

2150 vs, 2080 w (terminal) und 1775 s, 1730 Sh cm^{-1} (beide br., verbrückend). Bei **3** (KBr-Preßling) erscheint νCO erwartungsgemäß im Bereich für terminale Liganden (2045 vs, 2000 w, 1980 Sh cm^{-1}). Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die Struktur von **2** und **3** (Fig. 1).

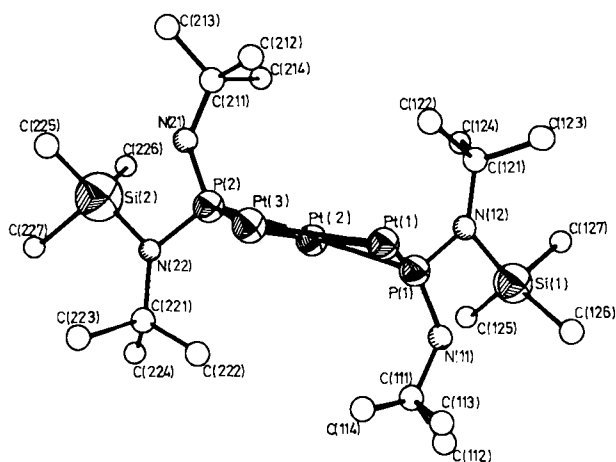


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des Pt_3 -Komplexes **2** (Seitenansicht ohne RNC-Liganden; thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der μ_2, η^1 -Phosphazenen-Liganden: P(1)—Pt(1) 231.9(6), P(1)—Pt(2) 233.8(7), P(2)—Pt(2) 236.8(8), P(2)—Pt(3) 231.9(7), P(1)—N(11) 157.7(3), P(1)—N(12) 166.0(2), P(2)—N(21) 151.2(3), P(2)—N(22) 169.6(3), N(11)—P(1)—N(12) 97.3(1), N(21)—P(2)—N(22) 95.8(2); Winkelsumme an N(12) 359.9, N(22) 358.8.

Bei **2** und **3** weichen Abstände und Winkel des vergleichbaren Cluster-Gerüstteils nur geringfügig von denen in $\text{Pt}_3(\mu\text{-CNR})_3(\text{CNR})_3$ ^[4] ab. Figur 1 veranschaulicht sowohl die *trans*-Anordnung beider Iminogruppen als auch die für den Platzwechsel der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe (NMR-spektroskopisch leicht nachweisbar) notwendige *trans*-Konfiguration der Reste an der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung. Verglichen mit freiem L (104.9°)^[12] und PtL_3 (Mittelwert ca. 104°)^[2] weist L in **2** ungewöhnlich kleine NPN-Winkel (Mittelwert 96.5°) auf. Bei **3** beobachtet man eine geringfügige Aufweitung (Mittelwert 101.5°) dieses Winkels; die *P*-Imino-gruppen sind *trans/cis/trans* zueinander angeordnet.

Im Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigt **2** ($\delta = 286.7$) gegenüber dem nicht koordinierten λ^3 -Phosphazenen L ($\delta = 327.5$) eine schwache, **3** ($\delta = 237.3$) eine stärkere Hochfeldverschiebung.

Eingegangen am 22. September 1981 [Z 64]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 730–738

- [1] S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 185, 195.
[2] O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 115 (1982) 414.
[3] Übersicht: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 194.
[4] M. Green, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1509.
[12] S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 687.

Ein neuer anionischer, fünffach koordinierter Tris(trichlorostannato)platin(II)-Komplex**

Von Alberto Albinati, Ralph Nägeli,
Heinz Rügger und Paul S. Pregosin*

Trichlorostannato-Komplexe von Pt^{II} dienen als Katalysatoren für Hydrierungen und Hydroformylierungen^[1]. Zwar ist ihre genaue Zusammensetzung nicht bekannt, doch weiß man, daß ein optimaler Katalysator erhalten wird, wenn das Verhältnis Sn : Pt größer als fünf ist; demzufolge könnten Poly(trichlorostannato)-Derivate bedeutsam sein. Mono- und Bis(trichlorostannato)platin(II)-Komplexe mit tertiären Phosphan- oder Arsan-Liganden sind – wie wir kürzlich zeigten – in Lösung stabil^[4,6]; wir berichten nun über Synthese und Charakterisierung des Anions



das als Bis(triphenylphosphorandiy)ammonium-Salz ($\text{N}(\text{PPh}_3)_2^+$, PPN) isoliert wurde.

Die PPN-Salze von **1** und seinem AsEt_3 -Analogon **2** können einfach durch Reaktion von *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ mit SnCl_4 (Molverhältnis 1 : 3) in Aceton hergestellt werden; sie wurden über folgende NMR-Daten charakterisiert: PPN-Salz von **1** (CDCl_3 , -40°C): $\delta(^{119}\text{Sn}) = -67$, $\delta(^{195}\text{Pt}) = -5364$, $\delta(^{13}\text{C}) = 19.7$, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) = 19037$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 17504$ Hz; PPN-Salz von **2** ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -70°C): $\delta(^{119}\text{Sn}) = -79$, $\delta(^{195}\text{Pt}) = -5400$, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) = 19788$ Hz, $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 18115$ Hz.

Interessanterweise beträgt beim verwandten $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{PEt}_3)_2]^\ominus$, für das wir die gleiche Struktur annehmen wie für **1**, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ nur 1460 Hz; die Pt- und Sn-NMR-Daten sind denen von **1** und **2** ähnlich. $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ ist im Vergleich zu der entsprechenden Kopplungskonstante der *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexe (2400–2600 Hz) relativ klein; sie ist auch viel kleiner als die für den fünffach koordinierten vierzähligen Chelatkomplex $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{P}(o\text{-AsPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$ (2014 Hz), in dem P und Sn pseudoaxiale Positionen einnehmen. Dies alles deutet auf eine schwache Pt—P-Bindung im Anion $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{PEt}_3)_2]^\ominus$.

Das Pt-Atom in **1** ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert (Fig. 1), wobei die AsMe_3 -Liganden sich in axialen Positionen befinden. Die PtSn-Bindungen sind mit $260.2 \pm 2.0(1)$ pm (Durchschnittswert) etwas länger als die äquatorialen PtSn-Bindungen in $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3]^{3-}$ **3** (257.2)^[10] und wesentlich länger als die PtSn-Bindung in $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PhC}(\text{NH}_2)=\text{NOH})(\text{PEt}_3)]$ **4** (250.1)^[11]. Der durchschnittliche PtAs-Abstand in **1** ist im Vergleich zu dem in *sym-trans*- $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{AsMe}_3)_2]$ (230.8) und *trans*-

[*] Priv.-Doz. Dr. P. S. Pregosin, H. Rügger
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Prof. A. Albinati, R. Nägeli
Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università
I-20133 Milano (Italien)

[**] H. R. dankt der ETH für ein Stipendium.

$[\text{PtCl}_2(\text{N}(\text{CH}_3)=\text{CH}-(p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{AsEt}_3))] \quad (234.6)$
ebenfalls recht lang ($243.6 \pm 1.3(2)$ pm). Die SnCl-Bindungen in **1** sind mit $238.0 \pm 1.0(7)$ pm etwa ebenso lang wie die entsprechenden Bindungen der äquatorialen SnCl_3 -Liganden in **3** (237.2), aber länger als die SnCl-Bindungen in **4** (234.0).

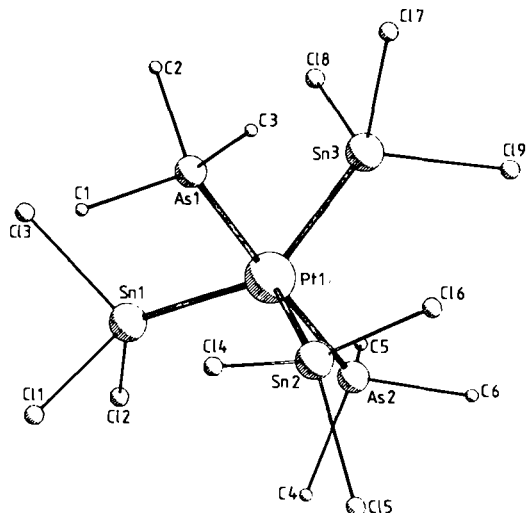


Fig. 1. Struktur des Anions **1** in Kristallen des PPN-Salzes von **1**. Bindungslängen [pm]: PtAs1 244.5(2), PtAs2 242.7(2), PtSn1 261.2(1), PtSn2 261.4(2), PtSn3 257.9(1), SnCl 238.0 \pm 1.0(7) (Durchschnittswert). – Bindungswinkel [°]: As1PtAs2 177.7(6), Sn1PtSn2 117.1(4), Sn1PtSn3 122.9(4), Sn2PtSn3 119.9(5), As1PtSn1 88.6(1), As1PtSn2 90.7(1), As1PtSn3 88.4(1), As2PtSn1 92.5(1), As2PtSn2 90.6(1), As2PtSn3 89.2(1).

Nach den langen PtSn- und PtAs-Bindungen in **1** und der kleinen Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ im PtEt_3 -Komplex wäre eine Dissoziation der Komplexe nicht unerwartet. Es ist wahrscheinlich, aber nicht sicher, daß ein SnCl_3^- -Ligand die Koordinationssphäre von Pt verläßt, wobei die bekannten $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{L}_2]$ -Komplexe entstehen.

Eingegangen am 7. Oktober 1981 [Z 42]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 755–760

[1] H. Itatani, J. C. Bailar Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 146.

[4] P. S. Pregosin, S. N. Sze, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1848.

[6] K. A. Ostojka Starzewski, P. S. Pregosin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 316.

[10] J. H. Nelson, N. W. Alcock, *Inorg. Chem.*, im Druck.

[11] A. B. Goel, S. Goel, O. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L5.

Hydroxylierung acyclischer Alkane durch Sauerstoffatome $\text{O}(^3\text{P})$ – ein Vergleich der Ozon- und $\text{O}(^3\text{P})$ -Oxidation von Alkanen**

Von Elazar Zadok und Yehuda Mazur*

Die Ozon-Oxidation von Alkanen eignet sich zur Einführung von OH-Gruppen in tertiäre Positionen^[3]. Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen ist die Methode erfolgreicher als bei acyclischen, bei denen durch Spaltung von C—C-Bindungen ein hoher Anteil an Ketonen entsteht^[6].

Als alternatives Oxidationsreagens benutzen wir Sauerstoffatome im Grundzustand ($\text{O}(^3\text{P})$ -Atome), die durch

* Prof. Dr. Y. Mazur, E. Zadok
Department of Organic Chemistry, The Weizman Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)

** Diese Arbeit wurde von der USA-Israel Binational Science Foundation, Jerusalem, unterstützt.

Niederdruck-Mikrowellenentladung aus einem CO_2/He -Gemisch in einem Strömungssystem erzeugt werden können^[2]. Damit gelang es uns kürzlich, Cyclohexanderivate in tertiäre Alkohole und Epoxide umzuwandeln^[1].

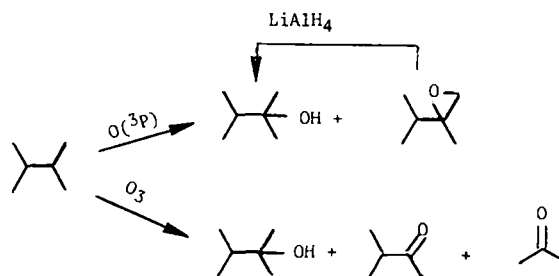
Wir haben nun mit dieser Methode fünf acyclische Kohlenwasserstoffe oxidiert; als Hauptprodukte entstanden in allen Fällen tertiäre Alkohole und Epoxide (Tabelle 2). Da die Reduktion der Epoxide mit LiAlH_4 die gleichen tertiären Alkohole ergibt, lassen sich diese durch Reduktion des Produktgemischs in guter Ausbeute erhalten. Der Anteil an durch C—C-Spaltung entstandenen Ketonen ist wesentlich geringer als bei der Ozon-Oxidation (Tabelle 2).

Tabelle 2. Produktverteilung [%] bei der Reaktion von $\text{O}(^3\text{P})$ mit acyclischen Kohlenwasserstoffen.

Substrat	tertiäre Alkohole [a]	sekundäre und primäre Alkohole sowie Ketone	Epoxide	Ketone (durch C—C-Spaltung) [b]
	64 (97)	2	34	— (65)
	55 (73)	21	20	4 (42)
	52 (75)	13	24	12 (50)
	45 (82)	15	40	— (57)
	51 (67)	32	17	— (77)

[a] In Klammern: relative Ausbeuten nach Reduktion des Produktgemischs mit LiAlH_4 . [b] In Klammern: relative Ausbeuten der Ketone aus C—C-Spaltungsreaktionen bei der Ozon-Oxidation.

2,3-Dimethylbutan z. B. wird von $\text{O}(^3\text{P})$ bei -80°C unter Bildung von 64% 2,3-Dimethyl-2-butanol und 34% 1,2-Epoxy-2,3-dimethylbutan angegriffen; nach LiAlH_4 -Reduktion des Produktgemischs werden 97% des tertiären Alkohols erhalten (Schema 1). Aus 2,3-Dimethylbutan und O_3 entstehen nur 35% des tertiären Alkohols neben 37% Aceton und 28% 3-Methyl-2-butanon^[6].



Schema 1.

Zwar hydroxylieren sowohl $\text{O}(^3\text{P})$ als auch O_3 gesättigte Kohlenwasserstoffe, doch nach unterschiedlichen Mechanismen. Die Ozon-Oxidation von Alkanen beginnt mit dem elektrophilen Angriff von O_3 an C—H-Bindungen, bei dem reversibel eine dipolare Zwischenstufe gebildet wird, aus der schließlich Alkohole (C—H-Spaltung) oder Ketone (C—C-Spaltung) entstehen. Sterische Effekte sind bei der Ozon-Oxidation wichtig und dafür verantwortlich, daß bei acyclischen Kohlenwasserstoffen nicht nur die C—H-, sondern auch die C—C-Bindung leicht angegriffen werden kann. Die $\text{O}(^3\text{P})$ -Oxidation von Alkanen beginnt wahrscheinlich mit einer Wasserstoffabstraktion, wobei ein Radikalpaar entsteht^[1]. Kombination in einem Lösungsmittelkäf ergibt Alkohole, Disproportionierung der Radikale Olefine, welche dann von O-Atomen epoxidiert werden. Diese Reaktion tritt dann ein, wenn das O-Atom