

1. Bei Addition von  $R^+$  am Ring entstünde primär ein kationischer Cyclopentadien-Komplex, in dem der Rest R eine *exo*-Position am  $sp^3$ -hybridisierten C-Atom einnimmt. Daraus sollte sich wegen der günstigen sterischen Bedingungen für eine Wechselwirkung des Metalls mit dem *endo*-H-Atom nahezu ausschließlich – auch bei einem Molverhältnis (1):RX=1:1 – das Kation  $[C_5H_4R(PMe_3)_2CoH]^+$  bilden. Dies trifft jedoch nicht zu.

2. Bei einer (möglicherweise durch (1) katalysierten) Bildung von HX aus RX dürfte das Produktverhältnis  $[C_5H_4R(PMe_3)_2CoH]^+ : [C_5H_5(PMe_3)_2CoH]^+$  nicht in der

#### Arbeitsvorschriften

(3)–(5): Zur Lösung von 1 mmol (1) in 5 ml Ether läßt man bei  $-78^\circ C$  einen 3fachen Überschuß an Alkylbromid tropfen. Nach langsamem Auftauen bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der äußerst lufotempfindlich ist und direkt im Reaktionsgefäß zur Trockne gebracht wird. Gibt man zum festen Rückstand 2 mmol  $NH_4PF_6$  und anschließend 5 ml Methanol, so entstehen hellgelbe Kristalle, die filtriert und mit kaltem Ethanol und Ether gewaschen werden. Umkristallisation aus Aceton/Ether ergibt die analysenreinen  $PF_6^-$ -Salze; Ausbeute 85–95 %.

Tabelle 1.  $^1H$ -NMR-Daten von  $[C_5H_4R(PMe_3)_2CoH]PF_6$  in  $CD_3NO_2$  ( $\delta$ -Werte, TMS int.; J in Hz).

Komplex	Cyclopentadienyl $H^{3,4}$	$PM_{3}$	Co—H $J_{PH}$	R
(3)	4.68 m	5.12 m	1.50 vt	$-15.67 t$ 81 CH <sub>3</sub> : 1.15 d; CH: 2.47 sept [ $J_{HH}=6.6$ ]
(4)	4.63 m	5.11 m	1.53 vt	$-15.54 t$ 80 CH <sub>3</sub> : 1.15 s
(5)	4.61 m	5.17 m	1.55 vt	$-15.40 t$ 82 C—CH <sub>3</sub> : 1.21 s; CH <sub>2</sub> : [a]; CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> : 0.77 t [ $J_{HH}=7.5$ ]
(6)	4.72 m	5.40 m	1.51 vt	$-16.23 t$ 83 CH <sub>3</sub> : 0.17 s

[a] Verdeckt vom Signal der  $PM_{3}$ -Protonen.

Weise von der Konzentration an RX abhängen, wie es gefunden wird. Es müßte dann auch bei einem Überschuß an RX das Kation  $[C_5H_5(PMe_3)_2CoH]^+$  entstehen, was nicht der Fall ist.

Die Reaktion von (1) mit  $Me_3SiCl$  führt zu einem paramagnetischen Produkt. Bei Verwendung von  $Me_3SiOSO_2CF_3$  als Silylierungsreagens erhält man  $[C_5H_4SiMe_3(PMe_3)_2CoH]^+$ , das als  $PF_6^-$ -Salz (6) gefällt werden kann. Die NMR-Daten von (6) sind – zusammen mit denen von (3)–(5) – in Tabelle 1 angeführt.

Eine quantitative Umwandlung der kationischen Hydridokomplexe (3)–(6) in die entsprechenden Neutralverbindungen (7)–(10) (Tabelle 2) gelingt mit NaH in Tetrahydrofuran.

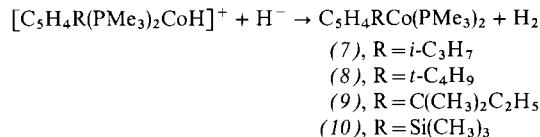


Tabelle 2.  $^1H$ -NMR-Daten von  $C_5H_4RCo(PMe_3)_2$  in  $C_6D_6$  ( $\delta$ -Werte, TMS int.; J in Hz).

Komplex	Cyclopentadienyl $H^{3,4}$	$PM_{3}$	R
(7)	3.62 m	4.60 m	1.00 vt CH <sub>3</sub> : 1.25 d; CH: 2.62 sept [ $J_{HH}=7.0$ ]
(8)	3.58 m	4.65 m	1.05 vt CH <sub>3</sub> : 1.33 s
(9)	3.49 m	4.61 m	0.98 vt C—CH <sub>3</sub> : 1.21 s; CH <sub>2</sub> : 1.57 q [ $J_{HH}=7.0$ ]; CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> : [a]
(10)	3.61 m	4.88 m	0.99 vt CH <sub>3</sub> : 0.30 s

[a] Verdeckt vom Signal der  $PM_{3}$ -Protonen.

Die außerordentlich milden Reaktionsbedingungen der Ringsubstitution von (1) unterscheiden sich deutlich von denen, die für die elektrophile Substitution von  $Fe(C_5H_5)_2$  oder  $C_5H_5Mn(CO)_3$  notwendig sind. Wir führen dies auf die *wesentlich höhere Basizität des Metallatoms* von (1) zurück, die zugleich auch erklärt, warum bei der Umsetzung dieses Komplexes, nicht jedoch bei den Reaktionen des Ferrocens und Cyclopentadienyltricarbonylmangans mit RX ein stabiles Folgeprodukt mit  $C_5H_4RM—H$ -Bindung isoliert werden kann.

(6): Darstellung analog, nur wird anstelle von RBr der Ester  $Me_3SiOSO_2CF_3$  verwendet; Ausbeute >95 %.

(7)–(10): Zu 1 mmol des entsprechenden Salzes (3)–(6) in wenig THF (3–5 ml) gibt man ca. 3 mmol NaH. Nach Beendigung der spontanen Gasentwicklung wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Filtration und Abziehen des Pentans ergibt ein dunkelbraunes, äußerst lufotempfindliches Öl. Die Ausbeute ist quantitativ.

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 826a]

- [1] Basische Metalle, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, unterstützt. – 5. Mitteilung: K. Leonhard, H. Werner, Angew. Chem. 89, 656 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 649 (1977).
- [2] G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade: Organometallic Compounds, 3. Ed., Vol. II. Methuen, London 1968, Kap. 4.
- [3] H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber., im Druck.
- [4] K. Decy, H. Werner, J. Organomet. Chem. 137, C28 (1977).
- [5] NMR-Daten von (2) siehe in [3].

#### Nachweis starrer Rotamere in disubstituierten Cyclopentadienylcobalt-Komplexen<sup>[1]</sup>

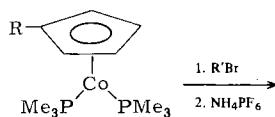
Von Werner Hofmann, Wolfgang Buchner und Helmut Werner<sup>[\*]</sup>

Die Rotationsbarriere um die Metall-Ring-Bindung in Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)metall-Komplexen gilt allgemein als sehr klein und beträgt für Ferrocene 2–5 kcal/mol<sup>[2]</sup>. Schätz-werte für andere Metallocene und für Cyclopentadienylmetall-carbonyle liegen in der gleichen Größenordnung. Für substituierte Monocyclopentadienyl-Komplexe  $C_5H_5-nR_nML_m$  sollte es möglich sein, durch Wahl genügend sperriger Substituenten R und großvolumiger (insbesondere nicht-stäbchenförmiger) Liganden L die freie Drehbarkeit um die Metall-Ring-Bindung so weit zu behindern, daß bestimmte Konformere (Rotamere) eingefroren werden können. Uns ist es jetzt erstmals gelungen, für Halbsandwichkomplexe des Cobalts eine solche eingefrorene Konformation nachzuweisen.

Monosubstituierte Derivate von Cyclopentadienylbis(trimethylphosphoran)cobalt wie (1) und (2) sind über die Zwischen-

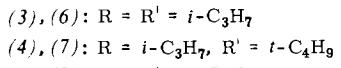
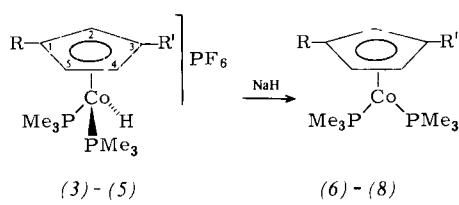
[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. W. Buchner, Dipl.-Chem. W. Hofmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

stufe  $[C_5H_4R(PMe_3)_2CoH]X$  zugänglich<sup>[3]</sup>. Auf analoge Weise können die disubstituierten kationischen Komplexe (3)–(5) sowie die Neutralverbindungen (6)–(8) erhalten werden.



(1), R = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

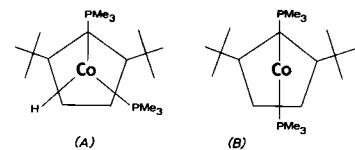
(2), R = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



Für (3) und (6) sind keine fixierten Rotamere nachweisbar. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen im Temperaturbereich von –60 bis +25°C für die PMe<sub>3</sub>-Gruppen jeweils das sehr charakteristische virtuelle Tripletts des Spektrontyps X<sub>n</sub>AA'X<sub>n</sub> für Protonen bzw. AA'X für <sup>13</sup>C<sup>[4]</sup> (X = <sup>1</sup>H oder <sup>13</sup>C; A = <sup>31</sup>P), welches auch für die Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>RCo(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoH]PF<sub>6</sub> (R = H, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, etc.) beobachtet wird<sup>[3]</sup> und dessen Auftreten chemische Äquivalenz der beiden A-Kerne voraussetzt. Die Tripletts-Aufspaltung der Signale der Protonen und C-Atome des Cyclopentadienyrrings in (3) und (6) durch die beiden Phosphoratome belegt ebenfalls die Gleichheit der Phosphanliganden und damit die ungehinderte Drehbarkeit um die Metall-Ring-Bindung.

Im Gegensatz dazu beweisen die NMR-Daten von (5) und (8) – selbst bei 100°C – das Vorliegen starrer Rotamere. So findet man für die beiden Phosphanliganden bei –60°C im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein typisches AB-Muster, das bei höherer Temperatur wegen des Quadrupolmoments von Cobalt nicht mehr genügend aufgelöst ist. Bei 25°C bis 100°C gibt sich die Nichtäquivalenz der PMe<sub>3</sub>-Liganden jedoch sehr klar in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erkennen: Man beobachtet in keinem Fall ein virtuelles Tripletts, da durch die Verschiedenheit der Phosphoratome die Bedingung für ein Spektrum des Typs X<sub>n</sub>AA'X<sub>n</sub> bzw. AA'X nicht mehr erfüllt ist. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen für die PMe<sub>3</sub>-Protonen vielmehr zwei Dubletts

(<sup>4</sup>J<sub>PCoPCH</sub> ist sehr klein) und die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren für die entsprechenden C-Atome zwei Dubletts von Dubletts, die jeweils durch einfache PH- bzw. PC-Kopplungen hervorgerufen werden. Am deutlichsten erkennt man anhand der nicht mehr gemittelten und somit unterschiedlichen Phosphor-Kopplungs-constanten der <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Signale der entsprechenden Ringatome die starre Struktur von (5) und (8) (Tabelle 1 und 2). Aus diesen Daten und aus der Tatsache, daß zwei chemisch nichtäquivalente *tert*-Butylgruppen für (5) nachweisbar sind, ergibt sich zweifelsfrei, daß (A) und (B) die bei der Synthese erhaltenen und wahrscheinlich stabilsten Rotamere von (5) und (8) sind.



Die gemischt-substituierten Komplexe (4) und (7) fügen sich in die Reihe zwischen (3)/(6) (frei drehbar) und (5)/(8) (starr) ein. Für (7) kann man bei –60°C im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zwei Phosphoratome unterscheiden, was eindeutig auf eine eingefrorene Konformation (analog zu (B)) hinweist. Ab –10°C ist ein „Auftauen“ dieser Anordnung und eine langsame Rotation um die Cobalt-Ring-Achse zu beobachten (Veränderung der Aufspaltung der NMR-Signale der Phosphan-H- und -C-Atome). Unterhalb –10°C findet man z. B. im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts bei δ = 24.62 mit <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 17.3 und <sup>3</sup>J<sub>PCoPC</sub> = 5.5 Hz, das bei höherer Temperatur in ein virtuelles Tripletts (δ = 25.14 mit |<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> + <sup>3</sup>J<sub>PCoPC</sub>| = 22.8 Hz, 50°C, in [D<sub>6</sub>]-Aceton) übergeht. Für (4) kann aus den NMR-Daten in bezug auf eine gehinderte oder nicht-gehinderte Rotation um die Cobalt-Ring-Achse keine konkrete Aussage gemacht werden, da durch die unsymmetrische Ringsubstitution die beiden Phosphoratome an ein prochirales Cobaltatom gebunden und daher in jedem Fall inäquivalent sind.

Die Frage, warum zwei *tert*-Butyl-Substituenten (in (5) und (8)) die Rotation des Cyclopentadienyrrings behindern, zwei Isopropyl-Substituenten (in (3) und (6)) dagegen nicht, mag mit der Vorstellung eines „Zahnradmechanismus“ beantwortet werden. Bei Vorliegen eines 1,3-(*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-Rings ist es offenbar nicht möglich, daß die *tert*-Butylgruppen bei einer Rotation um die Metall-Ring-Achse – trotz Drehbarkeit um die C—CMe<sub>3</sub>-Bindung – an den Trimethylphosphan-Liganden vorbeikommen. Wird jedoch eine der drei Me-Gruppen durch ein H-Atom ersetzt (d. h. *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> statt *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>),

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von (3), (5), (6) und (8) (δ-Werte, TMS int.; J in Hz; 25°C, 100 MHz).

	Solvans	Ring-H	PMe <sub>3</sub>	R	Co—H
(3)	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	4.67, 3H, t, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 1.5 <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> + <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 10.2	1.55, 18H, vt 1.56, 9H, d, J <sub>PH</sub> = 9.5 1.53, 9H, d, J <sub>PH</sub> = 10.2	2.64, 2H, sept, J <sub>HH</sub> = 7.0 1.26, 6H, d, J <sub>HH</sub> = 7.0 1.24, 6H, d, J <sub>HH</sub> = 7.0	– 15.39, 1H, t, J <sub>PH</sub> = 77
(5)	CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	5.03, 1H, m 4.81, 1H, m 4.30, 1H, m	1.56, 9H, d, J <sub>PH</sub> = 9.5 1.53, 9H, d, J <sub>PH</sub> = 10.2	1.23, 9H, s 1.20, 9H, s	– 15.56, 1H, t, J <sub>PH</sub> = 80
(6)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	H <sup>2</sup> : 3.40, 1H, txt, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 2.0, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 3.0 H <sup>4,5</sup> : 3.79, 2H, dxt, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 2.0, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 2.0	1.04, 18H, vt <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> + <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 7.2	2.57, 2H, sept, J <sub>HH</sub> = 6.6 1.27, 6H, d, J <sub>HH</sub> = 6.6 1.23, 6H, d, J <sub>HH</sub> = 6.6	
(8)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	H <sup>2</sup> : 3.37, 1H, txd, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 2.0, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 6.0 H <sup>4,5</sup> : 3.69, 2H, dxd, <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> = 2.0, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 4.5	1.11, 9H, d, J <sub>PH</sub> = 6.5 1.00, 9H, d, J <sub>PH</sub> = 6.5	1.28, 18H, s	

Tabelle 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von (5), (6) und (8) ( $^1\text{H}$ -entkoppelt,  $\delta$ -Werte, TMS int.; J in Hz; 25°C, 22.636 MHz).

	Solvans	Ring-C	$\text{PMe}_3$	R
(5)	[D <sub>6</sub> ]-Aceton	C <sup>1,3</sup> : 121.44, bs [a] 117.24, bs [a]	22.69, dd $^1\text{J}_{\text{PC}} = 28.7$ , $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1.5$	CMe <sub>3</sub> : [b] CCH <sub>3</sub> : 31.64, s
		C <sup>2,4,5</sup> : 86.18, t, $J_{\text{PC}} = 2.2$ 83.08, d, $J_{\text{PC}} = 5.1$ 71.58, dd, $J_{\text{P}1\text{C}} = 4.4$ $J_{\text{P}2\text{C}} = 2.1$	21.27, dd, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 28.7$ , $^3\text{J}_{\text{PC}} < 1.5$	31.51, s
(6)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	C <sup>1,3</sup> : 107.34, bs [a]	24.75, vt, $ ^1\text{J}_{\text{PC}} + ^3\text{J}_{\text{PC}}  = 22$	CHMe <sub>2</sub> : 28.00, s
		C <sup>2</sup> : 74.85, t, $J_{\text{PC}} = 2.2$		CCH <sub>3</sub> : 26.05, s
		C <sup>4,5</sup> : 71.28, t, $J_{\text{PC}} = 1.5$		24.53, s
(8)	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub>	C <sup>1,3</sup> : 110.86, d, $J_{\text{PC}} = 2.2$	24.37, dd, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 17.7$ , $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3.0$	CMe <sub>3</sub> : 29.21, s
		C <sup>2</sup> : 69.18, d, $J_{\text{PC}} = 3.7$		CCH <sub>3</sub> : 32.00, s
		C <sup>4,5</sup> : 69.83, d, $J_{\text{PC}} = 3.7$	23.47, dd, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 17.7$ , $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3.0$	

[a] PC-Kopplung nicht aufgelöst; [b] vom Solvenssignal verdeckt.

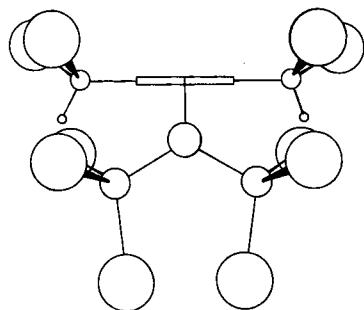


Abb. 1. Sterische Voraussetzungen für eine Rotation nach dem „Zahnradmechanismus“ am Beispiel von (6) (schematisch).

so können sich die beiden Ringsubstituenten während der Rotation wahrscheinlich so anpassen, daß im Moment des Vorbeigleitens an einem Trimethylphosphoran das H-Atom der Isopropylgruppe nach „innen“ gerichtet ist (vgl. Abb. 1).

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 826b]

- [1] Stereochemische Studien an Koordinationsverbindungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, unterstützt.
- [2] M. Rosenblum: Chemistry of the Iron Group Metallocens, Part I. Wiley-Interscience, New York 1965, S. 45.
- [3] H. Werner, W. Hofmann. Angew. Chem. 89, 838 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).
- [4] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).

## Neuartige Umwandlung von Diphenylcyclopropenon: CC-Doppelbindungsspaltung bei der Reaktion mit Platinkomplexen<sup>[\*\*]</sup>

Von W. Eamon Carroll, Michael Green, Judith A. K. Howard, Michel Pfeffer und F. Gordon A. Stone<sup>[\*]</sup>

Obwohl Cyclopropon-Metallkomplexe als Zwischenstufen metallkatalysierter Cooligomerisationen von Acetylenen und Kohlenmonoxid postuliert worden sind<sup>[1]</sup>, ist über Reaktionen dieser wichtigen Klasse kleiner Ringmoleküle mit Übergangsmetallverbindungen erst wenig bekannt. Eine inter-

[\*] Dr. W. E. Carroll, Dr. M. Green, Dr. J. A. K. Howard, Dr. M. Pfeffer, Prof. Dr. F. G. A. Stone [+]  
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol  
Bristol BS8 1TS (England)

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U. K. Science Research Council unterstützt.  
M. P. dankt für ein European Exchange Postdoctoral Fellowship der Royal Society und C.N.R.S.

essante Umsetzung mit Platin(0)-Komplexen tertärer Phosphane führt über  $\eta^2$ -Addition der C=C-Bindung von Cycloproponen am Metallzentrum zu Platinacyclobutenonen<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über eine anders verlaufende Aktivierung von Diphenylcyclopropenon, bei der die Öffnung des dreigliedrigen Rings durch völlige Spaltung der C=C-Bindung bewirkt wird.

In Toluol reagiert Diphenylcyclopropenon bei 25°C mit dem dreikernigen Platinkomplex  $[\text{Pt}_3(t\text{BuNC})_6]$ <sup>[3]</sup> unter Bildung der gelben zweikernigen Verbindung  $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-}(\text{PhC})_2\text{CO}\}(t\text{BuNC})_4]$  (1) [ $v_{\max}(\text{NC}) = 2168$  und  $2140 \text{ cm}^{-1}$ ], deren Molekülstruktur durch Röntgen-Strukturanalyse am Einkristall<sup>[4]</sup> aufgeklärt wurde (Abb. 1).

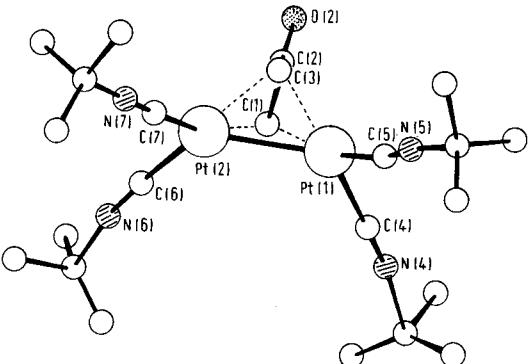


Abb. 1. Molekülstruktur von  $\mu_2$ -(Dibenzylketon- $\alpha,\alpha'$ -diyliden)-tetra-*tert*-butylisocyaniddiplatin (1); die beiden Phenylgruppen des brückenbildenden Liganden sind nicht eingezeichnet.

Das durch Ringöffnung entstandene Fragment C(1)C(2)C(3) ist im Komplex senkrecht zur Pt—Pt-Achse angeordnet, die ursprünglich an der CC-Doppelbindung des Cycloproponen-rings beteiligten Atome C(1) und C(3) haben nun einen Abstand von  $2.18(2) \text{ \AA}$ <sup>[5]</sup>. Die beiden Platinatome befinden sich in annähernd quadratisch-planarer Umgebung und sind von C(1) und C(3) gleich weit entfernt (mittlerer Pt—C-Abstand  $2.11 \text{ \AA}$ )<sup>[6]</sup>. Die Distanz zwischen C(2) und den Platinatomen (im Mittel  $2.50(2) \text{ \AA}$ ) ist größer als die Summe der Kovalenzradien ( $1.99 \text{ \AA}$ ), dennoch sprechen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Befunde<sup>[7]</sup> für eine bindende Wechselwirkung. Die mit  $1.26(2) \text{ \AA}$  ungewöhnlich lange C(2)O(2)-Bindung spiegelt sich in einer anomal niedrigen  $v_{\max}(\text{CO})$ -Bande bei  $1556 \text{ cm}^{-1}$  wider.

Die ungewöhnliche Bildungsweise des Komplexes (1) ist kein Einzelfall. Behandelt man  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  (cod = 1,5-Cyclooctadien)<sup>[8]</sup> in Diethylether bei  $-50^\circ\text{C}$  mit Methyl(vinyl)keton und gibt dazu Diphenylcyclopropenon, so entsteht der gelbe kristalline Komplex  $[\text{Pt}_2\{\mu_2\text{-}(\text{PhC})_2\text{CO}\}(\text{cod})_2]$  (2),  $F_p = 206^\circ\text{C}$  (Zers.),  $v_{\max}(\text{CO}) = 1570 \text{ cm}^{-1}$ . (2) reagiert mit *tert*-Butylisocyanid zu (1), mit Hydrogentetrafluoroborat zum