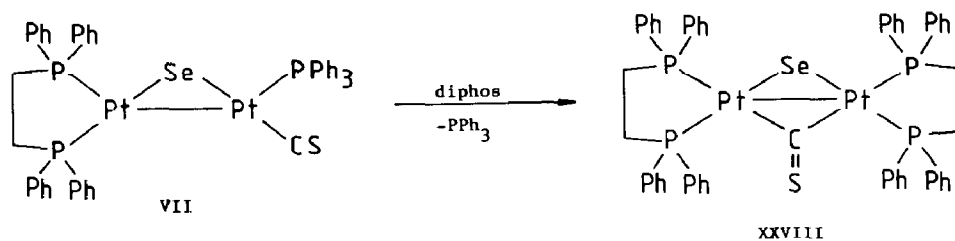


Schema 4

Die in Form gelber, luftstabiler Feststoffe isolierten Zweikernkomplexe XXV–XXVII sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, so dass nur von XXV ein ^{31}P -NMR-Spektrum genügender Auflösung erhalten werden konnte. Es zeigt zwei AB-Teilspektren, die von den Phosphorkernen P_A , P_B , P_X und P_Y (Zuordnung analog XVII in Fig. 5) herrühren. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung für die einzelnen Signale (genaue Angabe in Exp. Teil) ist erwartungsgemäss nicht sehr gross, was in noch stärkerem Mass für das (nur schlecht aufgelöste) Spektrum von XXVI gilt. Hier überlagern sich die beiden AB-Teilspektren, so dass nur ein Wert für das Zentrum der ganzen Signalgruppe ($\delta - 5.55$, in CH_2Cl_2/C_6D_6 10/1) angegeben werden kann.

Die Umsetzung von $(diphos)Pt(\mu-Se)Pt(CS)(PPh_3)$ (VII) mit diphos liefert kein zu XXV–XXVII analoges Produkt. Zwar wird wiederum PPh_3 verdrängt, doch weist schon die orangebraune Farbe des isolierten Komplexes XXVIII auf eine andere Struktur als erwartet hin. Das IR-Spektrum zeigt im Gegensatz zu denjenigen von

XXIII oder XXVI eine intensive Bande bei 1055 cm^{-1} , die für das Vorliegen einer CS-Brücke spricht [3,26,27]. Wir nehmen daher eine Struktur, wie in Schema 5 gezeigt, an, die auch im Einklang mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum (AX-Spinsystem) steht. Überraschend ist, dass keine PP-Kopplung auftritt (d.h. $J(\text{PP})$ kleiner als 3 Hz ist), wofür es jedoch Analogbeispiele [17,18] gibt.



Schema 5

Schlussbemerkung

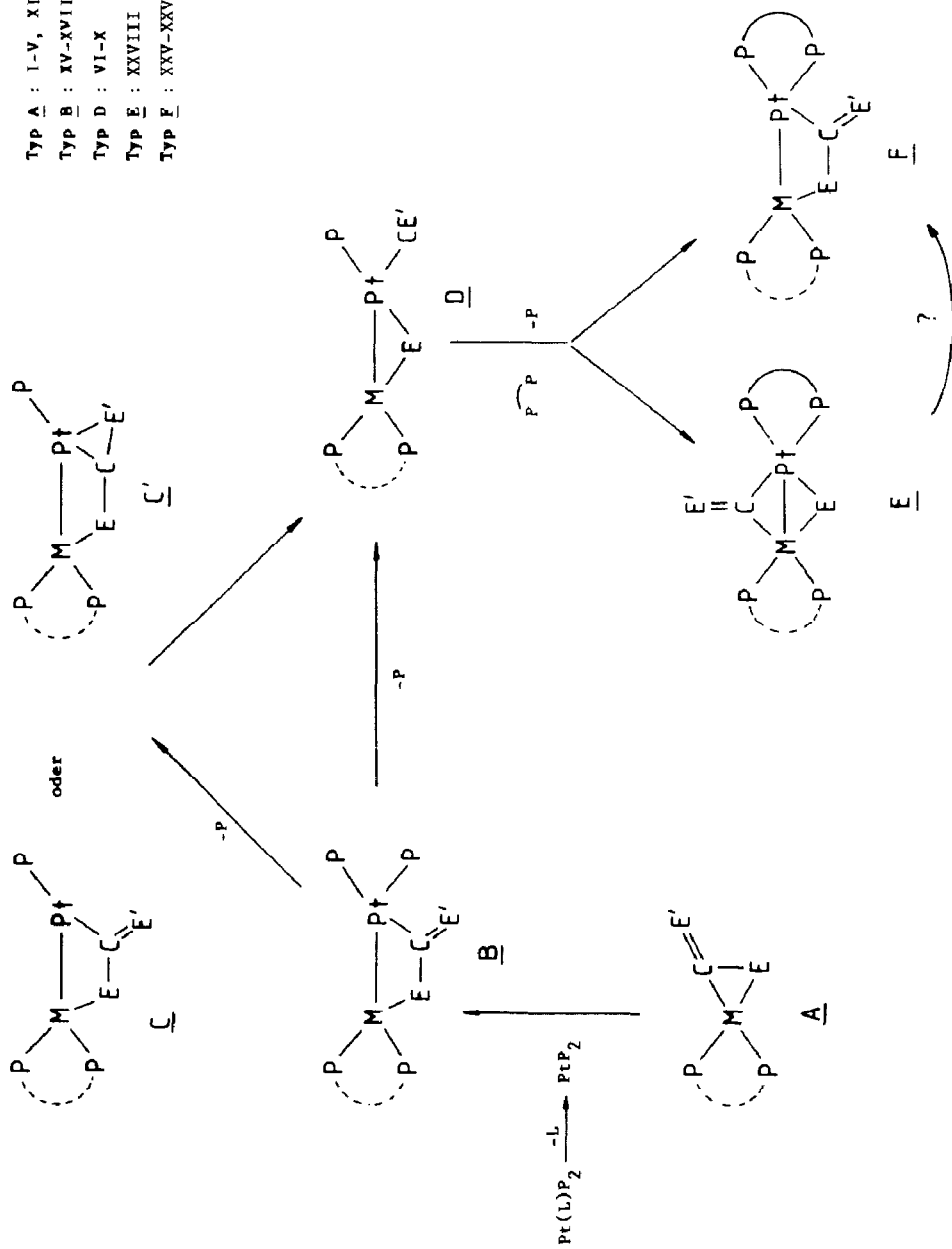
Die in der vorliegenden Arbeit zusammengefaßten Ergebnisse dokumentieren, dass die Umsetzungen der Heteroallen-Komplexe $\text{M}(\eta^2\text{-CEE}')(\text{P}\sim\text{P})$ und $\text{M}(\eta^2\text{-CEE}')(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ zu unterschiedlichen, allerdings stets zweikernigen Produkten führen. Ein Vorschlag, der das Reaktionsgeschehen deutet und die einzelnen Reaktionstypen in einen Zusammenhang stellt, ist in Schema 6 angegeben.

In Übereinstimmung mit Walker, Farrar und Mitarbeiter [15,16] gehen wir davon aus, dass im Primärschritt ein nucleophiler Angriff des in situ erzeugten Teilchens $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ auf das C-Atom des koordinierten Heteroallens in A erfolgt. Es bilden sich Zweikernkomplexe B, die in mehreren Fällen – sowohl für $\text{M} = \text{Pd}$ als auch für $\text{M} = \text{Pt}$ – das Endprodukt der Reaktion darstellen. In ihnen nimmt das Heteroallen als nach wie vor intaktes Molekül eine Brückenposition ein. Durch Abspaltung von PPh_3 und intramolekulare Fragmentierung von CEE' in E und CE' entstehen Verbindungen des Typs D, wobei möglicherweise eine Zwischenstufe C bzw. C' durchlaufen wird. Die analytische Zusammensetzung der bei der Einwirkung von $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ auf $\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{dpmb})$ und $\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2$ erhaltenen Produkte weist zumindest darauf hin. Aus D kann sich durch nachfolgende Reaktion mit einem Chelatphosphan E oder F bilden, wobei die Frage, ob E eine Zwischenstufe auf dem Weg zu F ist, offen bleiben muss. Wichtig erscheint die Feststellung, dass in der Koordinationssphäre eines Metalls nicht nur (siehe Einleitung) eine Spaltung von CS_2 und CSSe in CS und S bzw. Se gelingt, sondern dass unter ähnlich schonenden Bedingungen auch eine Rekombination der Fragmente zu CS_2 bzw. CSSe möglich ist. Unseres Wissens war ein solcher Vorgang, bevor wir erstmals darüber berichteten [14], nicht bekannt. Inwieweit eine Trennung der Molekülhälften in D und E erreichbar ist und dadurch auch einkernige Thiocarbonyl-platin-Komplexe dargestellt werden können, soll eine getrennte Untersuchung zeigen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen I–V, XI, XIII, XIX–XXI [17,18], XII

Typ A : I-V, XI-XIV, XIX-XXI
 Typ B : XV-XVIII, XXII-XXIV
 Typ D : VI-X
 Typ E : XXVIII
 Typ F : XXV-XXVII



Schema 6. P = PPh_3 .

[9], XIV [17,28], $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ [29] und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ [30] erfolgte nach Literaturangabe. NMR: Varian EM 360 L (^1H), Bruker FT-WH 90 (^{31}P). IR: Perkin-Elmer 457 und 283. Schmp. mit DTA.

Darstellung von (diphos)Pt(μ -S)Pt(CS)(PPh₃) (VI)

Eine Suspension von 386.6 mg (0.58 mmol) I in 20 ml Aceton wird mit einer äquimolaren Menge $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der zunächst roten Suspension fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, einmal mit 5 ml Aceton und mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.-Stufe III) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel. Das Eluat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein orangefarbenes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute 550 mg (84%). Schmp. 197°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS})$ 1305 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.66(m); $\delta(\text{CH}_2)$ 1.14(m). (Gef.: C, 48.38; H, 3.57; Pt, 34.45; Mol.-Gew. 1075 (osmometr. in CHCl_3). $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{P}_3\text{Pt}_2\text{S}_2$ ber.: C, 47.96; H, 3.48; Pt, 34.62%. Mol.-Gew. 1126.8).

Die Darstellung von VI gelingt auch durch Umsetzung äquimolarer Mengen von I und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in Aceton; die Reaktionszeit beträgt in diesem Fall 90 min. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute 80%.

Darstellung von (diphos)Pt(μ -Se)Pt(CS)(PPh₃) (VII)

Analog wie für VI beschrieben, ausgehend von 440.6 mg (0.61 mmol) II und einer äquimolaren Menge $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Ausbeute 540 mg (75%). Schmp. 178°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS})$ 1305 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.64(m), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.06(m). (Gef.: C, 46.11; H, 3.48; Pt, 32.86. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{P}_3\text{Pt}_2\text{SSe}$ ber.: C, 46.04; H, 3.34; Pt, 33.24%).

Darstellung von (dpmb)Pt(μ -Se)Pt(CS)(PPh₃) (VIII)

Analog wie für VI beschrieben, ausgehend von 346.1 mg (0.43 mmol) III und einer äquimolaren Menge $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Bei der Chromatographie wird in diesem Fall Benzol als Laufmittel verwendet. Durch langsames Abkühlen einer heissgesättigten Lösung des Produkts in Aceton erhält man orangerote Kristalle. Ausbeute 515 mg (96%). Schmp. 162°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS})$ 1305 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.46(m); $\delta(\text{CH}_2)$ 1.03(m). (Gef.: C, 49.31; H, 3.67; Pt, 30.94. $\text{C}_{51}\text{H}_{43}\text{P}_3\text{Pt}_2\text{SSe}$ ber.: C, 49.00; H, 3.46; Pt, 31.21%).

Darstellung von (diphos)Pd(μ -Se)Pt(CS)(PPh₃) (IX)

Analog wie für VI beschrieben, ausgehend von 62.7 mg (0.1 mmol) IV und einer äquimolaren Menge $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Ausbeute 73 mg (67%). Schmp. 135°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS})$ 1300 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.68(m); $\delta(\text{CH}_2)$ 1.09(m). (Gef.: C, 49.74; H, 3.69; Pd, 9.60; Pt, 17.75. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{P}_3\text{PdPtS}_2\text{Se}$ ber.: C, 49.80; H, 3.62; Pd, 9.80; Pt, 17.97%).

Darstellung von (PPh₃)₂Pt(μ -Se)Pt(CS)(PPh₃) (X)

Analog wie für VI beschrieben, ausgehend von 270.2 mg (0.32 mmol) V und einer äquimolaren Menge $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Eine Reinigung durch

Säulenchromatographie lässt sich aufgrund der schlechten Löslichkeit in CH_2Cl_2 oder Benzol nicht durchführen. Man erhält ein orangefarbenes Pulver. Ausbeute 397 mg (79%). Schmp. 192°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS})$ 1310 cm^{-1} . (Gef.: C, 51.04; H, 3.47; Pt, 30.15. $\text{C}_{55}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{Pt}_2\text{SSe}$ ber.: C, 50.80; H, 3.48; Pt, 30.01%).

Darstellung von $(dpmb)\text{Pt}(\mu\text{-CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (XV)

Eine Suspension von 475 mg (0.64 mmol) XI in 20 ml Aceton wird mit 478 mg (0.64 mmol) $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 5 ml Aceton und mehrmals mit Ether gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 847 mg (90%). Schmp. 163°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS}_2)$ $930, 925, 915\text{ cm}^{-1}$. (Gef.: C, 57.00; H, 4.04; Pt, 26.50. $\text{C}_{69}\text{H}_{58}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2$ ber.: C, 56.55; H, 3.98; Pt, 26.62%).

Die Darstellung von XV gelingt auch durch Umsetzung äquimolarer Mengen XI und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in Aceton; die Reaktionszeit beträgt in diesem Fall 90 min. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute 85%.

Darstellung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (XVI)

Analog wie für XV beschrieben, ausgehend von 441 mg (0.55 mmol) XII und einer äquimolaren Menge $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Ausbeute 750 mg (90%). Schmp. 196°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS}_2)$ $936, 925, 915\text{ cm}^{-1}$. (Gef.: C, 57.48; H, 3.92; Pt, 26.00; S, 4.17. $\text{C}_{73}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_2$ ber.: C, 57.85; H, 3.99; Pt, 25.74; S, 4.23%).

Darstellung von $(dpmb)\text{Pt}(\mu\text{-CSe}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (XVII)

Analog wie für XV beschrieben, ausgehend von 147 mg (0.18 mmol) XIII und einer äquimolaren Menge $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Ausbeute 184 mg (81%). Schmp. 172°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CSe}_2)$ $827, 810\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.14(m), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.03(m). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6 = 10/1$; 1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$): $\delta(\text{P}_A)$ 13.06 (dd), $\delta(\text{P}_B)$ 8.08(dd), $\delta(\text{P}_X)$ -4.45 (dd), $\delta(\text{P}_Y)$ -7.60 (dd), $J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 12, $J(\text{P}_X\text{P}_Y)$ 25, $J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 3, $J(\text{P}_B\text{P}_Y)$ 5, $J(\text{P}_A\text{Pt}(2))$ 2520, $J(\text{P}_X\text{Pt}(1))$ 4040, $J(\text{P}_Y\text{Pt}(1))$ 2480 Hz; weitere P–Pt-Kopplungen nicht zu erkennen. (Gef.: C, 52.80; H, 3.68; Pt, 24.80; Mol.-Gew. 1520 (osmometr. in CHCl_3). $\text{C}_{69}\text{H}_{58}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Se}_2$ ber.: C, 53.14; H, 3.74; Pt, 25.02%; Mol.-Gew. 1559.2).

Darstellung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-CSe}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (XVIII)

Analog wie für XV beschrieben, ausgehend von 210.5 mg (0.23 mmol) XIV und einer äquimolaren Menge $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$. Ausbeute 296 mg (80%). Schmp. 132°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CSe}_2)$ $830, 810\text{ cm}^{-1}$. (Gef.: C, 53.95; H, 3.57; Pt, 24.85. $\text{C}_{73}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Se}_2$ ber.: C, 54.40; H, 3.75; Pt, 24.24%).

Darstellung von $(dpmb)\text{Pd}(\mu\text{-CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ (XXII)

Eine Suspension von 174 mg (0.24 mmol) XIX in 15 ml Aceton wird mit 184 mg (0.24 mmol) $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, zuerst mit Aceton und danach mehrmals mit Ether gewaschen, und schliesslich im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 311 mg (92%). Schmp. 134°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS}_2)$ $945, 935\text{ cm}^{-1}$. (Gef.: C, 60.38; H, 4.42; Pd, 7.74; Pt, 14.30. $\text{C}_{69}\text{H}_{58}\text{P}_4\text{PdPtS}_2$ ber.: C, 60.19; H, 4.24; Pd, 7.72; Pt, 14.17%).

Darstellung von (dpmb)Pd(μ-CSSe)Pt(PPh₃)₂ (XXIII)

Analog wie für XXII beschrieben, ausgehend von 104.5 mg (0.15 mmol) XX und 111 mg (0.15 mmol) Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂. Ausbeute 172 mg (82%). Schmp. 173°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CSSe})$ 905, 885 cm⁻¹. (Gef.: C, 57.63; H, 4.10; Pd, 7.49; Pt, 13.80. C₆₉H₅₈P₄PdPtS₂ ber.: C, 58.23; H, 4.10; Pd, 7.47; Pt, 13.70%).

Darstellung von (dpmb)Pd(μ-CSe₂)Pt(PPh₃)₂ (XXIV)

Analog wie für XXII beschrieben, ausgehend von 150 mg (0.20 mmol) XXI und 150 mg (0.20 mmol) Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂. Ausbeute 214 mg (73%). Schmp. 158°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CSe}_2)$ 828, 810 cm⁻¹. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): $\delta(\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.58(m), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.13(m). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆ = 10/1; 1% Cr(acac)₃): $\delta(\text{P}_A)$ 16.07(dd), $\delta(\text{P}_B)$ 10.18(dd), $\delta(\text{P}_X)$ 4.05(dd), $\delta(\text{P}_Y)$ -3.11(dd), $J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 10, $J(\text{P}_X\text{P}_Y)$ 58, $J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 2, $J(\text{P}_B\text{P}_Y)$ 3, $J(\text{P}_A\text{Pt})$ 4360, $J(\text{P}_B\text{Pt})$ 2480 Hz (Zuordnung analog Fig. 5). (Gef.: C, 56.28; H, 4.12; Pd, 7.28; Pt, 13.30. C₆₉H₅₈P₄PdPtSe₂ ber.: C, 56.35; H, 3.97; Pd, 7.23; Pt, 13.26%).

Darstellung von (diphos)Pt(μ-CS₂)Pt(diphos) (XXV)

Eine Suspension von 188 mg (0.16 mmol) VI in 10 ml Aceton wird mit 67 mg (0.16 mmol) diphos versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 137 mg (65%). Schmp. 226°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS}_2)$ 920 cm⁻¹. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.23(m), $\delta(\text{CH}_2)$ 2.02(m). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂/C₆D₆ = 10/1; 1% Cr(acac)₃): $\delta(\text{P}_A)$ 39.78(dd), $\delta(\text{P}_B)$ 37.73(dd), $\delta(\text{P}_X)$ 33.47(dd), $\delta(\text{P}_Y)$ 32.83(dd), $J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 46, $J(\text{P}_X\text{P}_Y)$ 16, $J(\text{P}_A\text{P}_X)$ 7, $J(\text{P}_B\text{P}_Y)$ 6, $J(\text{P}_A\text{Pt})$ 4120, $J(\text{P}_B\text{Pt})$ 2600, $J(\text{P}_X\text{Pt})$ 4400, $J(\text{P}_Y\text{Pt})$ 2380 Hz; weitere P-Pt-Kopplungen nicht zu erkennen (Zuordnung analog Fig. 5). (Gef.: C, 50.39; H, 3.88; Pt, 30.65; Mol.-Gew. 1310 (osmometr. in CHCl₃). C₅₃H₄₈P₄Pt₂S₂ ber.: C, 50.39; H, 3.83; Pt, 30.89%; Mol.-Gew. 1263.1).

Darstellung von (dpmb)Pt(μ-CSSe)Pt(dpmb) (XXVI)

Analog wie für XXV beschrieben, ausgehend von 92 mg (0.07 mmol) VIII und 35 mg (0.07 mmol) dpmb. Ausbeute 99 mg (92%). Schmp. 251°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CSSe})$ 885 cm⁻¹. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 7.51(m), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.17(m). (Gef.: C, 53.48; H, 3.99; Pt, 26.55. C₆₅H₅₆P₄Pt₂S₂ ber.: C, 53.38; H, 3.86; Pt, 26.68%).

Darstellung von (diphos)Pd(μ-CSSe)Pt(diphos) (XXVII)

Analog wie für XXV beschrieben, ausgehend von 142 mg (0.13 mmol) IX und 53 mg (0.13 mmol) diphos. Ausbeute 123 mg (77%). Schmp. 198°C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CSSe})$ 905 cm⁻¹. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.34(m), $\delta(\text{CH}_2)$ 2.20(m). (Gef.: C, 52.42; H, 4.14; Pd, 8.62; Pt, 16.05. C₅₃H₄₈P₄PdPtS₂ ber.: C, 52.11; H, 3.96; Pd, 8.71; Pt, 15.97%).

Darstellung von (diphos)Pt(μ-CS)(μ-Se)Pt(diphos) (XXVIII)

Eine Suspension von 187 mg (0.16 mmol) VII in 8 ml Aceton wird mit 67 mg (0.16 mmol) diphos versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Suspension ändert sich während der Reaktion von orange über gelbgrün nach orangebraun. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 150 mg (72%). Schmp. 209°C

Tabelle 4

Atomparameter von VIII (A und B sind die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit)

Atom	A			B		
	x	y	z	x	y	z
Pt(1)	0.2368(2)	0.8735(2)	0.8208(1)	0.6514(2)	1.2494(2)	0.6817(1)
Pt(2)	0.2159(2)	0.7279(2)	0.8798(1)	0.7863(2)	1.2708(2)	0.6130(1)
Se	0.0897(5)	0.8342(5)	0.8272(3)	0.6925(5)	1.3951(5)	0.6716(2)
P(1)	0.1238(10)	0.6416(11)	0.9193(6)	0.8640(12)	1.3655(12)	0.5686(6)
P(2)	0.1858(12)	0.9973(12)	0.7637(6)	0.5320(10)	1.2991(11)	0.7463(6)
P(3)	0.3877(15)	0.8695(11)	0.8391(6)	0.6509(11)	1.1008(11)	0.6612(6)
S	0.4376(13)	0.6248(15)	0.9331(8)	0.8933(13)	1.0575(13)	0.5532(7)
C(1)	0.3263(34)	0.6881(36)	0.9045(18)	0.8421(29)	1.1533(30)	0.5807(15)
C(2)	0.2565(40)	1.0789(41)	0.7529(21)	0.4520(38)	1.2223(40)	0.7593(20)
C(3)	0.2839(34)	1.1243(35)	0.8021(18)	0.4055(27)	1.2119(28)	0.7101(14)
C(4)	0.2308(39)	1.2154(40)	0.8194(20)	0.3077(41)	1.2706(42)	0.7027(21)
C(5)	0.2536(39)	1.2466(41)	0.8667(21)	0.2667(39)	1.2603(40)	0.6564(20)
C(6)	0.3293(40)	1.1947(41)	0.8939(21)	0.3140(43)	1.1838(44)	0.6200(22)
C(7)	0.3889(36)	1.1073(37)	0.8762(19)	0.3998(37)	1.1191(38)	0.6363(19)
C(8)	0.3581(36)	1.0734(37)	0.8307(19)	0.4453(32)	1.1367(33)	0.6778(17)
C(9)	0.4341(32)	0.9702(33)	0.8156(17)	0.5442(39)	1.0667(40)	0.6880(21)
C(10)	0.1926(39)	0.5474(41)	0.9671(21)	0.9217(39)	1.4268(40)	0.6083(20)
C(11)	0.2873(41)	0.4802(43)	0.9461(22)	0.9579(36)	1.3845(37)	0.6563(19)
C(12)	0.3380(40)	0.4132(41)	0.9789(16)	1.0145(39)	1.4271(40)	0.6866(21)
C(13)	0.3131(42)	0.4000(43)	1.0324(22)	1.0185(42)	1.5115(43)	0.6732(22)
C(14)	0.2209(47)	0.4645(49)	1.0503(25)	0.9794(45)	1.5540(48)	0.6301(24)
C(15)	0.1618(38)	0.5419(39)	1.0196(20)	0.9224(40)	1.5217(41)	0.5927(21)
C(16)	0.0238(41)	0.7160(42)	0.9634(21)	0.7880(42)	1.4577(44)	0.5184(22)
C(17)	-0.0571(36)	0.6909(37)	0.9715(19)	0.6838(42)	1.4824(44)	0.5293(22)
C(18)	-0.1332(47)	0.7553(49)	1.0050(25)	0.6156(42)	1.5515(44)	0.4975(22)
C(19)	-0.1336(46)	0.8404(48)	1.0273(24)	0.6523(48)	1.5922(49)	0.4537(25)
C(20)	-0.0503(43)	0.8659(45)	1.0112(22)	0.7465(44)	1.5628(46)	0.4491(23)
C(21)	0.0226(44)	0.8004(46)	0.9798(24)	0.8156(40)	1.4935(42)	0.4766(21)
C(22)	0.0628(38)	0.5782(39)	0.8858(20)	0.9605(38)	1.2978(40)	0.5225(20)
C(23)	0.0227(42)	0.6183(43)	0.8381(22)	0.9401(38)	1.2569(39)	0.4826(20)
C(24)	-0.0388(41)	0.5812(43)	0.8067(22)	1.0035(42)	1.2068(44)	0.4488(23)
C(25)	-0.0415(43)	0.4920(44)	0.8201(22)	1.1040(39)	1.1996(40)	0.4564(20)
C(26)	0.0075(39)	0.4464(42)	0.8665(21)	1.1344(44)	1.2429(46)	0.4974(23)
C(27)	0.0593(39)	0.4900(40)	0.8994(20)	1.0518(35)	1.2948(36)	0.5316(18)
C(28)	0.1791(38)	0.9573(39)	0.7012(20)	0.4414(35)	1.4127(36)	0.7357(18)
C(29)	0.1935(34)	0.8627(36)	0.6925(18)	0.3813(41)	1.4625(42)	0.7742(21)
C(30)	0.1922(41)	0.8391(42)	0.6375(21)	0.3003(40)	1.5415(42)	0.7674(21)
C(31)	0.1821(43)	0.8909(44)	0.5927(22)	0.2821(46)	1.5812(48)	0.7193(24)
C(32)	0.1630(44)	0.9872(46)	0.5954(23)	0.3450(46)	1.5355(47)	0.6727(24)
C(33)	0.1664(47)	1.0205(49)	0.6540(25)	0.4261(37)	1.4492(38)	0.6849(19)
C(34)	0.0639(37)	1.0829(39)	0.7846(20)	0.5789(32)	1.3180(33)	0.8081(17)
C(35)	0.0437(37)	1.1061(38)	0.8385(19)	0.6249(47)	1.3808(49)	0.8155(25)
C(36)	-0.0405(47)	1.1828(48)	0.8496(25)	0.6570(38)	1.4055(39)	0.8609(20)
C(37)	-0.1154(50)	1.2359(52)	0.8182(27)	0.6385(48)	1.3606(50)	0.9032(25)
C(38)	-0.0836(54)	1.2085(55)	0.7662(28)	0.5994(41)	1.2976(43)	0.9056(22)
C(39)	-0.0030(41)	1.1334(42)	0.7451(21)	0.5660(47)	1.2787(48)	0.8579(25)
C(40)	0.4971(42)	0.7706(44)	0.8134(22)	0.6247(36)	1.0965(37)	0.5906(19)
C(41)	0.4699(44)	0.6938(46)	0.7870(23)	0.6440(41)	1.0069(43)	0.5657(22)
C(42)	0.5481(41)	0.6117(42)	0.7656(21)	0.6264(43)	0.9934(45)	0.5113(23)
C(43)	0.6453(43)	0.6116(45)	0.7672(22)	0.6013(42)	1.0751(44)	0.4863(22)
C(44)	0.6633(45)	0.6878(47)	0.7934(24)	0.5810(48)	1.1624(49)	0.5090(25)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Atom	A			B		
	x	y	z	x	y	z
C(45)	0.5914(49)	0.7656(50)	0.8189(26)	0.6002(34)	1.1858(35)	0.5637(18)
C(46)	0.4100(33)	0.8820(34)	0.9087(17)	0.7515(36)	0.9991(37)	0.6794(18)
C(47)	0.3086(37)	0.9094(38)	0.9388(19)	0.8430(40)	1.0072(41)	0.6912(21)
C(48)	0.3203(39)	0.9270(41)	0.9934(21)	0.9344(48)	0.9384(50)	0.7071(25)
C(49)	0.4158(40)	0.9095(41)	1.0147(21)	0.9313(41)	0.8430(42)	0.7088(21)
C(50)	0.5036(43)	0.8842(44)	0.9871(23)	0.8446(39)	0.8265(40)	0.6959(20)
C(51)	0.5006(37)	0.8655(39)	0.9326(19)	0.7561(40)	0.9060(42)	0.6809(21)

(Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CS})$ 1055 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.21(m), $\delta(\text{CH}_2)$ 2.11(m). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6 = 10/1$; 1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$): $\delta(\text{P}_\text{A})$ 41.33(s), $\delta(\text{P}_\text{X})$ 32.63(s), $J(\text{P}_\text{A}\text{Pt})$ 2440, $J(\text{P}_\text{X}\text{Pt})$ 3740 Hz (Zuordnung: P_A *trans* zu CS, P_X *trans* zu Se). (Gef.: C, 49.09; H, 3.74; Pt, 29.90. $\text{C}_{53}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{SSe}$ ber.: C, 48.59; H, 3.69; Pt, 29.78%).

Röntgenstrukturanalyse von VIII

Einkristalle in Form orangeroter Quader wurden aus Aceton erhalten. Ein Exemplar mit den Abmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm wurde in einem Markröhrchen unter N_2 montiert und röntgenographisch vermessen (Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁, Mo- K_α -Strahlung, λ 71.069 pm, Graphitmonochromator). Zelldaten: Triklin, a 1434.7(3), b 1452.8(1), c 2522.3(3) pm, α 89.0(2), β 88.8(1), γ 70.8(2)°, V 4961.9 $\times 10^6$ pm³, ρ (ber.) 1.67 g cm⁻³. 5038 gemessene Reflexe ($5^\circ < 2\theta < 32^\circ$), davon 4228 als beobachtet klassifiziert ($I_0 > 2.96\sigma(I_0)$). Die Messdaten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen sowie einer empirischen Absorptionskorrektur nach der φ -scan Methode (μ 68.8 cm⁻¹) unterworfen. Die Schweratomlagen wurden mit direkten Methoden (MULTAN 80) für die nicht-zentrosymmetrische Zelle bestimmt. Aufgrund einer beobachtbaren Symmetrie zwischen je 4 Lagen wurde als Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$) mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit gewählt. Die Atomlagen der Phosphor-, Schwefel-, Selen- und Kohlenstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen (Syntex XTL) erhalten, die Lage der Wasserstoffatome wurde nach idealer Geometrie berechnet. Mehrere Block-Diagonal-Least-Squares-Verfeinerungen mit 535 Parametern (Pt-, P-, S-, Se-Atome anisotrop, C-Atome isotrop; Atomformfaktoren 1t. International Tables) konvergierten gegen $R_1 = 0.098$ und $R_2 = 0.113$ für 4289 Strukturaktoren ($F_0 > 5.92\sigma(F_0)$) und 535 Variablen ($GOF = 6.8992$). Für Angabe der Atomparameter siehe Tab. 4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der DE-GUSSA AG für großzügige Chemikalienspenden. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn

C.P. Kneis sind wir für spektroskopische Messungen, Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 O. Kolb und H. Werner, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18 (1988) im Druck.
- 2 K.J. Klabunde, C.M. White und H.F. Efer, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1778.
- 3 Für Übersichtsartikel siehe: I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 359; P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183; S. Rajan, *J. Sci. Ind. Res.*, 38 (1979) 648; P.V. Broadhurst, *Polyhedron*, 4 (1985) 1801.
- 4 H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 5 H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 291.
- 6 H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 283.
- 7 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L151.
- 8 H. Werner und K. Leonhard, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 627; H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1654.
- 9 M.C. Baird und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 865; Röntgenstruktur: A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2772.
- 10 T.R. Gaffney und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2860.
- 11 D.H. Farrar, R. Taylor und A. Walker, *Inorg. Chim. Acta*, 64 (1982) L 195.
- 12 O.J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2676.
- 13 M. Ebner und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C52.
- 14 M. Ebner, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 518.
- 15 W.M. Hawling, A. Walker und M.A. Woitzik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 11.
- 16 E. Ma, G. Semelhago, A. Walker, D.H. Farrar und R.R. Gukathasan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2595.
- 17 H. Werner, M. Ebner und W. Bertleff, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1351.
- 18 H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff und U. Schubert, *Organometallics*, 2 (1983) 891.
- 19 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 20 J.S. Field und P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2269.
- 21 J.L. DeBoer, D. Rogers, A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 756.
- 22 S.S. Woodard, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) C 75.
- 23 R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 42.
- 24 T.S. Cameron, P.A. Gardner und K.R. Grundy, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) C19.
- 25 J.M. Lisy, E.D. Dobrzynski, R.J. Angelici und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 656.
- 26 H. Werner, O. Kolb und P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 137.
- 27 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 421.
- 28 K. Jensen und E. Høge-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 27 (1973) 3605.
- 29 U. Nagel, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1998.
- 30 R. Ugo, F. Cariati und G. La Monica, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 105.