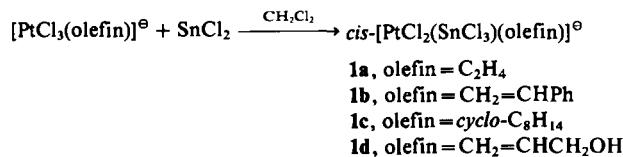


- (1983) 205; S. Terashima, K. Tamoto, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3715, zit. Lit.
[9] Siehe bekannte Verfahren, z. B.: C. M. Wong, R. Schwenk, D. Popien, T. L. Ho, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 466; J. S. Swenton, P. W. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6188; M. G. Dolson, B. L. Chenard, J. S. 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 $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(1,5\text{-cod})]$ ^{**}

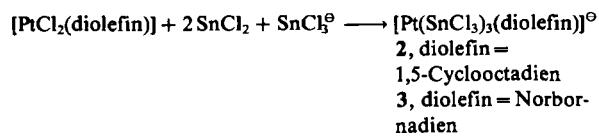
Von Alberto Albinati, Paul S. Pregosin* und Heinz Rüegger

(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

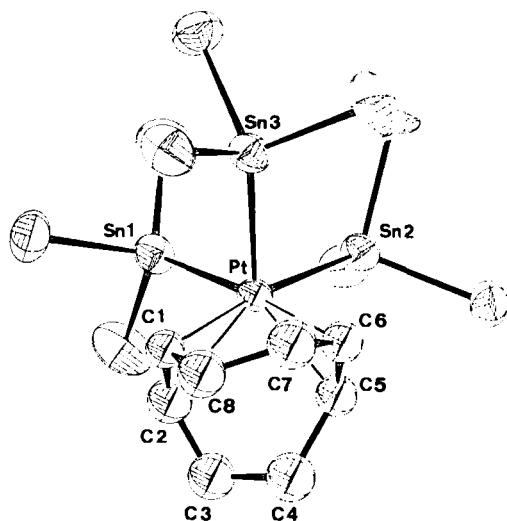


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des komplexen Anions 2 im Kristall des Salzes $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(1,5\text{-cod})]$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Pt–Sn1 2.568(2), Pt–Sn2 2.546(2), Pt–Sn3 2.643(2), Pt–C1 2.23(2), Pt–C2 2.23(2), Pt–C5 2.27(2), Pt–C6 2.23(2), 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 ölicher 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.