

# Synthese von $[cis-(bipy)Pt(C\equiv CPh)_2]AgFBF_3$ und dessen Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Basen; die Festkörperstruktur von $cis-(bipy)Pt(C\equiv CPh)_2$ und $[(bipy)Pt(C\equiv CPh)(PPh_3)]BF_4$

H. Lang\*, A. del Villar, B. Walfort, G. Rheinwald

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Deutschland

Eingegangen am 7 Mai 2003; eingegangen in revidierter Form am 17 Juni 2003; akzeptiert am 17 Juni 2003

Professor I. Pavlik zum 70. Geburtstag gewidmet

## Abstract

The synthesis of the heterobimetallic platinum(II)–silver(I) complex  $\{cis-[Pt](C\equiv CPh)_2\}AgFBF_3$  (**3**) in which the respective transition metals are bridged by  $\sigma$ - and  $\pi$ -bound phenylacetylides, succeeds by the reaction of  $cis-[Pt](C\equiv CPh)_2$   $\{[Pt] = (bipy')Pt, bipy' = 4,4'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine $\}$  (**1**) with equimolar amounts of  $[AgBF_4]$  (**2**). The reaction chemistry towards different Lewis-bases L (L = tetrahydrofuran,  $NR_3$ ,  $PPh_3$ ) is reported. Although **3** reacts with L to give coordination adducts of general type  $\{[cis-[Pt](C\equiv CPh)_2]AgL\}BF_4$  in which the Lewis-base L is datively bound to the silver(I) ion, such a complex could only be isolated and characterised when L resembles  $PPh_3$  (**4**). All other Lewis-bases L are forming reversible adducts, which are only stable, when an excess of L is used. While  $\{[cis-[Pt](C\equiv CPh)_2]Ag(PPh_3)\}BF_4$  (**5**) is stable in the solid-state, it appeared that in solution it rearranges to produce the mononuclear, ionic platinum(II) complex  $\{[Pt](C\equiv CPh)(PPh_3)\}BF_4$  (**6**) along with  $[AgC\equiv CPh]$  (**8**). The result of the X-ray structure analysis of **1** and **6** is reported. Complex **1** crystallises in the monoclinic space group  $C2/c$  with following cell parameters:  $a = 19.3538(3)$ ,  $b = 13.5356(3)$ ,  $c = 8.9716(2)$  Å,  $\beta = 108.540(1)^\circ$ ,  $V = 2228.27(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  and  $\delta = 1.734$  g mol<sup>-1</sup>. Complex **6** crystallises in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with  $a = 9.0321(1)$ ,  $b = 22.8014(4)$ ,  $c = 15.6304(3)$  Å,  $\beta = 100.2414(7)^\circ$ ,  $V = 3167.71(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  and  $\delta = 1.739$  g mol<sup>-1</sup>. In both complexes a square-planar environment around the  $d^8$ -configured platinum(II) ion is typical. Each complex features a chelate-bound  $bipy'$  group. To reach the coordination number four, two  $PhC\equiv C$  ligands (**1**) or one phenylacetylide and a  $PPh_3$  group (**6**) are  $\sigma$ - or datively bound to the platinum atom.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Zusammenfassung

Die Synthese des heterobimetallischen Platin(II)–Silver(I) Komplexes  $\{cis-[Pt](C\equiv CPh)_2\}AgFBF_3$  (**3**), in welchem zwei späte Übergangsmetalle über  $\sigma$ - und  $\pi$ -gebundene Phenylethynyl-Liganden miteinander verknüpft sind, gelingt durch die Umsetzung von  $cis-[Pt](C\equiv CPh)_2$   $\{[Pt] = (bipy')Pt, bipy' = 4,4'$ -Dimethyl-2,2'-bipyridin $\}$  (**1**) mit äquimolaren Mengen an  $[AgBF_4]$  (**2**). Die Umsetzung von **3** mit unterschiedlichen Lewis-Basen L (L = Tetrahydrofuran,  $NR_3$ ,  $PPh_3$ ) wird vorgestellt. Dabei werden Koordinationsaddukte des allgemeinen Typs  $\{[cis-[Pt](C\equiv CPh)_2]AgL\}BF_4$  erhalten, in denen die jeweiligen Lewis-Basen L koordinativ an die Silber(I)–Ionen binden. Solch eine Spezies lässt sich jedoch nur zweifelsfrei für L =  $PPh_3$  (**4**) unter Bildung von  $\{[Pt](C\equiv CPh)_2\}Ag(PPh_3)BF_4$  (**5**) in Substanz isolieren. Die anderen Lewis-Basen L bilden reversible Addukte, die nur in Gegenwart eines Überschusses an L stabil sind. Während **5** im Festkörper beständig ist, beobachtet man für Lösungen, die **5** enthalten, die Eliminierung von  $[AgC\equiv CPh]$  (**8**) unter Bildung des einkernigen, ionischen Platin(II)-Komplexes  $\{[Pt](C\equiv CPh)(PPh_3)\}BF_4$  (**6**). Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von **1** und **6** wird vorgestellt. Komplex **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit den Zellparametern  $a = 19.3538(3)$ ,  $b = 13.5356(3)$ ,  $c = 8.9716(2)$  Å,  $\beta = 108.540(1)^\circ$ ,  $V = 2228.27(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  und  $\delta = 1.734$  g mol<sup>-1</sup>. Komplex **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 9.0321(1)$ ,  $b =$

\* Corresponding author. Tel.: +49-371-531-1200; fax: +49-371-531-1833.

E-mail address: [heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de](mailto:heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de) (H. Lang).

22.8014(4),  $c = 15.6304(3)$  Å,  $\beta = 100.2414(7)^\circ$ ,  $V = 3167.71(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  und  $\delta = 1.739$  g mol<sup>-1</sup>. In beiden Komplexen liegt ein  $d^8$ -konfiguriertes Platin(II)-Ion in quadratisch-planarer Anordnung vor. Um die Koordinationszahl vier am Platinatom zu erreichen, sind neben dem bipy'-Liganden noch zwei Phenylacetylide (**1**) oder ein PhC≡C- sowie eine PPh<sub>3</sub>-Gruppe (**6**)  $\sigma$ - bzw. koordinativ an das Platinatom gebunden.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Schlüsselwörter:** Platin(II); Silber(I); Chelate; Bipyridine; Phosphane; Alkyne; X-ray structure

## 1. Einleitung

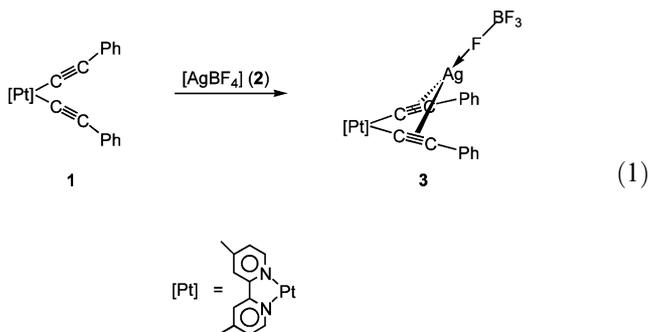
Während die Verwendung von Bis(alkinyl)-Titanocenen der allgemeinen Art  $\text{RC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CR}$   $\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}, (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}, \dots; \text{R} = \text{einfach gebundener organischer oder metallorganischer Rest}\}$  als metallorganische zweizählige Chelatliganden (metallorganische  $\pi$ -Pinzette) zur Stabilisierung einer breiten Palette niedervalenter, einkerniger Übergangsmetallbausteine ein Novum darstellt [1], und die so zugänglichen heterobimetallischen Komplexe  $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}$  (MX = Komplexfragment mit 10–12 Valenzelektronen) [1a–1e], in denen ein frühes (Titan) und ein spätes Übergangsmetallatom M (M = Element der 6. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente) über  $\sigma$ - und  $\pi$ -gebundene Acetylide  $\text{RC}\equiv\text{C}$  miteinander verknüpft sind, und sich, z. B. zum Studium von intramolekularen Elektronentransfer- [2] und Organylübertragungsreaktionen [3] eignen, ist über das Verhalten der entsprechenden *cis*-[Pt](C≡CR)<sub>2</sub>-Systeme, in denen ein quadratisch-planares,  $d^8$ -konfiguriertes Platin(II)-, anstelle eines pseudo-tetraedrisch koordinierten Titan(IV)-Zentrums, vorliegt, gegenüber Kupfer(I)- und Silber(I)-Salzen nur vereinzelt berichtet worden [4–6]. Im Rahmen der verschiedenen Möglichkeiten, die vielfältige Reaktionschemie der heterobimetallischen Titan(IV)-Silber(I)-Komplexe auf Verbindungen der Art  $\{cis\text{-}[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{MX}$   $\{[\text{Pt}] = (\text{bipy})\text{Pt}, (\text{bipy}')\text{Pt}; \text{bipy} = 2,2'\text{-Bipyridin}, \text{bipy}' = 4,4'\text{-Dimethyl-2,2'-bipyridin}\}$  anzuwenden, haben wir beispielsweise *cis*-[Pt](C≡CR)<sub>2</sub> mit Silber(I)-Salzen wie [AgBF<sub>4</sub>] zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsverhalten von  $\{cis\text{-}[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{AgFBF}_3$  gegenüber Lewis-Basen L (L = 2-Elektronen Donor) wird vorgestellt.

## 2. Resultate und Diskussion

### 2.1. Synthese und Charakterisierung

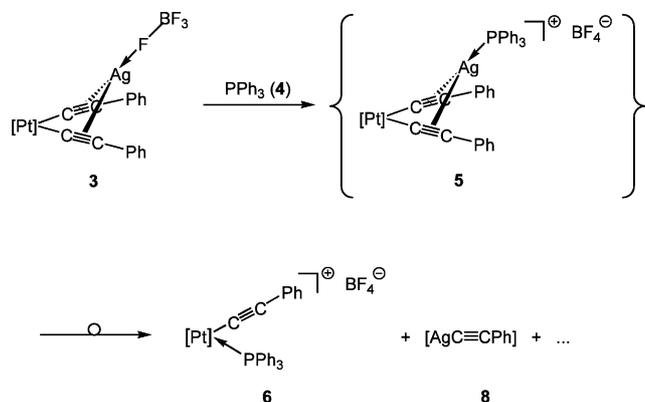
Fügt man zu *cis*-[Pt](C≡CPh)<sub>2</sub>  $\{[\text{Pt}] = (\text{bipy})'\text{Pt}, \text{bipy}' = 4,4'\text{-Dimethyl-2,2'-bipyridin}\}$  (**1**), welches durch die Umsetzung von [Pt]Cl<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten HC≡CPh in Gegenwart der Base Diisopropylamin und Kupfer(I)-Iodid in Methylenchlorid zugänglich ist [7], gleiche Teile von [AgBF<sub>4</sub>] zu, so erhält man den gelben, heterobimetallischen Platin(II)-Silber(I)-Komplex  $\{cis\text{-}$

[Pt](C≡CPh)<sub>2</sub>AgFBF<sub>3</sub> (**3**) in 85% Ausbeute (Reaktion 1).



Komplex **3** weist ein niedervalentes Silber(I)-Ion auf. Der BF<sub>4</sub>-Baustein liegt als koordinierendes Anion unter Ausbildung einer Ag ← F–BF<sub>3</sub>-Teilstruktur vor, welche typisch für Komplexe dieser Art ist [1a–1e,8]. Auf Grund dieser Tatsache sollte **3** mit Lewis-Basen L unter Bildung der entsprechenden Lewis-Basen-Addukte reagieren. Die Entstehung einer 18-Valenzelektronen Spezies ist denkbar. Deshalb haben wir **3** mit zunächst Tetrahydrofuran und unterschiedlichen Aminen (NEt<sub>3</sub>, NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, ...) zur Reaktion gebracht. Dabei beobachtet man, dass, wenn ein Überschuss dieser 2-Elektronen-Donatoren verwendet wird, die Farbe der Reaktionslösung etwas kräftiger wird. Dies lässt auf eine koordinative Wechselwirkung zwischen der Lewis-Base L und dem Silber(I)-Ion schließen. Entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum, so wird die gelbe Ausgangsverbindung **3** wieder zurück erhalten. Dies zeigt, dass die verwendeten Lewis-Basen für eine Isolierung möglicher Addukte nicht geeignet sind. Versuche, durch Kristallisation von **3** aus Lösungen, die einen starken Überschuss an entsprechender Lewis-Base L aufweisen zu bewerkstelligen, führten ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt. Geht man jedoch von diesen relativ schwachen Lewis-Basen, die reversible Adduktbildungen eingehen [1a–1e,8], auf Lewis-Basen über, die ein besseres Donor–Akzeptor-Verhältnis als Tetrahydrofuran oder Amine aufweisen, so lassen sich derartige Addukte in Substanz isolieren.

Bringt man **3** mit einem Äquivalent an PPh<sub>3</sub> (**4**) bei 25 °C in Methylenchlorid zur Reaktion, so bildet sich das erwartete Koordinationsaddukt  $\{cis\text{-}[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})_2\}\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{BF}_4$  (**5**), in welchem der PPh<sub>3</sub>-Baustein koordinativ an das Silber(I)-Ion bindet (Schema 1). Komplex **5** wird dabei in quantitativer Menge erhalten.



Schema 1. Synthese von **5** und dessen Reaktionsverhalten in Lösung; die Bildung von **6** und **8** ausgehend von **5**.

Verbindung **5** wird als dunkelgelber Feststoff gebildet, die im Festkörper relativ beständig ist, sich jedoch in Lösung langsam zu nicht näher identifizierten Produkten zu zersetzen beginnt.

Lässt man **5** in Methylchlorid bei 25 °C 24 h rühren, so beobachtet man eine Farbintensivierung der zuvor gelben Reaktionslösung unter Abscheidung von elementarem Silber. Nach entsprechender Aufarbeitung lässt sich neben unumgesetzten Edukt, der einkernige, kationische Platin(II)-Komplex  $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)\}^+\text{BF}_4^-$  (**6**) und wenig des Butadiins  $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$  isolieren. Die Durchführung obiger Reaktion im Dunkeln erlaubt es die Entstehung des Silber(I)-Acetyllids  $[\text{AgC}\equiv\text{CPh}]$  (**8**) nachzuweisen. Ausgehend von **8** ist die Entstehung von Silber und des entsprechenden Diphenylbutadiins plausibel (vide supra).

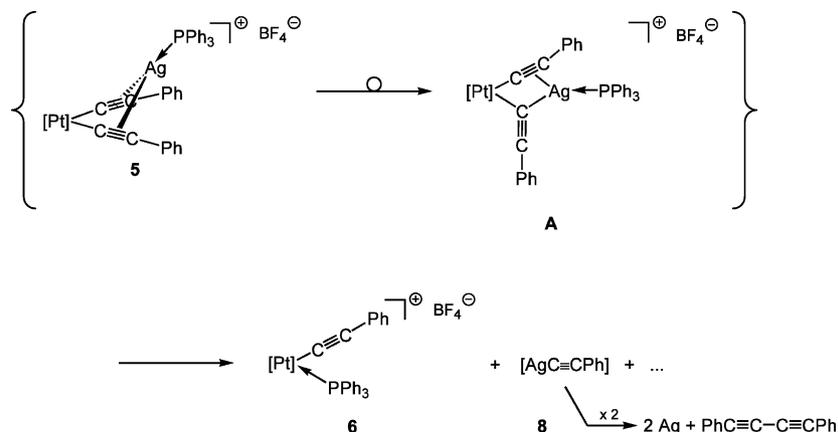
Eine Möglichkeit für die Bildung von **6** und **8**, ausgehend von **5**, ist in Schema 2 gegeben.

Vermutlich findet als einleitender Schritt eine Umorientierung von **5** unter intermediärer Bildung eines Typ A Moleküls, wie es in Schema 2 gezeigt ist, statt. In **A** nimmt einer der beiden Phenylacetylide eine  $\mu$ - $\sigma$ , $\pi$ -verknüpfende Position zwischen den beiden späten Übergangsmetallzentren ein, während das zweite Phenylacetylid eine  $\mu$ -Brücke ausbildet. Komplexe mit ähnlichem strukturellen Bau sind bekannt, und wurden z. B. bei Umlagerungsreaktionen von Titan(IV)-Kupfer(I)-Hydriden bzw. -Fluoriden als reaktive Zwischenstufen postuliert [1a–1e,9,10]. Ausgehend von **A** lässt sich die Bildung von **6** und **8** einfach deuten, da das Silberacetylid **8** bereits vorgebildet ist. Offen bleibt jedoch die Frage, ob sich **6** nach einem simultan verlaufenden Mechanismus bildet, d. h. während **8** eliminiert wird, der  $\text{PPh}_3$ -Baustein sich nucleophil an in-situ erzeugtes  $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})\}^+\text{BF}_4^-$  addiert, oder, ob intermediär zunächst  $(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CPh})$  ( $n = 1, 2$ ) entsteht, welches in einer Redox-Reaktion unter Abscheidung von Silber das Butadiin  $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$  ergibt und dabei  $\text{PPh}_3$  in Freiheit setzt. Letzteres stabilisiert das gebildete  $\{[\text{Pt}](\text{C}\equiv\text{CPh})\}^+\text{BF}_4^-$ . Die Tatsache, dass **6** und  $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$  nur in geringfügiger Menge aus **5** entstehen, lässt ebenfalls keine schlüssige Argumentation zum tatsächlichen Reaktionsablauf zu.

Die Komplexe **3** und **5** stellen gelbe Festkörper dar, die unter Lichtausschluss relativ beständig sind, sich jedoch in Lösung unter Abscheidung von elementarem Silber zersetzen. Sie lösen sich in herkömmlichen polaren organischen Solventien, wie Tetrahydrofuran oder DMSO nur mäßig. Deshalb war es auch nicht möglich von diesen Komplexen aussagekräftige  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zu erhalten. Im Vergleich dazu stellt **1** eine sehr stabile Verbindung dar, die jedoch ein ähnlich schlechtes Lösungsverhalten wie **3** und **5** zeigt.

Die Komplexe **1**, **3** und **5** wurden durch die Elementaranalyse sowie spektroskopisch (IR,  $^1\text{H}$ -NMR) charakterisiert. Der einkernige Platin(II)-Komplex **6** konnte auf Grund der Tatsache, dass er nur in geringster Menge anfällt nicht vollständig physikalisch-analytisch erfasst werden. Von **1** und **6** konnten Einkristallröntgenstrukturanalysen angefertigt werden.

Wie für **1**, **3** und **5** typisch ist, beobachtet man beim Wechsel von **1** nach **3** bzw. **5** eine Verschiebung der Wellenzahlen der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Stretschwingung von 2124 und



Schema 2. Möglicher Reaktionsweg der Entstehung von **6** und **8** ausgehend von **5**.

2114  $\text{cm}^{-1}$  in **1** nach ca. 2105 und 2090  $\text{cm}^{-1}$  für **3** und **5** (Abschnitt 3). Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung, die beim Wechsel von freien Alkinen nach  $\eta^2$ -koordinierten Alkinen gemacht wird [1,11]. Für **6** wird eine Bande bei 2131  $\text{cm}^{-1}$  gefunden.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahmen der Komplexe **1**, **3** und **5** werden die entsprechenden Resonanzsignale mit den für solche Bausteine erwarteten Kopplungsmuster beobachtet. Sie weisen keine Besonderheiten auf (Abschnitt 3). Während die Protonen der Phenylreste sowohl der Alkynyl- als auch der Triphenylphosphan-Gruppen zwischen 7.1–7.6 ppm in Resonanz treten, findet man die entsprechenden Wasserstoffatome der Bipyridin-Chelatliganden zwischen 7.7 und 9.4 ppm. Wie erwartet, tritt dabei das Proton in Position 3 als Singulett bei ca. 8.5 ppm in Resonanz, während die Wasserstoffatome in den Positionen 5 und 6 als Dubletts mit Kopplungskonstanten von 5.7 (**1**), 6.3 (**3**) oder 5.8 Hz (**5**) bei ca. 7.7 ppm (Proton in Position 5) bzw. 9.1 ppm (Proton in Position 6) gefunden werden (Abschnitt 3).

## 2.2. Festkörperstrukturanalysen von **1** und **6**

Von den einkernigen Platin(II)-Komplexen **1** und **6** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt, deren Resultat in Abb. 1 (**1**) bzw. Abb. 2 (**6**) wiedergegeben ist. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] sind der Legende der jeweiligen Abbildung zu entnehmen; Kristall- und Meßdaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Abschnitt 3). Der Übersicht halber ist das  $\text{BF}_4^-$ -Ion in **6** nicht mit abgebildet.

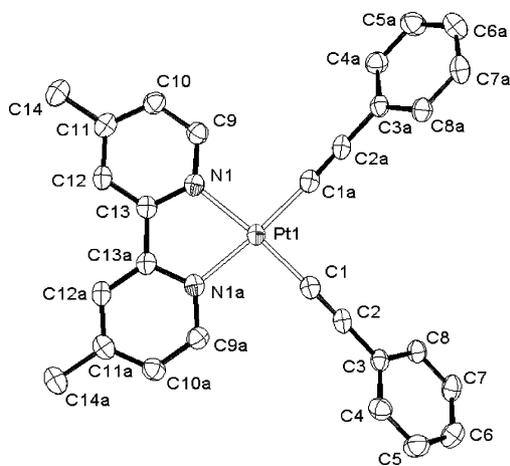


Abb. 1. ZORTEP-Plot (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) der Festkörperstruktur von **1** mit molekularem Geometrie- und Atomnummerierungsschema. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Pt(1)–N(1) 2.067(3), Pt(1)–C(1) 1.957(4), C(1)–C(2) 1.208(5), C(2)–C(3) 1.444(5); N(1)–Pt(1)–N(1a) 78.71(17), N(1)–Pt(1)–C(1) 173.82(13), N(1)–Pt(1)–C(1a) 96.03(14), C(1)–Pt(1)–C(1a) 89.4(2), Pt(1)–C(1)–C(2) 176.3(3), C(1)–C(2)–C(3) 175.3(4). Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Dezimalstelle(n) an; symmetriegenerierte Atome sind mit dem Suffix a ( $-x+1, y, -z+1/2$ ) gekennzeichnet.

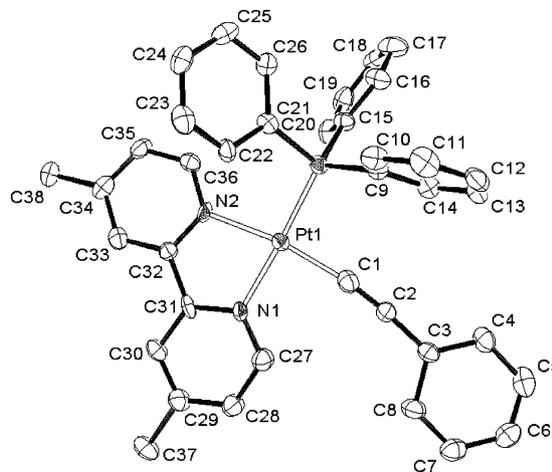


Abb. 2. ZORTEP-Plot (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) der Festkörperstruktur des Kations von **6** mit molekularem Geometrie- und Atomnummerierungsschema. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Pt(1)–P(1) 2.239(2), Pt(1)–N(1) 2.073(7), Pt(1)–N(2) 2.094(6), Pt(1)–C(1) 1.947(10), C(1)–C(2) 1.194(13), C(2)–C(3) 1.426(12); N(1)–Pt(1)–N(2) 77.9(3), N(1)–Pt(1)–P(1) 172.4(2), N(1)–Pt(1)–C(1) 92.0(3), N(2)–Pt(1)–P(1) 100.0(2), N(2)–Pt(1)–C(1) 169.6(3), P(1)–Pt(1)–C(1) 90.3(3), Pt(1)–C(1)–C(2) 171.6(9), C(1)–C(2)–C(3) 174.9(10). Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen der letzten Dezimalstelle(n) an.

Der Bis(phenylethynyl)-Platin-Komplex **1** weist eine kristallographische  $C_2$ -Achse auf, die durch das Platinatom Pt(1) und den Mittelpunkt von C(13)–C(13a) festgelegt ist; die symmetrieezeugten Atome sind mit dem Suffix a gekennzeichnet (Symmetrieeoperation  $-x+1, y, -z+1/2$ ). In **1** weist das Übergangsmetall Pt(1) eine  $d^8$ -Konfiguration auf, welches eine quadratisch-planare Anordnung zur Folge hat (Abb. 1). Die Atome Pt(1), C(1) und N(1) und damit auch die symmetrieezeugten Atome C(1a) und N(1a) spannen dabei eine Ebene auf. Der Pt(1)–N(1) interatomare Abstand entspricht mit 2.067(3) Å dem Wert, wie er für Verbindungen dieses Typs charakteristisch ist [12]. Die Pt(1)–C(1)-Bindungslänge ist mit 1.957(4) Å im Vergleich zu Platin(II)-Komplexen, die  $\sigma$ -gebundene Alkyl- oder Aryl-Bausteine aufweisen, verkürzt (Abb. 1) {z. B.  $[(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{R})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2, 2.082(7), 2.059(8) \text{ \AA}$  [R = 4-(5-Phenyl-2-oxazolyl)pyridin] [13];  $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-(2-\text{CH}=\text{N}-(s)-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-(6-\text{CH}_3)]\text{Pt}(\text{Cl})(\text{CH}_3), 2.044(8) \text{ \AA}$  [14];  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CH}_3)_3, 2.122(6), 2.119(5) \text{ \AA}$  [15];  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{CH}_3), 2.018(1) \text{ \AA}$  [16];  $(\text{btz}-N, N')_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, 2.003(8), 2.013(7) \text{ \AA}$  [17];  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2, 2.006(6) \text{ \AA}$  [13]} und lässt sich auf den höheren s-Orbitalanteil der Kohlenstoffatome C(1) und C(2) zurückzuführen. Ähnlich lange Abstände werden für andere neutrale bzw. ionische alkynylfunktionalisierte Platin(II)-Komplexe gefunden [1,4–6,18]. Der Winkel N(1)–Pt(1)–C(1) mit 173.82(13)° weicht, wenngleich geringfügig, von der erwarteten Linearität ab, und ist sicherlich auf die durch

Tabelle 1  
Kristall- und Messdaten von **1** und **6**

Verbindung	<b>1</b>	<b>6</b>
Empirische Formel	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Pt	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> PPt
Molmasse	581.57	829.53
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	19.3538(3)	9.0321(1)
b (Å)	13.5356(3)	22.8014(4)
c (Å)	8.9716(2)	15.6304(3)
β	108.540(1)	100.2414(7)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2228.27(8)	3167.71(9)
Z	4	4
δ (berechnet, g cm <sup>-3</sup> )	1.734	1.739
Kristallgröße (mm)	0.70 × 0.05 × 0.05	0.20 × 0.15 × 0.02
Strahlung (Å)	Mo–K <sub>α</sub> (0.71073)	Mo–K <sub>α</sub> (0.71073)
Linear Absorpt.koeffizient (mm <sup>-1</sup> )	6.314	4.536
Temperatur (K)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Bruker SMART CCD	Bruker SMART CCD
Scan-Modus	ω scans	ω scans
Absorptionskorrektur	Empirisch	Empirisch
Max., min. Transmission	0.331869, 0.206783	0.670846, 0.147606
Gemessene Reflexe	8751	29 625
Unabhängige/beobachtete (I > 2σ(I)) Reflexe	3895, 3239	8866, 4675
R <sub>int</sub>	0.0486	0.1504
Winkelbereich (°)	3.31–33.10	1.60–30.63
Vollständigkeit (θ <sub>max</sub> = 24.69°) (%)	91.8	90.8
Index Bereich	–29 ≤ h ≤ 28, –20 ≤ k ≤ 10, –12 ≤ l ≤ 13	–12 ≤ h ≤ 12, –32 ≤ k ≤ 30, –22 ≤ l ≤ 17
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)] <sup>a</sup>	0.0349, 0.0646	0.0671, 0.1212
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (alle Reflexe) <sup>a</sup>	0.0500, 0.0703	0.1565, 0.1502
Verwendete Reflexe/Parameter	3895	8866
Wichtung Param. a, b <sup>a</sup>	0.0168/0	0.0566/0
Goodness-of-fit (S) <sup>b</sup>	0.994	0.945
Max., min Restelekt.dichte (e Å <sup>-3</sup> )	1.642, –2.037	2.359, –4.982 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ,  $wR_2 = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(wF_o^4)]^{1/2}$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

<sup>b</sup>  $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)^{1/2}$ ,  $n$  = verwendete Reflexe,  $p$  = verwendete Parameter.

<sup>c</sup> Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

den Chelatliganden bipy' vorgegebene Geometrie sowie durch sterische Wechselwirkungen der Liganden untereinander zurückzuführen. Eine geringfügige Abwinkelung der Pt–C≡C–C<sub>Ph</sub>–Bausteine wird ebenfalls beobachtet [Pt(1)–C(1)–C(2) 176.3(3), C(1)–C(2)–C(3) 175.3(4)] (Abb. 1), ist aber durchaus typisch für diese Art von *cis*-konfigurierten Bis(alkinyl)-Platin-Komplexen, vorgegeben durch den Chelatliganden bipy' [1,4–6].

Im einkernigen, ionischen Platin(II)-Komplex **6** liegt, wie in **1**, ein quadratisch-planar koordiniertes Platin(II)-Ion vor, wobei die Vierfachkoordination durch den

Chelatliganden bipy', das σ-gebundene Phenylethynyl und durch die koordinativ-gebundene Lewis-Base PPh<sub>3</sub> vorgegeben ist (Abb. 2). Komplexe, in denen insgesamt drei koordinativ gebundene 2-Elektronen-Donatoren und ein an ein Platin(II)-Zentrum σ-gebundener organischer Rest (sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Kohlenstoffatom) unter Bildung kationischer Systeme vorliegen sind bekannt [18,19]. Wie in diesen Komplexen, liegt das BF<sub>4</sub>-Ion in **6** als nicht-koordinierendes Anion vor; der Abstand von Pt(1) zu F(1) des BF<sub>4</sub>-Anions beträgt 3.911(6) Å.

Bedingt durch den sterischen Einfluss des Triphenylphosphanliganden und den Chelateffekt der bipy'-Einheit weist das Platinatom Pt(1) in **6** eine etwas verzerrt planare Anordnung auf [mittlere Abweichung aus der durch die Atome Pt(1), P(1), N(1), N(2) und C(1) gelegten besten Ebene: 0.0782 Å mit einer Auslenkung von 0.042(3) bis 0.105(4) Å]. Die Winkel Pt(1)–C(1)–C(2), N(1)–Pt(1)–P(1) und N(2)–Pt(1)–C(1) weichen mit Werten von 171.6(9), 172.4(2) bzw. 169.6(3)° von der Linearität ab (Abb. 2). Die anderen interatomaren Abstände entsprechen üblichen Werten, wie sie typischer Weise in Platinkomplexen gefunden werden (s. o.).

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å, Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysator der BASF AG) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N<sub>2</sub>) getrocknet und stets frisch destilliert verwendet (Et<sub>2</sub>O: Natrium/Benzophenon; *n*-Pentan, Methylenchlorid: CaH<sub>2</sub>). Zur Filtration wurde Kieselgur bzw. neutrales Aluminiumoxid eingesetzt. IR (KBr): Perkin–Elmer, Modell FTIR 1000. <sup>1</sup>H-NMR: Bruker Avance 250; <sup>1</sup>H-NMR: 250.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub> δ = 7.27, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> δ 7.24). C, H, N-Elementaranalyse: C, H, N-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

#### 3.1. Allgemeine Bemerkungen

Der Komplex [Pt]Cl<sub>2</sub> wurde nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert [20]. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

#### 3.2. Synthese von **1**

Zu einer Suspension bestehend aus [Pt]Cl<sub>2</sub> (1.90 g, 4.21 mmol), Kupfer(I)-Iodid (0.022 g, 0.155 mmol), Diisopropylamin (30 ml) und Methylenchlorid (200 ml)

werden in einer Portion Phenylacetylen (1.28 g, 12.54 mmol) bei 25 °C addiert. Nach 24 h Rühren bei dieser Temperatur entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der erhaltene gelb–orangene Rückstand wird in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen. Nach Filtration durch neutrales Aluminiumoxid (2.5 × 5 cm) und Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleiben 2.24 g (3.85 mmol, 92% bezogen auf eingesetztes [Pt]Cl<sub>2</sub>) gelbes **1**. Kristalle von **1** können durch Kristallisation aus einer konzentrierten Methylenchlorid/*n*-Pentan-Mischung im Verhältnis von 5:1 bei 25 °C erhalten werden.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Pt (581.51). Anal. ber.: C, 57.84; H, 3.81; N, 4.81. Gef.: C, 57.30; H, 3.72; N, 4.59%. Smp.: 248 °C (Zers.). IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: [ν<sub>C=C</sub>] 2124, 2114. <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sup>6</sup>-DMSO)<sup>1</sup>: δ 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 2H, <sup>m</sup>H/Ph), 7.27 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, <sup>m</sup>H/Ph), 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 4H, <sup>o</sup>H/Ph), 7.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>5</sub>H<sub>6</sub></sub> = 5.7 Hz, 2H, H5/bipy'), 8.52 (s, 2H, H3/bipy'), 9.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> = 5.7 Hz, 2H, H6/bipy'). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.51 (s, 6H, CH<sub>3</sub>/bipy'), 7.2–7.3 (m, 2H, <sup>p</sup>H, <sup>m</sup>H/Ph; H<sup>5</sup>/bipy'), 7.54 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.00 Hz, 4H, <sup>o</sup>H/Ph), 7.96 (s, 2H, H3/bipy'), 9.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> = 6.0 Hz, 2H, H6/bipy').

### 3.3. Synthese von **3**

Zu **1** (0.203 g, 0.349 mmol), gelöst in 125 ml Methylenchlorid, fügt man bei 25 °C und unter Lichtausschluß in einer Portion [AgBF<sub>4</sub>] (0.067 g, 0.349 mmol) zu, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach orange ändert. Nach 12 h Rühren bei dieser Temperatur wird vom gelben Niederschlag, der sich während der Reaktionszeit bildet, dekantiert, der Rückstand zweimal mit jeweils 20 ml Methylenchlorid und 20 ml *n*-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Komplex **3** fällt als gelber Feststoff in 0.230 g (0.296 mmol, 85% bezogen auf eingesetztes **1**) Ausbeute an.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>PtAgBF<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (861.202). Anal. ber.: C, 40.44; H, 2.80; N, 3.25. Gef.: C, 39.83; H, 3.00; N, 3.08%. Smp.: 227 °C (Zers.). IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: [ν<sub>C=C</sub>] 2104, 2091; [ν<sub>B-F</sub>] 1050 (br.). <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sup>6</sup>-DMSO): δ 5.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.1–7.2 (m, 6H, <sup>m</sup>H, <sup>p</sup>H/Ph), 7.4–7.5 (m, 4H, <sup>o</sup>H/Ph), 7.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>5</sub>H<sub>6</sub></sub> = 6.3 Hz, 2H, H5/bipy'), 8.29 (s, 2H, H3/bipy'), 8.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> = 6.3 Hz, 2H, H6/bipy').

### 3.4. Synthese von **5**

Zu 0.1 g (0.128 mmol) **3** gelöst in 100 ml Methylenchlorid werden äquimolare Mengen an PPh<sub>3</sub> (**4**) gegeben und 2 h bei 25 °C im Dunkeln gerührt. Nach Filtration

durch Kieselgur und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man **5** als dunkelgelben Feststoff. Ausbeute: 104 mg (0.093 mmol, 72% bezogen auf eingesetztes **3**).

C<sub>46</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>PtAgBF<sub>4</sub>P\*CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1123.48). Anal. ber.: C, 50.25; H, 3.50; N, 2.49. Gef.: C, 50.15; H, 3.40; N, 2.53%. Smp.: 135 °C (Zers.). IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]: [ν<sub>C=C</sub>] 2103, 2090; [ν<sub>B-F</sub>] 1060. <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sup>6</sup>-DMSO): δ 7.1–7.3 (m, 3H, <sup>m</sup>H, <sup>p</sup>H/Ph), 7.4–7.6 (m, 17H, <sup>o</sup>H/Ph; PPh<sub>3</sub>), 7.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>5</sub>H<sub>6</sub></sub> = 5.8 Hz, 2H, H5/bipy'), 8.48 (s, 2H, H3/bipy'), 9.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> = 5.8 Hz, 2H, H6/bipy').

### 3.5. Synthese von **6** und **8** ausgehend von **5**

0.1 g (0.096 mmol) **5** lässt man 24 h bei 25 °C in 50 ml Methylenchlorid rühren, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Dekantieren von diesem, engt man die überstehende Lösung ein, gibt *n*-Pentan zu und kristallisiert bei 25 °C. Man erhält Kristalle unterschiedlicher Form, die handverlesen werden. Laut röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen (s. o.) handelt es sich dabei um **1** und **6**. Der gebildete Niederschlag besteht aus [AgC≡CPh] (**8**).

### 3.6. Röntgenstrukturanalyse

Die Kristall- und Meßdaten von **1** und **6** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wurde eine Absorptionskorrektur mit SADABS 2.01 durchgeführt [21]. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden, die Verfeinerung nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate (Programmsystem: SHELX-97 [22]). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop und abhängig von ihren Nachbaratomen verfeinert. Die in den Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Strukturen wurden mit dem Programm ZORTEP angefertigt [23].

## 4. Supplementary material

Die Strukturdaten wurden bei Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 204435 (**1**) und CCDC 204436 (**6**) unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. H.L. dankt der

<sup>1</sup> Die CH<sub>3</sub>-Gruppen sind vom DMSO-Signal verdeckt.

University of Canterbury at Christchurch, New Zealand, für ein University of Canterbury Erskine Fellowship.

## Literatur

- [1] (a) H. Lang, M. Leschke, *Heteroatom Chem.* 13 (2002) 521; (b) H. Lang, D.S.A. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* 206–207 (2000) 101; (c) H. Lang, G. Rheinwald, *J. Prakt. Chem.* 341 (1999) 1; (d) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1; (e) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113. Weitere Übersichtsartikel über Übergangsmetall-Alkinyne: (f) I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1996) 219; (g) W. Beck, B. Niemer, M. Wiesner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 923; (h) G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* 13 (1992) 111; (i) M.I. Bruce, *Chem. Rev.* 91 (1991) 197; (j) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* 83 (1983) 203; (k) A.J. Carty, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 113; (l) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 89; (m) I. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 79; (n) V.W.W. Yam, K.K.W. Lo, K.M.C. Wong, *J. Organomet. Chem.* 578 (1999) 3; (o) O.M. Abu-Salah, *J. Organomet. Chem.* 565 (1998) 211; (p) P.J. Low, G.D. Enright, A.J. Carty, *J. Organomet. Chem.* 565 (1998) 279; (q) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V.V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* (1996) 111; (r) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 219. Theoretische Arbeiten über ligandverbrückte Übergangsmetalle: (s) D.R. Kanis, P.G. Lacroix, M.A. Ratner, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10089; (t) M.B. Sponsler, *Organometallics* 14 (1995) 1920; (u) P. Belanzoni, N. Re, A. Sgamellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 1825; (v) N. Re, A. Sgamellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 2521; (w) T. Okamura, Y. Takano, Y. Yoshioka, N. Keyama, A. Nakamura, K. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.* 569 (1998) 177; (x) H. Jiao, J.A. Gladysz, *New J. Chem.* 25 (2001) 551.
- [2] Elektronische Kommunikation in metallorganischen  $\pi$ -Pinzetten: (a) S. Back, R.A. Gossage, G. Rheinwald, H. Lang, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 582 (1999) 126; (b) S. Back, R.A. Gossage, H. Lang, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1457; (c) S. Back, G. Rheinwald, H. Lang, *Organometallics* 18 (1999) 4119; (d) I. del Rio, S. Back, M.S. Hannu, G. Rheinwald, H. Lang, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta.* 300–302 (2000) 1044; (e) S. Back, W. Frosch, I. del Rio, G. van Koten, H. Lang, *Inorg. Chem. Commun.* 2 (1999) 584; (f) S. Back, H. Lang, *Organometallics* 19 (2000) 749; (g) S. Back, M. Albrecht, A.L. Spek, G. Rheinwald, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* 20 (2001) 1024; (h) S. Back, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 601 (2000) 93; (i) H. Lang, S. Köcher, S. Back, G. Rheinwald, G. van Koten, *Organometallics* 20 (2001) 1968; (j) S. Back, Th. Stein, W. Frosch, I.Y. Wu, J. Kralik, M. Büchner, G. Huttner, G. Rheinwald, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* 325 (2001) 94; (k) S. Köcher, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 637–639 (2001) 198; (l) H. Lang, Th. Stein, *J. Organomet. Chem.* 641 (2002) 41; (m) S. Köcher, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 641 (2002) 62; (n) Th. Stein, H. Lang, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.* 520 (2002) 163; (o) Th. Weiß, K. Natarajan, H. Lang, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.* 533 (2002) 127; (p) W. Frosch, S. Back, H. Lang, *Organometallics* 18 (1999) 5725.
- [3] (a) G.H. Possner, *An Introduction to Synthesis using Organo Copper Reagents*, Wiley, New York, 1988; (b) H. Lang, W. Frosch, in: H. Werner, P. Schreier (Eds.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg, 1998, p. 177; (c) W. Frosch, S. Back, K. Köhler, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 601 (2000) 226; (d) W. Frosch, S. Back, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 621 (2001) 143; (e) W. Frosch, S. Back, G. Rheinwald, K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* 19 (2000) 4016; (f) W. Frosch, S. Back, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 625 (2001) 140.
- [4] (a) H. Lang, A. del Villar, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* 587 (1999) 284; (b) W. Frosch, A. del Villar, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 602 (2000) 91.
- [5] Z.B.: (a) J.R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, F. Martinez, *Organomet. Chem.* 470 (1994) C15; (b) J.R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, F. Martinez, *Organometallics* 15 (1996) 4537; (c) I. Ara, J.R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, M. Tomas, *Organometallics* 15 (1996) 1014; (d) J. Fornies, M.A. Gomez-Saso, E. Lalinde, F. Martinez, M.T. Moreno, *Organometallics* 11 (1992) 2873; (e) J. Fornies, E. Lalinde, F. Martinez, A.J. Moreno, A.J. Welch, *J. Organomet. Chem.* 455 (1993) 271; (f) J.R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, F. Martinez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1227; (g) I. Ara, J.R. Berenguer, E. Eguizabal, J. Fornies, E. Lalinde, A. Martin, F. Martinez, *Organometallics* 17 (1998) 4578; (h) I. Ara, J.R. Berenguer, E. Eguizabal, J. Fornies, E. Lalinde, F. Martinez, *Organometallics* 18 (1999) 4344; (i) P. Wspinet, J. Fornies, F. Martinez, M. Tomas, E. Lalinde, T. Moreno, A. Ruiz, A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990) 791; (j) J.P.H. Charmant, J. Fornies, J. Gomez, E. Lalinde, R.I. Merino, M.T. Moreno, A.G. Orpen, *Organometallics* 18 (1999) 3353; (k) J. Fornies, E. Lalinde, A. Martin, M.T. Moreno, *J. Organomet. Chem.* 490 (1995) 179.
- [6] (a) S. Yamazaki, A.J. Deeming, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 3051; (b) S. Yamazaki, A.J. Deeming, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, *Inorg. Chim. Acta* 235 (1995) 147; (c) Chr.J. Adams, P.R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 578 (1999) 178.
- [7] Z.B. S.L. James, M. Younus, P.R. Raithby, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 233.
- [8] (a) Th. Stein, Ph.D. Thesis, TU Chemnitz, 2001; (b) H. Lang, K. Köhler, B. Schiemenz, *J. Organomet. Chem.* 495 (1995) 135.
- [9] W. Frosch, S. Back, K. Köhler, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 601 (2000) 226 (und dort zit. Lit).
- [10] (a) Th. Stein, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 664 (2002) 142.; (b) K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 553 (1998) 31.
- [11] (a) R.S. Dickson, P.J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 323; (b) S. Lotz, P.H. van Rooyen, R. Meyer, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 219; (c) I. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* 37 (1995) 79; (d) B. Happ, T. Bartik, C. Zucchi, M.C. Rossi, F. Ghelfi, G. Palyi, G. Varadi, G. Zsalontai, I.T. Horvath, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* 14 (1995) 809 (und dort zit. Lit).
- [12] Z.B. G.B. Deacon, K.T. Nelson, *Acta Crystallogr.* C47 (1991) 1819.
- [13] D.L. Thorn, J.C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.* 342 (1988) 269.
- [14] V.G. Albano, D. Braga, V. De Felice, A. Panunzi, A. Vitagliano, *Organometallics* 6 (1987) 517.
- [15] J.M. Wisner, T.J. Bartczak, J.A. Ibers, *Organometallics* 5 (1986) 2044.
- [16] R. Bardi, A.M. Piazzesi, *Cryst. Struct. Commun.* (1981) 807.
- [17] G. Bruno, S. Lanza, F. Nicolo, *Acta Crystallogr.* C46 (1990) 765.
- [18] (a) D.M. Roundhill, *Comprehensive Coord. Chem., The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty

- (Eds.), Pergamon Press, 1987, 5;
- (b) G.K. Anderson, Platinum-Carbon  $\sigma$ -Bonded Complexes, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organomet. Chem. II, A Review of the Literature (1982–1994)*, Pergamon Press, 9 (1995) 431;
- (c) G.B. Young, Platinum Carbon  $\pi$ -Bonded Complexes, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organomet. Chem. II, A Review of the Literature (1982–1994)*, Pergamon Press, 9 (1995) 534.
- [19] (a) G. Yoshida, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 309;
- (b) C. Engelter, J.R. Moss, L.R. Nassimbeni, M.L. Niven, G. Reid, J.C. Spiers, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 255;
- (c) A.G. Thayer, N.C. Payne, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42 (1986) 1302;
- (d) P.J. Stang, M.H. Kowalski, M.D. Schiavelli, D. Langford, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3347;
- (e) A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) 51.
- [20] G.T. Morgan, F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.* (1934) 965.
- [21] G.M. Sheldrick, *SADABS V2.01*, Program for Empirical Adsorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2000.
- [22] G.M. Sheldrick, *SHELX-97*, Program for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [23] L. Zsolnai, G. Huttner, University of Heidelberg, Germany, 1994.