

Cyclopentadienyldifluorosphin und Homologe als Liganden in *cis*-Dichloroplatin(II)-Komplexen – Struktur von *cis*-(C₅Me₅PF₂)₂PtCl₂ und *cis*-(C₉H₇PF₂)[(C₉H₇)₃P]PtCl₂ (C₅Me₅ = Pentamethylcyclopentadienyl, C₉H₇ = Indenyl)

Cyclopentadienyldifluorophosphine and its Homologues as Ligands
in *cis*-Dichloroplatinum(II) Complexes –

Structure of *cis*-(C₅Me₅PF₂)₂PtCl₂ and *cis*-(C₉H₇PF₂)[(C₉H₇)₃P]PtCl₂
(C₅Me₅ = Pentamethylcyclopentadienyl, C₉H₇ = Indenyl)

Lutz Heuer, Ulrike K. Bode, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, 3300 Braunschweig

Prof. L. Kolditz zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 1082–1092 (1989); eingegangen am 12. Dezember 1988/13. Februar 1989

Cyclopentadienyldifluorophosphine Derivatives, X-Ray

Derivatives of cyclopentadienyldifluorophosphine, *e. g.* CpPF₂ (**1**), Cp*PF₂ (Cp* = C₅Me₅) (**2**), 1-(indenyl)PF₂ (**3**), 9-(fluorenyl)PF₂ (**4**), 1-(ferrocenyl)PF₂ (**5**), 1,1'-(ferrocenyl)(PF₂)₂ (**6**) and also 1-N-phenyl-2-difluorophosphinopyrrole (**7**) were prepared using the reaction of the appropriate organolithium compound and PF₂Cl. Their reactivity towards *cis*-dichloro-(η^4 -cyclooctadiene)-platinum(II) and tetracyanoethylene was investigated. The complexes *poly*-dichloro-bis-(cyclopentadienyldifluorophosphine)platinum(II) (**8**), *cis*-dichloro-bis-(pentamethylcyclopentadienyldifluorophosphine)platinum(II) (**9**), *cis*-dichloro-(3-indenyldifluorophosphine)(di(1-indenyl)-3-indenylphosphine)platinum(II) (**10**), *cis*-dichloro-bis-(9-fluorenyldifluorophosphine)platinum(II) (**11**) and *cis*-dichloro-bis-(1-N-phenyl-2-difluorophosphinopyrrole)platinum(II) (**12**) were prepared. **10** is the first mixed organodifluorophosphine-triarylphosphine-platinum(II)-complex. The structures of **9** and **10** were determined by X-ray crystal structure analyses. **9** crystallizes in the monoclinic space group, P2₁/c with cell constants *a* = 835.3(2), *b* = 1479.0(3), *c* = 2071.7(4) pm, β = 99.67(2)° and *Z* = 4; *R* = 0.038 for 4760 unique observed reflections. The bonds to platinum are all short; Pt–P 220.3, 219.8(1), Pt–Cl 231.7, 231.9(2) pm. **10** crystallizes as a toluene hemisolvate in the monoclinic space group, P2₁/n, with cell constants *a* = 1225.7(5), *b* = 995.0(3), *c* = 2886.3(10) pm, β = 90.83° and *Z* = 4; *R* = 0.074 for 2664 unique observed reflections. The precision was poor, but the unexpected presence of both 1- and 3-indenyl groups was unambiguously demonstrated.

Difluorosphine mit verschiedenen aromatischen, ungesättigten oder aliphatischen Resten sind bekannt [1–10]. Diese wurden durch Fluorierung der entsprechenden Dichlorphosphine [1–6] oder durch Umsetzung organometallischer Vorstufen (z. B. RLi, RK oder RTl) mit Chlor- oder Bromdifluorosphin [7–9] dargestellt. Beide Synthesewege lassen aber nur eine begrenzte Anzahl von Substituenten zu, wobei insbesondere Verbindungen mit aciden Protonen nach diesen Verfahren nicht darstellbar sind.

Wie wir zeigen konnten [1, 9], sind *cis*-Dichloro-bis(aryldifluorosphin)platin(II)-Komplexe sehr stabil. Deschamps und Mathey [11] sowie Puddephatt und Mitarbeiter [12] berichteten zudem, daß

Cycloadditionen vom Typ der Diels-Alder-Reaktion [DA] in komplexierten Cyclopentadienylphosphinen möglich sind. So entstand die Idee, Cyclopentadienyldifluorosphin und verschiedene Derivate darzustellen und nach der Komplexierung an Platin(II), durch DA-Reaktionen an den erwarteten *cis*-Dichloro-bis(cyclopentadienyldifluorosphin)platin(II)-Komplexen die Möglichkeit der nachträglichen Veränderung des organischen Grundkörpers zu nutzen.

Experimenteller Teil

Alle experimentellen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Dazu wurden die Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet. Cyclopentadienyldifluorosphin [8], *cis*-Dichloro-(η^4 -cyclooctadien-1,5)-platin(II) [13] und Chlordifluorosphin [14] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle Arbeiten mit den beschriebenen Komplexen erfolgten unter Lichtausschluß. Die ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Schmutzler.

Spektren wurden auf den Geräten Bruker AC-200 bzw. Bruker AM-400 aufgenommen. Alle Messungen wurden in (CDCl_3 + 0,05% TMS)-Lösung durchgeführt. Die Angaben beziehen sich auf folgende Meßfrequenzen und Referenzen: ^1H (200,132 MHz und 400,134 MHz; TMS intern), ^{31}P (81,015 MHz; 95% H_3PO_4 extern), ^{19}F (188,313 MHz; CFCl_3 extern) und ^{13}C (50,323 MHz; CDCl_3 = 77,05 intern). Tieffeldverschobene Signale sind mit positivem, hochfeldverschobene mit negativem Vorzeichen, relativ zur Referenz aufgeführt.

Die EI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan-MAT 8430-Massenspektrometer aufgenommen. Alle Signale entsprechen der natürlichen Isotopenhäufigkeit und sind bezogen auf ^{12}C , ^{35}Cl und ^{195}Pt . Die Schmelzpunkte wurden auf einer Kofler-Heizbank bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren der Komplexe wurden auf einem Beckman-4260-IR-Spektrometer an KBr-Preßlingen aufgenommen. Die Ausbeuteangaben beziehen sich bei den Difluorosphinen auf den eingesetzten organischen Grundkörper und bei den Komplexen auf (COD) PtCl_2 .

Darstellung der Difluorosphine

Die Darstellung der Difluorosphine erfolgte in dickwandigen Glasrohren von ca. 300 ml Volumen, welche mit einem Teflon®-Hahn verschlossen werden konnten. Die Difluorosphine **2–7** wurden aus der entsprechenden Organolithium-Verbindung und Chlordifluorosphin erhalten. Dazu wurden die Lithiumverbindungen nach bekannten Methoden in

Ether/Hexan als Lösungsmittel dargestellt (siehe hierzu Tab. I). Zu diesen Lithiumverbindungen, suspendiert in Diethylether oder Diethylether/Hexan (etwa 50–90 ml), wurde bei -196°C i. V. (ca. 0,01 mm Hg) Chlordifluorosphin kondensiert. Danach wurde das Glasrohr verschlossen und schnell auf Raumtemperatur erwärmt. Lithiumchlorid wurde abzentrifugiert und das Lösungsmittel i. V. entfernt. Die verbleibenden, gefärbten Öle wurden NMR-spektroskopisch untersucht (s. Tab. II) und direkt, ohne Reinigung, weiter verwendet.

Darstellung von *Tris*(3-indenyl)phosphin (**3d**)

Einer Lösung von *n*-Butyllithium (19,5 g; 0,30 mol) in ca. 300 ml Ether/Hexan (1:1) wurde unter starkem Rühren innerhalb von 40 min eine Lösung von Inden (35 g; 0,30 mol) in Ether (100 ml) bei -30°C zugetropft. Anschließend wurde mit Triphenylphosphit (30 g; 0,1 mol) versetzt und innerhalb von 2 h auf 0°C erwärmt. Das tiefrote Gemisch wurde dann 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit ca. 13-proz. wäßriger Natronlauge hydrolysiert (200 ml). Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether und einmal mit ca. 20 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Vertreiben der leichtflüchtigen Bestandteile der vereinigten organischen Phasen wurde mit Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von Ethanol kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhielt man 13,5 g (37%) **3d** vom Fp.: $189\text{--}191^\circ\text{C}$. Die Substanz hat bei $174\text{--}176^\circ\text{C}$ einen Umwandlungspunkt. Für die Elementaranalyse wur-

Tab. I. Darstellung der Difluorosphine **2–7**.

Verbindung	Edukt (g/mmol) Butyllithium (g/mmol) ^a PF_2Cl (g/mmol)	Reaktions-Zeit -Temperatur (h/ $^\circ\text{C}$)	Ausbeute (nach ^1H -NMR-Spektrum) (%)	Literatur
2	$\text{C}_5\text{Me}_5\text{SnBu}_3^a$ (5; 12) 5/12 ^b 3,5/34	1/50 + 12/24 0,5/24	>9 ^c	[15] [3]
3 + 3a + 3b^d	Inden (4,7/40) 18,3/43 3,8/36	0,5/–35 0,5/24	20–40 ^d	[16]
4	Fluoren (8/48) 20/47 3,9/37	0,5/–30 0,5/24	~5	[16, 17]
5 + 6	Ferrocen (5/27) 25/29 8,7/83	50/50 0,5/24	~40–60 ^e	[17]
7	N-Phenylpyrrol (2,7/19) 8,4/20 2,5/24	2,5/50 ^f 0,5/24 ^g	nicht bestimmt	[21]

^a 15%-Lösung in Hexan; die Gewichtsangaben beziehen sich auf diese Lösung; ^b für die Lithiierung wurde kein Ether zugesetzt; ^c Ausbeute durch Komplexbildung mit (COD) PtCl_2 bestimmt (siehe **9**); ^d das Verhältnis von **3:3a:3b** schwankt von ca. 5:1:0 bis ca. 2:2:1; ^e **5:6** $\approx$ 1:4 bis 1:6; ^f THF statt Diethylether als Lösungsmittelzusatz; ^g Diethylether als Lösungsmittel.

de die Substanz 8 h bei 10^{-3} Torr und 120 °C getrocknet.

$C_{27}H_{21}P$ (376,5)

Ber. C 86,14 H 5,63 P 8,23,
Gef. C 86,42 H 5,82 P 8,62.

^{31}P -NMR-Spektrum (81,015 MHz): δP –58,8 ppm, s. – 1H -NMR-Spektrum (200,132 MHz): $\delta H^{*(5,6)}$ 7,48 ppm, ddd, $J \sim 1,3$ Hz, $J \sim 1,5$ Hz, $J \sim 5,7$ Hz (2H); $\delta H^{*(4,7)}$ 7,22 ppm, d, q^+ , $J \sim 1,4$ Hz, $J \sim 5,0$ Hz (2H); $\delta H_{(2)}$ 6,54 ppm, dt, $^3J(PH) = 4,9$ Hz, $^3J(HH) = 1,9$ Hz (1H); $\delta H_{(1)}$ 3,45 ppm, d, $^3J(HH) = 1,9$ Hz (2H). – ^{13}C -NMR-Spektrum (100,614 MHz): $\delta C_{(1)}$ 40,2 ppm, $^3J(PC) = 4,2$ Hz; $\delta C_{(2,3,3a,7a)}$ 146,1 ppm, $J(PC) = 21,6$ Hz, 144,3 ppm, $J(PC) = 5,3$ Hz, 142,4 ppm, $J(PC) = 4,3$ Hz, 138,1 ppm, $J(PC) = 7,9$ Hz; $\delta C_{(4,5,6,7)}$ 126,5 ppm, 125,1 ppm, 123,9 ppm, 121,6 ppm, $J(PC) = 5,1$ Hz. – Massenspektrum (EI): M^{+} 376(58); M -indenyl $^{+}$ 261(60); Bisinden- H^{+} 229(33); Inden- H^{+} 115 (Basis-Peak).

Darstellung der Komplexe Cl_2PtL_2 ($L = F_2PR$):

poly-Dichloro-bis(cyclopentadienyldifluorophosphin)-platin(II) (8)

Einer Lösung von *cis*-Dichloro- $(\eta^4$ -cyclooctadien)-platin(II) [$CoDPtCl_2$] (400 mg; 1,1 mmol) in *ca.* 50 ml Dichlormethan wurde Cyclopentadienyldifluorophosphin (**1**) (300 mg; 2,2 mmol) zugesetzt. Nach 2 min Schütteln wurde Methylcyclohexan (~ 150 ml) zur Fällung zugesetzt. Danach wurde das Dichlormethan i. V. entfernt. Es fiel ein weißer Niederschlag von $[(CpPF_2)_2PtCl_2]_n$ aus, der sich über Nacht braun färbte (Zersetzungsgebiet 278–285 °C). Nach dem Filtrieren fiel erneut weißer Niederschlag aus (Umwandlungspunkt ~ 130 °C, Zersetzungsgebiet ~ 230 °C). Ausbeute: 60 mg (11%; nur zweite Fraktion).

$[C_{10}H_{10}Cl_2F_4P_2Pt]_n$ (534,2)_n

Gef. C 22,5 H 2,0 P 11,4,
Ber. C 22,5 H 1,9 P 11,6.

IR-Spektrum: $\nu = 860$ – 890 (s) cm^{-1} (PF_2 -Valenzschwingung im Komplex). Nach den NMR-Spektren (Tab. III) und dem Massenspektrum (Tab. IV) besteht **8** aus einem Oligomerenmisch. Die in Tab. III angegebenen NMR-Daten beziehen sich auf scharfe Signalgruppen, die Oligomeren mit $n = 1$ bis 10 zuzuordnen sind. Im Massenspektrum wurden Signale entsprechend Molekulargewichten für $n > 1$ nur mit sehr geringer Intensität (0–5%) registriert und wurden daher vernachlässigt (siehe Tab. IV).

cis-Dichloro-bis(pentamethylcyclopentadienyldifluorophosphin)platin(II) (9)

Einer Lösung von (COD)PtCl₂ (700 mg; 1,9 mmol) in 50 ml CH₂Cl₂ wurde **2** im Überschuß (*ca.* 1,5-fach) zugesetzt und die Lösung i. V. auf etwa 10 ml Restvolumen eingengt. Danach wurden durch Diffusion von Ether in die Mischung gelbliche Kristalle (Fp.: 192–194 °C, Zers.) erhalten. Ausbeute: 440 mg (35%). Lösungen von **9** in CDCl₃ verfärbten sich unter Lichteinfluß von gelb nach blau, gelbe Kristalle wurden grau.

$C_{20}H_{30}Cl_2F_4P_2Pt$ (674,5)

Gef. C 35,8 H 4,6 P 9,3,
Ber. C 35,6 H 4,5 P 9,2.

1H -NMR-Spektrum (bei 400,13 MHz): $\delta Me_{(1a)}$ = 1,44 ppm (d, $^3J_{PH} = 19,0$ Hz; 6H); $\delta Me_{2a/5a}$ = 1,86 ppm (d, $^4J_{PH} = 6,6$ Hz; 12H); $\delta Me_{(3a/4a)}$ = 1,98 ppm (s; 12H). – ^{13}C -NMR-Spektrum (bei 50,3 MHz): $\delta C_{(2/5)}$ = 146,7 ppm (d, $^2J_{PC} = 8,7$ Hz); $\delta C_{(3/4)}$ = 131,4 ppm (s); $\delta C_{(1)}$ = 67,9 ppm („dm“ mit Pt-Satellitenspektrum; schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis, vermutlich Z-Teil von AX_2BY_2M , mit A,B = P, X,Y = F und M = Pt; versuchsweise Zuordnung von Kopplungskonstanten: $^2J_{PtC} \approx 82$ Hz, $^1J_{PC} \approx 27$ Hz); $\delta C_{(Me3a/4a)}$ = 11,9 ppm (s); $\delta C_{(Me2a/5a)}$ = 11,8 ppm (d, $^2J_{PC} = 2,7$ Hz); $\delta C_{(Me1a)}$ = 11,6 ppm (m, Linienabstand der beiden starken Außenlinien = 6,6 Hz). – IR: $\nu = 855$ (s) cm^{-1} (PF_2 -Valenzschwingung).

Kristalldaten: $C_{20}H_{30}Cl_2F_4P_2Pt$, $M = 674,5$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 835,3(2)$, $b = 1479,0(3)$, $c = 2071,7(4)$ pm, $\beta = 99,67(2)^\circ$, $V = 2,523$ nm³, $Z = 4$,

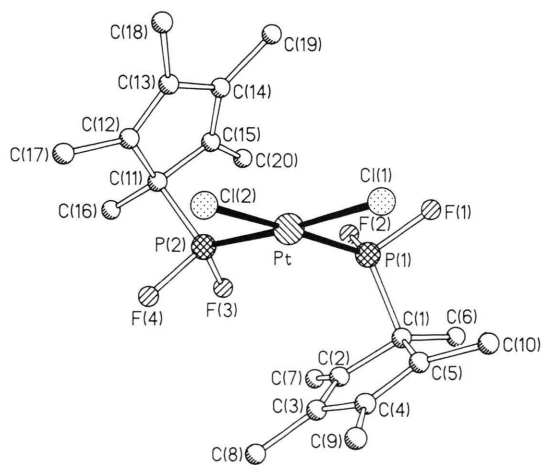


Abb. 1. Die Struktur von Verbindung **9** im Kristall. Radien sind willkürlich, H-Atome der Klarheit wegen weggelassen.

* Zuordnung nicht eindeutig möglich.

$D_c = 1,78 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1312$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71,069 \text{ pm}$, $\mu = 6,0 \text{ mm}^{-1}$.

Datensammlung und -reduktion: Ein hellgelber, prismatischer Kristall, *ca.* $0,45 \times 0,4 \times 0,2 \text{ mm}$, wurde mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung vermessen ($2\theta_{\text{max}} 55^\circ$, Profile-Fitting-Verfahren [18]). Von 6993 Intensitäten waren 5773 unabhängig ($R_{\text{int}} 0,034$), von denen 4760 mit $F > 4\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem: SHELX-76, von seinem Autor, Prof. G. M. Sheldrick, modifiziert). Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans durchgeführt; Durchlässigkeitsfaktoren lagen im Bereich 0,36–0,59. Gitterkonstanten wurden anhand 2θ -Werten von 50 Reflexen ($20\text{--}23^\circ$) verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop auf $R 0,038$, $R_w 0,037$ verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell positioniert und verfeinert. Eine Extinktionskorrektur wurde nach der Formel $F_{\text{corr}} = F_c / (1 + xF_c^2 / \sin 2\theta)^{0,25}$ durchgeführt, bei der x den verfeinerten Wert $1,2(1) \times 10^{-7}$ aufwies. Ein Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00025 F^2$ wurde eingesetzt. 263 Parameter; $S 1,6$; max. $\Delta/\sigma 0,001$; max. $\Delta\rho 1,6 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tab. V, Bindungslängen und -winkel in Tab. VI zusammengestellt [19].

cis-Dichloro-3-indenyldifluorphosphin-di-(1-indenyl)-3-indenylphosphin-platin(II) (**10**)

Einer Lösung von (COD)PtCl₂ (400 mg; 1,1 mmol) in *ca.* 50 ml CH₂Cl₂ wurde *ca.* 1 g eines *ca.* 2:2:1-Gemisches aus **3**, **3a** und **3b** zugesetzt. Danach wurde die Lösung eingengt und Toluol eindiffundiert. Nach einigen Tagen fielen hellgelbe Kristalle aus, die mit Benzol gewaschen wurden. Ausbeute: 105 mg (11%); Umwandlungspunkt 182°C [Verlust von Toluol], Zersetzungsbereich $204\text{--}228^\circ\text{C}$. Die Kristalle enthielten auch nach der Trocknung im Vakuum noch ein halbes Molekül Toluol.

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt} \cdot 0,5 \text{ C}_7\text{H}_8$ ($826,6 + 46,1 = 872,7$)
Ber. C 54,4 H 3,7 P 7,1,
Gef. C 54,2 H 3,8 P 7,2.

Die Löslichkeit von **10** in CDCl₃ ist sehr gering; die Verbindung liegt als Diastereomergemisch vor. Es konnten daher nur wenig aussagekräftige ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren erhalten werden; das IR-Spektrum zeigte eine Verbreiterung der PF₂-Valenzschwingung.

IR-Spektrum: $\nu = 860\text{--}870 \text{ cm}^{-1}$ (s; PF₂-Valenzschwingung).

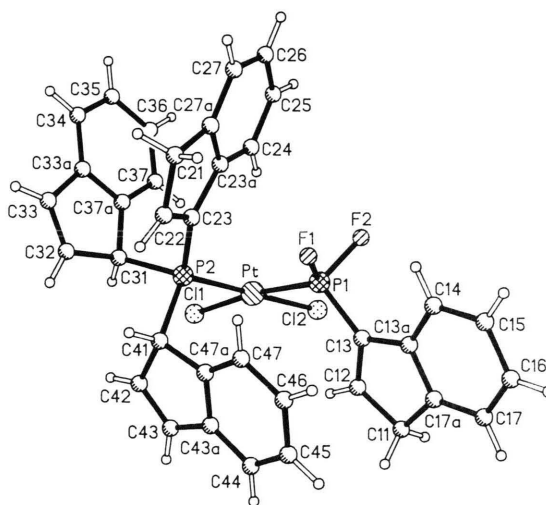


Abb. 2. Die Struktur von Verbindung **10** im Kristall. Radien sind willkürlich.

Kristalldaten: $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt} \times 0,5 \text{ C}_7\text{H}_8$, $M = 872,7$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1225,7(5)$, $b = 995,0(3)$, $c = 2886,3(10) \text{ pm}$, $\beta = 90,83(3)^\circ$, $V = 3,519 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_z = 1,65 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1716$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4,3 \text{ mm}^{-1}$.

Datensammlung und -reduktion: Wie bei Verbindung **9**, mit folgenden Unterschieden: Kristallgröße $0,45 \times 0,15 \times 0,1 \text{ mm}$, $2\theta_{\text{max}} 45^\circ$; 5469 Reflexe, 4554 unabhängige ($R_{\text{int}} 0,061$), 2664 mit $F > 4\sigma(F)$; Durchlässigkeitsfaktoren 0,72–0,96; Gitterkonstanten verfeinert aus 46 2θ -Werten im Bereich $20\text{--}23^\circ$.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Pt-, P- und Cl-Atome wurden anisotrop, alle anderen Atome isotrop verfeinert. Wegen der verhältnismäßig kleinen Zahl der beobachteten Reflexe (schwach streuender Kristall mit breiten Reflexprofilen) wurden die aromatischen Ringe idealisiert (C–C $139,5$, C–H 96 pm , alle Winkel 120°) und als starre Gruppen verfeinert. Ein schlecht aufgelöstes Toluolmolekül wurde ebenfalls isotrop verfeinert, seine Methylgruppe jedoch nicht gefunden. Die Wasserstoffatome wurden nicht gefunden; deren idealisierte Lagen wurden berechnet und anschließend mit Riding-Modell in die Verfeinerung aufgenommen. Der endgültige R -Wert betrug $0,074$, $R_w 0,063$, mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0003 F^2$; 162 Parameter; $S 1,7$; max. $\Delta/\sigma 0,15$ beim Toluol, sonst $0,03$; max. $\Delta\rho 1,5 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. VII, Bindungslängen und -winkel in Tab. VIII zusammengestellt [19].

cis-Dichloro-bis-(9-fluorenyldifluorophosphin)-
platin(II) (**11**)

Zu einer Lösung von (COD)PtCl₂ (400 mg; 1,1 mmol) in Dichlormethan (~50 ml) wurde **4** im Überschuß (ca. 1,5-fach) zugesetzt und die Lösung auf ~10 ml eingeeengt, 1 ml Benzol hinzugefügt und Toluol im Laufe von ca. 14 Tagen zudiffundiert. Die ausfallenden hellorange, lichtempfindlichen Kristalle wurden mit Benzol gewaschen (Umwandlungspunkt 174 °C [Verlust von Benzol], Zersetzungsbereich 243–246 °C). Ausbeute: 240 mg (29%).

C₂₆H₁₈Cl₂F₄P₂Pt · 0,5 C₆H₆ (734,4 + 39,1 = 773,5)
Ber. C 45,0 H 2,74 P 8,01,
Gef. C 45,1 H 2,76 P 8,46.

IR-Spektrum: $\nu = 885\text{ cm}^{-1}$ (s, PF₂-Valenzschwingung). – ¹H-NMR-Spektrum (bei 400,13 MHz): $\delta\text{H}_{(1/1'/4/4')} = 7,94\text{ ppm}$ und $7,76\text{ ppm}$ (jeweils d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 4H); $\delta\text{H}_{(2/2'/3/3')} = 7,48\text{ ppm}$ (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 2H) und $7,34\text{ ppm}$ (dt, *J* = 1 Hz, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 2H); $\delta\text{H}_5 = 5,67\text{ ppm}$ (m, Linienabstand = 9,1 Hz [„q“, 2H]).

Bildung von *cis*-Dichloro-bis-(1-*N*-phenyl-2-difluorophosphinpyrrol)platin(II) (**12**)

Bei Zugabe eines Überschusses von **7** zu einer Lösung von (COD)PtCl₂ (410 mg; 1,1 mmol) in Dichlormethan (~50 ml) bildete sich sofort ein Niederschlag. Nach 5 d wurde dieser abfiltriert und mit Ether gewaschen (Umwandlungspunkt 138 °C, Zersetzungspunkt 164 °C). Der Komplex **12** konnte nicht kristallisiert werden.

Umsetzungen der Liganden und Komplexe mit
Tetracyanethylen:

Umsetzung von **3** und **3a** mit Tetracyanethylen

Eine Lösung von **3**, **3a** und **3b** (58 mg; 0,3 mmol in ~1 ml CDCl₃) wurde mit Tetracyanethylen im Überschuß (ca. 10-fach) versetzt und bei R.T. für ca. 12 h stehengelassen. Die Lösung färbte sich sofort dunkel. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum ist unter **3c** in Tab. II aufgeführt.

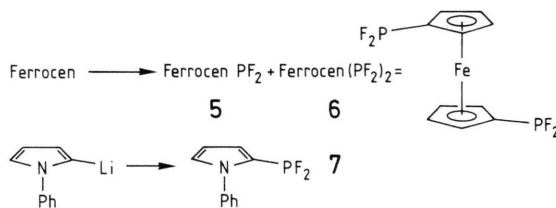
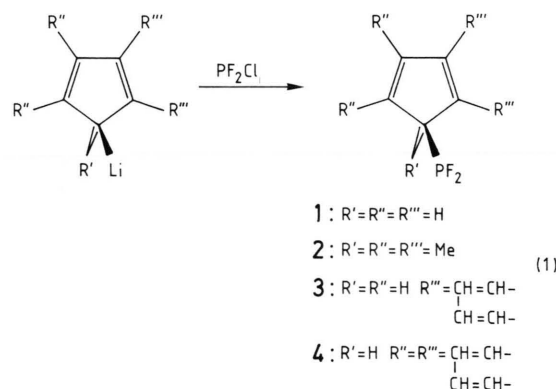
Umsetzung von **9** mit Tetracyanethylen:
Darstellung von **9a**

Der Komplex **9** (59 mg; 0,1 mmol) wurde in CDCl₃ (~1 ml) gelöst und mit Tetracyanethylen in großem Überschuß (ca. 50-fach) versetzt. Es trat sofort eine Farbänderung nach braun ein. Nach 12 h war ein gelber Feststoff entstanden (Umwandlungspunkt 147 °C; Zersetzungspunkt 152 °C), der noch Eduktkomplex enthielt. Die Verbindung **9a** konnte nicht rein erhalten werden. Die Charakterisierung

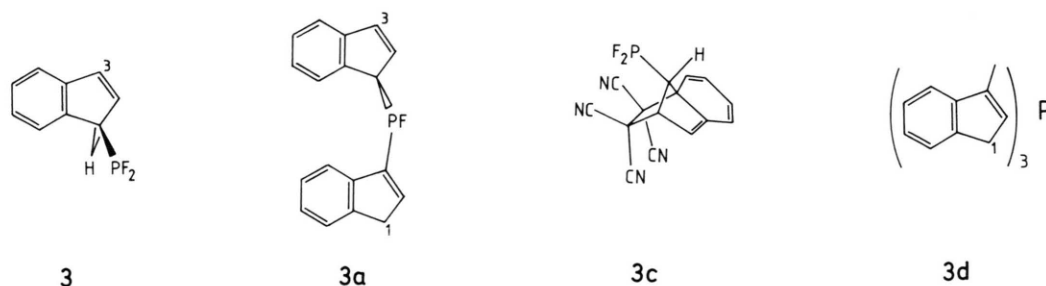
von **9a** erfolgte durch ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren. Das in Gl. (4) angegebene Stereoisomer ist rein spekulativ.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von Difluorophosphinen mit dem Grundgerüst des Cyclopentadiens gelang, außer für die bekannten Verbindungen, CpPF₂ (**1**) und Cp*PF₂ (**2**) auch im Falle von 1-(Indenyl)PF₂ (**3**), 9-(Fluorenyl)PF₂ (**4**), 1-(Ferrocenyl)PF₂ (**5**), 1,1'-(Ferrocenyl)(PF₂)₂ (**6**) und 1-*N*-Phenyl-2-difluorophosphinpyrrol (**7**). Nach dem Prinzip der literaturbekannten Umsetzung von Organolithium-Verbindungen mit Chlordifluorophosphin [9] erhielt man die Difluorophosphine **1** bis **7**.



3 bis **7** sind schwerflüchtige Öle oder Feststoffe, die nur in geringen Ausbeuten gebildet wurden und nicht isoliert werden konnten. Im Falle von 1-(Indenyl)PF₂ (**3**) entstanden zudem durch weitere Substitution (Indenyl)₂PF (**3a**) und (**3b**), die nicht abgetrennt werden konnten. Eine Scrambling-Reaktion kann in diesem Fall nicht ausgeschlossen werden, ist aber wenig wahrscheinlich, da **3** und **3a** in Lösung für mehrere Tage stabil sind.

Abb. 3. Postulierte Isomere der Indenylphosphine **3**, **3a**, **3c** und **3d**.

Die durch Substitution des Protons in 1-Position des Indens gebildeten Verbindungen **3**, **3a** und **3c** sind NMR-spektroskopisch besonders interessant. So enthalten **3** und **3c** eine prochirale PF_2 -Gruppe und **3a** vermutlich ein chirales Phosphorzentrum [2]. Dies wird deutlich in der Inäquivalenz der Fluoratome von **3** und **3c**, in deren Spektren FF-Kopplungen und verschieden große PF-Kopplungen auftreten. In **3a** sind zwei Signalsätze für die RR'PF -Gruppe zu finden: je einer für jedes Diastereomer [Verhältnis *ca.* 1:1], ($\text{R} = 1\text{-Indenyl}$ {Chiralitätszentrum}; $\text{R}' = 3\text{-Indenyl}$ {kein Chiralitätszentrum}). Erwartet wurde statt 1-Indenyl-3-indenylfluorophosphin (**3a**) eine Mischung des Di-(1-indenyl)fluorophosphins mit pseudo-prochiralem [(R,R); (S,S)]- und pseudo-chiralem [(R,S); (S,R)]-Phosphorzentrum [2], was nicht gänzlich auszuschließen ist, wenn man bedenkt, daß die Population der einzelnen Isomere stark unterschiedlich sein könnte [27]. Daraus folgt, daß das Di-indenylfluorophosphin (**3a**) in Lösung vermutlich in der

isomerenisierten Form des (1-Indenyl)-(3-indenyl)-fluorophosphins vorliegt. Außerdem wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei δP -Werte gefunden, die in Tab. II unter **3b** eingetragen sind, und deren Zuordnung unklar ist. Um auszuschließen, daß es sich dabei um Tri-(indenyl)phosphin (**3d**) handelt, wurde dieses auf unabhängigem Wege synthetisiert. **3d** liegt nach den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren vollständig als 3-Isomeres vor und ist somit als Tri-(3-indenyl)phosphin anzusprechen. Auch bei dieser Darstellung wurde das 1-Indenyllithium verwendet. Die hierbei auftretende Isomerisierung ist auf die basischen Reaktionsbedingungen zurückzuführen, welche die 1,3-prototrope H-Verschiebung bewirken [23].

Die Röntgenstruktur von **10** (s. o.) zeigt in unerwarteter Weise, daß sowohl Indenyldifluorophosphin als auch Tri-(indenyl)phosphin im Feststoff isomerisiert vorliegen, und zwar statt als 1- als 3-Indenyl-difluorophosphin und statt als Tri-1-indenylphosphin

Tab. II. NMR-Spektren der Difluorosphine **1–7**.

	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$^1J_{\text{PF}}$ [Hz]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	$^1J_{\text{PF}}$ [Hz]	$^2J_{\text{FF}}$ [Hz]
1 ^a	193,3 (t)	1175	– 77,0 (d)	1175	–
2 ^b	159,5 (t)	1159	– 75,7 (d)	1159	–
3	208,7 (dd)	1182/1191	– 88,2 (dd)	1182	155
			– 90,4 (dd)	1191	155
3a	184,7 (d)	894	– 188,5 (d)	894	–
	184,9 (d)	905	– 193,7 (d)	904	–
3b	13,4	–	–	–	–
	10,7	–	–	–	–
3c	nb	nb	– 68,4 (d)	1152	107
	nb	nb	– 70,6 (d)	1153	107
4	207,7 (t)	1192	– 93,5 (d)	1192	–
5	213,6 (t)	1149	– 86,5 (d)	1149	–
6	211,7 (t) ^c	1157	– 87,0 (d) ^c	1157	–
7	191,0 (t)	1161	– 91,4 (d)	1161	–

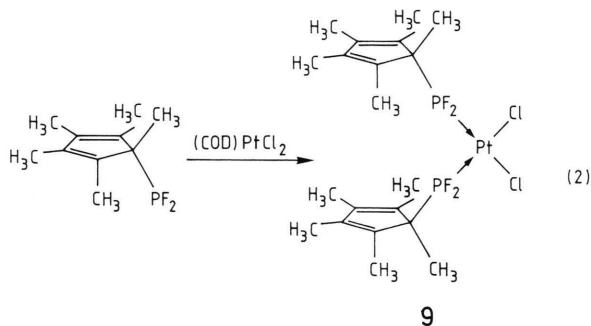
^a Lit. [8] (reine Flüssigkeit) -40°C : ^{31}P [^1H], $\delta = 195$ ($^1J_{\text{PF}} = 1172$ Hz); ^{19}F , $\delta = -72,4$ ($^1J_{\text{PF}} = 1183$ Hz); ^b aus Lit. [4]. Messung in C_6D_6 ; ^c Linien breit; nb: nicht bestimmt.

als Di-(1-indenyl)-3-indenylphosphin, was jeweils einer suprafacialen 1,3-sigmatropen H-Verschiebung entspricht. Prototrope Umlagerungen wie bei **3d** sind hier, in Abwesenheit einer Base, unwahrscheinlich. Diese Umlagerungen sind bei Lichteinwirkung, die trotz Vorsichtsmaßnahmen nicht ausgeschlossen werden kann, nicht ungewöhnlich [24]. Die von Schoeller [25] berechneten, thermisch erlaubten, suprafacialen[1,5]-sigmatropen Ringwanderungen der PF₂-Gruppe an CpPF₂-Derivaten sind mit den hier beschriebenen 1,3-sigmatropen H-Verschiebung nicht vergleichbar und in diesem Fall wenig wahrscheinlich, da bei den [1,5]-PF₂-Wanderungen die Aromatizität des kondensierten Phenylringes im Übergangszustand verlöre.

Außerdem ist bemerkenswert, daß Tri-indenylphosphin überhaupt im Komplex gebunden ist, obgleich es im Produktgemisch von **3**, **3a** und **3b** nicht enthalten ist. Eine Erklärung könnte die Scrambling-Reaktion von zwei Molekülen **3a** an Platin darstellen. Allerdings gibt es keinen direkten Beweis.

Die Reaktion von *n*-Butyllithium mit Ferrocen in Ether/Hexan in Abwesenheit von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ergibt Gemische von Lithio- und Dilithioferrocen [17, 22] in schwankenden Ausbeuten. Die angegebenen Bedingungen sind optimiert für die Darstellung von Dilithioferrocen, die Verwendung von *sec*-Butyllithium oder kürzere Reaktionszeiten verschieben das Verhältnis von mono- zu dilithiiertem Ferrocen von ca. 1:5 auf ca. 2:1 (jeweils durch Umsetzung mit PF₂Cl im ³¹P-NMR-Spektrum bestimmt). Entsprechende Umsetzungen von Lithiumderivaten des 2-Methylfurans [21], 2-Trimethylsilyl-3-bromthiophens [21] und (η⁶-Methylcyclopentadienyl)mangantricarbonyls [22] führten nicht zu den erwarteten Difluorophosphinen.

Die Difluorophosphine **1**, **2**, **4** und **7** wurden mit *cis*-Dichloro-bis(η⁴-cyclooctadien-1,5)platin(II) (CODPtCl₂) zu *cis*-Dichloro-bis(cyclopentadienyldifluorophosphin)platin(II)-Komplexen umgesetzt. Im Falle von **3** wurde *cis*-Dichloro-(3-indenyldifluorophosphin)(di-(1-indenyl)-3-indenylphosphin)-platin(II) (**10**) als Produkt dieser Reaktion isoliert, dessen Bildung nicht erklärt werden kann (s.o.).



Die Umsetzungen von 1-Ferrocenyldifluorophosphin (**5**) und 1,1'-Ferrocenylbis(difluorophosphin) (**6**) mit (COD)PtCl₂ führten nicht zu isolierbaren Komplexen.

Das unsubstituierte Cyclopentadienyldifluorophosphin als Ligand im Platin(II)-Komplex **8** ist so reaktiv, daß es sofort eine intermolekulare DA-Reaktion eingeht. Diese Neigung zur Polymerisation läßt sich weder durch kurze Reaktionszeiten, hohe Verdünnung noch durch Zusatz von Tetracyanethylen (TCNE) verhindern. Letzteres sollte als starkes Dienophil den Komplex als Bisaddukt abfangen. Auch ist eine intramolekulare DA-Reaktion, wie sie bei Diphenylcyclopentadienylphosphin in Platin(II)-, Palladium(II)-, Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Komplexen beobachtet wird [12], nicht nachzuweisen.

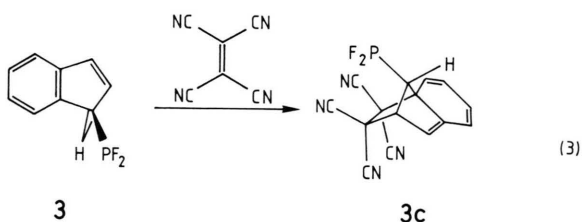
Tab. III. NMR-Spektren der Platinkomplexe^a **8–12**.

	δ(³¹ P) [ppm]	[¹⁺³]J _{PF} [Hz]	¹ J _{PtP} [Hz]	δ(¹⁹ F) [ppm]	[¹⁺³]J _{PF} [Hz]	² J _{PtF} [Hz]
8^b	nb	nb	nb	-62,7	1105	~500
9	142,7	1202	5144	-64,3	1194	464
9a	137,3	1214	5211	-60,9	1214	461
	155,3	1180	4980	-64,3	1169	424
10	nb	nb	nb	-70,3	nb	nb
11	144,5	1169	5106	-74,9	1169	508
12	116,7	1111	5240	-61,5	1111	489

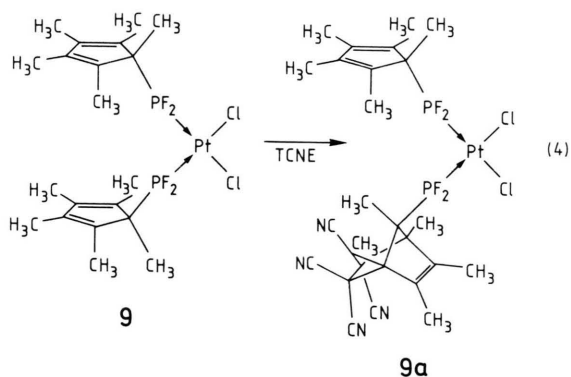
^a Über das Erscheinungsbild der NMR-Spektren von *cis*-Dichloro-bis(organyldifluorophosphin)platin(II)-Komplexen siehe Lit. [9]; ^b Oligomer (s.o.); nb: nicht bestimmt wegen zu geringer Löslichkeit in den üblichen org. Lösungsmitteln.

Für die Komplexe **9**, **10**, **11** und **12** läßt sich keine deutliche DA-Reaktivität mehr nachweisen. Sie sind molekular und nur **9** liefert bei der Reaktion mit TCNE in großem Überschuß das Addukt **9a** (zu DA-Reaktionen an Cp*-Derivaten siehe auch [20]).

Alle anderen Komplexe reagieren mit TCNE nicht, da sie dabei ihre Aromatizität einbüßen würden. Dies trifft für die entsprechenden Liganden zu, wenngleich sich nach NMR-Untersuchungen ein stabiles Addukt von TCNE mit **3** bilden muß (**3c**) (kei-



ne Reaktion mit **4** unter sonst gleichen Bedingungen). Die dargestellten Isomere **3c** und **9a** sind rein spekulativ.



Das Zerfallsmuster der Komplexe in den EI-Massenspektren ist ähnlich dem der in Lit. [9] be-

schriebenen *cis*-Dichloro-bis-(aryldifluorosphin)-platin(II)-Komplexe. Die Intensität der einzelnen Signale hängt vermutlich nicht mit dem Fragmentationsweg, sondern mit der Flüchtigkeit der Verbindung zusammen; thermische Fragmentation im Einlaß ist ein Grund dafür.

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. II und III) zeigen ebenfalls viele Gemeinsamkeiten der Liganden und Komplexe mit den entsprechenden aromatischen Derivaten aus Lit. [9]. Die PF_2 -Valenzschwingungen im IR-Spektrum sind vergleichbar denen der *cis*-Dichloro-bis(aryldifluorosphin)platin(II)-Komplexe [26], die im Bereich von $\nu = 856\text{--}916\text{ cm}^{-1}$ liegen.

Die Kristallstruktur von **9** (Abb. 1) bestätigt die *cis*-Stellung der Liganden; der Komplex weist annähernd zweizählige Symmetrie auf. Die Koordinationsgeometrie am Platin ist quadratisch-planar (mittlere Abweichung 5,0 pm); eine mäßige Verzerrung ist wohl auf sterische Effekte der Phosphinliganden zurückzuführen ($\text{P-Pt-P } 97,7(1)^\circ$). Die Pt-P- und Pt-Cl-Bindungslängen sind, wie bei anderen Komplexen mit Fluor-substituierten Phosphinen, kurz; 220,3(1), 219,8(1) für Pt-P, 231,7(2), 231,9(2) pm für Pt-Cl (vergleiche Pt-P 216,8 pm in $[\text{ClPt}(\text{POF}_2)(\text{PEt}_3)]_2$ [30], 218,0 pm in *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{PF}_2)_2$ in Lit. [1]). Pt-Cl- weisen eine deutlich kleinere Streuung auf als Pt-P-Bindungslängen; die hier beobachteten Werte sind leicht verkürzt gegenüber denen in *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ -Komplexen mit organischen Resten R. Die Tatsache, daß kurze Pt-Cl-Bindungen *trans* zu kurzen Pt-P-Bindungen gefunden werden, ist bereits beobachtet und kommentiert worden [28] (z. B. in *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)(\text{PF}_3)$; Pt- PEt_3 227,2 pm mit *trans*-Pt-Cl 235,7 pm, Pt- PF_3 214,1 pm mit *trans*-Pt-Cl 230,5 pm [28–31]).

Die fünfgliedrigen Ringe der Cyclopentadienyl-Liganden weichen relativ wenig von der Planarität ab;

Tab. IV. Massenspektren der Komplexe **8–12**.

Komplex	M^{7+}	M-HCl^{7+}	M-2HCl^{7+}	L^{7+}	sonstige Fragmente
8	–	498 (Basis)	462 (48)	134 (46)	393 (84) M-2HCl-PF_2^{7+}
9	674 (3)	638 (12)	398 (4)	204 (27)	134 (Basis) $\text{C}_5\text{Me}_5^{7+}$
10	826 (>1)	790 (2)	754 (2)	184 (20)	115 (Basis) $\text{C}_9\text{H}_7^{7+}$
				376 (2)	
11	–	–	–	234 (2)	165 (Basis) $\text{C}_{13}\text{H}_9^{7+}$
12	688 (10)	652 (14)	616 (26)	210 (Basis)	405 (10) M-2HCl-L^{7+}

M = Molekül; L = Ligand.

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **9**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)*
Pt	1951,2(2)	1851,3(1)	1611,4(1)	43(1)
P(1)	1738(2)	1258(1)	625,0(7)	50(1)
P(2)	4499(2)	1487(1)	1963,8(7)	52(1)
Cl(1)	– 761(2)	2252(2)	1346(1)	95(1)
Cl(2)	2001(2)	2603(1)	2597(1)	79(1)
F(1)	32(4)	845(3)	382(2)	76(1)
F(2)	2721(5)	373(2)	582(2)	74(1)
F(3)	5461(4)	1235(3)	1407(2)	87(2)
F(4)	5545(5)	2309(3)	2241(2)	91(2)
C(1)	2134(7)	1910(4)	– 80(3)	54(2)
C(2)	3886(6)	2184(4)	131(2)	47(2)
C(3)	3910(7)	3027(4)	378(2)	50(2)
C(4)	2256(7)	3386(4)	286(3)	58(2)
C(5)	1220(7)	2767(5)	– 15(3)	59(2)
C(6)	1700(9)	1375(6)	– 718(3)	85(3)
C(7)	5290(7)	1604(5)	23(3)	67(2)
C(8)	5362(8)	3564(5)	669(3)	78(3)
C(9)	1876(10)	4308(5)	512(4)	93(3)
C(10)	– 588(8)	2864(7)	– 264(4)	98(3)
C(11)	5119(6)	579(4)	2556(3)	56(2)
C(12)	4322(7)	826(4)	3129(2)	52(2)
C(13)	2982(7)	333(5)	3097(3)	61(2)
C(14)	2805(8)	– 294(4)	2551(3)	69(2)
C(15)	4102(9)	– 190(4)	2244(3)	63(2)
C(16)	6969(8)	470(7)	2684(4)	113(4)
C(17)	5019(11)	1510(6)	3641(3)	96(3)
C(18)	1738(11)	385(7)	3551(5)	122(5)
C(19)	1457(12)	– 952(7)	2386(5)	139(5)
C(20)	4589(13)	– 772(6)	1709(3)	126(5)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. VIa. Bindungsabstände (pm) für Verbindung **9**.

Pt–P(1)	220,3(1)	Pt–P(2)	219,8(1)
Pt–Cl(1)	231,7(2)	Pt–Cl(2)	231,9(2)
P(1)–F(1)	155,4(4)	P(1)–F(2)	155,6(4)
P(1)–C(1)	182,7(6)	P(2)–F(3)	155,7(4)
P(2)–F(4)	155,0(5)	P(2)–C(11)	183,4(6)
C(1)–C(2)	151,1(7)	C(1)–C(5)	149,8(9)
C(1)–C(6)	153,0(8)	C(2)–C(3)	134,7(8)
C(2)–C(7)	150,0(9)	C(3)–C(4)	146,2(8)
C(3)–C(8)	149,0(9)	C(4)–C(5)	133,9(8)
C(4)–C(9)	149,3(10)	C(5)–C(10)	151,8(8)
C(11)–C(12)	150,1(8)	C(11)–C(15)	150,0(8)
C(11)–C(16)	153,2(8)	C(12)–C(13)	132,8(8)
C(12)–C(17)	151,0(9)	C(13)–C(14)	145,1(9)
C(13)–C(18)	151,7(12)	C(14)–C(15)	135,3(10)
C(14)–C(19)	148,4(12)	C(15)–C(20)	151,2(11)

P(1)–Pt–P(2)	97,7(1)	P(1)–Pt–Cl(1)	87,6(1)
P(2)–Pt–Cl(1)	174,4(1)	P(1)–Pt–Cl(2)	173,8(1)
P(2)–Pt–Cl(2)	87,3(1)	Cl(1)–Pt–Cl(2)	87,6(1)
Pt–P(1)–F(1)	112,5(2)	Pt–P(1)–F(2)	115,3(1)
F(1)–P(1)–F(2)	96,6(2)	Pt–P(1)–C(1)	122,3(2)
F(1)–P(1)–C(1)	103,2(2)	F(2)–P(1)–C(1)	103,3(3)
Pt–P(2)–F(3)	113,8(1)	Pt–P(2)–F(4)	112,6(2)
F(3)–P(2)–F(4)	97,7(2)	Pt–P(2)–C(11)	123,4(2)
F(3)–P(2)–C(11)	101,4(3)	F(4)–P(2)–C(11)	104,3(2)
P(1)–C(1)–C(2)	101,9(3)	P(1)–C(1)–C(5)	102,2(4)
C(2)–C(1)–C(5)	103,3(5)	P(1)–C(1)–C(6)	111,6(5)
C(2)–C(1)–C(6)	117,8(5)	C(5)–C(1)–C(6)	117,8(5)
C(1)–C(2)–C(3)	108,1(5)	C(1)–C(2)–C(7)	123,2(5)
C(3)–C(2)–C(7)	128,6(5)	C(2)–C(3)–C(4)	109,5(5)
C(2)–C(3)–C(8)	127,3(5)	C(4)–C(3)–C(8)	123,1(5)
C(3)–C(4)–C(5)	109,6(5)	C(3)–C(4)–C(9)	122,5(5)
C(5)–C(4)–C(9)	128,0(6)	C(1)–C(5)–C(4)	108,8(5)
C(1)–C(5)–C(10)	122,8(6)	C(4)–C(5)–C(10)	128,4(7)
P(2)–C(11)–C(12)	103,8(4)	P(2)–C(11)–C(15)	101,0(3)
C(12)–C(11)–C(15)	103,3(5)	P(2)–C(11)–C(16)	110,9(5)
C(12)–C(11)–C(16)	117,3(5)	C(15)–C(11)–C(16)	118,4(6)
C(11)–C(12)–C(13)	108,0(5)	C(11)–C(12)–C(17)	123,2(5)
C(13)–C(12)–C(17)	128,8(6)	C(12)–C(13)–C(14)	111,4(6)
C(12)–C(13)–C(18)	126,9(6)	C(14)–C(13)–C(18)	121,7(6)
C(13)–C(14)–C(15)	108,0(6)	C(13)–C(14)–C(19)	124,9(7)
C(15)–C(14)–C(19)	127,1(7)	C(11)–C(15)–C(14)	108,9(5)
C(11)–C(15)–C(20)	123,0(7)	C(14)–C(15)–C(20)	127,9(7)

Tab. VIb. Bindungswinkel (°) für Verbindung **9**.

Tab. VII. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **10**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)*
Pt	5258,1(6)	5903,0(8)	1368,6(3)	75(1)
P(1)	6437(4)	4304(5)	1273(2)	74(2)
P(2)	4207(4)	4824(6)	1890(2)	87(2)
Cl(1)	4033(5)	7692(5)	1357(2)	118(3)
Cl(2)	6313(4)	7085(5)	840(2)	100(2)
F(1)	6415(7)	3081(10)	1602(3)	91(3)
F(2)	7632(8)	4718(10)	1386(3)	95(3)
C(11)	6248(14)	3150(18)	— 63(6)	93(6)
C(12)	5993(13)	3960(18)	356(6)	84(5)
C(13)	6528(12)	3543(15)	742(6)	62(5)
C(14)	7801(10)	1489(14)	866(3)	98(6)
C(15)	8324	416	652	130(8)
C(16)	8183	206	177	142(9)
C(17)	7518	1068	— 83	122(7)
C(17 A)	6995	2140	131	89(6)
C(13 A)	7136	2351	606	81(5)
C(21)	5180(16)	2240(21)	2892(7)	122(7)
C(22)	4456(15)	2731(21)	2513(7)	104(7)
C(23)	4909(13)	3798(17)	2329(6)	73(5)
C(24)	6702(10)	5176(11)	2507(3)	83(5)
C(25)	7626	5228	2794	103(6)
C(26)	7778	4267	3141	103(6)
C(27)	7006	3254	3201	108(7)
C(27 A)	6082	3201	2913	89(6)
C(23 A)	5930	4162	2566	76(5)
C(31)	3314(15)	5883(21)	2243(7)	115(7)
C(32)	2516(18)	5033(22)	2556(8)	111(7)
C(33)	2737(17)	5186(24)	2992(8)	125(8)
C(34)	4114(12)	6582(15)	3448(4)	128(8)
C(35)	4929	7556	3418	156(9)
C(36)	5258	8017	2985	138(8)

C(37)	4773	7502	2583	102(6)
C(37 A)	3959	6528	2612	91(6)
C(33 A)	3629	6068	3045	122(7)
C(41)	3156(16)	3764(19)	1593(7)	108(7)
C(42)	2362(17)	4656(23)	1305(8)	126(8)
C(43)	2428(18)	4261(24)	872(9)	139(8)
C(44)	3407(12)	2502(17)	416(4)	140(8)
C(45)	4112	1405	453	172(10)
C(46)	4553	1048	884	137(8)
C(47)	4289	1788	1278	96(6)
C(47 A)	3584	2884	1240	101(6)
C(43 A)	3143	3241	809	126(8)
C(100)	9689(22)	3730(29)	128(11)	176(11)
C(101)	9421(26)	4905(33)	373(11)	207(13)
C(102)	9576(28)	6311(33)	402(13)	225(14)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. VIIIa. Bindungsabstände (pm) für Verbindung **10**.

Pt–P(1)	216,9(5)	Pt–P(2)	226,6(5)
Pt–Cl(1)	232,8(6)	Pt–Cl(2)	233,3(5)
P(1)–F(1)	154,5(11)	P(1)–F(2)	155,2(10)
P(1)–C(13)	171,3(17)	P(2)–C(23)	183,1(17)
P(2)–C(31)	183,8(21)	P(2)–C(41)	186,4(20)
C(11)–C(12)	149,0(25)	C(11)–C(17 A)	146,5(22)
C(12)–C(13)	135,0(23)	C(13)–C(13 A)	145,7(20)
C(21)–C(22)	148,2(28)	C(21)–C(27 A)	146,3(23)
C(22)–C(23)	131,5(26)	C(23)–C(23 A)	146,4(20)
C(31)–C(32)	158,4(30)	C(31)–C(37 A)	146,5(24)
C(32)–C(33)	129,1(33)	C(33)–C(33 A)	140,9(27)
C(41)–C(42)	154,9(30)	C(41)–C(47 A)	144,8(25)
C(42)–C(43)	131,4(35)	C(43)–C(43 A)	135,5(28)

P(1)–Pt–P(2)	97,1(2)	P(1)–Pt–Cl(1)	171,5(2)
P(2)–Pt–Cl(1)	90,0(2)	P(1)–Pt–Cl(2)	84,8(2)
P(2)–Pt–Cl(2)	178,0(2)	Cl(1)–Pt–Cl(2)	88,2(2)
Pt–P(1)–F(1)	118,8(4)	Pt–P(1)–F(2)	114,0(4)
F(1)–P(1)–F(2)	95,9(5)	Pt–P(1)–C(13)	119,4(6)
F(1)–P(1)–C(13)	101,7(7)	F(2)–P(1)–C(13)	103,4(7)
Pt–P(2)–C(23)	117,2(6)	Pt–P(2)–C(31)	116,5(7)
C(23)–P(2)–C(31)	102,3(9)	Pt–P(2)–C(41)	111,0(7)
C(23)–P(2)–C(41)	108,5(8)	C(31)–P(2)–C(41)	99,5(9)
C(12)–C(11)–C(17 A)	101,4(13)	C(11)–C(12)–C(13)	113,5(15)
P(1)–C(13)–C(12)	124,4(13)	P(1)–C(13)–C(13 A)	129,8(11)
C(12)–C(13)–C(13 A)	105,8(13)	C(11)–C(17 A)–C(17)	130,0(8)
C(11)–C(17 A)–C(13 A)	109,9(8)	C(13)–C(13 A)–C(14)	130,7(7)
C(13)–C(13 A)–C(17 A)	109,3(7)	C(22)–C(21)–C(27 A)	105,0(16)
C(21)–C(22)–C(23)	108,3(17)	P(2)–C(23)–C(22)	122,2(13)
P(2)–C(23)–C(23 A)	125,2(11)	C(22)–C(23)–C(23 A)	111,9(15)
C(21)–C(27 A)–C(27)	131,0(9)	C(21)–C(27 A)–C(23 A)	109,0(9)
C(23)–C(23 A)–C(24)	134,2(8)	C(23)–C(23 A)–C(27 A)	105,7(8)
P(2)–C(31)–C(32)	112,8(14)	P(2)–C(31)–C(37 A)	109,6(12)
C(32)–C(31)–C(37 A)	98,7(15)	C(31)–C(32)–C(33)	111,7(19)
C(32)–C(33)–C(33 A)	109,3(19)	C(31)–C(37 A)–C(37)	129,7(10)
C(31)–C(37 A)–C(33 A)	110,3(10)	C(33)–C(33 A)–C(34)	129,8(11)
C(33)–C(33 A)–C(37 A)	109,9(11)	P(2)–C(41)–C(42)	110,3(14)
P(2)–C(41)–C(47 A)	114,2(13)	C(42)–C(41)–C(47 A)	101,6(16)
C(41)–C(42)–C(43)	107,0(19)	C(42)–C(43)–C(43 A)	113,6(21)
C(41)–C(47 A)–C(47)	130,5(10)	C(41)–C(47 A)–C(43 A)	109,5(10)
C(43)–C(43 A)–C(44)	131,5(12)	C(43)–C(43 A)–C(47 A)	108,3(12)

Tab. VIIIb. Bindungswinkel ($^\circ$) für Verbindung **10**.

die formal sp^3 -hybridisierten Atome C1 und C11 liegen 14,1 bzw. 9,6 pm außerhalb der Ebene der anderen vier C-Atome. Die größten Torsionswinkel der Ringe betragen $8,6^\circ$ (C2–C1–C5–C4) bzw. $6,2^\circ$ (C12–C11–C15–C14). Die F–P–F-Winkel sind wie üblich kleiner als 100° [$96,6(2)$, $97,7(2)^\circ$].

Die geringe Präzision der Strukturanalyse von **10** (Abb. 2), die auf die hohe Thermalbewegung und schwache Streuung zurückzuführen ist, schließt eine detaillierte quantitative Diskussion aus. Die Substitutions-Geometrie der Fünfringe am Inden (und damit die unterschiedlichen Substitutionsmuster der Indengruppen) war jedoch sicher, auch ohne daß die H-Atome lokalisiert werden konnten. Ebenfalls deutlich ist die *cis*-Stellung der Chlorliganden sowie die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am Platin (mittlere Abweichung 5,0 pm). Die Pt–P-Bindung zum fluorsubstituierten Phosphin ist kurz (Pt–P(1) 216,9(5) pm), die andere wesentlich länger

(Pt–P(2) 226,6(5) pm). Die Pt–Cl-Bindungslängen sind jedoch innerhalb der Fehlergrenzen gleich (232,8(6), 233,3(5) pm).

Prof. Dr. L. Ernst, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren; Dr. H.-M. Schiebel und D. Döring sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet. Für großzügige Unterstützung mit Chemikalien danken wir den Firmen BASF AG, BAYER AG, CHEMETALL GmbH, DEGUSSA AG und HOECHST AG. Wir sind dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachmittelbeihilfe zu Dank verbunden. L. H. dankt dem Land Niedersachsen für ein Graduierten-Stipendium. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

- [1] L. Heuer, M. Sell, R. Schmutzler und D. Schomburg, *Polyhedron* **6**, 1295 (1987).
- [2] M. Gruber, R. Schmutzler, M. Ackermann, J. Seega und G. Hägele, Phosphorus and Sulfur, im Druck.
- [3] P. Jutzi, H. Saleske und D. Nadler, *J. Organomet. Chem.* **118**, C8 (1976).
- [4] P. Jutzi und H. Saleske, *Chem. Ber.* **117**, 222 (1984).
- [5] P. Jutzi, H. Saleske und U. Meyer, *Phosphorus Sulfur* **30**, 161 (1987).
- [6] G. V. Röschenthaler und R. Schmutzler, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* **1976**, 17.
- [7] J. E. Bentham, E. A. V. Ebsworth, H. Moretto und D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* **84**, 683 (1972).
- [8] R. T. Paine, R. W. Light und D. E. Maier, *Inorg. Chem.* **18**, 368 (1979).
- [9] L. Heuer und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **39**, 197 (1988).
- [10] R. Schmutzler, *Adv. Fluorine Chem.* **5**, 31 (1965).
- [11] B. Deschamps und F. Mathey, *Phosphorus Sulfur* **17**, 317 (1983).
- [12] G. G. Garvin, T. J. Sloan und R. J. Puddephatt, *Polyhedron* **6**, 1797 (1987).
- [13] H. C. Clark und L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59**, 411 (1973).
- [14] W. Albers, W. Krüger, W. Storzer und R. Schmutzler, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **15**, 187 (1985).
- [15] U. Schöllkopf, in „Methoden der organischen Chemie“; Houben/Weyl, Bd. XIII/1, „Metallorganische Verbindungen, Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au“, S. 131, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- [16] P. Nicolet, J.-Y. Sanchez, A. Benaboura und M. J. M. Abadie, *Synthesis* **1987**, 202.
- [17] Ref. 15, S. 86ff.
- [18] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **A37**, 22 (1981).
- [19] Weitere Einzelheiten zu beiden Strukturbestimmungen (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2; sie können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53630, der Autoren und des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [20] J. B. MacAulay und A. G. Fallis, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4074 (1988).
- [21] L. Brandsma und H. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, S. 127f., Springer-Verlag, Berlin (1987).
- [22] P. L. Pauson, in „Methoden der organischen Chemie“; Houben/Weyl, Bd. E18/1, 226 (1986).
- [23] P. Sykes, „Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie“, S. 315, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
- [24] J. March, „Advanced Organic Chemistry“, 3rd Edn., S. 1013ff., Wiley-Interscience, New York (1985).
- [25] W. W. Schoeller, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1635 (1983); ebenda **39b**, 1767 (1984).
- [26] L. Heuer, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (1986).
- [27] G. Hägele, W. Kückelhaus, J. Seega, G. Tossing, H. Kessler und R. Schuck, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1053 (1985).
- [28] P. B. Hitchcock, B. Jacobson und A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2043; A. N. Caldwell, L. Manojlovic-Muir und K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2265.
- [29] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir und T. Solomun, *J. Organomet. Chem.* **142**, 265 (1977).
- [30] S. Neumann, D. Schomburg, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 848.
- [31] L. Manojlovic-Muir, *Izvj. Jugoslav. Centr. Krist. (Zagreb)* **13**, 21 (1978).