

*Journal of Organometallic Chemistry*, 402 (1991) 435–442

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 21295

## Synthese und Struktur des Bis[tetra(n-butyl)ammonium]-bis{ [ $\mu$ -bromo]2,2'- $\eta^2$ -[4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl]-platinat(II)}

Hans-Albert Brune \*, Herbert Roth

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11,  
D-7900 Ulm/Donau (Deutschland)*

Tony Debaerdemaeker

*Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11,  
D-7900 Ulm/Donau (Deutschland)*

und Hans-Martin Schiebel

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30,  
D-3300 Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Juli 1990)

### Abstract

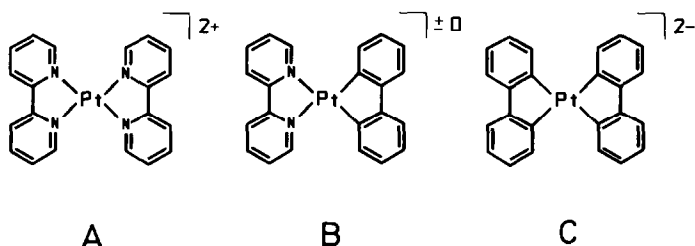
Attempts to synthesize anionic biphenyl complexes of platinum resulted in the isolation of the binuclear compound bis[tetra(n-butyl)ammonium]bis{  $\mu$ -bromo-2,2'- $\eta^2$ -[4,4'-bis(trifluoromethyl)biphenyl]platinate(II)}. The structure has been determined by X-ray analysis.

### Zusammenfassung

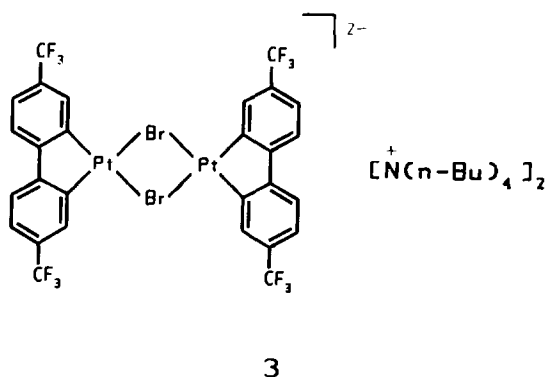
Bei Versuchen zur Synthese anionischer Biphenyl-Komplexe des Platins wurde der zweikernige Komplex Bis[tetra(n-butyl)ammonium]bis{  $\mu$ -bromo-2,2'- $\eta^2$ -[4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl]platinat(II)} isoliert, dessen Struktur durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert wurde.

---

Kürzlich berichteten wir über photochemische Untersuchungen an einer Verbindungsreihe, in der das substituierte Biphenyl-System und gleichzeitig Bipyridin oder Bipyrimidin als zweizählige Liganden an das zweiwertige Platin gebunden waren (Typ B) [1]. Bei diesen Untersuchungen entstand die Frage, ob eine Fortsetzung der Reihe. A  $\rightarrow$  B bis zum anionischen Komplex vom Typ C realisiert werden könnte. In diesem Zusammenhang interessierte uns insbesondere die Kombination des Kations vom Typ A mit dem anionischen System vom Typ C; denn diese Kombination ließ in der kristallinen Phase spezielle elektronische Eigenschaften erwarten. Es war vorauszusehen, daß das anionische System C durch Substituenten mit Akzeptor-Charakter in den Biphenyl-Liganden stabilisiert werden kann. Wir berichten hier über Syntheseveruche zur Darstellung ionischer Verbindungen mit dem Anion vom Typ C und über die Struktur der dabei tatsächlich isolierten Verbindung.



2,2'-Dibrom-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl (**1**) [1] wurde in den 2,2'-Positionen mit *n*-Butyllithium zum 2,2'-Dilithio-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl (**2**) metalliert. Die Reaktion von — in großem Überschuß eingesetztem — **2** mit Dichlorobis(diethylsulfid)platin(II) [2], Dichlorobis(tetrahydrothiophen)platin(II) [3], Dichlorobis(dimethylsulfoxid)platin(II) [4] oder Dikaliumtetrachloroplatinat(II) erzeugte jedoch keine ionischen Verbindungen mit dem Anion vom Typ C. Dagegen entstand mit dem unkomplexierten Platindichlorid ein ionischer Komplex, der nach Zugabe von Tetra(*n*-butyl)ammoniumbromid als salzartige Verbindung **3** isoliert werden konnte. Spektroskopische Untersuchungen und Analyse führten jedoch zur Konstitution eines zweikernigen Komplexes, dessen Struktur schliesslich durch eine Röntgen-Strukturanalyse endgültig gesichert werden konnte.



### Kristall- und Molekülstruktur von **3**

**3** kristallisiert in der Raumgruppe *Pcam* mit den Gitterkonstanten  $a = 22.049(5)$ ,  $b = 17.321(5)$ ,  $c = 16.806(4)$  Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle ( $Z = 4$ ). Figur 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die  $a, c$ -Ebene und Fig. 2 die Molekülstruktur von **3** mit der Atomnummerierung.

In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten mit den Temperaturfaktoren, in Tab. 2 die innermolekularen Atomabstände und in Tab. 3 schließlich die Bindungswinkel zusammengefaßt.

Auffallend an den Strukturdaten sind die großen Temperaturfaktoren, in denen sich die bereits bei Raumtemperatur intensiven Molekülschwingungen anzeigen. Als Folge dieser Dynamik lassen sich die Positionen eines Teiles der Fluor-Atome in den Trifluormethyl-Gruppen nicht lokalisieren. Das Anion ist gefaltet und besteht aus zwei Ebenen mit jeweils nahezu planarer Koordination von zwei Kohlenstoff-

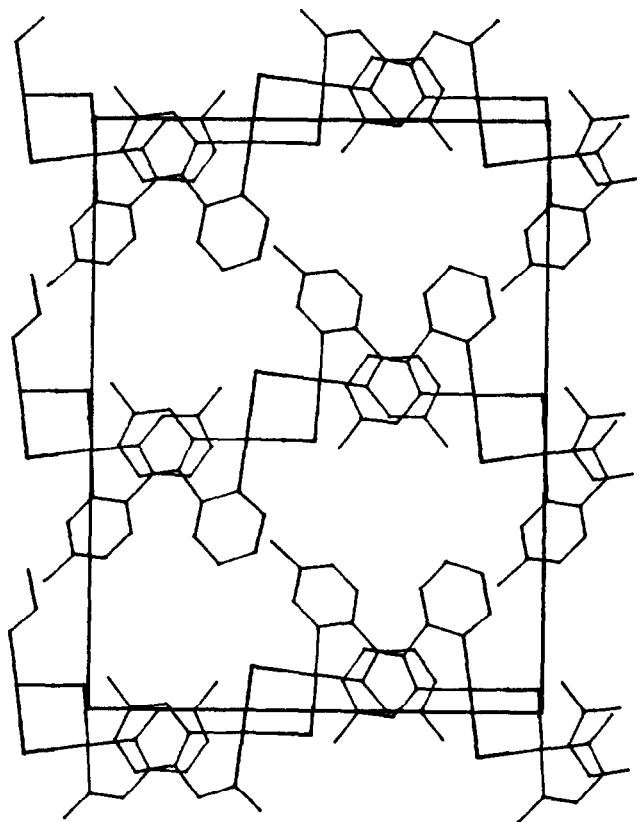


Fig. 1. Projektion der Elementarzelle von 3 auf die  $a,c$ -Ebene.

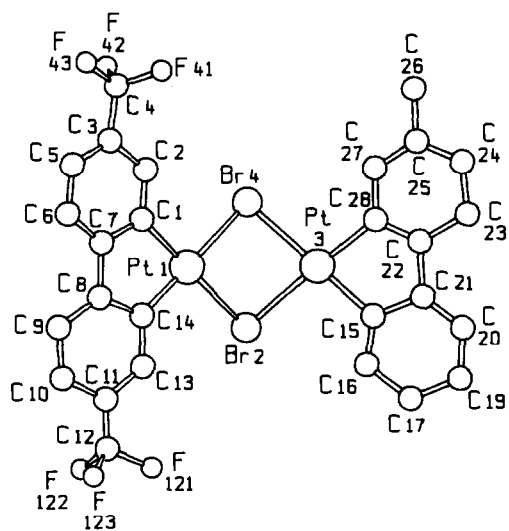


Fig. 2. Struktur des Moleküls 3 mit Atomnumerierung.

Tabelle 1

Atomkoordinaten und isotroper Temperaturfaktoren  $U$  (Fehler in Klammern)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$
Pt(1)	1.0613(0)	0.2349(0)	-0.0007(0)	0.043(0)
Pt(3)	0.9617(0)	0.1871(0)	0.1580(0)	0.042(0)
Br(2)	0.9597(1)	0.1659(1)	0.0087(1)	0.063(0)
Br(4)	1.0759(1)	0.1801(1)	0.1386(1)	0.060(0)
C(1)	1.1413(9)	0.2903(11)	-0.0059(15)	0.044(4)
C(2)	1.1850(11)	0.2903(13)	0.0498(14)	0.050(5)
C(3)	1.2399(15)	0.3323(16)	0.0361(18)	0.074(8)
C(4)	1.2857(14)	0.3300(17)	0.1000(19)	0.076(8)
F(41)	1.2648(9)	0.3538(11)	0.1695(15)	0.119(6)
F(42)	1.3111(12)	0.2591(14)	0.1073(16)	0.133(8)
F(43)	1.3307(10)	0.3777(12)	0.0867(14)	0.118(6)
C(5)	1.2461(15)	0.3747(17)	-0.0340(19)	0.079(8)
C(6)	1.2035(15)	0.3674(17)	-0.0902(20)	0.081(8)
C(7)	1.1506(12)	0.3283(13)	-0.0786(15)	0.056(6)
C(8)	1.1005(12)	0.3183(13)	-0.1371(15)	0.058(6)
C(9)	1.1046(13)	0.3485(16)	-0.2175(16)	0.065(7)
C(10)	1.0532(14)	0.3356(17)	-0.2647(18)	0.072(8)
C(11)	1.0005(12)	0.3007(13)	-0.2336(15)	0.056(6)
C(12)	0.9525(16)	0.2933(20)	-0.2831(23)	0.079(8)
F(121)	0.9003(16)	0.2640(16)	-0.2482(20)	0.165(10)
F(122)	0.9532(17)	0.2322(22)	-0.3356(32)	0.200(14)
F(123)	0.9375(19)	0.3449(28)	-0.3276(33)	0.241(18)
C(13)	1.0025(9)	0.2708(11)	-0.1556(13)	0.039(4)
C(14)	1.0514(10)	0.2769(13)	-0.1040(14)	0.044(5)
C(15)	0.8720(10)	0.1973(12)	0.1746(15)	0.052(5)
C(16)	0.8313(13)	0.1899(15)	0.1167(17)	0.064(7)
C(17)	0.7657(13)	0.1965(16)	0.1351(16)	0.070(7)
C(19)	0.7461(17)	0.2071(19)	0.2151(22)	0.089(9)
C(20)	0.7920(13)	0.2104(16)	0.2701(17)	0.066(7)
C(21)	0.8515(11)	0.2063(13)	0.2539(15)	0.054(6)
C(22)	0.9058(12)	0.2159(15)	0.3072(17)	0.061(6)
C(23)	0.8944(14)	0.2300(15)	0.3927(17)	0.067(7)
C(24)	0.9476(15)	0.2360(18)	0.4402(21)	0.076(8)
C(25)	1.0020(14)	0.2290(15)	0.4061(19)	0.068(7)
C(26)	1.0530(19)	0.2410(24)	0.4560(28)	0.094(11)
C(27)	1.0094(14)	0.2131(16)	0.3284(19)	0.073(7)
C(28)	0.9601(10)	0.2091(12)	0.2763(13)	0.041(5)
N(1A)	0.0402(9)	0.5668(12)	0.6044(12)	0.057(5)
C(10A)	0.0889(13)	0.5370(17)	0.6545(21)	0.081(8)
C(11A)	0.1152(17)	0.5977(20)	0.7089(23)	0.098(10)
C(12A)	0.1759(21)	0.5570(23)	0.7463(26)	0.121(13)
C(13A)	0.2309(22)	0.5549(27)	0.6878(31)	0.147(17)
C(20A)	-0.0058(13)	0.6124(16)	0.6450(18)	0.076(8)
C(21A)	-0.0417(17)	0.5646(22)	0.7035(25)	0.105(11)
C(22A)	-0.0935(22)	0.6118(25)	0.7346(27)	0.117(13)
C(23A)	-0.1313(27)	0.5788(32)	0.7980(38)	0.179(22)
C(30A)	0.0125(15)	0.4981(19)	0.5539(18)	0.080(8)
C(31A)	-0.0320(17)	0.5208(22)	0.4872(26)	0.111(12)
C(32A)	-0.0627(21)	0.4647(28)	0.4384(29)	0.124(14)
C(33A)	-0.1107(29)	0.4501(35)	0.4892(44)	0.186(23)
C(40A)	0.0675(12)	0.6286(15)	0.5450(16)	0.064(7)
C(41A)	0.1218(17)	0.5919(20)	0.4885(24)	0.105(11)
C(42A)	0.1460(21)	0.6571(26)	0.4370(26)	0.124(14)
C(43A)	0.2008(27)	0.6273(31)	0.3926(38)	0.173(20)

Tabelle 1 (continued)

Atom	x	y	z	$U_{iso}$
N(2B)	0.1009(13)	0.0454(17)	0.8045(19)	0072(7)
C(10B)	0.1195(18)	0.0076(22)	0.7285(23)	0.100(11)
C(11B)	0.1160(21)	0.0560(27)	0.6484(31)	0.140(16)
C(12B)	0.1338(37)	0.0157(45)	0.5541(45)	0.221(33)
C(13B)	0.1875(32)	0.0369(40)	0.5498(40)	0.195(26)
C(20B)	0.0340(17)	0.0806(23)	0.7918(24)	0.104(11)
C(21B)	-0.0150(20)	0.0137(23)	0.7918(24)	0.115(13)
C(22B)	-0.0783(24)	0.0563(30)	0.8062(33)	0.145(17)
C(23B)	-0.1293(30)	-0.0079(37)	0.8016(38)	0.185(24)
C(30B)	0.1065(21)	-0.0101(25)	0.8614(28)	0.130(15)
C(31B)	0.0909(23)	0.0266(30)	0.9551(33)	0.145(17)
C(32B)	0.0866(36)	-0.0278(51)	1.0332(48)	0.231(34)
C(33B)	0.0723(76)	-0.0984(-)	0.9873(-)	0.535(-)
C(40B)	0.1409(19)	0.1169(23)	0.8145(28)	0.125(13)
C(41B)	0.2082(23)	0.0895(28)	0.8351(31)	0.148(16)
C(42B)	0.2396(45)	0.1804(47)	0.8176(62)	0.252(39)
C(43B)	0.2811(33)	0.2000(38)	0.7975(45)	0.182(23)

Atomen und zwei Bromid-Ionen um die beiden Platin-Zentralatome; beide Ebenen sind um die Verbindungslinie zwischen den — die Brücken im zweikernigen Anion bildenden und damit beiden Ebenen gemeinsamen — Bromo-Liganden um einen Winkel von  $138.1^\circ$  zwischen den Flächennormalen geneigt.

### Experimenteller Teil

**Geräte.**  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 360 L; chemische Verschiebungen auf der  $\delta$ -Skala in ppm gegen Tetramethylsilan inn. Stand. ( $\delta[\text{TMS}] = 0.00$ ); Lösungsmittel Aceton- $d_6$ . IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 577; Aufnahmen als KBr-Presslinge, Frequenzangaben in  $\text{cm}^{-1}$ . Massenspektren: Doppelt-fokussierendes Massenspektrometer Finnigan MAT 8430; Ionisierungstechnik: Fast Atom Bombardment (FAB); Matrix 2-Nitrobenzylalkohol. Analysen: Heraeus CHN-O-Rapid.

### Synthese

Lösungsmittel wurden — soweit erforderlich — nach bekannten Verfahren [5] gereinigt, getrocknet und durch Einleiten von trockenem Argon von Sauerstoff befreit. Die Synthese wurde in scharf getrockneten Reaktionsgefäßen unter Argon-Schutzgas nach der Schlenk-Technik durchgeführt.

*Bis[tetra(n-butyl)ammonium]bis{ $\mu$ -bromo-2,2'- $\eta^2$ -[4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl]-platinat(II)}* (3). 1.73 g (3.86 mmol) 2,2'-Dibrom-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl [1] wurden in 40 ml absol. Diethylether bei  $-70^\circ\text{C}$  durch Zutropfen von 4.7 ml (7.50 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan zu 2,2'-Dilithio-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl (2) metalliert. Die Reaktionslösung wurde 3 h weitergerührt und während dieser Zeit zur Vervollständigung der Umsetzung auf Raumtemp. erwärmt. Dann wurden zu der wieder auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung in einer Portion 0.200 g (0.75 mmol)  $\text{PtCl}_2$  zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 18 h unter langsamer Erwärmung auf Raumtemp. weitergerührt.

Tabelle 2

## Bindungsabstände und Standardabweichung in Klammern (Å)

Pt(1)–Br(2)	2.544(3)	Pt(1)–Br(4)	2.547(3)
Pt(3)–Br(2)	2.536(3)	Pt(3)–Br(4)	2.540(3)
Pt(1)–C(1)	2.010(21)	Pt(1)–C(14)	1.894(24)
Pt(3)–C(15)	2.005(24)	Pt(3)–C(28)	2.024(23)
Pt(1)–Pt(3)	3.553(1)	C(1)–C(2)	1.343(33)
C(1)–C(7)	1.404(35)	C(2)–C(3)	1.430(41)
C(3)–C(4)	1.475(42)	C(3)–C(5)	1.394(39)
C(4)–F(41)	1.321(36)	C(4)–F(42)	1.355(35)
C(4)–F(43)	1.311(34)	C(5)–C(6)	1.338(45)
C(6)–C(7)	1.363(41)	C(7)–C(8)	1.489(37)
C(8)–C(14)	1.413(35)	C(8)–C(9)	1.451(37)
C(9)–C(10)	1.401(42)	C(10)–C(11)	1.410(42)
C(11)–C(12)	1.352(44)	C(11)–C(13)	1.410(34)
C(12)–F(121)	1.387(45)	C(12)–F(122)	1.378(52)
C(12)–F(123)	1.211(56)	C(13)–C(14)	1.389(32)
C(15)–C(16)	1.330(37)	C(16)–C(17)	1.483(44)
C(17)–C(19)	1.424(46)	C(20)–C(19)	1.373(47)
C(20)–C(21)	1.340(38)	C(21)–C(15)	1.416(35)
C(21)–C(22)	1.506(39)	C(22)–C(23)	1.480(41)
C(22)–C(28)	1.309(35)	C(23)–C(24)	1.421(44)
C(25)–C(26)	1.418(52)	C(25)–C(27)	1.346(45)
C(27)–C(28)	1.398(38)		
N(1A)–C(10A)	1.458(37)	N(1A)–C(20A)	1.455(35)
N(1A)–C(30A)	1.585(39)	N(1A)–C(40A)	1.584(34)
C(10A)–C(11A)	1.509(46)	C(11A)–C(12A)	1.639(58)
C(12A)–C(13A)	1.561(61)	C(20A)–C(21A)	1.510(47)
C(21A)–C(22A)	1.499(57)	C(22A)–C(23A)	1.469(69)
C(30A)–C(31A)	1.539(50)	C(31A)–C(32A)	1.441(58)
C(32A)–C(33A)	1.381(73)	C(40A)–C(41A)	1.656(46)
C(41A)–C(42A)	1.519(54)	C(42A)–C(43A)	1.511(68)
N(1B)–C(10B)	1.492(47)	N(1B)–C(20B)	1.610(46)
N(1B)–C(30B)	1.361(48)	N(1B)–C(40B)	1.530(49)
C(10B)–C(11B)	1.589(61)	C(11B)–C(12B)	1.776(79)
C(12B)–C(13B)	1.243(88)	C(20B)–C(21B)	1.584(53)
C(21B)–C(22B)	1.596(65)	C(22B)–C(23B)	1.584(76)
C(30B)–C(31B)	1.733(64)	C(31B)–C(32B)	1.618(83)
C(32B)–C(33B)	1.479(204)	C(40B)–C(41B)	1.596(60)
C(41B)–C(42B)	1.745(87)	C(42B)–C(43B)	1.033(107)

Anschließend wurde mit feuchtem Ether hydrolysiert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Aceton aufgenommen, die Lösung filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel wieder abgezogen. Der trockene Rückstand wurde in 20 ml Methanol gelöst und in dieser Lösung unter intensiven Rühren 0.480 g (1.50 mmol) Tetra(n-butyl)ammoniumbromid aufgelöst. Nach einiger Zeit fiel ein gelber Niederschlag aus, der isoliert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb. 0.390 g (65%, bezogen auf eingesetztes  $\text{PtCl}_2$ ); Schmp. 267 °C (Zers.). IR (KBr): 3050 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$ ); 3000-2850 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$ ); 1310 ( $\nu[\text{CF}_3]$ ); 825, 815 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$ ; 1,2,4-Trisubstitution [6]); die C–Br-Valenzschwingungsfrequenzen liegen — in Übereinstimmung mit Uson et al. [3] — außerhalb des erfaßbaren

Tabelle 3

## Bindungswinkel in Grad

C(1)–Pt(1)–Br(2)	178.8(7)	C(15)–Pt(3)–Br(2)	97.7(7)
C(1)–Pt(1)–Br(4)	96.1(7)	C(15)–Pt(3)–Br(4)	177.6(6)
C(1)–Pt(1)–C(14)	83.0(10)	C(15)–Pt(3)–C(28)	80.1(10)
Br(2)–Pt(1)–Br(4)	83.0(1)	Br(2)–Pt(3)–Br(4)	83.3(1)
C(14)–Pt(1)–Br(2)	97.8(7)	C(28)–Pt(3)–Br(4)	98.8(7)
C(14)–Pt(1)–Br(4)	179.0(7)	C(28)–Pt(3)–Br(2)	176.8(7)
Pt(1)–Br(2)–Pt(3)	88.7(1)	Pt(1)–Br(4)–Pt(3)	88.6(1)
C(2)–C(1)–C(7)	120.1(21)	C(7)–C(1)–Pt(1)	113.0(17)
C(2)–C(1)–Pt(1)	126.9(18)	C(1)–C(2)–C(3)	119.7(23)
C(2)–C(3)–C(4)	116.6(26)	C(2)–C(3)–C(5)	119.2(29)
C(4)–C(3)–C(5)	124.2(31)	C(3)–C(4)–F(41)	113.4(28)
F(41)–C(4)–F(42)	110.3(28)	C(3)–C(4)–F(42)	111.9(28)
F(41)–C(4)–F(43)	102.6(27)	F(42)–C(4)–F(43)	105.9(28)
C(3)–C(4)–F(43)	112.1(28)	C(3)–C(5)–C(6)	118.5(32)
C(5)–C(6)–C(7)	123.1(32)	C(1)–C(7)–C(6)	118.9(26)
C(1)–C(7)–C(8)	114.3(22)	C(6)–C(7)–C(8)	126.8(26)
C(7)–C(8)–C(14)	111.5(22)	C(9)–C(8)–C(14)	126.7(25)
C(7)–C(8)–C(9)	121.7(25)	C(8)–C(9)–C(10)	114.7(26)
C(9)–C(10)–C(11)	121.7(27)	C(10)–C(11)–C(12)	117.3(28)
C(10)–C(11)–C(13)	118.4(25)	C(12)–C(11)–C(13)	124.1(27)
C(11)–C(12)–F(121)	115.1(33)	F(121)–C(12)–F(122)	90.0(30)
C(11)–C(12)–F(122)	117.2(33)	F(122)–C(12)–F(123)	100.0(41)
F(121)–C(12)–F(123)	107.8(38)	C(11)–C(12)–F(123)	121.5(39)
C(11)–C(13)–C(14)	125.3(22)	C(8)–C(14)–C(13)	112.8(22)
Pt(1)–C(14)–C(13)	129.3(17)	C(8)–C(14)–Pt(1)	117.9(18)
C(21)–C(15)–C(16)	118.9(24)	Pt(3)–C(15)–C(16)	123.7(20)
C(21)–C(15)–Pt(3)	117.2(18)	C(15)–C(16)–C(17)	119.9(26)
C(16)–C(17)–C(19)	120.2(29)	C(20)–C(19)–C(17)	114.7(34)
C(21)–C(20)–C(19)	125.6(31)	C(22)–C(21)–C(15)	108.5(22)
C(20)–C(21)–C(15)	120.6(26)	C(20)–C(21)–C(22)	130.7(26)
C(21)–C(22)–C(23)	117.4(26)	C(21)–C(22)–C(28)	118.8(24)
C(23)–C(22)–C(28)	123.8(27)	C(22)–C(23)–C(24)	114.6(28)
C(23)–C(24)–C(25)	119.6(32)	C(24)–C(25)–C(26)	116.6(33)
C(26)–C(25)–C(27)	120.4(34)	C(24)–C(25)–C(27)	123.0(33)
C(25)–C(27)–C(28)	121.5(30)	C(22)–C(28)–C(27)	117.3(24)
Pt(3)–C(28)–C(27)	127.6(19)	C(22)–C(28)–Pt(3)	115.0(19)
C(10A)–N(1A)–C(20A)	116(3)	C(10A)–N(1A)–C(30A)	109(2)
C(20A)–N(1A)–C(30A)	113(2)	C(20A)–N(1A)–C(40A)	101(2)
C(30A)–N(1A)–C(40A)	108(2)	C(10A)–N(1A)–C(40A)	109(2)
N(1A)–C(10A)–C(11A)	113(3)	C(10A)–C(11A)–C(12A)	104(3)
C(11A)–C(12A)–C(13A)	114(4)	N(1A)–C(20A)–C(21A)	112(3)
C(20A)–C(21A)–C(22A)	109(3)	C(21A)–C(22A)–C(23A)	118(4)
N(1A)–C(30A)–C(31A)	116(3)	C(30A)–C(31A)–C(32A)	123(4)
C(31A)–C(32A)–C(33A)	98(5)	N(1A)–C(40A)–C(41A)	112(2)
C(40A)–C(41A)–C(42A)	107(3)	C(41A)–C(42A)–C(43A)	108(4)
C(10B)–N(1B)–C(20B)	108(3)	C(10B)–N(1B)–C(30B)	105(3)
C(20B)–N(1B)–C(30B)	116(3)	C(20B)–N(1B)–C(40B)	104(3)
C(10B)–N(1B)–C(40B)	107(3)	C(30B)–N(1B)–C(40B)	116(4)
N(1B)–C(10B)–C(11B)	119(3)	C(10B)–C(11B)–C(12B)	123(4)
C(11B)–C(12B)–C(13B)	98(7)	N(1B)–C(20B)–C(21B)	110(3)
C(20B)–C(21B)–C(22B)	105(3)	C(21B)–C(22B)–C(23B)	107(4)
N(1B)–C(30B)–C(31B)	111(4)	C(30B)–C(31B)–C(32B)	122(5)
C(31B)–C(32B)–C(33B)	94(9)	N(1B)–C(40B)–C(41B)	109(3)
C(40B)–C(41B)–C(42B)	94(4)	C(41B)–C(42B)–C(43B)	135(9)

Frequenzbereiches. Massenspektrum (FAB, Matrix: 2-Nitrobenzylalkohol): Anion:  $m/z = 563$  (ber. 563 für  $C_{14}H_6BrF_6Pt$  (= Anion/2) mit  $^{79}Br$ ,  $^{195}Pt$ ); Kation:  $m/z = 242$  (ber. 242 für  $(C_4H_9)_4N^+$ ).  $^1H$ -NMR-Spektrum (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 8.17$  (3-H; s mit  $^{195}Pt$ -H-Satelliten,  $^3J[^{195}Pt,H]$  72 Hz); 7.28 (5-H; d;  $^3J[5-H,6-H]$  8.0 Hz); 7.20 (6-H; d;  $^3J[6-H,5-H]$  8.0 Hz); gem. Int.-Verh. 0.97/2.0 (ber. 1/(1 + 1)); zusätzlich ein kompl. Mult. der 72 H von  $(C_4H_9)_4N$ . Analyse: Gef.: C, 44.99; H, 5.43; N, 1.62.  $C_{60}H_{84}Br_2F_{12}N_2Pt_2$  (1611.28) ber.: C, 44.73; H, 5.25; N, 1.74%.

### Strukturanalyse

Ein Einkristall von **3** (ca.  $0.2 \times 0.2 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>) wurde bei Raumtemp. auf einem Philips PW 1100-Vierkreisdiffraktometer vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.7107$  Å, Graphit-Monochromator,  $\theta - 2\theta$ -Abtastung). Die Einheitszelle wurde anhand von 25 Reflexen bestimmt, Raumgruppe  $Pcam$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 22.049(5)$ ,  $b = 17.321(5)$ ,  $c = 16.805(4)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6418.01$  Å<sup>3</sup>. Die Intensitäten von drei Standardreflexen blieben während der gesamten Messzeit konstant,  $\omega - 2\theta$ -scan, 5927 gemessene Reflexe, davon 4855 beobachtet mit  $F > 2.0\sigma(F)$ . Empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 54.94$  cm<sup>-1</sup>. Die Struktur wurde mit dem XMY-Verfahren [7] und dem XMY84-Programm von Debaerdemaeker [8] ermittelt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme nur mit isotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung des SHELX-77-Programms von Sheldrick [9] solange verfeinert, bis die Parameterverschiebungen kleiner als die dazugehörigen Standard-Abweichungen waren;  $R = 0.0694$ ,  $R_w = 0.0707$ . Obwohl sich die Struktur gut bestimmen und verfeinern liess, ist es unmöglich, die Lagen des Trifluormethyl an C17 und der Fluor-Atome an C28 genau zu lokalisieren. Diese Fluor- und Kohlenstoff-Atome wurden deshalb in der Verfeinerung nicht berücksichtigt.

### Literatur

- 1 R. Hohenadel und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 101; T. Debaerdemaeker, R. Hohenadel und H.-A. Brune, *ibid.*, 350 (1988) 109; H.-A. Brune, R. Hohenadel, G. Schmidtberg und U. Ziegler, *ibid.*, 402 (1991) 179.
- 2 G.B. Kauffman und D.D. Cowan, *Inorg. Synth.*, Bd. 6, S. 211.
- 3 R. Uson, J. Forniés, Fr. Martínez und M. Tomás, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 888; R. Uson, J. Forniés, Fr. Martínez, M. Tomás und I. Reoyo, *Organometallics*, (1983) 1368.
- 4 J.H. Price, A.N. Williamson, R.F. Schramm und B.B. Wayland, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1280.
- 5 *Organikum*, 18. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977.
- 6 G. Sokrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 7 T. Debaerdemaeker und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 193.
- 8 T. Debaerdemaeker, XMY84 Programm, Univ. Ulm B.R.D., 1984.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX-77. Programm für die Strukturbestimmung, Cambridge, U.K., 1976.