

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 44<sup>[1]</sup>**Darstellung der zweikernigen Silyl-Komplexe  $(CO)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(PPh_3)_2$  durch oxidative Addition von  $(CO)_3(R'R''HP)Fe(H)SiR_3$  an  $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$** 

**Georg Reinhard<sup>a</sup>, Michael Knorr<sup>b</sup>, Pierre Braunstein<sup>\*b</sup>, Ulrich Schubert<sup>\*a</sup>, Saeed Khan<sup>c</sup>, Charles E. Strouse<sup>c</sup>, Herbert D. Kaesz<sup>c</sup> und Alfred Zinn<sup>c</sup>**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, W-8700 Würzburg, F.R.G.

Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 416 du CNRS, Université Louis Pasteur<sup>b</sup>,  
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex, France

Department of Chemistry and Biochemistry, University of California<sup>c</sup>,  
405 Hilgard Ave, Los Angeles, CA 90024-1569, U.S.A.

Eingegangen am 2. Juni 1992

**Key Words:** Dinuclear complexes / Iron complexes / Platinum complexes / Silyl complexes / Phosphide bridges

**Transition Metal Silyl Complexes, 44<sup>[1]</sup>. – Preparation of the Binuclear Silyl Complexes  $(CO)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(PPh_3)_2$  by Oxidative Addition of  $(CO)_3(R'R''HP)Fe(H)SiR_3$  to  $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$**

The complexes  $(CO)_3(R'R''HP)Fe(H)SiR_3$  (**1**) [ $PHR'R'' = PHPh_2$ ,  $PH_2Ph$ ,  $PH_2Cy$ ;  $SiR_3 = SiPh_3$ ,  $SiPh_2Me$ ,  $SiPhMe_2$ ,  $Si(OMe)_3$ ] react with  $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$  to give the dinuclear, silyl-substituted complexes  $(CO)_3(R_3Si)Fe(\mu-PR'R'')Pt(PPh_3)_2$  (**2**) in high yields. Upon reaction of **2** ( $R = R' = R'' = Ph$ ) with CO, the

$PPh_3$  ligand at Pt being *trans* to the  $PPh_2$  bridge is exchanged, and  $(CO)_3(Ph_3Si)Fe(\mu-PPh_2)Pt(PPh_3)CO$  (**3**) is formed. Complex **3** is characterized by an X-ray structure analysis. The rather short Fe–Si distance [233.9(2) pm] and the infrared spectrum of **3** indicate that the Fe–Pt bond is quite polar.

Zweikernige Metallkomplexe mit einem Silyl- oder Stannyl-Liganden sind von großem präparativen Interesse, da sie wegen der Reaktivität der Metall-Silicium(Zinn)-Bindung prinzipiell zum Aufbau höherkerniger Komplexe geeignet sind. Wir haben derartige Silyl-substituierte Zweikern-Verbindungen durch Umsetzung anionischer Silyl-Komplexe, z.B.  $[MeCp(CO)_2Mn-SiR_3]^-$  oder  $[(CO)_3(PR'_3)Fe-SiR_3]^-$ <sup>[2,3]</sup> mit Metall(komplex)-halogeniden dargestellt. Im Falle der Eisen-Komplexe erwiesen sich Phosphan-Liganden mit einer zweiten Donor-Funktion, z.B.  $Ph_2PCH_2PPh_2$ ,  $Ph_2PCH_2C(O)Ph$  oder  $2-Ph_2P-C_6H_5N$  als besonders wertvoll. Bei der Umsetzung mit geeigneten Metall(komplex)-halogeniden entstehen verbrückte Silyl-substituierte Zweikern-Komplexe, die durch den Brückenliganden in vielen Fällen deutlich stabilisiert werden<sup>[3]</sup>.

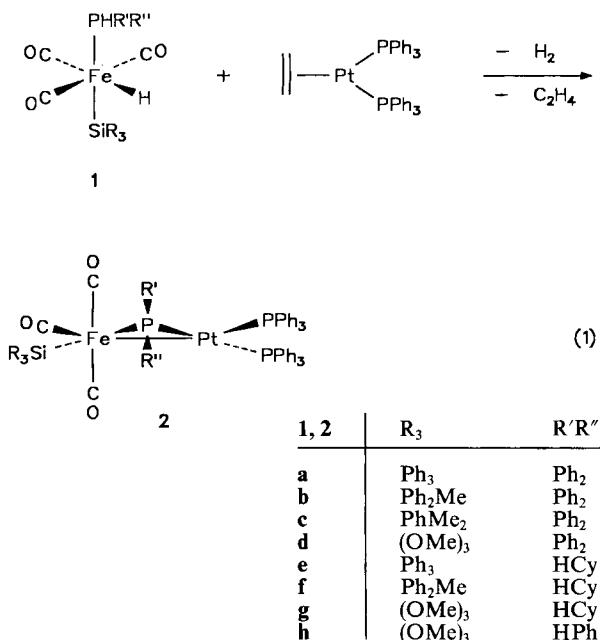
Wir berichten in dieser Arbeit über Silyl-substituierte Zweikernkomplexe mit  $PR'R''$ -Brückenliganden und zwar direkt ausgehend von Hydrido-Silyl-Komplexen.

### Ergebnisse und Diskussion

Oxidative Addition der P–H-Funktion eines metallkoordinierten  $R_2HP$ -Liganden an ein zweites Metallkomplex-Fragment ist eine häufig angewandte Methode zur Synthese  $R_2P$ -verbrückter Zwei- oder Mehrkernkomplexe<sup>[4]</sup>. Powell et al. berichteten beispielsweise kürzlich über die Darstellung der Zweikern-Komplexe  $(CO)_{n-1}M(\mu-H)(\mu-PPh_2)Pt(PPh_3)_2$  ( $M = Cr, Mo$ ,  $W$ ;  $n = 5$ ;  $M = Fe$ ;  $n = 4$ ) durch Umsetzung von  $(CO)_nM-PPh_2H$  mit  $Pt-$

$(C_2H_4)(PPh_3)_2$ <sup>[4b,c]</sup>. Dabei erfolgt im ersten Schritt der Reaktion oxidative Addition der P–H-Bindung an das  $Pt(PPh_3)_2$ -Fragment unter Eliminierung von Ethylen.

Dieses Synthesekonzept lässt sich auch auf  $PHR_2$ - bzw.  $PH_2R$ -substituierte Hydrido-Silyl-Komplexe übertragen. Die Edukte  $(CO)_3(R'R''HP)Fe(H)SiR_3$  (**1**) können durch Umsetzung von  $(CO)_4Fe(H)SiR_3$  mit  $PHR'R''$  synthetisiert wer-



den, wie schon früher in anderem Zusammenhang am Beispiel der Komplexe **1a–c**<sup>[2]</sup> und **1d**<sup>[3]</sup> gezeigt wurde. Die Eisen-Komplexe **1** reagieren mit  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  in hohen Ausbeuten zu den Silyl-substituierten Zweikernkomplexen **2**, in denen die beiden Metallatome durch einen  $\text{PR}_2$ -Liganden verbrückt sind (Gl. 1). Als gasförmige Reaktionsprodukte entstehen  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Die Reaktion führt nicht nur mit  $\text{PPh}_2$  zum Erfolg, sondern auch mit den primären Phosphanen  $\text{PH}_2\text{Cy}$  ( $\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) oder  $\text{PH}_2\text{Ph}$ . Die dabei entstehenden Zweikernkomplexe mit (chiraler)  $\text{PHR}$ -Brücke sind im Hinblick auf gezielte Folgereaktionen, die die Reaktivität von PH-Funktionen ausnützen, besonders interessant.

Die Struktur der gelben, temperatur- und kurzzeitig luft-stabilen Zweikernkomplexe **2** kann anhand der IR- und  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abb. 1) eindeutig abgeleitet werden. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum belegen eindeutig eine *meridionale* Anordnung der drei CO-Liganden. Bei allen bisher dargestellten, verbrückten oder unverbrückten Silyl-substituierten Zweikern-Komplexen  $\text{mer}-(\text{CO})_3(\text{R}'_3\text{P})(\text{R}_3\text{Si})\text{Fe}-\text{ML}_n$  liegt die Fe–M-Bindung zwischen den zueinander *trans*-ständigen  $\text{PR}_3$ - und  $\text{SiR}_3$ -Liganden. Dies wird auch für **2** durch die Röntgenstrukturanalyse eines Derivats (s. unten) bestätigt. Für den  $\text{PR}_2$ -Brückenliganden in **2** wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch Kopplung sowohl mit dem *cis*- als auch dem *trans*-ständigen  $\text{PPh}_3$ -Liganden am Pt-Atom ein Dublett von Doublets bei tiefem Feld beobachtet. Die Kopplung der beiden  $\text{PPh}_3$ -Liganden untereinander ist nur sehr schwach und konnte nur bei **2a** [ $^2J(\text{PPtP}) = 2.9$  Hz] aufgelöst werden. Das Doublet bei etwas tieferem Feld ( $\delta = 31 - 38$ ) lässt sich anhand der großen Kopplungs- konstante von 200–230 Hz eindeutig dem zu  $\text{PR}_2$  *trans*-ständigen  $\text{PPh}_3$ -Liganden zuordnen, das Doublet bei  $\delta = 23 - 28$  ( $J < 10$  Hz) dem dazu *cis*-ständigen  $\text{PPh}_3$ -Liganden.

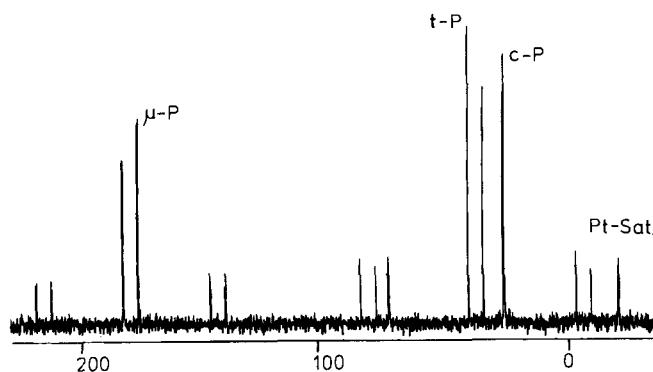
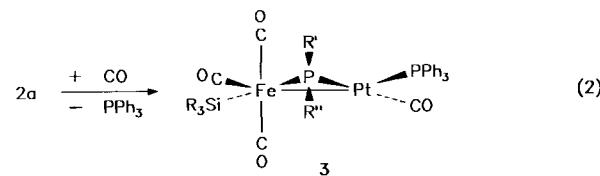


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta$ -Skala) von **3a** ( $\mu\text{-P}$  = Phosphor- Atom der Brücke;  $t\text{-P}$  =  $\text{PPh}_3$ -Ligand an Pt *trans* zu  $\mu\text{-P}$ ;  $c\text{-P}$  =  $\text{PPh}_3$ -Ligand an Pt *cis* zu  $\mu\text{-P}$ ; Pt-Sat. = Platin-Satelliten)

Eine dative Wechselwirkung einer  $\text{SiOMe}$ -Gruppe mit dem Pt-Atom, wie sie in vielen  $\text{Si}(\text{OR})_3$ -substituierten Zweikernkomplexen beobachtet wird<sup>[4]</sup>, kann bei **2d**, **g**, **h** ausgeschlossen werden, da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (298 K) nur ein Singulett für neun äquivalente Methoxy-Protonen zu beobachten ist.

Es lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, ob bei der Bildung der Komplexe **2** der erste Schritt oxidative Addition der PH- oder der FeH-Gruppe von **1** an ein  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragment ist. Für beide Möglichkeiten gibt es Präzedenzfälle<sup>[4,3a]</sup>. Bei der Umsetzung von **1a** mit  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  in Toluol wird  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ein neues Dublett im für Hydrid-Liganden charakteristischen Bereich beobachtet, das einem terminalen Pt-H-Liganden [ $\delta = -4.38$ ,  $J(\text{PH}) \approx 130$  Hz,  $J(\text{PtH}) \approx 540$  Hz] zugeordnet werden kann. Die Zwischenstufe  $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{H})\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2$  ist auch wegen der Analogie zur Umsetzung von  $(\text{CO})_3\text{M} - \text{PPh}_2\text{H}$  mit  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ <sup>[4b,c]</sup> plausibler als eine Zwischenstufe  $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{Ph}_2\text{HP})\text{Fe}-\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2$ .

Läßt man die Verbindung **2a** mehrere Wochen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei Raumtemperatur stehen, beobachtet man Austausch eines  $\text{PPh}_3$ -Liganden gegen CO und Bildung des Komplexes **3** (Gl. 2). Das für die Reaktion notwendige Kohlenmonoxid wird dabei durch die allmähliche Zersetzung von **2a** gebildet. Das abgespaltene  $\text{PPh}_3$  konnte  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Als weiteres Zersetzungsprodukt bildet sich ein schwerlöslicher und nicht näher untersuchter schwarzer Niederschlag. In kürzerer Zeit und in höheren Ausbeuten erhält man **3**, wenn man einen schwachen CO-Strom in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **2a** einleitet.



Die Struktur von **3** geht eindeutig aus den spektroskopischen Daten hervor: Im IR-Spektrum wird eine neue  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $2060 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, deren Lage eindeutig für eine Pt–CO-Gruppe spricht. Die  $^2J(\text{PPtP})$ -Kopplungskonstante von 13 Hz ist ein eindeutiger Beweis für eine *cis*-Stellung der beiden Phosphor-Atome am Platin-Atom d.h. der zur  $\mu\text{-PPh}_2$ -Brücke *trans*-ständige  $\text{PPh}_3$ -Ligand wurde durch CO ersetzt. Der  $\text{PPh}_3/\text{CO}$ -Austausch am Pt-Atom beeinflusst die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden des  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments relativ stark. Bei gleichem Bandenmuster, d.h. weitgehend unveränderter Geometrie des Metallkomplex-Fragmentes, sind die  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3** gegenüber denen von **2a** um  $20 - 25 \text{ cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Ersatz des *trans*- $\text{PPh}_3$ -Liganden gegen CO erhöht also die Elektronendichte am Eisen-Atom beträchtlich (s. unten).

Der *trans*- $\text{PPh}_3$ -Ligand ist aber offensichtlich nicht so labil, daß er durch eine  $\text{SiOMe}$ -Gruppe substituiert werden kann. Es gibt in den Komplexen **2d**, **g**, **h** keinen Hinweis auf das Auftreten  $\mu\text{-Si} - \text{O}$  verbrückter Spezies.

Die spektroskopisch abgeleitete Struktur von **3** wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 2). Wie bei allen bisher strukturell untersuchten Komplexen des Typs  $(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{Si})(\text{R}'_3\text{P})\text{Fe}-\text{ML}_n$ <sup>[2,3]</sup> sind  $\text{SiR}_3$ - und  $\text{PR}'_3$ -Ligand (in **3**:  $\mu\text{-PPh}_2$  statt  $\text{PR}'_3$ ) am Eisen-Atom *trans*-ständig zueinander [ $\text{P} - \text{Fe} - \text{Si} 177.96(6)^\circ$ ]. Da bei **3** kein terminaler Phosphan-Ligand sondern eine  $\text{PR}_2$ -Brücke vorliegt, ist das Koordinations-Polyeder des Eisen-Atoms einer trigonalen

Bipyramide (unter Vernachlässigung der Fe–Pt-Bindung) stark angenähert; ansonsten besteht aber große Ähnlichkeit zu den oktaedrischen Komplexen *mer*-(CO)<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>Si)-(R'<sub>3</sub>P)Fe–ML<sub>n</sub>. Die Liganden am Platin-Atom sind coplanar, weichen aber aus dem gleichen Grund stark von einer quadratisch-planaren Anordnung ab.

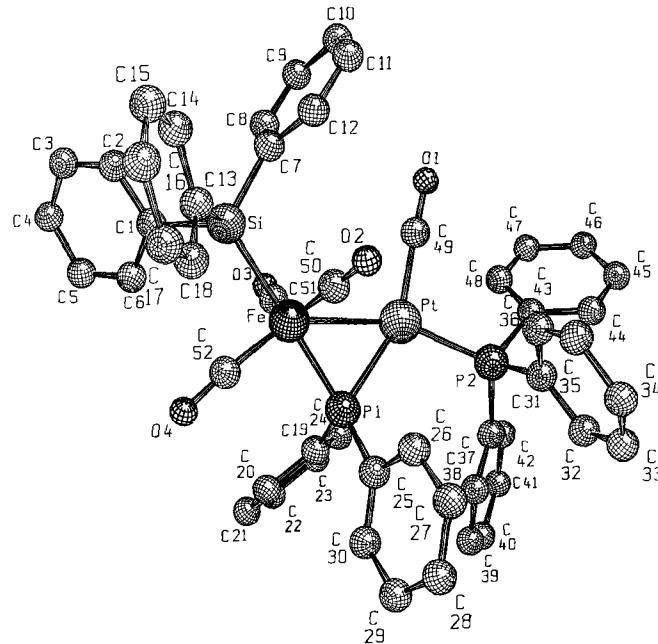


Abb. 2. Molekülstruktur von 3; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: Pt–Fe 262.0(1), Pt–P(1) 227.7(1), Fe–P(1) 219.6(2), Pt–P(2) 229.4(1), Fe–Si 233.9(2), Fe–C(50) 178.3(6), Fe–C(51) 178.8(6), Fe–C(52) 175.6(6), Pt–C(49) 191.6(6); Fe–P(1)–Pt 71.68(4), C(19)–P(1)–C(25) 107.8(2), P(1)–Pt–P(2) 105.02(5), P(1)–Pt–Fe 52.72(4), P(1)–Pt–C(49) 154.3(2), P(2)–Pt–Fe 155.93(4), P(2)–Pt–C(49) 100.4(2), Fe–Pt–C(49) 101.6(2), P(1)–Fe–Si 177.96(6), Pt–Fe–Si 126.12(5), Pt–Fe–P(1) 55.61(4), Pt–Fe–C(50) 78.9(2), Pt–Fe–C(51) 80.8(2), Pt–Fe–C(52) 144.3(2)

Der Fe–Si-Abstand in Komplexen des Typs (CO)<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>Si)(R'<sub>3</sub>P)Fe–ML<sub>n</sub> hängt von der Basizität des *trans*-ständigen Phosphan-Liganden und von der Polarität der Fe–M-Bindung ab<sup>[20]</sup>. Mit 233.9(2) pm ist der Fe–Si-Abstand in 3 vergleichbar mit den Fe–Si-Abständen in *mer*-(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>P)(Ph<sub>2</sub>MeSi)Fe–AuPPh<sub>2</sub>Tol [Fe–Si 233(1) pm] oder *mer*-(CO)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>P)(Ph<sub>2</sub>MeSi)Fe–AgPh<sub>2</sub>Tol [Fe–Si 232.7(3) pm], in denen jeweils eine polare Fe–M-Bindung und ein basischer PR<sub>3</sub>-Ligand Ursache für kurze Fe–Si-Bindungen sind. In *mer*-(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>3</sub>P)(Ph<sub>2</sub>MeSi)Fe–AuPPh<sub>2</sub><sup>[21]</sup> ist wegen des weniger basischen PPh<sub>3</sub>-Liganden der Fe–Si-Abstand 2.7 pm länger als PMe<sub>3</sub>-Derivat. In 3 wirkt also entweder der PPh<sub>2</sub>-Brückenligand als starker Elektronendonator-Ligand am Eisen-Atom, und/oder die Fe–Pt-Bindung ist stark polar. Der kurze Fe–Si-Abstand steht in Übereinstimmung mit den relativ zu 2 bei niedrigen Wellenzahlen liegenden ν(CO)-Banden von 3 (s. oben). Für Komplexe des Typs 2 sind daher längere Fe–Si-Bindungen zu erwarten.

Wie wir in einer vorläufigen Mitteilung berichtet haben, lagern sich die mit 3 verwandten Komplexe (CO)<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>Si)–

Fe(μ-PPh<sub>2</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)CO mit SiR<sub>3</sub> = Si(OMe)<sub>3</sub> oder SiMe<sub>2</sub>Ph in Lösung innerhalb weniger Stunden zu den isomeren Verbindungen (CO)<sub>4</sub>Fe(μ-PPh<sub>2</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)SiR<sub>3</sub> um<sup>[5]</sup>. Dies ist das erste Beispiel für die Wanderung einer Silyl-Gruppe zwischen zwei Metall-Atomen. Diese und andere vorläufige Ergebnisse zur Reaktivität der Komplexe 2 und 3 zeigen, daß in diesen Komplexen mehrere aktivierte bzw. reaktive Bindungen vorliegen (Pt–P bzw. Pt–CO, Fe–Si, P–H, möglicherweise auch Fe–Pt), was interessante Umsetzungen ausgehend von 2 oder 3 erwarten läßt. Darüber werden wir an anderer Stelle berichten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit und der *Wacker-Chemie GmbH* für Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer Modell 283 (CaF<sub>2</sub>-Küvetten). – <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AC200 und SY200. – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC200 (50.3 MHz). – <sup>31</sup>P-NMR: Jeol FX-90Q (36.23 MHz), Bruker FY200 (81.02 MHz) und Bruker AMX 400 (161.98 MHz); Standard ext. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. – Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse mit einem DuPont Thermal Analyzer 990 bestimmt.

Darstellung von (CO)<sub>3</sub>(R'R''HP)Fe(H)SiR<sub>3</sub> (1): Die Darstellung von 1e–h erfolgt analog zu der bereits früher beschriebenen Darstellung von 1a–d<sup>[22,3d]</sup>.

**1e:** Ausb. 84%, hellbeiger Feststoff, Schmp. 71 °C (Zers.). – IR (Toluol): ν(CO):  $\tilde{\nu} = 2038 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1990 (sh), 1970 (vs); ν(PH):  $\tilde{\nu} = 2320 \text{ cm}^{-1}$  (w, br.). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 30 °C): δ = –9.33 [d, <sup>2</sup>J(PFeH) = 32.0 Hz, 1H, FeH], 1.62–0.78 (m, 11H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 3.74 [dd, <sup>1</sup>J(PH) = 338.2 Hz], <sup>3</sup>J(HPCCH) = 4.0 Hz, 2H, PH<sub>2</sub>], 7.27–8.11 (m, 15H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 25.46 (s, CH<sub>2</sub>), 26.58 [d, <sup>2</sup>J(PC) = 11.6 Hz, CH<sub>2</sub>], 32.10 (s, CH<sub>2</sub>), 32.35 [d, <sup>1</sup>J(PC) = 24.7 Hz, α-C], 142.45–127.23 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 211.35 [d, <sup>2</sup>J(PFeC) = 12.1 Hz, CO, 3C]. – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (36.23 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –22.5 (s).

C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>FeO<sub>3</sub>PSi (516.4) Ber. C 62.80 H 5.66  
Gef. C 63.29 H 5.97

**1f:** Ausb. 74%, braunes Öl. – IR (Pentan): ν(CO):  $\tilde{\nu} = 2036 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1990 (sh), 1975 (vs); ν(PH):  $\tilde{\nu} = 2321 \text{ cm}^{-1}$  (w, br.). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –9.56 [d, <sup>2</sup>J(HFeP) = 33.6 Hz, 1H, FeH], 1.31 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 1.61–0.70 (m, 11H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 3.75 [dd, <sup>1</sup>J(PH) = 334.2 Hz], <sup>3</sup>J(HPCCH) = 4.0 Hz, 2H, PH<sub>2</sub>], 8.01–7.27 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (36.23 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –23.1 (br. s).

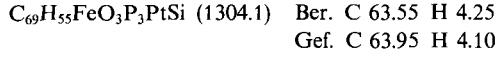
**1g:** Ausb. 86%, braunes Öl. – IR (Hexan): ν(CO):  $\tilde{\nu} = 2057 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1996 (sh), 1986 (vs). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –9.82 [d, <sup>2</sup>J(HFeP) = 34.5 Hz, 1H, FeH], 0.70–1.54 (br. m, 11H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 3.70 (s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 3.66 [br. d, <sup>1</sup>J(PH) = 340 Hz, 2H, PH<sub>2</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Toluol): δ = –24.4 [br. t, <sup>1</sup>J(PH) ≈ 340 Hz].

**1h:** Ausb. 88%, braunes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –9.61 [d, <sup>2</sup>J(HFeP) = 35.2 Hz, 1H, FeH], 3.67 (s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 4.82 [br. d, <sup>1</sup>J(PH) = 354 Hz, 2H, PH<sub>2</sub>], 6.95–7.15 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (81.02 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –37.1 [br. t, <sup>1</sup>J(PH) ≈ 354 Hz].

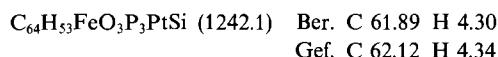
Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe (CO)<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>Si)Fe(μ-PR'R'')Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2): Zu einer Lösung von 1.00 mmol

**1** in 60 ml Toluol gibt man bei  $-50^{\circ}\text{C}$  1.00 mmol (0.75 g) festes  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ . Unter Gasentwicklung bilden sich nach 20–60 min nahezu quantitativ die Zweikernkomplexe **2a–h** (IR-Kontrolle). Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und engt sie dann auf ein Drittel ein. Beim Abkühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  oder nach langsamer Zugabe von Hexan fallen **2a–h** als gelbe Feststoffe aus. Sie werden abfiltriert, je dreimal mit 10 ml Diethylether und Petrolether gewaschen und mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden gaschromatographisch als Wasserstoff und Ethylen identifiziert ( $\text{H}_2$ : Molekularsieb 5 Å 45/60, Argon 30 ml/min,  $T_{\text{J}}$ :  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{D}}$ :  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{S}}$ :  $60^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$ : Poropak Q 6 × 1/4, Helium 30 ml/min,  $T_{\text{J}}$ :  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{D}}$ :  $115^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{S}}$ :  $100^{\circ}\text{C}$ ).

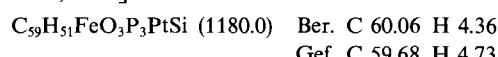
**2a:** Ausb. 1.23 g (94%), Schmp.  $152^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1998 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1935 \text{ (sh)}$ ,  $1927 \text{ (s)}$ . —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 179.9$  [dd,  $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 224.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 16.2 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 2603.9 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $37.9$  [dd,  $^2J(\text{PP}\mu) = 224.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}) = 2.9 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 3214.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{trans-P}$ ],  $26.6$  [dd,  $^2J(\text{PP}\mu) = 16.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}) = 2.9$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 3439.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



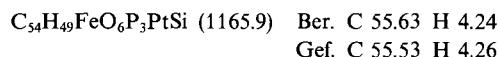
**2b:** Ausb. 1.14 g (92%), Schmp.  $81^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1994 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1930 \text{ (sh)}$ ,  $1922 \text{ (s)}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.67$  (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ),  $6.87$ – $7.78$  (m, 50 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 183.5$  [dd,  $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 227.8 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 2631.6 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $37.0$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 227.8 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3209.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{trans-P}$ ],  $27.0$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 9.5 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3505.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



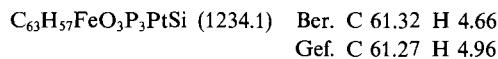
**2c:** Ausb. 1.05 g (89%), Schmp.  $85^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1991 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1930 \text{ (sh)}$ ,  $1917 \text{ (s)}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.45$  (s, 6 H,  $\text{SiCH}_3$ ),  $6.91$ – $7.69$  (m, 45 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 183.6$  [dd,  $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 228.4 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 11.6 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 2643.8 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $36.2$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 228.4 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3239.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{trans-P}$ ],  $27.5$  (d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 11.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3469.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



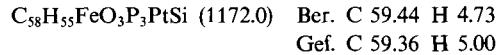
**2d:** Ausb. 0.91 g (78%). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 2006 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1942 \text{ (sh)}$ ,  $1932 \text{ (s)}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.68$  (s, 9 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $6.95$ – $7.51$  (m, 40 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 181.9$  [dd,  $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 232 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 9 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 2636 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $35.8$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 232 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3209 \text{ Hz}$ ,  $\text{trans-P}$ ],  $27.8$  (d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 9 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3482 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



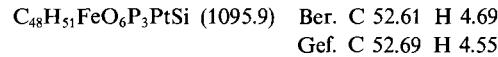
**2e:** Ausb. 1.07 g (87%), Schmp.  $113^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1985 \text{ (m)}$ ,  $1945 \text{ (vs)}$ ,  $1925 \text{ (sh)}$ ;  $\nu(\text{PH})$ :  $\tilde{\nu} = 2295 \text{ cm}^{-1}$  (w, br.). —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.97$ – $0.85$  (m, 11 H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ),  $4.99$  [br. d,  $^1J(\text{PH}) = 350.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PtPH}) = 52.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{PH}$ ],  $6.98$ – $8.14$  (m, 45 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 178.3$  [dd,  $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 197.8 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 2184.8 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $32.0$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 197.8 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3113.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{trans-P}$ ],  $24.5$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3560.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



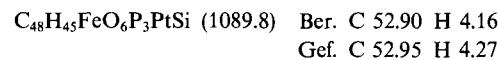
**2f:** Ausb. 0.97 g (83%), Schmp.  $65^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR (Toluol):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1990 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1930 \text{ (sh)}$ ,  $1915 \text{ (s)}$ ;  $\nu(\text{PH})$ :  $\tilde{\nu} = 2290 \text{ cm}^{-1}$  (w, br.). —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.46$ – $0.73$  (m, 14 H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  und  $\text{SiCH}_3$ ),  $4.85$  [br. d,  $^1J(\text{PH}) = 352.0 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PtPH}) = 63.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{PH}$ ],  $6.99$ – $7.82$  (m, 40 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (36.23 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 177.8$  [dd,  $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 202.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 2189.8 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $31.2$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 202.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3106.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{trans-P}$ ],  $23.61$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3530.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



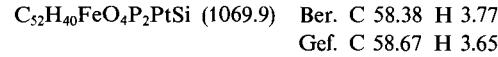
**2g:** Ausb. 0.89 g (81%). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1998 \text{ cm}^{-1}$  (s),  $1933 \text{ (sh)}$ ,  $1923 \text{ (s)}$ ;  $\nu(\text{PH})$ :  $\tilde{\nu} = 2285 \text{ cm}^{-1}$  (w, br.). —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14$ – $1.84$  (m, 11 H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ),  $3.87$  (s, 9 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $5.21$  [dd,  $^1J(\text{PH}) = 354 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{PH}) = 2.1 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{PH}$ ],  $6.89$ – $7.69$  (m, 30 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 169.4$  [dd,  $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 205 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 2244 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $33.0$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 205 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3151 \text{ Hz}$ ,  $\text{trans-P}$ ],  $25.5$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 205 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  und  $^1J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3597 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



**2h:** Ausb. 0.84 g (77%). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 2002 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $1936 \text{ (sh)}$ ,  $1928 \text{ (s)}$ ;  $\nu(\text{PH})$ :  $\tilde{\nu} = 2285 \text{ cm}^{-1}$  (w, br.). —  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.86$  (s, 9 H,  $\text{OCH}_3$ ),  $5.40$  [dd,  $^1J(\text{PH}) = 371 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{PH}) = 2.2 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PtH}) = 21.4 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{PH}$ ],  $6.78$ – $7.79$  (m, 35 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (81.02 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 151.1$  [dd,  $^2J(\text{PP}_{\text{trans}}) = 218 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 10 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 2329 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $33.3$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 218 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3372 \text{ Hz}$ ,  $\text{trans-P}$ ],  $24.7$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 10 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{PP})$  nicht aufgelöst,  $^1J(\text{PPt}) = 3650 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



*Darstellung von  $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{Si})\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CO}$  (3):* In eine Lösung von 1.30 g (1.00 mmol) **2a** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leitet man bei Raumtemp. 5–10 min einen schwachen Strom von CO ein (IR-Kontrolle). Die Reaktionslösung wird anschließend auf 3–4 ml eingeengt und mit Diethylether überschichtet. Nach 24 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhält man **3** als hellgelbes Pulver, das abfiltriert, dreimal mit je 15 ml Pentan gewaschen und mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.93 g (87%), Schmp.  $80^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 2060 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{PtCO}$ ),  $1973 \text{ (m)}$ ,  $1915 \text{ (sh)}$ ,  $1902 \text{ (vs)}$ . —  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (161.99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 171.3$  [d,  $^2J(\text{PP}_{\text{cis}}) = 13.0 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 2625.8 \text{ Hz}$ ,  $\mu\text{-P}$ ],  $26.2$  [d,  $^2J(\text{PP}\mu) = 13.0 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{PPt}) = 3456.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{cis-P}$ ].



*Röntgenstrukturanalyse von **3**:* Kristalle ( $0.17 \times 0.25 \times 0.30 \text{ mm}$ ) wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^{\circ}\text{C}$  im Laufe von 7 d erhalten. — Zellparameter: Monoklin;  $a = 1250.4(5)$ ,  $b = 1973.9(4)$ ,  $c = 1857.8(9) \text{ pm}$ ;  $\beta = 103.95(2)^{\circ}$ ;  $V = 4451 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ; Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ );  $d_{\text{ber.}} = 1.60 \text{ g/cm}^3$ . — Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von Reflexen mit hohen Beugungswinkel aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich  $1^{\circ} \leq 2\Theta \leq 55^{\circ}$  erfolgte mit einem Picker-(Crystal Logic-)Diffraktometer bei 156 K mit  $\text{Mo}-K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ) nach der  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur ( $\mu = 36.4 \text{ cm}^{-1}$ ; min./max. Transmission 1.0/1.17) wurden aus 11111 gemessenen Reflexen 6850 beobachtete mit  $I > 3\sigma(I)$  zu den Rechnungen eingesetzt.

Tab. 1. Atomkoordinaten von 3;  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ]

Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^4$
Pt(01)	0.1257( 1)	0.1424( 1)	0.0978( 1)	143( 1)
Fe(01)	0.3124( 1)	0.0758( 1)	0.1299( 1)	156( 9)
Si(01)	0.3768( 1)	0.0071( 1)	0.2339( 1)	168( 9)
Pt(01)	0.2549( 1)	0.1379( 1)	0.0300( 1)	153( 7)
P(02)	0.0058( 1)	0.2260( 1)	0.0433( 1)	159( 8)
O(01)	0.0296( 4)	0.1071( 2)	0.2287( 2)	318( 30)
O(02)	0.3508( 4)	0.1789( 2)	0.2475( 2)	298( 28)
O(03)	0.1596( 3)	-0.0379( 2)	0.0829( 2)	309( 28)
O(04)	0.5082( 3)	0.0481( 2)	0.0766( 2)	328( 30)
C(01)	0.4054( 4)	-0.0836( 3)	0.2099( 3)	179( 32)
C(02)	0.4274( 5)	-0.1326( 3)	0.2663( 3)	253( 36)
C(03)	0.4475( 5)	-0.1992( 3)	0.2532( 3)	281( 39)
C(04)	0.4454( 5)	-0.2205( 3)	0.1819( 3)	258( 37)
C(05)	0.4247( 5)	-0.1739( 3)	0.1244( 3)	243( 37)
C(06)	0.4052( 5)	-0.1063( 3)	0.1386( 3)	217( 35)
C(07)	0.2755( 5)	0.0004( 3)	0.2946( 3)	220( 34)
C(08)	0.1956( 5)	-0.0504( 3)	0.2856( 3)	262( 37)
C(09)	0.1166( 5)	-0.0524( 3)	0.3273( 3)	272( 37)
C(10)	0.1161( 5)	-0.0017( 4)	0.3795( 4)	344( 43)
C(11)	0.1921( 5)	0.0494( 3)	0.3888( 3)	299( 40)
C(12)	0.2712( 5)	0.0511( 3)	0.3465( 3)	239( 36)
C(13)	0.5101( 5)	0.0390( 3)	0.2999( 3)	221( 34)
C(14)	0.5369( 5)	0.0180( 3)	0.3750( 3)	293( 39)
C(15)	0.6337( 6)	0.0402( 4)	0.4248( 4)	370( 45)
C(16)	0.7047( 5)	0.0835( 4)	0.4012( 4)	412( 47)
C(17)	0.6813( 5)	0.1041( 3)	0.3275( 4)	355( 45)
C(18)	0.5843( 5)	0.0822( 3)	0.2773( 3)	273( 38)
C(19)	0.2161( 5)	0.0938( 3)	-0.0579( 3)	196( 33)
C(20)	0.2964( 5)	0.0693( 3)	-0.0919( 3)	251( 36)
C(21)	0.2651( 5)	0.0291( 3)	-0.1555( 3)	254( 37)
C(22)	0.1559( 5)	0.0131( 3)	-0.1840( 3)	269( 38)
C(23)	0.0764( 5)	0.0365( 3)	-0.1504( 3)	264( 38)
C(24)	0.1059( 5)	0.0771( 3)	-0.0872( 3)	220( 34)
C(25)	0.3211( 4)	0.2169( 3)	0.0149( 3)	169( 31)
C(26)	0.3391( 4)	0.2649( 3)	0.0721( 3)	189( 32)
C(27)	0.3837( 5)	0.3283( 3)	0.0629( 3)	229( 35)
C(28)	0.4139( 5)	0.3431( 3)	-0.0025( 4)	284( 39)
C(29)	0.4001( 5)	0.2952( 3)	-0.0582( 3)	289( 40)
C(30)	0.3528( 5)	0.2324( 3)	-0.0499( 3)	228( 35)
C(31)	0.0674( 4)	0.3059( 3)	0.0823( 3)	184( 33)
C(32)	0.0635( 5)	0.3653( 3)	0.0403( 3)	233( 34)
C(33)	0.1221( 5)	0.4221( 3)	0.0723( 3)	274( 39)
C(34)	0.1819( 5)	0.4215( 3)	0.1453( 3)	290( 40)
C(35)	0.1825( 5)	0.3636( 3)	0.1871( 3)	312( 39)
C(36)	0.1267( 5)	0.3066( 3)	0.1561( 3)	228( 35)
C(37)	-0.0236( 5)	0.2358( 3)	-0.0573( 3)	191( 33)
C(38)	0.0615( 5)	0.2554( 3)	-0.0896( 3)	231( 35)
C(39)	0.0437( 5)	0.2579( 3)	-0.1662( 3)	282( 39)
C(40)	-0.0581( 6)	0.2421( 4)	-0.2109( 3)	360( 44)
C(41)	-0.1432( 5)	0.2231( 3)	-0.1794( 3)	317( 41)
C(42)	-0.1264( 5)	0.2198( 3)	-0.1029( 3)	246( 34)
C(43)	-0.1302( 4)	0.2215( 3)	0.0631( 3)	207( 33)
C(44)	-0.1875( 5)	0.2803( 3)	0.0709( 3)	257( 37)
C(45)	-0.2924( 5)	0.2753( 4)	0.0836( 4)	383( 46)
C(46)	-0.3398( 5)	0.2121( 4)	0.0876( 3)	345( 43)
C(47)	-0.2828( 5)	0.1536( 4)	0.0788( 4)	358( 43)
C(48)	-0.1769( 5)	0.1579( 3)	0.0676( 3)	261( 38)
C(49)	0.0651( 5)	0.1193( 3)	0.1800( 3)	209( 34)
C(50)	0.3375( 4)	0.1387( 3)	0.2009( 3)	210( 32)
C(51)	0.2201( 4)	0.0064( 3)	0.1013( 3)	199( 33)
C(52)	0.4328( 4)	0.0582( 3)	0.1005( 3)	213( 33)

— Lösung der Struktur durch Direkte Methoden. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nicht bestimmt. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode

der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (550 Variable).  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.039$ ;  $\Delta Q_{\max} = 2.44 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome wiedergegeben<sup>[6]</sup>.

<sup>[1]</sup> 43. Mitteilung: U. Schubert, S. Gilbert, S. Mock, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 835–837.

<sup>[2]</sup> <sup>[2a]</sup> U. Schubert, E. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, C1–C4. — <sup>[2b]</sup> E. Kunz, J. Müller, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, C11–C15. — <sup>[2c]</sup> U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1079–1085. — <sup>[2d]</sup> E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker, U. Schubert, *New. J. Chem.* **1988**, *12*, 467–474. — <sup>[2e]</sup> E. Kunz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 231–234. — <sup>[2f]</sup> G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 173–192.

<sup>[3]</sup> <sup>[3a]</sup> P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1414–1416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1361–1363. — <sup>[3b]</sup> P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroya, J. Fischer, *New. J. Chem.* **1990**, *14*, 583–587. — <sup>[3c]</sup> P. Braunstein, M. Knorr, H. Piana, U. Schubert, *Organometallics* **1991**, *10*, 828–831. — <sup>[3d]</sup> P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1507–1514. — <sup>[3e]</sup> P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroya, A. DeCian, J. Fischer, *Organometallics* **1991**, *10*, 3714–3722. — <sup>[3f]</sup> P. Braunstein, L. Douce, M. Knorr, M. Strampfer, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 331–338.

<sup>[4]</sup> <sup>[4a]</sup> B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1506–1507. — <sup>[4b]</sup> J. Powell, M. R. Gregg, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1029–1031. — <sup>[4c]</sup> J. Powell, J. F. Sawyer, M. Shiralian, *Organometallics* **1989**, *8*, 577–583.

<sup>[5]</sup> P. Braunstein, M. Knorr, B. Hirle, G. Reinhard, U. Schubert, Manuskript zur Publikation in *Organometallics* eingereicht.

<sup>[6]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56391, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[235/92]

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 142600-75-7 / **1b:** 142600-76-8 / **1c:** 142600-77-9 / **1d:** 135745-82-3 / **1e:** 142799-08-4 / **1f:** 142799-09-5 / **1g:** 142799-10-8 / **1h:** 142799-11-9 / **2a:** 142799-12-0 / **2b:** 142799-13-1 / **2c:** 142799-14-2 / **2d:** 142799-15-3 / **2e:** 142799-16-4 / **2f:** 142799-17-5 / **2g:** 142799-18-6 / **2h:** 142799-19-7 / **3:** 142799-20-8 / **Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:** 12120-15-9