

Abb. 2. Die Koordinationsphäre eines einzelnen Ga^1 -Atoms. a) Projektion senkrecht zur besten Ebene durch den C_6 -Ring; b) Seitenansicht der gleichen Einheit.

der Cluster-Formalismus an. Erstes betont im qualitativen MO-Schema die Wechselwirkung der gefüllten bindenden Orbitale a_1 und e_1 des Arens (C_6) mit den leeren symmetrieäquivalenten sp_z - und p_x/p_y -Orbitalen von Ga^1 . Über die isoelektronische Beziehung wird so die Verwandtschaft mit den bekannten Aren-Komplexen von Sn^{11} erkennbar^[10]. Im Cluster-Formalismus kann $\text{Me}_6\text{C}_6\text{Ga}^{\oplus}$ als *nido*-Form eines Polyeders betrachtet werden, die mit den ebenfalls bekannten Cyclopentadienylgermanium(II)- und -zinn(II)-Kationen in enger Beziehung steht^[11].

Der Vergleich mit den $(\text{C}_6\text{R}_6)_2\text{Ga}^{\oplus}$ -Komplexen^[6] zeigt, daß die Metall-Aren-Bindung in **1a, b** wesentlich fester ist als in Bis(benzol)gallium(I) und Bis(mesitylen)gallium(I)^[7] mit Ringzentrum-Metall-Abständen von 2.764 und 2.929 bzw. zweimal 2.673 Å. Da der Arenligand jeweils als Donor wirkt, ist die stärkere Annäherung bei **1a, b** sicherlich auf den induktiven Effekt der sechs Methylgruppen zurückzuführen. Somit wird auch die Stabilitätsabstufung $\text{C}_6\text{Me}_6 > \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Me} > \text{C}_6\text{H}_6$ verständlich. Der Ligand C_6H_6 ist so locker gebunden, daß er schon bei Raumtemperatur unter verminderter Druck quantitativ entfernt werden kann^[6]. Allerdings sind der induktiven Beeinflussung zusätzlich sterische Effekte sowie Symmetriephänomene überlagert.

Eingegangen am 22. August 1983 [Z 527]

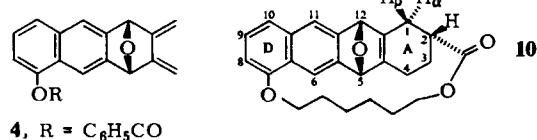
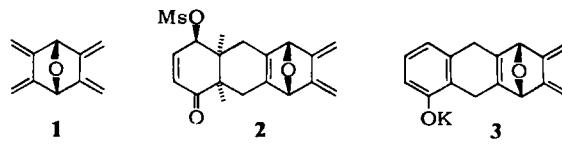
- [1] Lecoq de Boisbaudran, *C. R. Acad. Sci.* 93 (1881) 294; vgl. auch I. A. Sheka, I. S. Chans, T. T. Mityureva: *The Chemistry of Gallium*, Elsevier, Amsterdam 1966; N. N. Greenwood, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 5 (1963) 91.
- [2] S. M. Ali, F. M. Brewer, J. Chadwick, G. Garton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1959) 124; R. K. McMullan, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4761; R. E. Rundle, J. D. Corbett, *ibid.* 79 (1957) 757; J. G. Oliver, I. J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 3 (1967) 575; E. Kinsella, J. Chadwick, J. Coward, *J. Chem. Soc. A* 1968, 969; R. C. Carlston, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1532; J. Manchot, Dissertation, Technische Universität München 1963.
- [3] G. Garton, H. M. Powell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4 (1957) 84.
- [4] J. C. Beamish, R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 220; R. W. H. Small, I. J. Worrall, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 250.
- [5] T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5941.
- [6] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* 2 (1983) 1550.

- [7] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [8] Kristalldaten: monoklin, $P2_1/c$; Gitterkonstanten (bei -40°C): $a = 10.906(3)$, $b = 13.994(5)$, $c = 12.415(4)$ Å, $\beta = 103.90(2)^\circ$; $Z = 4$. Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), 2448 unabhängige Reflexe ($\theta_{\max} = 48^\circ$) mit $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$; empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, $\mu = 113.6$ cm $^{-1}$). Strukturlösung mit Patterson-Methode; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome): $R = 0.054$, $R_w = 0.061$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50556, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Gleichung der zu $\text{C}1$ bis $\text{C}6$ gehörenden besten Ebene (bezogen auf die abc-Basis): $5.408x + 5.089y + 8.024z - 7.610 = 0$. Abweichungen der Atome von ihr: $\text{C}1 - 0.018$, $\text{C}2 0.016$, $\text{C}3 0.005$, $\text{C}4 - 0.024$, $\text{C}5 0.022$, $\text{C}6 - 0.001$, $\text{C}1' - 0.041$, $\text{C}2' 0.123$, $\text{C}3' 0.067$, $\text{C}4' - 0.127$, $\text{C}5' 0.138$, $\text{C}6' 0.016$, $\text{Ga}2 - 2.522$ Å. Winkel zwischen der Ebenennormale und dem Vektor von $\text{Ga}2$ zum Ringzentrum 0.5° .
- [10] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7405.
- [11] P. Jutzi, F. X. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann, P. Stauffert, *Angew. Chem.* 94 (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 70; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 25.

Makrocyclen durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion – regioselektive Synthese von Anthracyclin-Vorläufern*

Von Joaquin Tamariz und Pierre Vogel*

Die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion hat sich in vielen Synthesen als äußerst nützlich erwiesen^[1]. In der Regel sind Dien und Dienophil über drei- bis fünfgliedrige Ketten verknüpft; ist die Kette länger, werden Reaktivität bezüglich der intramolekularen Cycloaddition sowie Regio- und Stereoselektivität herabgesetzt. Es überrascht daher nicht, daß dieser Reaktionstyp bisher kaum bei der Herstellung mittelgroßer und großer Ringe verwendet wurde^[2,3]. Wir berichten hier über eine ungewöhnliche regio- und stereoselektive Makrocyclensynthese *via* intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. Ausgehend von diesem Befund läßt sich ein neuartiger Syntheseweg zu Anthracyclin-Vorläufern wie Daunomycinon^[4] entwickeln.



Das Mesylat **2**, das aus **1** erhalten werden kann^[5], reagiert mit $\text{KO}t\text{Bu}$ zum Phenolat **3**; Umsetzung mit Benzoylchlorid und Oxidation mit Dichlorodicyanobenzochinon ergeben **4** (95%, $\text{Fp} = 148-149^\circ\text{C}$). Nach einfachen Molekülmodellen sollte eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

[*] Prof. Dr. P. Vogel, Dr. J. Tamariz
Institut de chimie organique, Université de Lausanne
2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der Commission Fédérale des Bourses und der Hoffmann-La Roche AG unterstützt.

schen möglich sein, wenn z. B. Acrylsäure mit dem Naphthol **5** über dessen OH-Gruppe über eine dreigliedrige Kette verknüpft wäre. Umesterung von **4** (K_2CO_3 /CH₃OH) führt zu **5** (98%, Fp = 194–195°C), dessen Na-Salz, hergestellt mit NaH in Tetrahydrofuran (THF), mit 3-Brompropanol (Molverhältnis 1:1, 70°C, 3 h) zum Alkohol **6** (96%, Fp = 134–135°C) reagiert; Veresterung von **6** mit Acrylsäure ergibt **7** (51.5%). Erhitzt man eine verdünnte Lösung von **7** ($<8 \cdot 10^{-3}$ mol/L) in Xylol (ohne und mit ZnCl₂ oder BF₃, Et₂O) auf 140–240°C, so tritt einzige Polymerisation ein. Daraufhin setzten wir das Na-Salz von **5**, hergestellt mit NaH in THF/Hexamethylphosphorsäuretriamid (1:2), mit 1,6-Dibromhexan (Molverhältnis 1:4, 0°C, 0.5 h) zum Bromid **8** (75%) um. In Gegenwart von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) wird **8** mit Acrylsäure (Molverhältnis 2.2:2:1) in Benzol (80°C, 2 h) zu **9** (63%, farbloses Öl) verestert. Zwar polymerisiert das reine Acrylat **9** schnell, doch läßt es sich in Xylol ($1.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L) thermisch (170°C, 23 h) in Gegenwart von Spuren von Hydrochinon zum Makrocyclus **10** (Öl, 58% nach Chromatographie an Silicagel) cyclisieren; bei der Reaktion entsteht auch polymeres Material, und unumgesetztes **9** kann zurückgewonnen werden. Charakteristische Daten der Verbindungen **7–10** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **7–10**.

7: Fp = 109–110°C; UV (CH ₃ CN): λ = 300 (ϵ = 3600), 252 (48100), 218 nm (45800); IR (KBr): ν = 1720, 1595 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 8.16, 7.67 (2s, 2H), 7.41 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.37 (dd, J = 7.4, 8.2 Hz, 1H), 6.83 (dd, J = 1.0, 7.4 Hz, 1H), 6.44 (dd, J = 1.6, 17.6 Hz, 1H), 6.16 (dd, J = 10.8, 17.6 Hz, 1H), 5.85 (dd, J = 1.6, 10.8 Hz, 1H), 5.73, 5.70, 5.32, 5.26, 5.23 (5s, 5H), 4.5 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 4.26 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.32 (m, 2H). MS (70 eV): m/z 348 (M^+ , 56), 293 (13), 113 (100).
8: Fp = 101–102°C; UV (CH ₃ CN): λ = 302 (ϵ = 330), 252 (48000), 218 nm (44900); IR (KBr): ν = 2950, 1590, 1505 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 8.17, 7.66 (2s, 2H), 7.39 (dd, J = 2, 8.0 Hz, 1H), 7.34 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.82 (dd, J = 2.0, 8.0 Hz, 1H), 5.74, 5.71, 5.32, 5.26, 5.22 (5s, 5H), 4.13 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 3.44 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.93 (m, 4H), 1.59 (m, 4H); MS (70 eV): m/z 398 (M^+ , 20), 371 (4), 44 (100).
9: UV (CH ₃ CN): λ = 302 (ϵ = 3400), 252 (44700), 218 nm (42300); IR (Film): ν = 2940, 1725 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (CDCl ₃): 8.15, 7.65 (2s, 2H), 7.37 (dd, J = 1.0, 7.2 Hz, 1H), 7.33 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 6.8 (dd, J = 1.0, 7.2 Hz, 1H), 6.40 (dd, J = 1.3, 17.2 Hz, 1H), 6.13 (dd, J = 10.5, 17.2 Hz, 1H), 5.81 (dd, J = 13, 10.5 Hz, 1H), 5.73, 5.69, 5.32, 5.26, 5.23 (5s, 5H), 4.21 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.12 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.95, 1.75, 1.62, 1.52 (4 quint, J = 6.6 Hz, 4 \times 2H); MS (70 eV): m/z 390 (M^+ , 75), 335 (25), 236 (100).
10: UV (EtOH): λ = 334 (ϵ = 420), 318 (700), 292 (sh, 41000), 280 (sh, 5600), 274 (sh, 5800), 252 (24600), 230 nm (20200); IR (CHCl ₃): ν = 3010, 2940, 1735, 1600 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 8.03 (s, 1H, 6-H), 7.51 (s, 1H, 11-H), 7.33 (dd, J = 7.2, 8.0 Hz, 1H, 9-H), 7.29 (dd, J = 1.5, 8.0 Hz, 1H, 10-H), 6.89 (dd, J = 1.5, 7.2 Hz, 1H, 8-H), 5.62 (m, 1H, 12-H), 5.60 (m, 1H, 5-H), 4.32 (t, J = 5.5 Hz, 2H, H ₂ C—OOC), 4.05 (ddd, J = 3.4, 5.2, 10.2 Hz) und 3.73 (ddd, J = 3.4, 10.2, 11.2 Hz, 2H, H ₂ C—O), 2.58 (dm, J = 18.0 Hz, 1H, 1 β -H), 2.27 (m, 2H, 2-H, 4 β -H), 1.85–1.33 (m, 9H), 1.25 (m, 2H), 0.77 (dd, J = 4.0, 6.0, 10.0, 18.0 Hz, 1H, 3 α -H); MS (70 eV): m/z 390 (M^+ , 11), 234 (100); MS (CI, CH ₄): 391 (M^+ + H).

Die Struktur von **10** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch (360 MHz) bestimmt (siehe auch Tabelle 1). Die Aren-Protonen 6-H und 11-H wurden durch Kern-Overhauser-Effekt (NOE)-Messungen unterschieden; auf gleiche Weise wurden die Brückenkopfprotonen 5-H und 12-H zugeordnet (Nachbarschaft zu 6-H bzw. 11-H). Die Homooallylkopplung zwischen 1 β -H und 5-H (⁵J = 1.7 Hz) ist etwas größer als nach den Werten (1–1.4 Hz) von Modellverbindungen (anellierte Systeme aus Cyclohexen und 7-Oxanorbornen)^[6] erwartet; dieser Befund deutet auf die in Abbildung 1 angegebene Konformation des Ringes A hin, bei der 1 β -H eine axiale Position einnimmt. Die Kopplungs- konstanten ⁴J_{12-H, 1 β -H} = 0.2–0.3 Hz und ⁵J_{4 β -H, 12-H} = 0.2–0.3

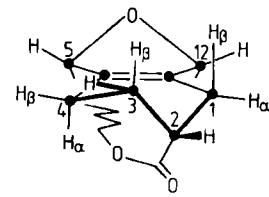


Abb. 1. Konformation des „rechten Teils“ von **10** (schematisch).

Hz sind mit dieser Konformation, nach der 4 β -H äquatorial angeordnet ist, in Einklang. Die vicinale Kopplung zwischen 2-H und 1 β -H sowie 1 α -H ist relativ klein (3–4 Hz), die zwischen 2-H und 3 α -H sowie 3 β -H groß (10 Hz) bzw. sehr klein (<1 Hz). Auch die Kopplung zwischen 3 α -H und 4 β -H (6 oder 4 Hz) sowie zwischen 3 α -H und 4 α -H (4 oder 6 Hz) paßt zu Struktur **10** und der in Abbildung 1 gezeigten Konformation.

Variation der Konzentration von **9** ($1 \cdot 10^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L) ergab keine Veränderung der Ausbeute an **10**. Nach Molekülmodellen sollte der Angriff des Dienophils bevorzugt von der *endo*-Seite her stattfinden; der Acrylester **9** muß folglich in einer Konformation vorliegen, die auch nach Alders *endo*-Regel zu erwarten war. **10** kann als achtzehngliedriges *ansa*-Lacton^[7] angesehen werden.

Die Synthese von **10** aus **1** legt einen neuen Zugang zu Anthracyclin-Vorläufern nahe, bei dem Regio- und Stereo- selektivität der Substituenten im Ring A (relativ zu denen in Ring D^[8]) gesteuert werden können. Methoden zur Herstellung von optisch aktivem **2** und zur Umwandlung von **10** im Daunomycinon^[9] werden erarbeitet.

Eingegangen am 19. September,
in veränderter Fassung am 14. November 1983 [Z 554]

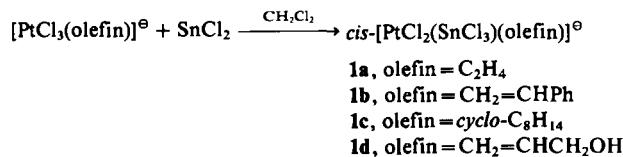
- [1] a) Übersichten: R. G. Carlson, *Annu. Rep. Med. Chem.* 9 (1974) 270; W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 10; *Synthesis* 1978, 793; G. Brieger, J. N. Bennet, *Chem. Rev.* 80 (1980) 63; R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 41; b) K. J. Shea, S. Wise, L. D. Burke, P. D. Davis, J. W. Gilman, A. C. Greeley, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5708; R. K. Boeckman, Jr., S. S. Ko, *ibid.* 104 (1982) 1033; R. K. Boeckman, Jr., T. R. Alessi, *ibid.* 104 (1982) 3216, zit. Lit.; S. G. Pyne, M. J. Hensel, P. L. Fuchs, *ibid.* 104 (1982) 5719; W. R. Roush, H. R. Gillis, A. I. Ko, *ibid.* 104 (1982) 2269; M. Hirama, M. Uei, *ibid.* 104 (1982) 4251; A. Pelter, B. Singaram, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 245; D. D. Sternbach, J. W. Hughes, D. F. Burdi, R. M. Forstot, *ibid.* 24 (1983) 3295; L. A. Van Royen, R. Mijngheer, P. J. De Clerq, *ibid.* 23 (1982) 3283; W. M. Grootaert, P. J. De Clerq, *ibid.* 23 (1982) 3291; N. S. Isaacs, P. Van der Beeke, *ibid.* 23 (1982) 2147; S. K. Attah-Potu, G. Gallacher, A. Ser Ng, L. E. B. Taylor, A. G. Alwardand, A. G. Fallis, *ibid.* 24 (1983) 677; D. L. Comins, A. H. Abdullah, R. K. Smith, *ibid.* 24 (1983) 2711; W. R. Roush, H. R. Gillis, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4825; M. E. Jung, L. A. Light, *ibid.* 47 (1982) 1084; B. S. Snider, J. V. Duncia, *ibid.* 45 (1980) 3461; S. D. Burke, S. M. Smith Strickland, T. H. Powner, *ibid.* 48 (1983) 454.
- [2] E. J. Corey, M. Petrizika, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2537; siehe auch J. Brokatzy-Geiger, W. Eberbach, *ibid.* 23 (1982) 4665.
- [3] S. J. Bailey, E. J. Thomas, S. M. Vather, J. Wallis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1983, 851; G. Stork, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5510.
- [4] F. Arcamone: *Doxorubicin*, Academic Press, New York 1981.
- [5] L. Tamariz, L. Schwager, J. H. A. Stibbard, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1497.
- [6] C. Mahaim, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 866.
- [7] T. G. Bach, *Tetrahedron* 33 (1977) 3041; G. R. Newkome, J. D. Sauer, J. M. Roper, D. C. Hager, *Chem. Rev.* 77 (1977) 513.
- [8] Neuere Beispiele regioselektiver Synthesen von Anthracyclinen: A. V. Rama Rao, K. Bal Reddy, A. R. Mehendale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 564; R. N. Warrener, P. S. Gee, R. A. Russell, *ibid.* 1981, 1100; R. K. Boeckman, Jr., S. H. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4112; H. Sekizaki, M. Jung, J. M. McNamara, Y. Kishi, *ibid.* 104 (1982) 7372; T. R. Kelly, J. Vaya, L. Ananthasubramanian, *ibid.* 102 (1980) 5983; B. A. Keay, R. Rodrigo, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 637; C. E. Coburn, D. K. Anderson, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1455; Y. Tamura, A. Wada, M. Sasho, K. Fukunaga, W. Maeda, Y. Kita, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4376; J. P. Gesson, J. C. Jacquesy, M. Moudon, *Nouv. J. Chimie* 7

- (1983) 205; S. Terashima, K. Tamoto, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3715, zit. Lit.
[9] Siehe bekannte Verfahren, z. B.: C. M. Wong, R. Schwenk, D. Popien, T. L. Ho, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 466; J. S. Swenton, P. W. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6188; M. G. Dolson, B. L. Chenard, J. S. Swenton, *ibid.* 103 (1981) 5263; S. Terashima, S.-s. Jew, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4937; F. M. Hauser, S. Prasanna, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6378; siehe auch [5].

Stabile Olefin-Platin(II)-Komplexe mit Trichlorostannat(II)-Liganden: Struktur von $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(1,5\text{-cod})]$ ^{**}

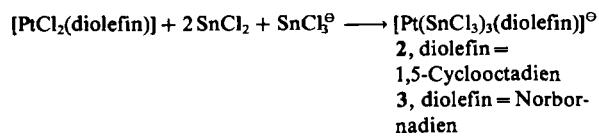
Von Alberto Albinati, Paul S. Pregosin* und Heinz Rüegger

(Trichlorostannato)platin(II)-Komplexe von Olefinen wurden bei katalytischen Hydrierungs- und Hydroformylierungsreaktionen als Zwischenstufen postuliert^[1]; diese Verbindungen konnten jedoch nicht isoliert werden. Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen^[2] haben wir aus Zeises Salz und analogen Pt^{II}-Verbindungen stabile anionische Komplexe des Typs 1 erhalten^[7].



Die Komplexe 1a–1d wurden durch ¹¹⁹Sn-, ¹⁹⁵Pt- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Ihre Struktur läßt sich aus den Werten der Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$ ableiten, die von der Natur des *trans*-Liganden beeinflußt wird^[3]. Das als PPN-Salz ($\text{PPN}=(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^{\oplus}$) isolierbare Anion 1a (Ausbeute 85%) ist besonders interessant, da sein *trans*-Isomer eine Zwischenstufe bei der SnCl_2 -katalysierten Synthese von Zeises Salz^[4] sein könnte.

Versuche, mehr als ein Äquivalent SnCl_2 an 1a zu addieren, führten zur Abspaltung von C_2H_4 . Fünffach koordinierte Tris(trichlorostannato)platin(II)-Komplexe wie 2 und 3 sind aber durch Umsetzung neutraler Diolefin-Vorstufen nach



in guten Ausbeuten zugänglich^[7].

Die Struktur des Anions 2 (vgl. Abb. 1)^[5] zeigt, daß das Pt^{II}-Zentrum eine verzerrt quadratisch-pyramidalen Umgebung hat, wobei das Ligandenatom Sn3 die axiale Position einnimmt. Unseres Wissens ist 2 somit das erste Beispiel für einen Platin-Zinn-Komplex mit quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder.

Im anionischen Komplex 2 sind alle drei Pt–Sn-Abstände relativ lang; der Wert 2.643 Å für Pt–Sn3 übertrifft die Pt–Sn-Abstände in $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3\ominus}$ ^[6a] sowie

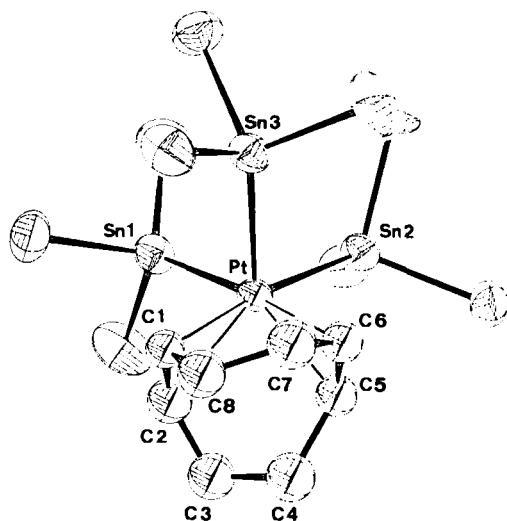


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des komplexen Anions 2 im Kristall des Salzes $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(1,5\text{-cod})]$. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Pt–Sn1 2.568(2), Pt–Sn2 2.546(2), Pt–Sn3 2.643(2), Pt–C1 2.23(2), Pt–C2 2.23(2), Pt–C5 2.27(2), Pt–C6 2.23(2), Sn–Cl (Mittelwert) 2.355(6), C–C (Mittelwert) 1.48(3); Sn1–Pt–Sn2 85.90(5), Sn1–Pt–Sn3 94.83(5), Sn2–Pt–Sn3 93.80(5).

$[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{AsMe}_3)]^{\ominus}$ ^[6b] um mehr als 0.04 Å und ist um 0.287 Å größer als der Wert für die Pt–Sn-Abstände in *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2\ominus}$ ^[6c].

In Einklang mit dem relativ langen Abstand Pt–Sn3 in 2 ist der NMR-Befund, daß diesem Komplex in Lösung eine dynamische Struktur zukommt.

Eingegangen am 19. September 1983 [Z 556]

- [1] R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey Jr., U. G. Stolberg, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1691; H. Novatari, K. Hirabayashi, I. Yasumori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1977, 2785; Y. Kawabata, T. Hayashi, I. Ogata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 793; G. Consiglio, P. Pino, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 642.
[2] M. Kretschmer, P. S. Pregosin, M. Garralda, *J. Organomet. Chem.* 244 (1983) 175; M. Kretschmer, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *ibid.* 241 (1983) 87; K. H. A. Ostoja Starzewski, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 785 und zit. Lit.
[3] In der Regel ist $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) > 27\,000$ Hz bei *trans*-Anordnung der Liganden SnCl_3^{\ominus} und Cl^{\ominus} . Daten für PPN-1a (in CDCl_3 , 223 K): ¹¹⁹Sn-NMR: $\delta = -427$, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) = 27\,950$ Hz; ¹⁹⁵Pt-NMR: $\delta = -3764$ (rel. Na_2PtCl_6); ¹³C-NMR: $\delta = 66.2$, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) = 171$ Hz.
[4] R. Pietropalo, M. Graziani, U. Bellucco, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1506.
[5] Das Ph_4As -Salz von 2 kristallisiert monoklin, $P2_1/n$, $a = 15.445(2)$, $b = 9.807(1)$, $c = 31.555(3)$ Å, $\beta = 97.71(1)^{\circ}$, $V = 4707.5$ Å³, $Z = 4$. CAD4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$), $2\theta < 47.0^{\circ}$, 4976 absorptionskorrigierte Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), Patterson- und Fourier-Methoden, Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Pt, Sn, Cl und mit isotropen für die übrigen Atome bis $R = 0.059$.
[6] a) J. H. Nelson, N. W. Alcock, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1196; b) A. Albinati, R. Nägeli, H. Rüegger, P. S. Pregosin, *Angew. Chem.* 94 (1982) 310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 284; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 755–760; c) N. W. Alcock, J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2415.
[7] Typische Arbeitsvorschrift: Festes SnCl_2 (9.5 mg, 0.05 mmol) wird zur Lösung von 43 mg (0.05 mmol) PPN $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ in 1 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach 0.5 h Rühren gibt man 5 mL Petrolether (30–60 °C) dazu, wobei sich ein öliger Niederschlag abscheidet. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wird der Rückstand 15 h in 10 mL Petrolether/Ether (1:1) gerührt. Durch Filtration und Trocknung lassen sich 45 mg (85%) 1a als bräunlich-gelbes Pulver isolieren.

[*] Priv.-Doz. Dr. P. S. Pregosin, Dipl.-Chem. H. Rüegger
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. A. Albinati
Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Milano (Italien)

[**] Für Platin-Salze danken wir dem Johnson-Matthey Research Center, England.