

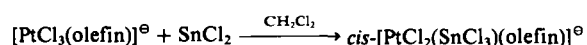
(1983) 205; S. Terashima, K. Tamoto, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3715, zit. Lit.

- [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 Albini, Paul S. Pregosin\* und Heinz Rüegger

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



**1a**, olefin =  $\text{C}_2\text{H}_4$

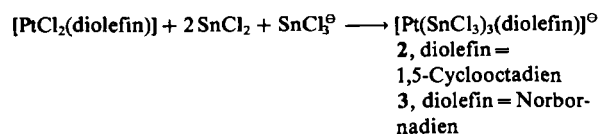
**1b**, olefin =  $\text{CH}_2=\text{CHPh}$

**1c**, olefin = *cyclo*- $\text{C}_8\text{H}_{14}$

**1d**, olefin =  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$

Die Komplexe **1a–1d** wurden durch  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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<sup>[3]</sup>. Das als PPN-Salz (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  $\text{SnCl}_2$ -katalysierten Synthese von Zeises Salz<sup>[4]</sup> sein könnte.

Versuche, mehr als ein Äquivalent  $\text{SnCl}_2$  an **1a** zu addieren, führten zur Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Fünffach koordinierte Tris(trichlorostannato)platin(II)-Komplexe wie **2** und **3** sind aber durch Umsetzung neutraler Diolefin-Vorstufen nach



in guten Ausbeuten zugänglich<sup>[7]</sup>.

Die Struktur des Anions **2** (vgl. Abb. 1)<sup>[5]</sup> zeigt, daß das  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Zentrum eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung hat, wobei das Ligandenatom  $\text{Sn}_3$  die axiale Position einnimmt. Unseres Wissens ist **2** somit das erste Beispiel für einen Platin-Zinn-Komplex mit quadratisch-pyramidalem Koordinationspolyeder.

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

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

[\*\*] Für Platinsalze danken wir dem Johnson-Matthey Research Center, England.

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

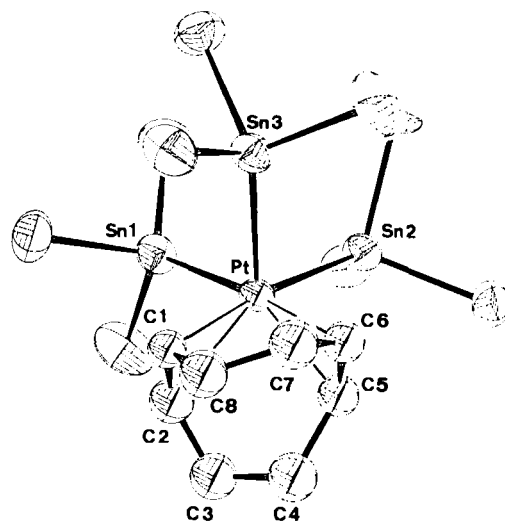


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des komplexen Anions **2** im Kristall des Salzes  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(1,5\text{-cod})]$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Pt-Sn}_1$  2.568(2),  $\text{Pt-Sn}_2$  2.546(2),  $\text{Pt-Sn}_3$  2.643(2),  $\text{Pt-Cl}_1$  2.23(2),  $\text{Pt-Cl}_2$  2.23(2),  $\text{Pt-Cl}_3$  2.27(2),  $\text{Pt-C}_1$  2.23(2),  $\text{Pt-C}_5$  2.27(2),  $\text{Pt-C}_6$  2.23(2),  $\text{Sn-Cl}$  (Mittelwert) 2.355(6),  $\text{C-C}$  (Mittelwert) 1.48(3);  $\text{Sn}_1\text{-Pt-Sn}_2$  85.90(5),  $\text{Sn}_1\text{-Pt-Sn}_3$  94.83(5),  $\text{Sn}_2\text{-Pt-Sn}_3$  93.80(5).

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

In Einklang mit dem relativ langen Abstand  $\text{Pt-Sn}_3$  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. Ostojka Starzewski, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 785 und zit. Lit.
- [3] In der Regel ist  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) > 27000$  Hz bei *trans*-Anordnung der Liganden  $\text{SnCl}_3^\ominus$  und  $\text{Cl}^\ominus$ . Daten für PPN-**1a** (in  $\text{CDCl}_3$ , 223 K):  $^{119}\text{Sn}$ -NMR:  $\delta = -427$ ,  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn}) = 27950$  Hz;  $^{195}\text{Pt}$ -NMR:  $\delta = -3764$  (rel.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 66.2$ ,  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) = 171$  Hz.
- [4] R. Pietropalo, M. Graziani, U. Belluco, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1506.
- [5] Das  $\text{Ph}_4\text{As}$ -Salz von **2** kristallisiert monoklin,  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a = 15.445(2)$ ,  $b = 9.807(1)$ ,  $c = 31.555(3)$  Å,  $\beta = 97.71(1)^\circ$ ,  $V = 4707.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . CAD4-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ ),  $2\theta \leq 47.0^\circ$ , 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. Albini, 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  $\text{SnCl}_2$  (9.5 mg, 0.05 mmol) wird zur Lösung von 43 mg (0.05 mmol) PPN  $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$  in 1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach 0.5 h Rühren gibt man 5 mL Petrolether (30–60 °C) dazu, wobei sich ein öliges 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.