

Carben-Komplexe

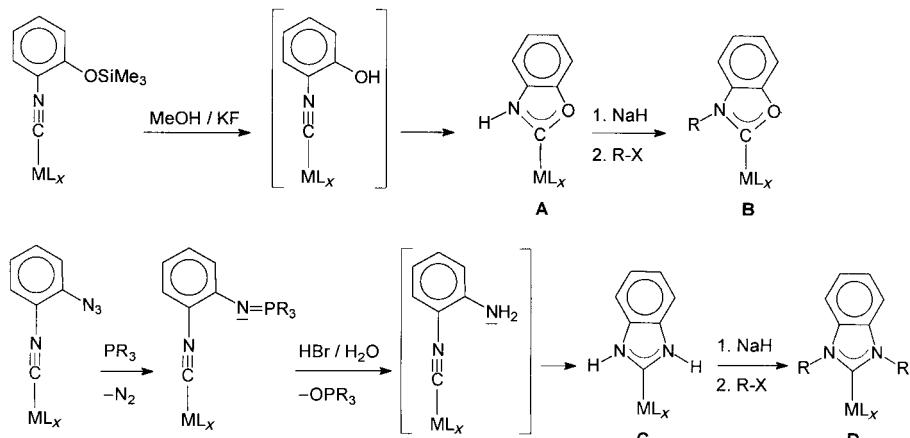
Templatsynthese eines koordinierten Tetracarben-Liganden mit Kronenether-Topologie**

F. Ekkehardt Hahn,* Volker Langenhahn,
Thomas Lügger, Tania Pape und Duc Le Van

Der nucleophile Angriff am Kohlenstoffatom von koordinierten Isocyaniden ist eine der ältesten Methoden zur Synthese von Carben-Komplexen.^[1] Insbesondere protische Nucleophile wie Alkohole und primäre Amine haben sich in dieser Reaktion als nützlich erwiesen. Sie führt in guten Ausbeuten zu Carben-Komplexen, die in den N-Positionen H-substituiert sind.^[2] Die Verwendung funktionalisierter Isocyanide, die sowohl die Isocyanidfunktion als auch die nucleophile Gruppe im selben Molekül enthalten (z. B. 2-Hydroxyethylisocyanid), führt im Falle der Koordination an Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen zu Komplexen mit heterocyclischen NH₂O-stabilisierten Carben-Liganden.^[3]

Wir berichteten über die templatgesteuerte Cyclisierung von 2-Hydroxyphenylisocyanid, das im Komplex aus 2-(Trimethylsiloxy)phenylisocyanid^[4] durch Spaltung der O-Si-Bindung erhalten wurde (Schema 1).^[5] Die Herstellung von Komplexen mit benzanellierten NH₂H-stabilisierten N-heterocyclischen

Carben-Liganden gelang ebenfalls in einer TemplatSynthese.^[6] Als Synthon für das frei nicht beständige 2-Aminophenylisocyanid kann beispielsweise 2-Azidophenylisocyanid eingesetzt werden, das sich im Komplex durch Staudinger-Reaktion^[7] aktivieren lässt und nach Hydrolyse des so gebildeten Iminophosphorans sofort zum NH₂H-stabilisierten Carben-Liganden cyclisiert. Der NH₂H- (in **A**) wie auch der NH₂H-stabilisierte Carben-Ligand (in **C**) können leicht in N-Position zu den Carben-Komplexen **B** bzw. **D** alkyliert werden (Schema 1). Die Carben-Liganden in den Komplexen **A–C** sind in freier Form nicht stabil. Die TemplatSynthese von **D** ist eine Alternative zur direkten Umsetzung von stabilen benzanellierten Carben-Liganden^[8,9] oder der Reaktion von Benzimidazolium-Salzen^[10] mit Übergangsmetallen zu Carben-Komplexen. Wir berichten hier über eine modifizierte Cyclisierungsreaktion von metallkoordiniertem 2-Azidophenylisocyanid, die zum Tetracarben-Komplex **[5](CF₃SO₃)₂** führt (Schema 2), sowie über die Verbrückung der vier NH₂H-stabilisierten Carben-Liganden in **[5]²⁺** zum cyclischen Tetracarben-Liganden mit Kronenether-Topologie (Schema 3).



Schema 1. Templatgesteuerte Cyclisierung von β -funktionalisierten Phenylisocyaniden zu N-heterocyclischen Carben-Liganden; $ML_x = W(CO)_5, Mo(CO)_5, Cr(CO)_5$.

Die Synthese von Tetracarben-Komplexdikationen des Typs **[5]²⁺** (Schema 2) aus einem planar-quadratischen Tetraakis(2-azidophenylisocyanid)metall(II)-Dikation durch vierfache Staudinger-Reaktion, Hydrolyse und Cyclisierung analog zur Bildung von **C** (Schema 1) erscheint zunächst problemlos möglich. Homoleptische Tetrakis(phenylisocyanid)-Komplexe von Pd^{II} und Pt^{II} sind beschrieben worden,^[11] während Ni^{II} Isocyanide polymerisiert.^[12] Die Synthese von Komplexen des Typs **[M(C≡N-Ar)₄]²⁺** ausgehend von PdX₂ oder PtX₂ (X = Cl, I) erfordert allerdings den Einsatz von ca. 10 Äquivalenten des Arylisocyanides und führt, besonders bei stöchiometrischem Einsatz des Arylisocyanides, häufig nur zu Diisocyanid-Komplexen^[13] des Typs **[MX₂(C≡N-Ar)₂]²⁺**. Ähnliches Verhalten wurde bei der Reaktion von 2-Azidophenylisocyanid **2** mit PtX₂-Salzen beobachtet. Die stärker nucleophilen Alkylisocyanide bilden dagegen leichter homoleptische Komplexe^[3e,14] mit Pt^{II} und Pd^{II}.

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dr. V. Langenhahn, Dr. T. Lügger, T. Pape, Dr. D. Le Van[†]
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3108
E-mail: fehahn@uni-muenster.de

[†] Verstorben am 22.9.2004.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 424) und dem Internationalen Graduiertenkolleg „Template Directed Chemical Synthesis“ (GRK 673) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

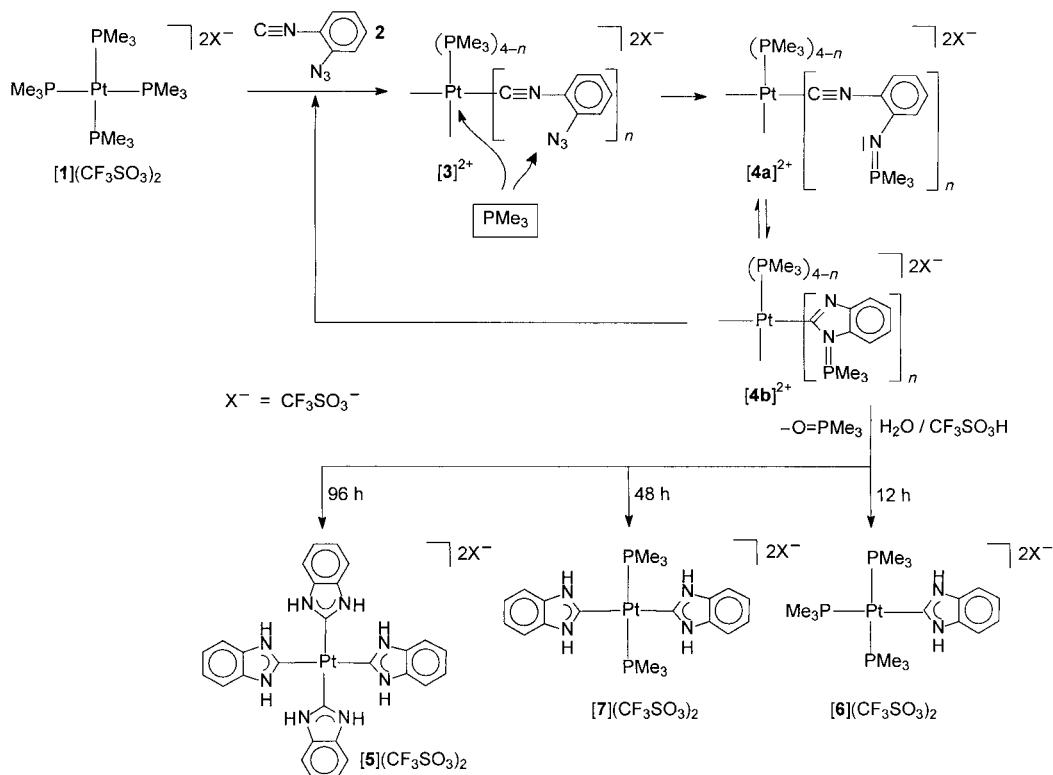
Um die Probleme bei der Synthese von Tetrakis(2-azido-phenylisocyanid)-Komplexen zu umgehen, wurde die templatkontrollierte Reaktionskaskade gemäß Schema 2 entwickelt. Dabei wird der Tetrakis(trimethylphosphan)-Komplex **[1](CF₃SO₃)₂** mit 4 Äquivalenten des Liganden **2** zur Reaktion gebracht. Im ersten Reaktionsschritt wird nur ein Phosphan-Ligand durch einen Isocyanid-Liganden unter Bildung des Komplexes **[3]²⁺** substituiert. Eine weitere Substitution findet zunächst nicht statt. Der freigesetzte Phosphan-Ligand kann jetzt unter Rückbildung von **[1]²⁺** erneut am Platinatom von **[3]²⁺** angreifen. Alternativ ist die Staudinger-Reaktion mit der Azidofunktion des Isocyanid-Liganden möglich. Verläuft diese Reaktion schneller als die Rücksubstitution, dann wird der Konkurrent um die Bindungsstelle am Platinatom (PMe₃) verbraucht, und es kommt zur irreversiblen Abspaltung von N₂ und der Bildung des Iminophosphoran-Komplexes **[4a]²⁺**. Diese Reaktion wird beobachtet.

Das chemische Gleichgewicht zwischen den Komplexen mit der offenen und der cyclisierten Form des Iminophosphoran-Liganden (**[4a]²⁺**/**[4b]²⁺**) liegt für Komplexe elektronenreicher Übergangsmetalle überwiegend auf der Seite der nicht cyclisierten Form (Typ **[4a]²⁺**), und diese wurde für den W(CO)₅-Komplex auch kristallographisch gesichert (Schema 1).^[6a,15] Das Pt^{II}-koordinierte Isocyanid-Kohlenstoffatom in **[4a]²⁺** ist allerdings für einen nucleophilen Angriff des Iminophosphoran-Stickstoffatoms weit stärker aktiviert. Wir postulieren daher, dass es in diesem Fall unter intramolekularem Ringschluss zur Bildung des Komplexes **[4b]²⁺** als Hauptprodukt kommt.^[16] Dies erklärt auch die nachfolgenden Reaktionen. Durch die Bildung des Ylidien-artigen

Heterocyclus in **[4b]²⁺** wird der dazu *trans*-ständige PMe₃-Ligand weit stärker labilisiert als dies durch einen Phenylisocyanid-Liganden möglich ist. Dadurch kommt es zu einer weiteren Substitution eines PMe₃-Liganden durch einen Liganden **2**, gefolgt von Staudinger-Reaktion und Cyclisierung. Insgesamt wird der Zyklus Substitution, Staudinger-Reaktion und Bildung des Heterocyclus viermal durchlaufen. Nach einer Reaktionszeit von 96 h werden die vier entstandenen cyclischen Iminophosphoran-Liganden mit H₂O/CF₃SO₃H hydrolysiert, und man erhält den Tetracarben-Komplex **[5](CF₃SO₃)₂** in 57 % Ausbeute (Schema 2).

Der Komplex **[5](CF₃SO₃)₂** wurde NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum treten die N-ständigen Protonen wie erwartet^[6] tieffeldverschoben bei $\delta = 12.77$ ppm in Resonanz, und für die Protonen des symmetrisch substituierten Aromaten werden zwei Multipletts bei $\delta = 7.56$ und 7.38 ppm beobachtet. Das herausragende Merkmal im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Signal für die Carben-Kohlenstoffatome bei $\delta = 168.6$ ppm, das eine ausgeprägte Platin-Kohlenstoff-Kopplung (¹J_{Pt-C} = 920.7 Hz) aufweist und so die Bindung der Carben-Liganden an das Platinatom anzeigt.

Einkristalle für die Strukturanalyse von **[5](CF₃SO₃)₂**·4THF (Abbildung 1)^[17] wurden durch Umkristallisieren aus THF erhalten. Die Strukturanalyse zeigt ein Platinatom auf einem kristallographischen Inversionszentrum, das fast perfekt planar-quadratisch von vier Carben-Liganden umgeben ist. Die Pt-C-Bindungslängen (2.025(3) und 2.020(3) Å) fallen in den Bereich, der für Pt^{II}-Komplexe acyclischer NH,NH-stabilisierter Carben-Liganden beobachtet wurde (2.043(9) und 2.041(8) Å).^[14c] Sie sind allerdings



Schema 2. Synthese der Pt^{II}-Carben-Komplexe **[5](CF₃SO₃)₂**, **[6](CF₃SO₃)₂** und **[7](CF₃SO₃)₂**.

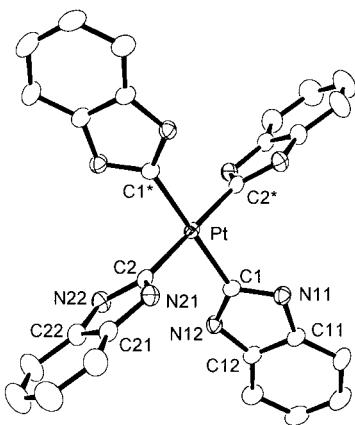


Abbildung 1. Molekülstruktur des Dikations $[5]^{2+}$ in $[5](CF_3SO_3)_2 \cdot 4C_4H_8O$ im Kristall. Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit des Dikations, das Platinatom befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Pt-C1 2.025(3), Pt-C2 2.020(3), N11-C1 1.345(3), N11-C11 1.396(3), N12-C1 1.350(3), N12-C12 1.393(3); C1-Pt-C2 88.12(10), C1-Pt-C2* 91.88(10), C1-Pt-C1* 180.0, N11-C1-N12 106.0(2), N21-C2-N22 105.2(2).

signifikant kürzer als im Pt^{II} -Komplex eines sechsgliedrigen NH,NH -stabilisierten heterocyclischen Carben-Liganden.^[16] Einer der Carben-Liganden ist entlang der Pt-C-Achse aus der PtC_4 -Ebene gedreht und steht fast senkrecht zu dieser (Winkel zwischen den Ebenen PtC_4 und $\text{C}2/\text{N}21/\text{C}21/\text{C}22/\text{N}22$ 85.30°). Der zweite Carben-Ligand ist dagegen fast coplanar zur PtC_4 -Ebene angeordnet (Winkel zwischen den Ebenen PtC_4 und $\text{C}1/\text{N}11/\text{C}11/\text{C}12/\text{N}12$ 0.73°). Eine ähnliche Drehung gegen die ML_4 -Ebene, allerdings beider Carben-Liganden (83.06° und 79.84°), wurde für Pd^{II} -Komplexe benanellierter N-heterocyclischer Carbene beschrieben.^[10]

Das Komplex-Dikation $[5]^{2+}$ bildet sich in einer Dominoreaktion, bei der die einzelnen Trimethylphosphan-Liganden in $[1]^{2+}$ nacheinander durch Isocyanid-Liganden substituiert und diese nachfolgend zu cyclischen Iminophosphoran-Liganden umgewandelt werden. Die Säureempfindlichkeit der Iminophosphoran-Liganden ermöglicht den eindeutigen Nachweis der schrittweisen Substitution/Cyclisierung und des vierfachen Durchlaufens des Reaktionszyklus. Die Reaktion kann nach jedem Zyklus, also auch vor der Bildung des Komplexes mit vier Iminophosphoran-Liganden, durch Säurezusatz abgebrochen werden. Auf diese Weise werden nach einer Reaktionszeit von 12 h der Monocarben-Komplex $[6]^{2+}$ und nach 48 h der $trans$ -Dicarben-Komplex $[7]^{2+}$ erhalten (Schema 2). Beide Komplexe konnten nach den angegebenen Reaktionszeiten und Hydrolyse aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Allerdings waren die Komplexe $[6](CF_3SO_3)_2$ und $[7](CF_3SO_3)_2$ unter diesen Bedingungen durch große Mengen an nichtumgesetztem Liganden **2** stark verunreinigt und aufwändig zu reinigen. Für Kristallisationsexperimente wurden die Komplexe $[6](CF_3SO_3)_2$ und $[7](CF_3SO_3)_2$ daher aus $[1](CF_3SO_3)_2$ und stöchiometrischen Mengen an **2** nochmals gezielt hergestellt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Monocarben-Komplexes $[6]^{2+}$ wird die Resonanz für das Carben-Kohlenstoffatom bei $\delta =$

167.2 ppm beobachtet (vergleichbar zu $[5]^{2+}$). Im Unterschied zu $[5]^{2+}$ beobachtet man für $[6]^{2+}$ aber noch zusätzliche $^2J_{\text{P},\text{C}}$ -Kopplungen zu den *cis*- (13.4 Hz) und *trans*-ständigen (115.6 Hz) Phosphoratomen. Im $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektrum treten die Phosphoratome bei $\delta = -15.2$ ppm (d, Pt-Satelliten, $^2J_{\text{P},\text{P}} = 27.8$, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 2143.8$ Hz, 2P *cis* zu Carben) und $\delta = -25.2$ ppm (t, Pt-Satelliten, $^2J_{\text{P},\text{P}} = 27.8$, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 2143.4$ Hz, P *trans* zu Carben) in Resonanz. Ähnliche Beobachtungen werden auch für den $trans$ -Dicarben-Komplex $[7]^{2+}$ gemacht. Hier findet man die Resonanz für die Carben-Kohlenstoffatome bei $\delta = 168.4$ ppm (t, Pt-Satelliten, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 12.1$, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 854.5$ Hz).

Einkristalle von $[6](CF_3SO_3)_2$ und $[7](CF_3SO_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ für die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2)^[17] wurden aus

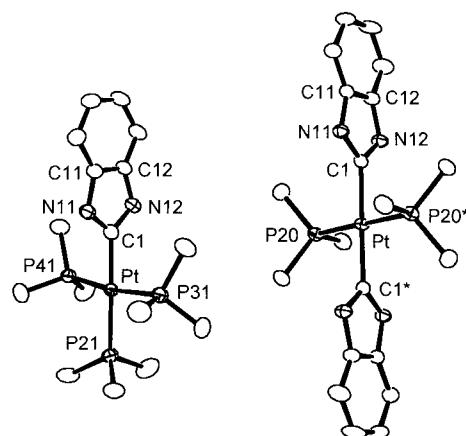


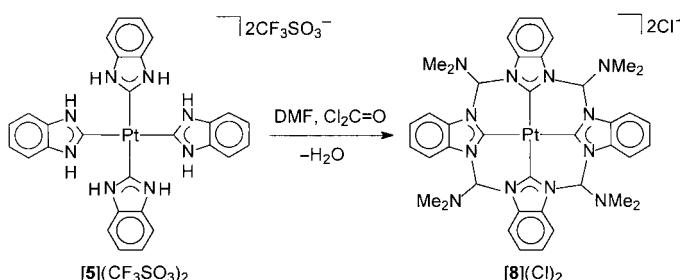
Abbildung 2. Molekülstrukturen der Dikationen $[6]^{2+}$ (links) in $[6](CF_3SO_3)_2$ und $[7]^{2+}$ (rechts) in $[7](CF_3SO_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ im Kristall. Das Platinatom des Dikation $[7]^{2+}$ befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für $[6]^{2+}$: Pt-C1 2.018(4), Pt-P21 2.3309(11), Pt-P31 2.3260(10), Pt-P41 2.3262(10), N11-C1 1.346(6), N11-C11 1.395(5), N12-C1 1.344(5), N12-C12 1.397(5); C1-Pt-C2 178.79(12), C1-Pt-C31 86.11(10), C1-Pt-C41 85.89(10), P21-Pt-P31 93.46(4), P21-Pt-P41 94.58(4), P31-Pt-P41 171.63(4), N11-C1-N12 107.1(4); für $[7]^{2+}$: Pt-C1 2.025(2), Pt-P20 2.3012(6), N11-C1 1.339(3), N11-C11 1.385(3), N12-C1 1.354(3), N12-C12 1.396(3); C1-Pt-C1* 180.0, P20-Pt-P20* 180.0, C1-Pt-P20 89.73(7), N11-C1-N12 106.1(2).

Methanol erhalten. Die Strukturanalyse von $[6](CF_3SO_3)_2$ belegt, dass die Bildung nur eines NH,NH -stabilisierten Carben-Liganden bzw. des cyclischen Iminophosphorans abgeschlossen ist, bevor ein zweiter Phosphan-Ligand substituiert wird. Aus der Molekülstruktur von $[7](CF_3SO_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ wird deutlich, dass der zweite Isocyanid-Ligand die *trans*-Position zum ersten Carben-Liganden einnimmt und dort zum NH,NH -stabilisierten Carben-Liganden cyclisiert wird.

Äquivalente Bindungsparameter in den Dikationen $[6]^{2+}$ und $[7]^{2+}$ unterscheiden sich nur unwesentlich von denen in $[5]^{2+}$. Insbesondere die Pt-C-Bindungslängen weisen keine Unterschiede in Abhängigkeit vom *trans*-ständigen Liganden auf. Beide Dikationen sind annähernd planar-quadratisch koordiniert, wobei die Abweichungen vom Idealzustand in $[6]^{2+}$ größer als in $[7]^{2+}$ sind. In beiden Komplex-Dikationen sind die Carben-Ebenen fast senkrecht zur PtL_4 -Ebene

orientiert (Winkel zwischen den Ebenen 87.35° für $[6]^{2+}$ und 75.92° für $[7]^{2+}$).

Die Verbindung der vier NH,NH-Carben-Liganden in $[5]^{2+}$ durch Deprotonierung und verbrückende Alkylierung mit Dibrommethan oder 1,2-Dibromethan zum cyclischen Tetracarben-Liganden gelang zunächst nicht. Bei der achtfachen Deprotonierung von $[5]^{2+}$ mit NaH entsteht ein sechsfach negativ geladenes Anion, das in gängigen Lösungsmitteln unlöslich und unreaktiv ist. Unter Umgehung hochgeladener Intermediate verläuft die Reaktion von $[5]^{2+}$ mit DMF, das auch als Lösungsmittel für die Reaktion fungiert, in Gegenwart von Diphosgen zum Abfangen des gebildeten Wassers. Auf diesem Wege werden vier Me₂N-CH-Brücken zwischen die vier Carben-Liganden eingeführt und der Komplex $[8](Cl)_2$ mit einem cyclischen Tetracarben-Liganden mit Kronenether-Topologie (Schema 3) in über 60% Ausbeute erhalten.



Schema 3. Templatssynthese von $[8]^{2+}$ aus $[5]^{2+}$.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von $[8](Cl)_2$ (in [D₆]DMSO) unterscheidet sich nur geringfügig von dem des $[5](CF_3SO_3)_2$. Die verbrückende Alkylierung der N1- und N3-Positionen am Carben-Liganden ist von geringerer Bedeutung für die chemische Verschiebung der Atome im Heterocyclus.^[6] Zwei neue Resonanzen treten für die Kohlenstoffatome der verbrückenden CH-N(CH₃)₂-Gruppen auf.

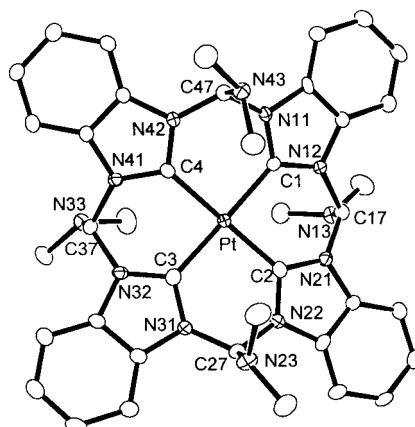


Abbildung 3. Molekülstrukturen des Dikations $[8]^{2+}$ in $[8](Cl)_2 \cdot 4CH_3OH$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Pt-C1 1.980(4), Pt-C2 1.969(4), Pt-C3 1.973(4), Pt-C4 1.978(4); C1-Pt-C2 89.89(14), C1-Pt-C3 179.03(15), C1-Pt-C4 90.19(14), C2-Pt-C3 90.54(15), C2-Pt-C4 178.77(15), C3-Pt-C4 89.40(14).

Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 3)^[17] zeigt ein fast perfekt planar-quadratisch umgebenes Platinatom und Pt-C-Bindungslängen, die um ca. 0.05 Å kürzer sind als im Kation $[5]^{2+}$. Im Unterschied zu $[5]^{2+}$ wird durch die Brücken in $[8]^{2+}$ eine fast coplanare Ausrichtung der Carben-Liganden mit der PtC₄-Ebene erzwungen (maximaler Winkel zwischen den Ebenen 15.6°).

Wir haben gezeigt, dass ein homoleptischer Pt^{II}-Tetracarben-Komplex in einer templatgesteuerten Reaktionskaskade aus dem Tetrakis(trimethylphosphan)platin(II)-Dikation und 2-Azidophenylisocyanid erzeugt werden kann. Die dabei als Zwischenprodukte auftretenden Mono- und Dicarben-Komplexe konnten ebenfalls isoliert werden. Die Verbrückung von vier NH,NH-stabilisierten Carben-Liganden über ein sp³-Kohlenstoffatom einer CH-NMe₂-Gruppe zum cyclischen Tetracarben-Liganden gelingt durch Reaktion mit DMF in Gegenwart von Diphosgen. Versuche zur Einführung eines sp²-hybridisierten Brückenatoms und zur Entfernung des Metallatoms aus dem cyclischen Carben-Liganden werden zurzeit unternommen.

Eingegangen am 22. November 2004
Online veröffentlicht am 11. Mai 2005

Stichwörter: Carben-Komplexe · Platin · Strukturaufklärung · Templatssynthesen

- [1] a) L. Tschugajeff, M. J. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 37–42; b) A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2555–2557; c) W. M. Butler, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2416–2419; d) W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 451–457.
- [2] a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carben Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**; b) B. Crociani in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, S. 553.
- [3] a) W. P. Fehlhammer, H. Hoffmeister, H. Stolzenberg, B. Boyadjiev, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 419–428; b) W. P. Fehlhammer, H. Hoffmeister, B. Boyadjiev, T. Kolrep, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 917–922; c) U. Kernbach, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 299–305; d) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger, U. Plaia, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2220–2234; e) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völk, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2235–2254; f) U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2171–2172.
- [4] P. Jutzi, U. Gilge, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 159–162.
- [5] Übersichten: a) F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 681–696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 650–665; b) M. Tamm, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 175–209; c) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 842–843; d) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, C11–C14; e) F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 569–570; f) M. Tamm, T. Lügger, F. E. Hahn, *Organometallics* **1996**, 15, 1251–1256; g) U. Kernbach, T. Lügger, F. E. Hahn, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 51–55; h) F. E. Hahn, L. Imhof, *Organometallics* **1997**, 16, 763–769.
- [6] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 704–712; b) F. E. Hahn, C. García Plumed, M. Münder, T. Lügger, T. Pape, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6285–6293.
- [7] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635–646.

- [8] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935.
- [9] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.
- [10] F. E. Hahn, M. Foth, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 241–245.
- [11] H. J. Keller, R. Lorentz, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 119–122.
- [12] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30–35.
- [13] a) F. E. Hahn, T. Lügger, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 189–193; b) F. E. Hahn, T. Lügger, M. Beinhoff, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 196–201.
- [14] a) J. S. Miller, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2069–2074; b) J. G. Crossley, A. G. Orpen, *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 1102–1105; c) W. P. Fehlhammer, T. Bliß, W. Sperber, J. Fuchs, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 494–500.
- [15] M. Basato, G. Facchin, R. A. Michelin, M. Mozzon, S. Pugliese, P. Sgarbossa, A. Tassan, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *356*, 349–356.
- [16] a) M. Basato, F. Benetollo, G. Facchin, R. A. Michelin, M. Mozzon, S. Pugliese, P. Sgarbossa, S. M. Sbovata, A. Tassan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 454–462; b) R. A. Michelin, A. J. L. Pombeiro, M. F. C. G. da Silva, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 75–112.
- [17] Röntgenstrukturanalysen: **[5](CF₃SO₃)₂·4C₄H₈O** (C₄₆H₅₆N₈F₆·O₁₀PtS₂): *M* = 1254.20, farbloser Kristall, 0.36 × 0.28 × 0.25 mm, *a* = 9.641(4), *b* = 10.440(4), *c* = 14.224(5) Å, α = 108.280(12), β = 104.839(12), γ = 90.715(13)°, *V* = 1307.3(8) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.593 g cm⁻³, μ = 2.847 mm⁻¹, ω - und φ -Scans, 14742 gemessene Intensitäten (3.1° ≤ 2θ ≤ 60.0°), λ = 0.71073 Å, *T* = 153(2) K, semiempirische Absorptionskorrektur (0.472 ≤ *T* ≤ 0.566), 7367 unabhängige (*R*_{int} = 0.0337) und 7348 beobachtete (*I* ≥ 2σ(*I*)) Intensitäten, *P*1, *Z* = 1, *R* = 0.0315, *wR* = 0.0705, Verfeinerung von 379 Parametern gegen |*F*²| mit H-Atomen auf berechneten Positionen, die asymmetrische Einheit enthält 1/2 Molekül des Komplexes sowie zwei Moleküle THF. **[6](CF₃SO₃)₂(C₁₈H₃₃N₂F₆O₆P₂PtS₂)**: *M* = 839.58, gelber Kristall, 0.20 × 0.20 × 0.20 mm, *a* = 12.1131(5), *b* = 13.2949(5), *c* = 20.3941(8) Å, β = 90.5830(10)°, *V* = 3284.1(2) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.763 g cm⁻³, μ = 4.617 mm⁻¹, ω - und φ -Scans, 37128 gemessene Intensitäten (4.0° ≤ 2θ ≤ 60.0°), λ = 0.71073 Å, *T* = 153(2) K, semiempirische Absorptionskorrektur (0.459 ≤ *T* ≤ 0.459), 9527 unabhängige (*R*_{int} = 0.0343) und 8001 beobachtete (*I* ≥ 2σ(*I*)) Intensitäten, *P*2₁/c, *Z* = 4, *R* = 0.0355, *wR* = 0.0903, Verfeinerung von 368 Parametern gegen |*F*²| mit H-Atomen auf berechneten Positionen, die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Komplexes, eines der Triflat-Anionen ist fehlgeordnet. **[7](CF₃SO₃)₂·2CH₃OH** (C₂₄H₃₈N₄F₆O₈P₂PtS₂): *M* = 945.73, farbloser Kristall, 0.45 × 0.19 × 0.10 mm, *a* = 9.1125(4), *b* = 18.1914(7), *c* = 10.9333(4) Å, β = 103.4470(10)°, *V* = 1762.72(12) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.782 g cm⁻³, μ = 4.270 mm⁻¹, ω - und φ -Scans, 13913 gemessene Intensitäten (4.4° ≤ 2θ ≤ 50.0°), λ = 0.71073 Å, *T* = 153(2) K, semiempirische Absorptionskorrektur (0.250 ≤ *T* ≤ 0.675), 3100 unabhängige (*R*_{int} = 0.0279) und 2764 beobachtete (*I* ≥ 2σ(*I*)) Intensitäten, *P*2₁/n, *Z* = 2, *R* = 0.0175, *wR* = 0.0385, Verfeinerung von 290 Parametern gegen |*F*²| mit H-Atomen auf berechneten Positionen, die asymmetrische Einheit enthält 1/2 Molekül des Komplexes sowie ein Molekül Methanol. **[8]Cl₄CH₃OH** (C₄₄H₆₀N₁₂Cl₂O₄Pt): *M* = 1087.03, farbloser Kristall, 0.35 × 0.06 × 0.04 mm, *a* = 16.434(3), *b* = 14.397(3), *c* = 19.529(4) Å, β = 91.148(4)°, *V* = 4619.8(16) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.563 g cm⁻³, μ = 3.209 mm⁻¹, ω - und φ -Scans, 52223 gemessene Intensitäten (3.2° ≤ 2θ ≤ 60.0°), λ = 0.71073 Å, *T* = 153(2) K, semiempirische Absorptionskorrektur (0.399 ≤ *T* ≤ 0.882), 13421 unabhängige (*R*_{int} = 0.0684) und 8268 beobachtete (*I* ≥ 2σ(*I*)) Intensitäten, *P*2₁/n, *Z* = 4, *R* = 0.0363, *wR* = 0.0710, Verfeinerung von 592 Parametern gegen |*F*²| mit H-Atomen auf berechneten Positionen, die asymmetrische Einheit enthält ein

Molekül des Komplexes sowie vier Moleküle Methanol. CCDC-237759 ([5](CF₃SO₃)₂·4C₄H₈O), CCDC-237760 ([6](CF₃SO₃)₂), CCDC-237761 ([7](CF₃SO₃)₂·2CH₃OH) und CCDC-256449 ([8]Cl₄CH₃OH) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.