

# Synthesen und Charakterisierungen der ersten Tris- und Tetrakis(trifluormethyl)palladate(II) und -platinate(II), $[\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$ und $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ (M = Pd, Pt)

Dieter Naumann<sup>a\*</sup>, Natalya V. Kirij<sup>b</sup>, Nicola Maggiorosa<sup>a</sup>, Wieland Tyrre<sup>a</sup>, Yurii L. Yagupolskii<sup>b</sup> und Mathias S. Wickleder<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

<sup>b</sup> Kiew, Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 2004.

**Inhaltsübersicht.** Tris(trifluormethyl)(triphenylphosphan)palladat(II) und -platinat(II),  $[\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$ , und die Tetrakis(trifluormethyl)metallate(II),  $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  (M = Pd, Pt), entstehen bei den Reaktionen von  $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  /  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$  oder mit

$[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Salzen in guten Ausbeuten.  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$  kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma (Nr. 62) mit  $Z = 4$ . Die NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden beschrieben.

## Syntheses and Characterizations of the First Tris and Tetrakis(trifluoromethyl) Palladates(II) and Platinates(II), $[\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$ and $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ (M = Pd, Pt)

**Abstract.** Tris(trifluoromethyl)(triphenylphosphino)palladate(II) and platinate(II),  $[\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$ , and the tetrakis(trifluoromethyl)metallates,  $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  (M = Pd, Pt), are prepared from the reactions of  $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  and  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  /  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$  or  $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$  salts in good yields.  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$  crystallize

isotypically in the orthorhombic space group Pnma (no. 62) with  $Z = 4$ . The NMR spectra of the new compounds are described.

**Keywords:** Metallates; Palladium; Platinum; Trifluoromethyl; Crystal structure; NMR

### Einleitung

Tris(pentafluorphenyl)- und Tetrakis(pentafluorphenyl)-palladate(II) und -platinate(II) sind wegen der hohen Reaktivität von  $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5)$  und  $\text{MgBr}(\text{C}_6\text{F}_5)$  durch Halogenidsubstitutionsreaktionen darstellbar [1]. Dagegen sind Tris(trifluormethyl)- und Tetrakis(trifluormethyl)palladate(II) und -platinate(II) bisher unbekannt, da keine geeigneten nukleophilen Trifluormethylierungsmittel verfügbar waren.

Jedoch werden in der Literatur lediglich Mono(trifluormethyl)- und Bis(trifluormethyl)-Verbindungen der Elemente der Gruppe 10 des Periodensystems in der Oxidationsstufe II beschrieben.

Zum Beispiel konnten Lin und Klabunde zeigen, dass Pt-Atome unter geeigneten Bedingungen mit  $\text{CF}_3\text{I}$  reagieren [2]. Firsich und Lagow beschrieben die Synthesen der instabilen Derivate  $\text{M}(\text{CF}_3)_2$  durch Co-Kondensation von Ni bzw. Pd mit  $\text{CF}_3$ -Radikalen, welche durch Komplexbildung mit  $\text{PMe}_3$  in die stabilen Verbindungen *trans*- $[\text{M}(\text{CF}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]$  (M = Ni, Pd) überführt wurden [3].

Mehrere Trifluormethylplatin(IV)-Verbindungen wurden durch oxidative Addition von  $\text{CF}_3\text{I}$  an Diorganoplatin-Komplexe dargestellt. Diese wurden durch thermische Zersetzung in Trifluormethylplatin(II)-Komplexe umgewandelt, die durch Triorganophosphane oder -arsane stabilisiert wurden [4]. Einen direkten Zugang zu Trifluormethylplatinaten(IV) eröffnen die Umsetzungen von  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  und  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  mit  $\text{ClF}$  in wasserfreiem Fluorwasserstoff [5]. Perfluoriodalkane,  $\text{R}_f\text{I}$ , reagieren mit den Komplexen  $[\text{M}(\text{PR}_3)_4]$  (M = Pd, Pt) zu den Perfluoralkyliodo-Komplexen  $[\text{M}(\text{R}_f\text{I})(\text{PR}_3)_3]$  [6]. Eine weitere Methode für die Synthese von Bis(trifluormethyl)platin(II)-Komplexen,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{L}_2]$  (L = COD,  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ,  $\text{SbR}_3$  etc.), basiert auf dem Ligandenaustausch der entsprechenden  $\text{CH}_3$ -Komplexe mit  $\text{CF}_3\text{I}$  [7].

Für nukleophile Trifluormethylierungen von Übergangsmetall-Komplexen [8] wurden bisher hauptsächlich  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Addukte,  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot 2\text{D}$  (D = einzähniger Ligand) [9], genutzt. Bei den Reaktionen von  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$  mit Bis(trialkylphosphan)metall-dihalogeniden,  $[\text{MX}_2(\text{PR}_3)_2]$  (M = Ni, Pd, Pt; X = Br, I), entstehen die monosubstituierten Verbindungen  $[\text{M}(\text{CF}_3)\text{X}(\text{PR}_3)_2]$  in bis zu 70 % Ausbeute. Die disubstituierten Komplexe  $[\text{M}(\text{CF}_3)_2(\text{PR}_3)_2]$  werden in geringen Ausbeuten bei einem großen Überschuss von  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$  und längeren Reaktionszeiten gebildet [10].

Tris- oder Tetrakis(trifluormethyl)palladate(II) bzw. -platinate(II) sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben

\* Prof. Dr. D. Naumann  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität zu Köln  
Greinstr. 6  
D-50939 Köln/Germany  
Fax +49-221-4705196  
E-mail: d.naumann@uni-koeln.de

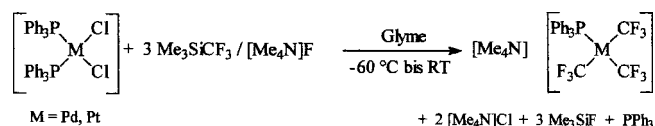
worden. Wir konnten kürzlich nachweisen, dass in dem System  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3 / \text{F}^-$  in Lösung als reaktive Intermediate die Komplexanionen  $[\text{Me}_3\text{SiF}(\text{CF}_3)]^-$  und  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$  entstehen [11]. Das letztere Anion ist durch eine Kristallstrukturbestimmung an  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}][\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]$  bestätigt worden [12]. Mit diesen schon bei sehr tiefer Temperatur reaktiven Silicaten konnten erstmals die hypervalenten Trifluormethyl-Verbindungen  $[\text{Bi}(\text{CF}_3)_4]^-$  [13],  $[\text{Te}(\text{CF}_3)_3]^-$  und  $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$  [14] synthetisiert werden.

In dieser Arbeit berichten wir über die Reaktionen von Palladium(II)- und Platin(II)dichlorid-Komplexen mit dem System  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3 / [\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$  sowie mit  $[\text{NMe}_4][\text{I}(\text{CF}_3)_2]$ , bei denen die neuen Tris- und Tetrakis(trifluormethyl)palladate(II) und -platinate(II) entstehen.

## Ergebnisse und Diskussion

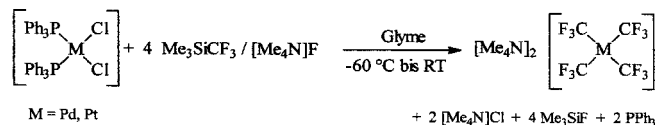
### Synthesen von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{M}(\text{CF}_3)_3\text{PPh}_3]$ und $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{CF}_3)_4]$ ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ )

Schon bei tiefer Temperatur reagieren die Trifluormethylsilicate  $[\text{Me}_3\text{SiF}(\text{CF}_3)]^-$  und  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$  mit  $[\text{MCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) unter Austausch beider Chloroliganden und einer Phosphangruppe zu den Tris(trifluormethyl)metallaten  $[\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$ .



Während des langsamen Erwärms fallen die Metallate als farblose, voluminöse Feststoffe aus. Zur Kristallisation wird eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung der Salze in THF langsam abgekühlt.

Wird unter ähnlichen Bedingungen eine größere Menge an Silan und Fluorid mit den Metalldichlorid-diphosphan-Komplexen umgesetzt, entstehen die entsprechenden Tetrakis(trifluormethyl)metallate  $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ .



Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn an Stelle der Silicate als stark nukleophiles Trifluormethylierungsreagenz Bis(trifluormethyl)iodat(I),  $[\text{I}(\text{CF}_3)_2]^-$ , [14] eingesetzt wird.

### Kristallstrukturen

Beide Tetramethylammonium-Salze,  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pd}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$  und  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$ , kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pnma}$  (Nr. 62) mit  $Z = 4$ . Abbildung 1 zeigt die Struktur von  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pd}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$  mit der erwarteten quadratisch-planaren Anordnung der Liganden um das Zentralatom des Anions. In Abbildung 2 ist die Elementarzelle dargestellt. Die kristallographischen Daten und ausgewählte Bindungslängen

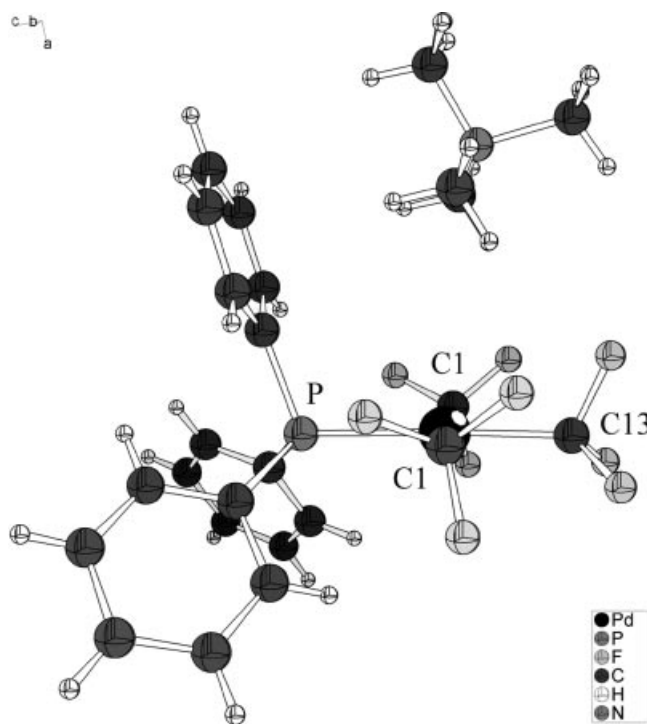


Abb. 1 Molekülstruktur von  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pd}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$ . Die Nummerierung gilt auch für das isostrukturelle Platinat,  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$ .

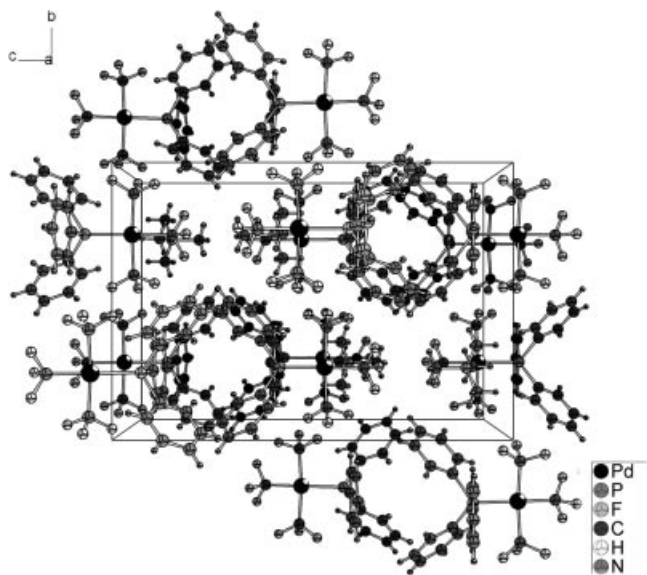


Abb. 2 Blick auf die Elementarzelle von  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pd}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$  entlang  $a$ .

und -winkel sind für beide Verbindungen in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Die Bindungslängen und -winkel in beiden Salzen weisen keine Besonderheiten auf. Die  $\text{Pd}-\text{P}$ -Bindung ist mit 238 pm um 12 bis 15 pm länger als in den beschriebenen

**Tabelle 1** Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

|                                                                         | [Me <sub>4</sub> N][Pd(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )] | [Me <sub>4</sub> N][Pt(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )] |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Chemische Formel                                                        | C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> F <sub>9</sub> NPPd                        | C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> F <sub>9</sub> NPPt                        |
| Molmasse/(g·mol <sup>-1</sup> )                                         | 649,85                                                                     | 738,51                                                                     |
| Kristallsystem                                                          | orthorhombisch                                                             | orthorhombisch                                                             |
| Raumgruppe                                                              | Pnma (Nr. 62)                                                              | Pnma (Nr. 62)                                                              |
| a/Å                                                                     | 9,779(1)                                                                   | 9,773(1)                                                                   |
| b/Å                                                                     | 13,708(2)                                                                  | 13,676(2)                                                                  |
| c/Å                                                                     | 19,793(4)                                                                  | 19,740(4)                                                                  |
| Zellvolumen V/Å <sup>3</sup>                                            | 2653,3(8)                                                                  | 2638,3(7)                                                                  |
| Formeleinheiten/Z                                                       | 4                                                                          | 4                                                                          |
| Dichte (ber.)/g·cm <sup>-3</sup>                                        | 1,627                                                                      | 1,859                                                                      |
| Diffraktometer                                                          | Stoe IPDS I                                                                |                                                                            |
| Strahlung/pm                                                            | Mo-K <sub>α</sub> , λ = 71,069 (Graphit-Monochromator)                     |                                                                            |
| Messtemperatur/K                                                        | 293(2)                                                                     | 293(2)                                                                     |
| Messbereich                                                             | 5° < 2θ < 52°                                                              | 5° < 2θ < 52°                                                              |
| Index-Bereich                                                           | -11 ≤ h ≤ 11<br>-16 ≤ k ≤ 15<br>-24 ≤ l ≤ 24                               | -10 ≤ h ≤ 10<br>-14 ≤ k ≤ 16<br>-24 ≤ l ≤ 24                               |
| Drehwinkel; Inkrement                                                   | 0° < φ < 200°; 2°                                                          | 0° < φ < 150°; 2°                                                          |
| Anzahl der Bilder                                                       | 100                                                                        | 75                                                                         |
| Belichtungszeit/min                                                     | 7                                                                          | 5                                                                          |
| Detektorabstand/mm                                                      | 60                                                                         | 60                                                                         |
| Datenkorrekturen                                                        | Polarisations- und Lorentzfaktoren                                         |                                                                            |
| Absorptionskorrektur                                                    | numerisch nach Kristallgestaltoptimierung                                  |                                                                            |
| μ/cm <sup>-1</sup>                                                      | 8,4                                                                        | 54,6                                                                       |
| gemessene Reflexe                                                       | 18134                                                                      | 14819                                                                      |
| symmetrieunabhängige Reflexe                                            | 2637                                                                       | 2522                                                                       |
| davon mit I <sub>0</sub> > 2σ(I <sub>0</sub> )                          | 1214                                                                       | 1369                                                                       |
| R <sub>int</sub> ; R <sub>σ</sub>                                       | 0,3167; 0,2238                                                             | 0,2368; 0,1853                                                             |
| Strukturbestimmung                                                      | SHELXS-86 und SHELXL-93                                                    |                                                                            |
| Streu faktoren                                                          | International Tables Vol. C                                                |                                                                            |
| Extinktionskoeffizient                                                  |                                                                            | 0,0011(3)                                                                  |
| Goodness of fit                                                         | 0,922                                                                      | 0,909                                                                      |
| R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (I <sub>0</sub> > 2σ(I <sub>0</sub> )) | 0,0764; 0,1299                                                             | 0,0655; 0,1224                                                             |
| R <sub>1</sub> ; wR <sub>2</sub> (alle Daten)                           | 0,1634; 0,1578                                                             | 0,1291; 0,1440                                                             |
| Max./Min. Restelektronendichte/ Å <sup>-3</sup>                         | 0,878/-0,802                                                               | 1,715/-1,455                                                               |

**Tabelle 2** Ausgewählte Bindungslängen/pm und Winkel/° für [Me<sub>4</sub>N][Pd(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)] und [Me<sub>4</sub>N][Pt(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)]

|           | [Me <sub>4</sub> N][Pd(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )] |           | [Me <sub>4</sub> N][Pt(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )] |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------|
| Pd-P      | 238,2(4)                                                                   | Pt-P      | 235,3(5)                                                                   |
| Pd-C1     | 208,6(10)                                                                  | Pt-C1     | 205,4(15)                                                                  |
| Pd-C13    | 205,0(20)                                                                  | Pt-C13    | 205,0(20)                                                                  |
| P-Pd-C1   | 92,3(3)                                                                    | P-Pt-C1   | 92,6(4)                                                                    |
| P-Pd-C13  | 177,9(6)                                                                   | P-Pt-C13  | 175,5(8)                                                                   |
| C1-Pd-C13 | 87,9(3)                                                                    | C1-Pt-C13 | 87,4(4)                                                                    |
| C1-Pd-C1  | 171,4(7)                                                                   | C1-Pt-C1  | 171,9(8)                                                                   |

[PdCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sup>-</sup>]-Anionen [15, 16]. Ein Vergleich der Pd-C-Abstände (205 und 209 pm) und des C-Pd-C-Winkels (88 °) ist wegen fehlender Strukturdaten von Perfluororgano-Palladium-Verbindungen nicht möglich.

Die Pt-P-Bindungslänge liegt mit 235 pm in derselben Größenordnung wie die bekannter Bis(perfluororgano)platinphosphan-Komplexe [z.B. 17, 18]. Auch der Pt-C-Abstand mit 205 pm und der cis-C-Pt-C-Winkel mit 87° entsprechen den beschriebenen Werten von cis-Bis(trifluormethyl)platin-Komplexen [17–19] und Tris(pentafluorphenyl)platinat-Anionen [20–23] insbesondere dem [Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sup>-</sup>]-Ion [22].

Es gelang bisher nicht, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Tetrakis(trifluormethyl)metallate zu erhalten.

### NMR-Spektren

Die Vielzahl der Kerne mit einem Spin von 1/2 (<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P und <sup>195</sup>Pt) besonders in den Anionen [M(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sup>-</sup>] eröffnet Möglichkeiten zu intensiveren NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Tabellen 3 und 4).

Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Anionen [M(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sup>-</sup>] belegen eindeutig die für d<sup>8</sup>-Komplexe zu erwartende quadratisch-planare Anordnung der Liganden. Es werden jeweils ein Quartett und ein Septett detektiert (<sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F)), welche zusätzlich durch eine <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>19</sup>F)-Kopplung in Dubletts aufgespalten sind und daher eine komplexe Struktur aufweisen. Diese Signale sind im Falle des Platin-Komplexes von <sup>195</sup>Pt-Satelliten symmetrisch umgeben. Wie zu erwarten [24, 25] sind die gemessenen *trans*-Kopplungen signifikant größer als die *cis*-Kopplungen (Tabellen 3 und 4).

In den hochauflösten <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren werden für den PPh<sub>3</sub>-Liganden Quartetts von Septetts detektiert, die im Falle des Platinates zusätzlich eine <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt-<sup>31</sup>P)-Kopplungskonstante von 2220 Hz aufweisen. Das <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektrum zeigt ein unübersichtliches Multipllett, das als ADM<sub>3</sub>N<sub>6</sub>-Spin-System (A = Pt, D = P; M<sub>3</sub> = CF<sub>3</sub><sub>cis</sub>; N<sub>6</sub> = CF<sub>3</sub><sub>trans</sub>) betrachtet werden kann, das sich bei <sup>19</sup>F-Entkopplung auf ein Dublett reduziert.

In den Fällen, in denen *trans*- und *cis*-Kopplungen gleichzeitig auftreten, werden die resultierenden Spin-Systeme in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sehr komplex, so dass eine Interpretation der Spektren nur durch die Kombination hochauflöster Spektren mit Computer-Simulationen für das Palladat gelingt. In den nicht-entkoppelten Spektren des entsprechenden Platinates erlaubt das Überlappen der <sup>195</sup>Pt-Satelliten des Isotomers [<sup>195</sup>Pt(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sup>-</sup>] eine solche Analyse nicht.

Beispielhaft sei hier das <sup>13</sup>C(<sup>19</sup>F DEPT)-NMR-Spektrum des Ions [Pd(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sup>-</sup>] angeführt (Abbildung 3). Das Spektrum zeigt ein A<sub>3</sub>D<sub>6</sub>MX-Spin-System für das *trans*-<sup>13</sup>C-Isotopomer zusammen mit einem A<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>MX-Spin-System für das *cis*-<sup>13</sup>C-Isotopomer (A = <sup>19</sup>F *trans* zu P; C, D = <sup>19</sup>F *cis* zu P; M = <sup>31</sup>P; X = <sup>13</sup>C). Der <sup>13</sup>C-Isotopen-shift in den CF<sub>3</sub>-Gruppen (<sup>1</sup>Δ(<sup>12/13</sup>C-<sup>19</sup>F) = -0,135) im *cis*-<sup>13</sup>C-Isotopomer ist verantwortlich für die Nicht-Äquivalenz der beiden CF<sub>3</sub>-Gruppen, welche *cis* zum Phosphan-Liganden stehen.

Im Gegensatz dazu zeigen die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Tetrakis(trifluormethyl)metallate, [M(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M = Pd, Pt), Singulett in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren. Die <sup>13</sup>C-Satelliten-Spektren sind auf Grund zu geringer Konzentrationen nicht aufgelöst.

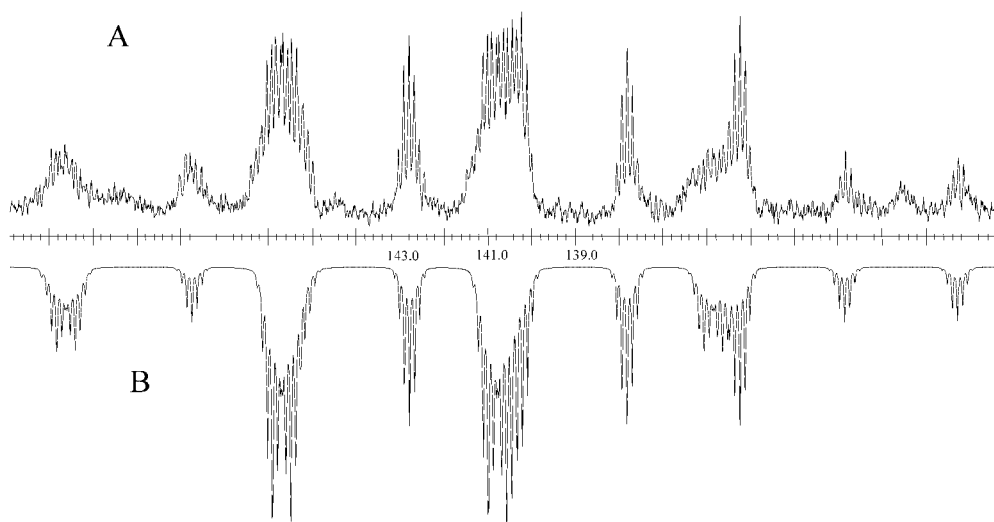
Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Tetrakis(trifluormethyl)metallate sind Beispiele extrem komplexer A<sub>3</sub>B<sub>6</sub>C<sub>3</sub>X- (X = <sup>13</sup>C) und A<sub>3</sub>B<sub>6</sub>C<sub>3</sub>MX- (M = <sup>195</sup>Pt; X = <sup>13</sup>C) Spin-Systeme, worin A, B und C <sup>19</sup>F-Kerne bezeichnen (A direkt an X gebunden, B *cis* zu X; C *trans* zu X). Die Bestimmung der

**Tabelle 3** Zusammenstellung ausgewählter NMR-Daten einiger  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CF}_3)$ -Verbindungen ( $\delta/\text{ppm}$ ,  $J/\text{Hz}$ )

|                                                                                            | $\delta(^{19}\text{F})$                                                                  | $^2J(^{195}\text{Pt}-^{19}\text{F})$ | $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ | $^3J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$ | $\delta(^{195}\text{Pt})$ | $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ | Solvens                    | Lit. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------|------|
| $[\text{Pt}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})][\text{PF}_6]$                             | −15,8                                                                                    | 550                                  |                                    | <i>cis</i> 17<br><i>trans</i> 57   |                           |                                      | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   | [27] |
| <i>cis</i> - $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{PEt}_3)_2$                                    | −21,7                                                                                    | 617                                  |                                    | 66                                 |                           | 2840                                 | $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   | [28] |
| <i>cis</i> - $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{Py})_2$                                       | −26,9                                                                                    | 794                                  |                                    |                                    | −3827                     |                                      | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | [29] |
| $[\text{cis-Pt}(\text{CF}_3)_2\text{Br}(\text{Py})]^-$                                     | −17,3<br>( <i>trans</i> zu Br)<br>−21,8<br>( <i>trans</i> zu Py)                         | 776<br>870                           | 4,3                                |                                    |                           |                                      | $\text{Me}_2\text{CO}$     | [30] |
| $[\text{cis-Pt}(\text{CF}_3)_2\text{I}(\text{CO})]^-$                                      | −15,3<br>( <i>trans</i> zu I)<br>−26,1<br>( <i>trans</i> zu CO)                          | 850<br>719                           | 4,3                                |                                    | −4293                     |                                      | $\text{Me}_2\text{CO}$     | [29] |
| $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$                                               | −18,7<br>( <i>cis</i> zu $\text{PPh}_3$ )<br>−24,0<br>( <i>trans</i> zu $\text{PPh}_3$ ) | 481<br>716                           | 4,4                                | 12<br>58                           | −4351                     | 2220                                 | $\text{DMF-d}_7$           |      |
| $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$                                                          | −21,3                                                                                    | 542                                  |                                    |                                    | −4204                     |                                      | $\text{DMSO-d}_6$          |      |
| Zum Vergleich:<br><i>fac</i> - $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CF}_3)_3\text{I}(\text{Py})_2$ | −16,3<br>( <i>trans</i> zu Py)<br>−32,3<br>( <i>trans</i> zu I)                          | 438<br>374                           | 8,5                                |                                    | −1559                     |                                      | $\text{Me}_2\text{CO}$     | [30] |

**Tabelle 4** NMR-Daten der Trifluormethylpalladate (21 °C,  $\text{DMF-d}_7$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ,  $J/\text{Hz}$ )

|                                              | $\delta(^{19}\text{F})$                | $\delta(^{13}\text{C})$ | $\delta(^{31}\text{P})$ | $^3J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$ | $^4J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ | $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ | $^3J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ | $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ |
|----------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $[\text{Pd}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$            | −22,0                                  | 147,1                   | —                       |                                    |                                    | 374,2                              | $\approx 9$ (?)                    | —                                  |
| $[\text{Pd}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$ | <i>cis</i> −18,8<br><i>trans</i> −22,2 | 143,1<br>138,9          | 25,3                    | 16,0<br>55,1                       | 4,5                                | 371,2<br>375,4                     | 15,5/8,3<br>8,8                    | 27,1<br>193,9                      |

**Abb. 3** Gemessenes (A) und berechnetes (B)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des  $[\text{Pd}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$ -Ions ( $\text{CF}_3$ -Signale).

Kopplungskonstanten gelingt nur durch eine kombinierte Computeranalyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten-Spektren in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren für das Palladat, da in den gekoppelten Spektren des entsprechenden Platinats die Signale des  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  Isotopomers

mit denen der anderen NMR-inaktiven Platin-Isotopomere überlagern.

Wie in den  $^{109}\text{Ag}$ -NMR-Spektren für das isostrukturelle Argentat(III),  $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$  [24–26] werden in nicht-entkoppelten  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren die inneren neun Linien eines

Tridezetts in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Intensitätsverteilung gefunden.

Eine vergleichende Betrachtung der NMR-Daten für  $\text{Pt}(\text{CF}_3)_3$ -Derivate (Tabelle 3) erlaubt nur wenig Rückschlüsse in Bezug auf eine Systematik der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen und  $^2\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{19}\text{F})$ -Kopplungen. Jedoch sind die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Verschiebungen von Trifluormethyl- und Pentafluorphenylplatinen [z.B. 22] im Vergleich mit entsprechenden neutralen Spezies um ca. 400 ppm zu hohem Feld verschoben und die Beträge der  $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ -Kopplungen signifikant kleiner als die neutraler Verbindungen. Ferner unterscheiden sich die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Verschiebungen von  $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CF}_3)_3$ -Derivaten ( $d^6$ -Spezies) von denen des  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$  und  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  wie auch anderer  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CF}_3)_3$ -Verbindungen ( $d^8$ -Spezies) erwartungsgemäß deutlich. Daraus kann geschlossen werden, dass ausschließlich  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren es erlauben, eine gesicherte Aussage über die Oxidationsstufe des Metallatoms zu treffen.

## Experimentelles

Alle käuflichen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für die Reaktionen zur Darstellung der Pd-Verbindungen wurde *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  und der Pt-Verbindungen *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  verwendet. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt [31]. Als Lösungsmittel wurde alternativ zu Glyme (1,2-Dimethoxyethan, DME) auch THF verwendet; die Ergebnisse waren in beiden Fällen vergleichbar. Alle Reaktionen wurden in Schlenk-Apparaturen in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer MAT 900S der Fa. Finnigan aufgenommen. Hierzu wurde jeweils ca. 1 mg Substanz vollständig in MeCN gelöst und mittels negativer Elektrosprayionisation (ESI) bei einer Flussrate von 2  $\mu\text{L}/\text{min}$  ionisiert. Die angegebenen Werte  $m/z$  beziehen sich auf die Isotope  $^{106}\text{Pd}$  bzw.  $^{195}\text{Pt}$ . Berechnete und gemessene Isotopengatter stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein [32]. NMR-Spektren wurden mit den Bruker-Geräten AC 200 ( $^{19}\text{F}$  188,3 MHz ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  $^{31}\text{P}$  81,0 MHz (85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )), AMX 300 ( $^{13}\text{C}$  75,5 MHz (TMS),  $^{195}\text{Pt}$  64,53 MHz ( $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ )) bzw. Avance 400 ( $^{19}\text{F}$  376,6 MHz ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ),  $^{13}\text{C}$  100,6 MHz (TMS)). NMR-Spektren höherer Ordnung wurden mit dem Programm gNMR berechnet [33].

## Kristallstrukturanalysen

Einkristalle von  $[\text{NMe}_4][\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) wurden durch Abkühlen gesättigter Lösungen in THF auf  $-28^\circ\text{C}$  erhalten. Farblose Einkristalle wurden ausgewählt und in Glaskapillaren ( $d = 0,3 \text{ mm}$ ) überführt. Zur Messung der Reflexintensitäten (IPDS-I-Flächenzähler, MoK $\alpha$ -Strahlung:  $\lambda = 71,069 \text{ pm}$ , Graphit-Monochromator) wurde jeweils ein farbloser Kristall in einer Glaskapillare fixiert und eingeschmolzen. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden [34] gelang jeweils in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pnma}$  (Nr. 62). Die Verfeinerungen erfolgten mit den Programmen SHELXS-86 [35] und SHELXL-93 [36]. Dazu wurden die Strukturmodelle mit Fourier-Methoden schrittweise vervollständigt und anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten für beide Verbindungen der Differenz-Fourier-Karte entnommen werden. Weitere Details zu den Strukturbestimmungen können Tabelle 1 [37] entnommen werden. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

## $[\text{Me}_4\text{N}][\text{M}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$ ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ )

Eine Lösung von 0,47 g (3,3 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  in 15 mL Glyme wird bei  $-60^\circ\text{C}$  mit 0,28 g (3,0 mmol)  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$  versetzt. Hierzu werden unter Rühren 0,7 g (1,0 mmol)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  bzw. 0,79 g (1,0 mmol)  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  gegeben. Das farblose Reaktionsgemisch (im Falle der Pd-Verbindung wird intermediär eine schwach gelbe Farbe beobachtet) wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser, Diethylether, Hexan und Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pd}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$ . Ausbeute: 0,55 g (85 %). Zersetzung bei  $192-195^\circ\text{C}$ .

Analytische Daten ( $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{F}_9\text{NPPd}$ ) (649,9): C 45,9 (ber. 46,2) H 4,2 (4,2) N 2,1 (2,1) %.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = 54,7$  (q, 4C,  $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 144 \text{ Hz}$ ), 128,0, 129,7, 133,3, 135,0 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138,9 (s, 1C,  $\text{CF}_3$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 194,3 \text{ Hz}$ ), 143,1 (s, 2C,  $\text{CF}_3$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 15,0 \text{ Hz}$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = -18,8$  (dq, 6F,  $\text{CF}_3$ ,  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 16,0 \text{ Hz}$ ),  $-22,2$  (dsept, 3F,  $\text{CF}_3$ ,  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 55,1 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 3,8 \text{ Hz}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = 25,3$  (qsept, 1P,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 16,0 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}_{\text{trans}}) = 55,1 \text{ Hz}$ ). MS (neg. ESI in MeCN):  $m/z = 313$  (100 %,  $[\text{Pd}(\text{CF}_3)_3]^-$ ).

$[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$ . Ausbeute: 0,68 g (92 %). Zersetzung bei  $200-203^\circ\text{C}$ .

Analytische Daten ( $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{F}_9\text{NPPt}$ ) (738,5): C 40,6 (ber. 40,7) H 3,8 (3,7) N 2,0 (1,9) %.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = 55,2$  (q, 4C,  $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 143,9 \text{ Hz}$ ), 127,8, 129,7, 133,3, 134,9 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135,6 (s, 1C,  $\text{CF}_3$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 241,4 \text{ Hz}$ ), 137,7 (s, 2C,  $\text{CF}_3$ ,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 11,1 \text{ Hz}$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = -18,7$  (dq, 6F,  $\text{CF}_3$ ,  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 480,7 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 11,6 \text{ Hz}$ ),  $-24,0$  (dsept, 3F,  $\text{CF}_3$ ,  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 716,2 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 58,0 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 4,4 \text{ Hz}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = 23,0$  (qsept,  $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 2219,9 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}_{\text{cis}}) = 11,6 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}_{\text{trans}}) = 58,0 \text{ Hz}$ ).  $^{195}\text{Pt}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = -4350,7$  (d,  $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2219,9 \text{ Hz}$ ). MS (neg. ESI in MeCN):  $m/z = 665$  (100 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]^-$ ).

## $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{CF}_3)_4]$ ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ )

Eine Lösung von 0,65 g (0,68 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  in 15 mL Glyme wird bei  $-60^\circ\text{C}$  mit 0,39 g (4,2 mmol)  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$  versetzt. Hierzu werden unter Rühren 0,7 g (1,0 mmol)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  bzw. 0,79 g (1,0 mmol)  $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei  $-55^\circ\text{C}$  wird das farblose Reaktionsgemisch (im Falle der Pd-Verbindung wird intermediär eine schwach gelbe Farbe beobachtet) langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Aus dem Niederschlag werden die Trifluormethylmetallate mit MeCN extrahiert und dann die MeCN-Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft.

$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CF}_3)_4]$ . Ausbeute: 0,43 g (82 %). Zersetzung bei  $245-250^\circ\text{C}$ .

Analytische Daten ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{Pd}$ ) (530,7): C 27,4 (ber. 27,2) H 4,4 (4,6) N 5,5 (5,3) %.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = 55,0$  (q, 8C,  $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 141,9 \text{ Hz}$ ), 147,1 (s, 4C,  $\text{CF}_3$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR (DMF- $d_7$ )  $\delta = -22,0$  (s, 12F,  $\text{CF}_3$ ). MS (neg. ESI in MeCN):  $m/z = 313$  (100 %,  $[\text{Pd}(\text{CF}_3)_3]^-$ ), 263 (50 %,  $[\text{Pd}(\text{CF}_3)_2\text{F}]^-$ ).

$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4]$ . Ausbeute: 0,48 g (79 %). Zersetzung bei  $190-192^\circ\text{C}$ .

Analytische Daten ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{Pt}$ ) (619,4): C 23,4 (ber. 23,3) H 4,1 (3,9) N 4,5 (4,8) %.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta = 54,4$  (q, 8C,  $\text{CH}_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 141,2 \text{ Hz}$ ), 141,2 (s, 4C,  $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt}) = 1284,3 \text{ Hz}$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta = -21,3$  (s, 12F,  $\text{CF}_3$ ,  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 541,7 \text{ Hz}$ ).  $^{195}\text{Pt}$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta =$

–4203,7 (m,  $^2J(^{195}\text{Pt}-^{19}\text{F}) = 541,7 \text{ Hz}$ ). MS (neg. ESI in MeCN):  $m/z = 535$  (27 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{Me})]^-$ ), 514 (18 %,  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{F}_5)_2(\text{C}_2\text{F}_3)]^-$ ), 486 (58 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4(\text{Me})]^-$ ), 464 (66 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)(\text{C}_2\text{F}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ ), 452 (25 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_2\text{F}_3)]^-$ ), 430 (19 %, ? (Pt-Gatter)), 402 (34 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_3]^-$ ), 281,0 (20 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{MeCN})]^{2-}$ ), 261,5 (36 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^{2-}$ ), 256,0 (60 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4(\text{MeCN})]^{2-}$ ), 235,5 (100 %,  $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ ).

Für Strukturanalysen geeignete Einkristalle konnten nicht erhalten werden.

Unser Dank gilt Herrn Dr. M. Schäfer, Institut für Organische Chemie, für die Aufnahme der Massenspektren. N. V. K. und Yu. L. Ya. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Stipendien; dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

## Literatur

- [1] R. Usón, J. Forniés, F. Martinez, M. Tomás, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888.
- [2] S. T. Lin, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1961.
- [3] D. W. Firsich, R. J. Lagow, *Chem. Commun.* **1981**, 1283.
- [4] H. C. Clark, J. D. Ruddick, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2556.
- [5] S. Balters, E. Bernhardt, H. Willner, T. Berends, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 257.
- [6] D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 164.
- [7] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 411.
- [8] J. A. Morrison, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 211, und hierin zitierte Literatur.
- [9] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 26, 1.
- [10] L. J. Krause, J. A. Morrison, *Chem. Commun.* **1981**, 1282.
- [11] N. Maggiora, W. Tyrre, D. Naumann, N. V. Kirij, Yu. L. Yagupolskii, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2252.
- [12] A. Kolomeitsev, G. Bissky, E. Lork, V. Movchun, E. Rusanov, P. Kirsch, G.-V. Röschenthaler, *Chem. Commun.* **1999**, 1107.
- [13] W. Tyrre, D. Naumann, N. V. Kirij, A. A. Kolomeitsev, Yu. L. Yagupolskii, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 657.
- [14] N. V. Kirij, Yu. L. Yagupolskii, N. Maggiora, W. Tyrre, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 213.
- [15] R. Bardi, A. M. Piazzesi, A. Del Pra, G. Cavinato, L. Toniolo, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 15.
- [16] S. Tollari, F. Demartin, S. Cenini, G. Palmisano, P. Raimondi, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 93.
- [17] L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, T. Solomun, D. W. Meek, J. L. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, C26.
- [18] M. A. Bennett, H.-K. Chee, J. X. Jeffery, G. B. Robertson, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1071.
- [19] T. G. Appleton, J. R. Hall, C. H. L. Kennard, M. T. Mathieson, D. W. Neale, G. Smith, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 299.
- [20] J. M. Casas, L. R. Falvello, J. Forniés, A. Martin, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6009.
- [21] J. M. Casas, J. Forniés, F. Martinez, A. J. Rueda, M. Tomas, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1529.
- [22] J. A. Caseras, P. Espinet, J. M. Martin-Alvarez, V. Santos, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 189.
- [23] I. Ara, M. Tomas, *Acta Crystallogr.* **1994**, C50, 375.
- [24] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1464.
- [25] R. Eujen, B. Hoge, *Magn. Res. Chem.* **1997**, 35, 707.
- [26] W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, 23, 589.
- [27] T. G. Appleton, M. H. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1786.
- [28] D.-S. Yang, G. M. Bancroft, R. J. Puddephatt, J. S. Tse, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2496.
- [29] T. G. Appleton, R. D. Berry, J. R. Hall, D. W. Neale, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 249.
- [30] T. G. Appleton, R. D. Berry, J. R. Hall, D. W. Neale, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 399.
- [31] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press, Oxford, England, 1980.
- [32] M. Senko, *Isopro 3.0*, Shareware, Sunnyvale, CA.
- [33] P. H. M. Budzelaar, *gNMR Version 4.1*. Chermwell Scientific, Oxford, UK, 1998.
- [34] IPDS-Bedienungsanleitung, Stoe Darmstadt, 1997.
- [35] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Röntgenstrukturanalyse, Göttingen 1986.
- [36] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen, 1993.
- [37] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Center (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int. code +(1223)336-003; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-229472 für  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pd}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$  und CCDC-229473 für  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{CF}_3)_3(\text{PPh}_3)]$  angefordert werden.