

Synthesen von Aryl-Platin-Verbindungen mit großflächigen Aryl-Liganden

Claus Weisemann ^a, Günther Schmidtberg ^b und Hans-Albert Brune ^{*a}

Lehrstuhl für Organische Chemie I ^a und *Sektion Massenspektrometrie* ^b der Universität Ulm,
 Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm / Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. September 1988)

Abstract

The syntheses of the organoplatinum compounds, (1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-diene)platinum(II) (**5b**, **c**), bis(aryl)(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene)platinum(II) (**8a–d**), *cis*-bis(aryl)bis(triphenylphosphane)platinum(II) (**9a–d**), and chloro(aryl)(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-1,5-diene)platinum(II) (**10a**), with the large area ligands 9-anthracenyl (**a**), 9-phenanthrenyl (**b**), 5-acenaphthenyl (**c**), and 1-pyrenyl (**d**) by use of the organotin method with aryltri(n-butyl)stannanes (**3a–d**) are described.

Zusammenfassung

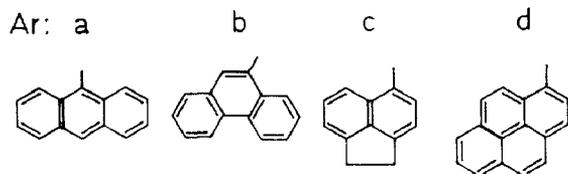
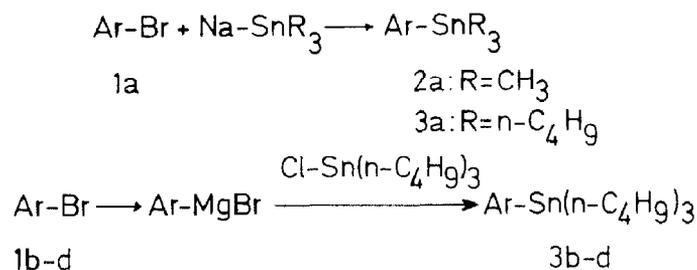
Die Synthesen folgender platin-organischer Verbindungen mit den großflächigen Aryl-Liganden 9-Anthracenyl (**a**), 9-Phenanthrenyl (**b**), 5-Acenaphthenyl (**c**) und 1-Pyrenyl (**d**) auf dem zinn-organischen Weg über die Aryl-tri(n-butyl)stannane (**3a–d**) werden beschrieben: Bis(aryl)(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**5b**, **c**), Bis(aryl)(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**8a–d**), *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**9a–d**) und Chloro(aryl)(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**10a**).

Kürzlich konnten wir nachweisen, daß sich zwei großflächige Aryl-Liganden, wie z. B. das Naphth-1-yl-System, selbst dann an *dsp*²-hybridisiertes (quasi "quadratisch-ebenes") Platin(II) in *cis*-Konfiguration koordinieren können, wenn die über C(1) an das Zentralatom gebundenen Naphthyl-Liganden benachbart zu dieser Koordinationsstelle – also an C(2) – noch zusätzlich relativ voluminöse Substituenten tragen [1]. An diesen Verbindungen konnte – als Konsequenz der Aufhebung der Rotationsfreiheitsgrade um die Kohlenstoff-Platin- σ -Bindungen – die Existenz zeitlich stationärer *E*- und *Z*-Konformerer nachgewiesen werden. Wir haben uns nun die Frage gestellt, ob solche *cis*-Bis(aryl)platin(II)-Verbindungen auch mit noch

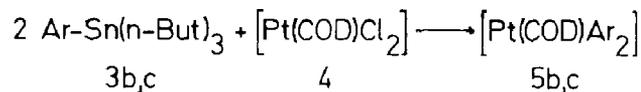
größere flächigen Aryl-Liganden darstellbar und existenzfähig sind und berichten in dieser Arbeit über entsprechende Syntheseveruche.

Synthesen

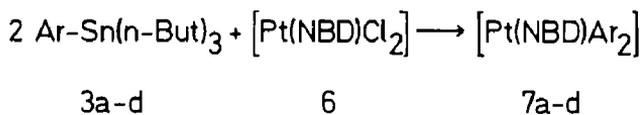
Die Einführung sterisch anspruchsvoller Aryl-Liganden erfordert drastische Reaktionsbedingungen (höhere Temperaturen und lange Reaktionszeiten) und gelingt daher auf dem Weg über die direkte Substitution der Chloro-Liganden an Dichloro-bis(ligand)platin(II)-Verbindungen mit Aryllithium oder Arylmagnesiumbromid nur noch in völlig unzureichenden Ausbeuten oder überhaupt nicht mehr. Mit guten Ausbeuten können solche Aryl-Liganden dagegen durch Reaktion von Aryl-tri(alkyl)stannanen mit Dichloroplatin(II)-Verbindungen an das dsp^2 -hybridisierte Platin gebunden werden [1,2]. Daher wurden zunächst aus 9-Bromanthracen (**1a**) und – aus Hexamethyl- bzw. Hexa(*n*-butyl)-distannan und Natrium hergestelltem – Trimethylstannylnatrium bzw. Tri(*n*-butyl)stannylnatrium 9-Anthracenyl-trimethylstannan (**2a**) bzw. 9-Anthracenyl-tri(*n*-butyl)stannan (**3a**) dargestellt. Hierbei zeigte sich jedoch, daß dieses für die Synthese von Aryl-trimethylstannanen (**2**) bewährte Verfahren bei der Übertragung auf die Darstellung der Aryl-tri(*n*-butyl)stannane (**3**) nur sehr geringe und damit unbefriedigende Ausbeuten lieferte. Dagegen konnten Tri(*n*-butyl)(9-phenanthrenyl)stannan (**3b**), 5-Acenaphthenyl-tri(*n*-butyl)stannan (**3c**) und Tri(*n*-butyl)(1-pyrenyl)stannan (**3d**) in guten Ausbeuten auf dem inversen Wege über die Reaktion der Grignard-Verbindungen von 9-Bromphenanthren (**1b**), 5-Bromacenaphthen (**1c**) bzw. 1-Brompyren (**1d**) mit Tri(*n*-butyl)chlorstannan erhalten werden:



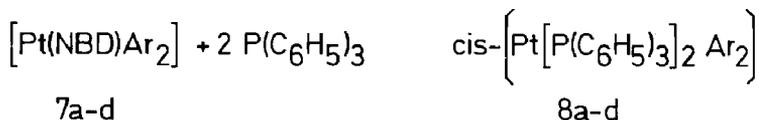
Aus den Umsetzungen von **3b**, **3c** mit Dichloro(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**4**) [3] in Methylenchlorid wurden zwar (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)-bis(9-phenanthrenyl)platin(II) (**5b**) bzw. (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(5-acenaphthenyl)platin(II) (**5c**) in guten Ausbeuten isoliert:



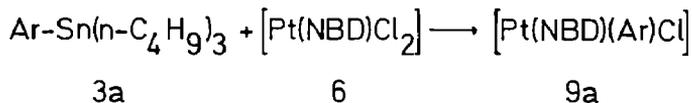
Bei den nachfolgenden Versuchen, in **5b**, **5c** den Cyclo-octa-1,5-dien-Liganden durch Triphenylphosphan zu den eigentlich angestrebten Komplexen vom Typ *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II) zu substituieren, verhielten sich **5b**, **5c** jedoch gegenüber Ligandenaustausch inert. Daher wurden die vom [Pt(COD)Cl₂] (**4**) ausgehenden Synthesen nicht weitergeführt. Stattdessen wurde anschließend vom Dichloro(2,3,5,6-η⁴-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**6**) [4] ausgegangen; denn der Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-[Norbordien-(NBD)] Ligand ist erfahrungsgemäß als Konsequenz der vorgegebenen gewinkelten Anordnung seiner π-Orbitale weniger fest an das Platin gebunden und daher – wohl zusätzlich noch wegen seiner kompakten Struktur – leichter durch andere Liganden austauschbar. Aus der Reaktion von [Pt(NBD)Cl₂] [4] mit überschüssigem **3a–d** in Methylenchlorid konnten – ebenfalls in guten Ausbeuten (vgl. Experimentellen Teil) – Bis(9-anthracenyl)-(2,3,5,6-η⁴-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**7a**), Bis(9-phenanthrenyl)(2,3,5,6-η⁴-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**7b**), Bis(5-acenaphthenyl)(2,3,5,6-η⁴-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**7c**) bzw. Bis(1-pyrenyl)(2,3,5,6-η⁴-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**7d**) erhalten.



Aus **7a–d** entstanden durch Ligandenaustausch mit Triphenylphosphan – unter Erhalt der *cis*-Anordnung der beiden voluminösen Aryl-Liganden – *cis*-Bis(9-anthracenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**8a**), *cis*-Bis(9-phenanthrenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**8b**), *cis*-Bis(5-acenaphthenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**8c**) bzw. *cis*-Bis(1-pyrenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**8d**).



Wurden **3a** und **6** in äquimolarem Verhältnis unter gleichen Bedingungen umgesetzt, resultierte ein Gemisch aus wenig **7a**, unumgesetztem **6** und (9-Anthracenyl)-(chloro)(2,3,5,6-η⁴-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**9a**), aus dem **9a** rein isoliert werden konnte.



(Die analogen Umsetzungen mit **3b**, **c**, **d** wurden nicht durchgeführt, erscheinen jedoch ebenfalls realisierbar.)

In *cis*-Bis(aryl)bis(ligand)platin(II)-Verbindungen orientieren sich die Aryl-Liganden in kristalliner Phase [5–12] und auch in Lösung [1,13–16] senkrecht oder nahezu senkrecht zu derjenigen Ebene, welche durch die vom *dsp*²-hybridisiertem Platin ausgehenden Valenzen definiert ist. Damit sind für **5b**, **5c**, **7b–d** und **8b–d** jeweils *E*, *Z*-Konformere bezüglich der Konformation der Aryl-Liganden an den Platin-Kohlenstoff-σ-Bindungen zu erwarten. Die Existenz solcher *E*, *Z*-Konformerer konnte an **8b–d** ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; für

die Verbindungen **5** bzw. **7** fehlt infolge der Komplexität der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der COD bzw. NBD Liganden eine direkte spektroskopische Nachweismöglichkeit. Die Lebensdauern der einzelnen Konformer sind jedoch bei Raumtemperatur für eine präparative Trennung und Isolierung zu kurz. Auf der Basis früherer Untersuchungen [11,12] liegen alle Verbindungen in den isolierten Kristallen einheitlich in der *E*-Konformation vor.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. 13. Im Folgenden werden nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlagen für Konstitutions- und Konfigurations-Aussagen verwendet wurden; vollständige Angaben – gegebenenfalls Spektrenkopien – können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Synthesen

Die Darstellung der zinn-organischen Verbindungen wurde in scharf getrockneten Reaktionsgefäßen unter Argon-Schutzgas in der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Stannane **3a–d** selbst sowie die aus ihnen synthetisierten platin-organischen Verbindungen sind unter den angewendeten Reaktionsbedingungen luft- und feuchtigkeits-beständig; die Synthesen von **5b**, **5c**, **7a–d** und **8a–d** erfordern daher – das ist einer der wesentlichen Vorteile der Methode über die zinn-organischen Verbindungen – keine besonderen Maßnahmen. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden nach den bekannten Methoden absolutiert und nach dem Destillieren durch Einleiten von getrocknetem Argon von Sauerstoff befreit.

9-Anthracenyl-trimethylstannan (9-Trimethylstannylantracen) (2). Eine aus 7.45 g (22.7 mmol) Hexamethyldistannan und 2.10 g (91.3 mmol) Natrium in 70 ml absol. Tetraglyme hergestellte Lösung von Trimethylstannylnatrium wurde unter Rühren bei 0°C zu einer Lösung von 7.00 g (27.2 mmol) 9-Bromanthracen in 60 ml Tetraglyme getropft. Das rotbraune Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 0°C weitergerührt und dann auf 150 g Eiswasser gegossen. Die entstandene Suspension wurde mit 50 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung verdünnt und dann sechsmal mit je 100 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Rotationsverdampfer auf 200 ml eingengt; das Konzentrat wurde mit 300 ml Wasser versetzt und anschließend achtmal mit je 50 ml n-Heptan extrahiert. Die vereinigten Heptan-Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in einer Kugelrohr-Apparatur im Vakuum destilliert. Dabei wurden zunächst 4.65 g **4** – nach dem Kapillar-Gaschromatogramm rein – isoliert. Der noch verunreinigte Rest wurde in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 10 ml Methanol versetzt; dann wurde das CH_2Cl_2 im Rotationsverdampfer wieder abgezogen, wobei die Verunreinigungen weitgehend ausfielen und durch Filtration abgetrennt wurden. Aus dem nach Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat verbliebenen Rückstand wurden durch Kugelrohrdestillation weitere 1.4 g gaschromatographisch reines **4** isoliert. Ausbeute 5.79 g (62%; lt. [17] 2%); Schmp. 70°C ($65\text{--}66^\circ\text{C}$ [17]). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3) $\delta = 0.77$ (s, flankiert von 2 d durch ^{117}Sn , ^{119}Sn ; $^2J[^{117}\text{Sn},\text{H}] = 51$ Hz; $^2J[^{119}\text{Sn},\text{H}] = 56$ Hz; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$); 7.30–8.70 (kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.9/9.1 (ber. 9/9).

IR (KBr; cm^{-1}): 1620, 1520 (aromat. Gerüstschw.); 1445 ($\delta[\text{CH}_3]$); 780, 735 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$); 530, 515 ($\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$). MS (EI): $M^+ m/e = 342$ (ber. 342 für Hauptisotop ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 59.73; H, 5.27. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Sn}$ (341.04) ber.: C, 59.88; H, 5.28%.

9-Anthracenyl-tri(n-butyl)stannan (9-[Tri(n-butyl)stannyl]anthracen) (**3a**). 9.46 g (16.3 mmol) Hexa(n-butyl)distannan wurden bei Raumtemp. 30 h in 160 ml Tetraglyme mit 2.01 g (87.4 mmol) fein zerkleinertem Natrium intensiv gerührt. Die durch Glaswolle in einen Tropftrichter filtrierte Grüne Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und dann innerhalb von 30 min zu einer ebenfalls auf 0°C gekühlten Lösung von 5.2 g (16.3 mmol) 9-Bromanthracen in 60 ml Tetraglyme getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei 0°C und weitere 8 h bei Raumtemp. gerührt. Die jetzt zweiphasige Mischung wurde mit 300 g Eiswasser hydrolysiert. Nach Ausschütteln mit 300 ml CH_2Cl_2 , Phasentrennung und Nachextraktion der wässrigen Phase mit dreimal je 100 ml CH_2Cl_2 wurde das CH_2Cl_2 im Rotationsverdampfer von den vereinigten organischen Phasen abgezogen. Die verbliebene Tetraglyme-Lösung wurde mit je 300 ml Wasser und Petrolether versetzt. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Schicht viermal mit je 100 ml Petrolether extrahiert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels von den vereinigten organischen Phasen verbliebene Rückstand wurde in 50 ml CH_2Cl_2 (als Lösungsvermittler) gelöst; nach Zufügen von 50 ml n-Heptan wurde das CH_2Cl_2 im Rotationsverdampfer wieder abgezogen. Dabei fielen unumgesetztes 9-Bromanthracen sowie entstandenes Anthracen aus; sie wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde noch zweimal in gleicher Weise behandelt und anschließend in der Kugelrohr-Apparatur destilliert; es wurde ein gelbes Öl isoliert, das im Kühlschrank kristallisierte. Ausb. 0.35 g (4%); Schmp. $14-16^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 ; 60 MHz): $\delta = 0.60-2.30$ (kompl. m der $\text{n-C}_4\text{H}_9$); 7.42–8.71 (kompl. m der $9\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 27.7/8.3 (ber. 27/9). IR (Film zw. KBr-Platten; cm^{-1}): 1510 (Gerüstschw.); 1465, 1440 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$, $\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$); 1375 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 780, 735 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$); 690, 660, 610, 515 (typisch für $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$). MS (EI; 70 eV): $M^+ m/e = 468$ (ber. 468 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 66.62; H, 7.50. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Sn}$ (467.25) ber.: C, 66.83; H, 7.77%.

Tri(n-butyl)(9-phenanthrenyl)stannan (9-Tri(n-butyl)stannyl]phenanthren) (**3b**). Zu einer aus 9.50 g (36.9 mmol) 9-Bromphenanthren und 0.90 g (37.0 mmol) Magnesium in 70 ml absol. Tetrahydrofuran innerhalb von 4 h unter Rückfluß hergestellten Lösung von 9-Phenanthrenylmagnesiumbromid wurde langsam eine Lösung von 10.00 g (33.0 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 40 ml THF getropft; dann wurde das Gemisch zunächst 5 h unter Rückfluß und schließlich noch 15 h bei Raumtemp. gerührt. Das überschüssige Grignard-Reagenz wurde mit 200 g Eiswasser hydrolysiert und die wässrige Lösung dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die über Na_2SO_4 getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit; der Rückstand wurde im Vakuum rektifiziert. Ausb. 8.01 g, gelbes Öl; Sdp. $200^\circ\text{C}/0.02$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.5997$. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 ; 60 MHz): 0.6–2.0 (kompl. m; $\text{n-C}_4\text{H}_9$); 7.4–8.1 (kompl. m von $7\text{H}_{\text{aromat}}$); 8.3–8.9 (m von H(1) und H(8)); gem. Int.-Verh. 27.1/6.8/2.1 (ber. 27/7/2). IR (Film): 1490 (Gerüstschw.); 1465, 1450 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$); 1370 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 760, 745, 720 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$); 690, 665, 600, 520 (typ. f. $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$). MS (EI): $M^+ m/e = 468$ (ber. 468 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 66.95; H, 7.53. $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Sn}$ (467.28) ber.: C, 66.83; H, 7.77%.

(5-Acenaphthenyl)tri(n-butyl)stannan (5-[Tri(n-butyl)stannyl]acenaphthen) (**3c**). Analog zu **3b** aus 7.81 g (33.5 mmol) 5-Bromacenaphthen und 0.82 g (33.7 mmol) Magnesium in 70 ml THF (3 h unter Rückfluß) und 9.40 g (28.9 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 40 ml THF (4 h unter Rückfluß, dann 22 h bei Raumtemp.). Ausb. 6.41 g (50%), gelbes Öl, Sdp. 170–176 °C/0.10–0.03 Torr; $n_D^{20} = 1.5493$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): 0.7–2.6 (kompl. m; n- C_4H_9); 3.44 (m; $\text{CH}_2\text{--CH}_2$); 7.55–8.36 (m von $5\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 27.5/3.8/4.7 (ber. 27/4/5). IR (Film): 1605 (Gerüstschw.); 1470, 1460 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$); 1380 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 840, 820, 770 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat}}]$); 695, 670, 600, 510 (typ. für $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$). MS (EI): $M^+ m/e = 444$ (ber. 444 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 65.27; H, 8.33. $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Sn}$ (443.26) ber.: C, 65.03; H, 8.19%.

Tri(n-butyl)(1-pyrenyl)stannan (1-[Tri(n-butyl)stannyl]pyren) (**3d**). Analog zu **3b** aus 3.94 g (14.0 mmol) 1-Brompyren und 0.35 g (14.4 mmol) Magnesium in 60 ml THF (2.5 h unter Rückfluß) und 3.16 g (9.7 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan (4 h unter Rückfluß, 15 h bei Raumtemp.). Ausb. 1.71 g (36%), gelbes Öl, Sdp. 220 °C/0.01 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): 0.7–2.3 (kompl. m; n- C_4H_9); 8.2–9.0 (m; $9\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 26.2/9.8 (ber. 27/9). IR (Film): 1465, 1455 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$); 1375 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 845, 840, 725 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat}}]$); 690, 615, 600, 520 (typ. für $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$). MS (EI): $M^+ m/e = 492$ (ber. 492 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 68.62; H, 7.36. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Sn}$ (492.30) ber.: C, 68.48; H, 7.39%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(9-phenanthrenyl)platin(II) (**5b**). 0.55 g (1.55 mmol) $[\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})\text{Cl}_2]$ (**4**) [3] und 2.01 g (4.31 mmol) **3b** in 50 ml CH_2Cl_2 wurden 24 h unter Rückfluß erhitzt. (Der Fortschritt der Reaktion wurde dünnschicht-chromatographisch kontrolliert; nach 24 h war kein $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ mehr nachweisbar.) Zu der auf Raumtemp. abgekühlten Lösung wurde die Hälfte ihres Volumens an Methanol gegeben, dann im Rotationsverdampfer das CH_2Cl_2 abgezogen und zur Vervollständigung der Kristallisation 24 h auf -20°C gekühlt. Die isolierten Kristalle wurden zunächst mit 10 ml Methanol, dann mit 5 ml Ether gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Ausb. 0.98 g (96%, bezogen auf eingesetztes **4**); bis 245 °C keine Phasenumwandlung, ab 245 °C Zersetzung. Infolge Schwerlöslichkeit kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. IR (KBr): 1610, 1565, 1520 (Gerüstschw.); 722, 760, 750, 745 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat}}]$); 620 ($\delta[\text{Ring}]$). MS (Felddesorption): $M^+ m/e = 657$ (ber. 657 für ^{195}Pt). Analyse: Gef. C, 65.75; H, 4.81. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Pt}$ (657.71) ber.: C, 65.74; H, 4.60%.

Bis(5-acenaphthenyl)(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (5c).

Analog zu **5b** aus 0.45 g (1.21 mmol) $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (**4**) [3] und 1.69 g (3.81 mmol) **3c** in 30 ml CH_2Cl_2 ; 29 h unter Rückfluß. Ausb.: 0.65 g (82%), farblose Kristalle vom Schmp. 238 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz; CAT 256 Scans): 2.7 (m; CH_2 aus COD); 3.2 (m; $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ aus Acenaphthenyl); 5.3 (m mit ^{195}Pt -H-Satelliten, $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}] = 38$ Hz; H_{olefin} aus COD); 6.7–7.7 (m von $8\text{H}_{\text{aromat}}$); 7.9–8.6 (m; H_{aromat} peri-ständ. zu Pt). IR (CsI): 1600, 1580, 1490 ($\nu[\text{C=C}]$, Gerüstschw.); 1460, 1430 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_2]$, $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$); 850, 840, 815, 775, 750 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat}}]$, $\gamma[\text{C--H}_{\text{olefin}}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 609$ (ber. 609 für ^{195}Pt). Analyse: Gef. C, 60.36; H, 4.99. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Pt} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ (652.14) ber.: C, 59.86; H, 4.79%.

Bis(9-anthracenyl)(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (7a). Zunächst analog zu **5b** aus 0.28 g (0.78 mmol) $[\text{Pt}(\eta^4\text{-NBD})\text{Cl}_2]$ (**6**) [4] und 0.80 g (2.35 mmol) **3a** in 40 ml CH_2Cl_2 ; 26 h bei Raumtemp., bis mit DC kein Reaktionsfortschritt mehr nachzuweisen war. Anschließend wurde dem Reaktionsgemisch das

gleiche Volumen CH_3OH zugefügt und dann das CH_2Cl_2 im Rotationsverdampfer entfernt. Aus der verbliebenen Suspension in CH_3OH wurden nach 24 h bei -20°C und Trocknen im Vakuum 0.33 g (51%) **7a** isoliert. Schmp. 216°C (Zers.). Infolge Schwerlöslichkeit kein ^1H -NMR-Spektrum registrierbar. IR (KBr): 1618, 1565, 1490 ($\nu[\text{C}=\text{C}]$; Gerüstschw.); 1310 ($\delta[\text{C}-\text{H}_{\text{Brückenkopf}}]$); 875, 845, 836, 765, 745, 730 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$, $\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{olefin}}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 641$ (ber. 641 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 61.89; H, 3.96. $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{Pt} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (684.14) ber.: C, 62.33; H, 3.98%.

(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis(9-phenanthrenyl)platin(II) (**7b**). Analog zu **7a** aus 0.39 g (1.09 mmol) $[\text{Pt}(\text{NBD})\text{Cl}_2]$ (**6**) [4] und 1.19 g (2.51 mmol) **3b** in 30 ml CH_2Cl_2 ; 4 h bei Raumtemp.; Ausb. 0.64 g (92%); Schmp. 203°C (Zers.). ^1H -NMR (CDCl_3 ; 60 MHz; CAT, 158 Scans): 1.8 (m; CH_2 aus NBD); 4.5 (m; $\text{H}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD); 5.8 (m; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}] = 39$ Hz; H_{olefin} aus NBD); 7.2–8.1 (m von $12\text{H}_{\text{aromat}}$); 8.3–8.7 (m von 7H, 8H); 8.7–9.3 (m; 2 *peri*- H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 2.2/1.9/4.3/11.9/3.8/1.9 (ber. 2/2/4/12/4/2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 51.0 ($\text{C}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD); Signal von CH_2 aus NBD nicht sicher identifizierbar; 97.1 (C_{olefin} aus NBD, keine ^{195}Pt , ^{13}C -Satelliten identifizierbar); C_{aromat} : 109.0, 122.2, 122.7, 124.0, 125.1, 127.1, 129.7, 132.0, 133.0. IR (KBr): 1610, 1565, 1490 ($\nu[\text{C}=\text{C}]$, Gerüstschw.); 1315 ($\delta[\text{C}-\text{H}_{\text{Brückenkopf}}]$); 770, 760, 750, 742, 720 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$, $\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{olefin}}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 641$ (ber. 641 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 64.93; H, 4.08. $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{Pt}$ (641.67) ber.: C, 65.51; H, 4.08%.

Bis(5-acenaphthenyl)(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) (**7c**). Analog zu **8a** aus 0.44 g (1.22 mmol) $[\text{Pt}(\text{NBD})\text{Cl}_2]$ (**6**) [4] und 1.33 g (3.00 mmol) **3c** in 30 ml CH_2Cl_2 ; 6 h bei Raumtemp.; Ausb. 0.63 g (87%); Schmp. 167°C (Zers.). ^1H -NMR (CDCl_3 ; 60 MHz): 1.62 (m; CH_2 aus NBD); 3.20 (m; CH_2-CH_2 aus Acenaphthenyl); 4.27 (m; $\text{H}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD); 5.63 (m mit $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}] = 40$ Hz; H_{olefin} aus NBD); 6.50–7.60 (m von $8\text{H}_{\text{aromat}}$); 7.90–8.30 (m von 2 *peri*- H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 2.2/7.7/2.1/3.9/7.9/2.3 (ber. 2/8/2/4/8/2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 29.6, 30.4 (CH_2-CH_2 aus Acenaphthenyl); 50.7 ($\text{C}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD; $^2J[^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}] = 38.1$ Hz); 75.1 (CH_2 aus NBD; $^3J[^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}] = 46.9$ Hz); 97.1 (C_{olefin} aus NBD; $^1J[^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}] = 43.6$ Hz); C_{aromat} : 117.9, 119.9 ($J[^{195}\text{Pt},\text{C}] = 92.6$ Hz); 125.6, 126.3 ($J[^{195}\text{Pt},\text{C}] = 76.3$ Hz); 130.4 ($J[^{195}\text{Pt},\text{C}] = 49.1$ Hz); 136.5, 140.0; 140.2, 146.2, 150.4 (C(5); $^1J[^{195}\text{Pt},\text{C}] = 1157.2$ Hz). IR (KBr): 1600, 1575, 1485 ($\nu[\text{C}=\text{C}]$, Gerüstschw.); 1430, 1400 ($\delta[\text{CH}_2]$); 1310 ($\delta[\text{C}-\text{H}_{\text{Brückenkopf}}]$); 835, 810, 770, 750 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 593$ (ber. 593 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 62.78; H, 4.21. $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Pt}$ (593.63) ber.: C, 62.72; H, 4.41%.

(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis(1-pyrenyl)platin(II) (**7d**). Analog zu **7a** aus 0.38 g $[\text{Pt}(\text{NBD})\text{Cl}_2]$ (**6**) [4] und 1.28 g (2.60 mmol) **3d** in 40 ml CH_2Cl_2 ; 20 h bei Raumtemp.; Ausb. 0.37 g (46%); Schmp. 161°C (Zers.). ^1H -NMR (CDCl_3 ; 60 MHz): 1.30 (m; CH_2 aus NBD); 4.00 (m; $\text{H}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD); 5.48 (m mit ^{195}Pt , H-Satelliten; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}] = 41$ Hz; H_{olefin} aus NBD); 7.43–8.25 (m von $16\text{H}_{\text{aromat}}$); 9.05 (d, flankiert von Pt, H-Satelliten; $^3J[^{195}\text{Pt},\text{H}] = 10$ Hz; $2\text{H}_{\text{aromat}}$ *peri*-ständ. zu Pt); gem. Int.-Verh. 2.3/1.9/3.7/15.7/2.4 (ber. 2/2/4/16/2). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): 50.0 ($\text{C}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD; $^2J[^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}] = 36$ Hz); 74.2 (CH_2 aus NBD); 95.5 (C_{olefin} aus NBD; $^1J[^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}] = 47.8$ Hz); C_{aromat} : 112.0, 124.3, 124.9, 125.6, 127.4, 132.5, 133.9, 151.9 (C(1)). IR (KBr): 1620, 1585, 1475 ($\nu[\text{C}=\text{C}]$, Gerüstschw.); 1310 ($\delta[\text{C}-\text{H}_{\text{Brückenkopf}}]$); 840, 820, 720 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$, $\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{olefin}}]$); 785, 755 ($\nu[\text{C}-\text{Cl}]$ aus CH_2Cl_2 ; s. Analyse). MS (FD): $M^+ m/e = 689$

(ber. 689 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 60.89; H, 3.49. $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{Pt} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (766.63) ber.: C, 61.37; H, 3.42%.

cis-Bis(9-anthracenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (8a). 0.17 g (0.26 mmol) **7a** und 1.30 g (5.00 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurden unter Argon-Schutzgas in 30 ml CH_2Cl_2 117 h bei Raumtemp. intensiv gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer zunächst vollständig abgezogen, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH_2Cl_2 wieder gelöst und diese Lösung mit 20 ml Methanol überschichtet. Die nach 24 h bei -20°C gebildeten Kristalle wurden isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausb. 0.20 g (93%); Schmp. 192°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz; CAT, 16 Scans): 6.7–7.7 (kompl. m von $44\text{H}_{\text{aromat}}$); 9.2–9.5 (m von 4 *peri*- H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 44.2/3.8 (ber. 44/4). $^{31}\text{P-NMR}$ (Bruker MSL 300; CDCl_3 ; H_3PO_4 extern. Stand.): $\delta = 12.80$; $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}] = 1745$ Hz: *cis*-Konfiguration [18,19]. IR (KBr): 1435, 1095, 1000 (typisch für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 865, 725 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 695 ($\delta[\text{Ring}]$; $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 538, 525, 515, 490 (*cis*-Konfiguration [20–26]). MS (FD): M^+ $m/e = 1073$ (1073 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 67.74; H, 4.09. $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1173.18) ber.: C, 67.73; H, 4.21%.

cis-Bis(9-phenanthrenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (8b). Analog zu **8a** aus 0.24 g (0.37 mmol) **7b** und 0.31 g (1.17 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 40 ml CH_2Cl_2 ; 4 h Raumtemp.; Ausb. 0.30 g (74%); Schmp. 155°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): 6.6–7.9 (kompl. m von $42\text{H}_{\text{aromat}}$); 8.0–8.4 (m von 1H und 8H am 9-Phenanthrenyl); 9.2–9.6 (m von $2\text{H}_{\text{aromat}}$ *peri*-ständ. zu Pt); gem. Int.-Verh. 41.5/4.4/2.1 (ber. 44/4/2). $^{31}\text{P-NMR}$ (JEOL FX 90; CDCl_3 ; H_3PO_4 extern. Stand.): $\delta = 15.28, 15.75$ (*E*- und *Z*-Konformation); $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}] = 1807$ Hz, gleich für *E* und *Z*; *cis*-Konfiguration [18,19]. IR (KBr): 1610, 1560 (Gerüstschw.); 1435, 1100, 1000 (typ. für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 875, 740, 725 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 695 ($\delta[\text{Ring}]$); 540, 530, 521, 502 (*cis*-Konfiguration [20–26]). MS (FD): M^+ $m/e = 1074$ (ber. 1074 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 71.78; H, 4.03. $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Pt}$ (1074.11) ber.: C, 71.51; H, 4.50%.

cis-Bis(5-acenaphthenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (8c). Analog zu **8a** aus 0.26 g (0.37 mmol) **7c** und 0.54 g (2.06 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 40 ml CH_2Cl_2 ; 40 h bei Raumtemp.; **8c** wurde außerdem aus 2.40 g (10.10 mmol) 5-Bromacenaphthen und 6.30 ml (10.10 mmol) 1.6 *M* *n*-Butyllithium/Hexan in 40 ml THF (3 h, Raumtemp.) und 0.78 g (0.99 mmol) *cis*- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2\}$ [27] (2.5 h bei Raumtemp.) dargestellt. Ausb. 0.61 g (59%, bezogen auf eingesetztes $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2\}$); Schmp. 140°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): 3.0 (m von $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.4–7.7 (m von $38\text{H}_{\text{aromat}}$); 8.2–8.6 (m von 2 *peri*- H_{aromat}). 300 MHz: 2.89–2.96 (m); 6.49–7.50 (m); 8.36–8.39 (m); Zuordnung wie oben; gem. Int.-Verh. 7.5/37.8/1.77 (ber. 8/38/2). $^{31}\text{P-NMR}$ (JEOL FX 90Q; CDCl_3 ; H_3PO_4 extern. Stand.): $\delta = 14.15, 15.88$ (*E* + *Z*); $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}] = 1768$ Hz (für *E* und *Z* gleich), *cis*-Konfiguration [18,19]. IR (KBr): 1606, 1590, 1570 (Gerüstschw.); 1435, 1100, 1000 (typ. für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 835, 810, 770, 745 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 540, 530, 520, 500 (*cis*-Konfiguration [20–26]). MS (FD): M^+ $m/e = 1025$ (ber. 1025 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 70.54; H, 4.73. $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Pt}$ (1026.07) ber.: C, 70.24; H, 4.72%.

cis-Bis(1-pyrenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (8d). Analog zu **8a** aus 0.13 g (0.19 mmol) **7d** und 0.14 g (0.53 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 30 ml CH_2Cl_2 ; 3 h bei 0°C , dann 2.5 h bei Raumtemp.; Ausb. 0.13 g (61%); keine Phasenumwandlung bis 300°C , langsame Zersetzung ab 150°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz; CAT, 64 Scans): 6.5–8.7 (kompl. m von $66\text{H}_{\text{aromat}}$); 9.1–9.5 (m von $2\text{H}_{\text{aromat}}$ *peri*-ständ. zu

Pt); gem. Int.-Verh. 65.9/2.1 (ber. 66/2). ^{31}P -NMR (Bruker AC 80; CDCl_3 ; H_3PO_4 extern. Stand.): $\delta = 16.74, 17.31$ ($E + Z$ Konformation spektroskopisch unterschiedbar, infolge zu geringer Lebensdauer jedoch nicht getrennt isolierbar; die isolierte kristalline Verbindung besitzt wahrscheinlich die (stabilere) E -Konformation); $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}] = 1795$ Hz, einheitlich für E und Z ; cis -Konfiguration [18,19]. IR (KBr): 1585 (Gerüstschw.); 1440, 1100, 1000 (typ. für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 840, 820, 750, 720 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$); 695 ($\delta[\text{Ring}]$); 542, 530, 520, 500 (cis -Konfiguration [20–26]). MS (FD): $M^+ m/e = 1121$ (ber. 1121 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 73.01; H, 4.47. $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Pt}$ (1122.16) ber.: C, 72.78; H, 4.31%.

cis-(9-Anthracenyl)(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chloroplatin(II) (**9a**). 0.46 g (1.28 mmol) $[\text{Pt}(\text{NBD})\text{Cl}_2]$ (**6**) [4] und 0.57 g (1.67 mmol) **3a** wurden in 65 ml CH_2Cl_2 7 h bei 0 °C intensiv gerührt. Nach vorheriger Zugabe von 20 ml *n*-Heptan wurde das gesamte Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der verbliebene kristalline Rückstand wurde in einer 80 cm Säule (2 cm inn. D.) in CH_2Cl_2 an Kieselgel (mit 10% H_2O) chromatographiert. Ausb. 0.58 g (91%), gelbe Kristalle vom Schmp. 212 °C (Zers.). ^1H -NMR (CDCl_3 ; 60 MHz): 1.62 (m; CH_2 aus NBD); 4.05–4.45 (m; $\text{H}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD); 4.75 (m mit ^{195}Pt , H-Satelliten; $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}] = 76$ Hz; $2\text{H}_{\text{olefin}}$ zu Cl); 6.05 (m mit ^{195}Pt , H-Satelliten; $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}] = 32$ Hz; $2\text{H}_{\text{olefin}}$ *trans* zu 9-Anthracenyl); 7.20–8.16 (m von $7\text{H}_{\text{aromat}}$); 8.65–9.05 (m; 2 *peri*- H_{aromat}); gem. Int. Verh. 1.9/3.9/1.7/7.3/2.3 (ber. 2/(2+2)/2/7/2). IR (KBr): 1615, 1530, 1500 ($\nu[\text{C}=\text{C}]$, Gerüstschw.); 1435 ($\delta[\text{CH}_2]$); 1305 ($\delta[\text{C}-\text{H}_{\text{Brückenkopf}}]$); 805, 780, 760, 745, 735 ($\nu[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$); 315 ($\nu[\text{Pt}-\text{Cl}]$). MS (EI): $M^+ m/e = 499$ (ber. 499 für ^{195}Pt , ^{35}Cl). Analyse: Gef.: C, 50.57; H, 3.37. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClPt}$ (499.90) ber.: C, 50.46; H, 3.42%.

Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für großzügige Förderung. Außerdem wurde die Arbeit durch Mittel des Landes Baden-Württemberg (Forschungsschwerpunkt 44) gefördert.

Literatur

- 1 C. Weisemann und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 63.
- 2 C. Weisemann, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 299.
- 3 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.
- 4 D.W. Wertz und M.A. Moseley, *Spectrochim. Acta*, 36 A (1980) 467.
- 5 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.-A. Brune, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3860.
- 6 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 359.
- 7 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 907.
- 8 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.-A. Brune, *Acta Cryst. C*, 43 (1987) 473.
- 9 T. Debaerdemaeker, R. Baumgärtner und H.-A. Brune, *Z. Kristallogr.*, 180 (1987) 171.
- 10 R. Baumgärtner, H.-A. Brune und T. Debaerdemaeker, *Acta Cryst.*, (1988) im Druck.
- 11 T. Debaerdemaeker, K. Berhalter, C. Weisemann und H.-A. Brune, *Acta Cryst. C*, 43 (1987) 1253.
- 12 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, *Acta Cryst. C*, 43 (1987) 432.
- 13 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 221.
- 14 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 379.
- 15 R. Baumgärtner, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 221.
- 16 H.-A. Brune, W. Schäfer, K.-H. Spohn und C. Weisemann, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 367.
- 17 M. Bulpitt, W. Kitching, W. Adecock und D. Doddrell, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 161.
- 18 H.-A. Brune, J. Unsinn, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1606.

- 19 H.G. Alt, W.-D. Müller, J. Unsin und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 21.
- 20 S.H. Mastin, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1003.
- 21 H.-A. Brune und J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 928.
- 22 H.-A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1141.
- 23 J. Ertl, D. Grafl und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1982.
- 24 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.-A. Brune, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3860.
- 25 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 226.
- 26 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 621.
- 27 K.A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 229 (1936) 298.