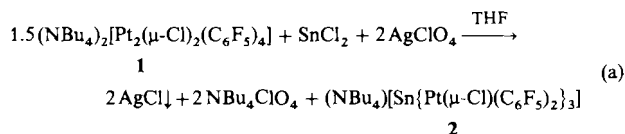


**(NBu₄)[Sn{Pt(μ-Cl)(C₆F₅)₂}₃],
ein ungewöhnlicher Cluster
mit drei Pt^{II}→Sn^{II}-Bindungen****

Von Rafael Usón*, Juan Forriés, Milagros Tomás
und Isabel Usón

Der Einschub von SnCl₂ in M-Cl-Bindungen unter Bildung von Cl₃Sn→M-Bindungen wurde in zahlreichen Fällen beobachtet^[1]. Addukte des Typs [Cl₂Sn{M(PMe₃)₃Cl}₂] (M = Rh, Ir), die zwei M→SnCl₂-Bindungen aufweisen, wurden vor kurzem dargestellt und der Rhodium-Komplex auch strukturell charakterisiert^[2]. Soweit wir wissen, sind jedoch bislang keine Komplexe beschrieben worden, die Bindungen von einer Pt^{II}-Einheit zu einem sonst „nackten“ Sn^{II}-Zentrum aufweisen.

Wir haben gezeigt, daß anionische Platin(II)-Pentahalo-phenyl-Komplexe geeignete Vorstufen für heteronucleare Komplexe mit Pt→Ag-Bindungen sind, da die basischen Platin-Zentren als Donoratome gegenüber den elektrophilen Silber-Ionen in Silbersalzen (AgClO₄, AgNO₃) oder Silberkomplexen wie [O₃ClOAgPPh₃] fungieren^[3]. Wir untersuchten nun, inwieweit sich die anionischen Platin(II)-Derivate als Pt-Donorliganden gegenüber anderen Elektrophilen einsetzen lassen. Hier beschreiben wir die Synthese eines neuartigen Vierkernclusters mit drei Pt^{II}→Sn^{II}-Bindungen, die nicht durch kovalente, verbrückende Liganden stabilisiert werden; das Sn^{II}-Zentrum ist dabei nur an drei Pt^{II}-Atome gebunden und weist zusätzlich kurze Kontakte zu mehreren o-F-Atomen von Pentafluorphenylgruppen auf.



Es ist wichtig, die molaren Verhältnisse genau einzuhalten, da ein Überschuß von AgClO₄ auch die verbrückenden Chloro-Liganden zwischen den Pt^{II}-Atomen ausfällt und damit die Zersetzung des Clusters bewirkt.

Die Struktur von 2 wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchung gesichert^[5]. Die Elementarzelle (Raumgruppe Cc) enthält neben den entsprechenden Kationen zwei Arten von unabhängigen Anionen derselben Zusammensetzung (A und B), deren zentrale Kerne sehr ähnlich sind. Die C₆F₅-Gruppen sind jedoch unterschiedlich orientiert (Abb. 1).

Der Cluster kann als eine [Pt₃(μ-Cl₃)(C₆F₅)₆]³⁻-Einheit mit einem sechsgliedrigen, gewellten Pt₃Cl₃-Ring beschrieben werden, in dem die drei Pt-Atome untereinander durch drei Chlorid-Brücken verbunden und über Donor→Acceptor-Brücken mit dem Sn^{II}-Atom verknüpft sind. Die Pt₃Cl₃-Einheit fungiert also als dreizähliger Ligand gegenüber dem Sn-Atom. Jedes Pt-Atom ist quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei Zinn die Spitze bildet und die Grundfläche durch die ipso-C-Atome von zwei C₆F₅-Gruppen und zwei Chloro-Liganden definiert ist; die Pt-Sn-Bindungen bilden mit der Senkrechten auf der jeweiligen Grundfläche Winkel von 10.63 bis 13.66°^[6]. Die Pt-Sn-Abstände (2.703(3) bis

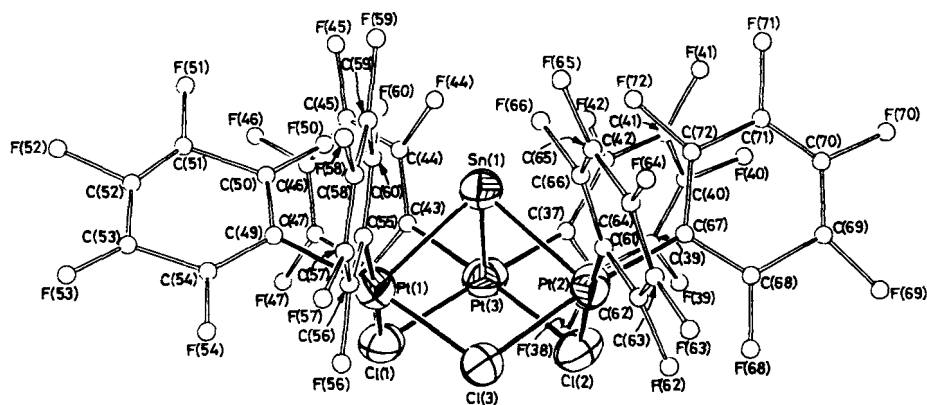


Abb. 1. Struktur des Anions in 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Anion A: Sn(1)-Pt(1) 2.732(2), Sn(1)-Pt(2) 2.742(3), Sn(1)-Pt(3) 2.704(2), Pt(1)-Cl(1) 2.414(6), Pt(1)-Cl(3) 2.373(7), Pt(2)-Cl(3) 2.401(7), Pt(2)-Cl(2) 2.415(6), Pt(3)-Cl(2) 2.372(7), Pt(3)-Cl(1) 2.426(8), Pt(1)-C(49) 2.029(23), Pt(1)-C(55) 2.068(23), Pt(2)-C(61) 1.943(19), Pt(2)-C(67) 1.968(23), Pt(3)-C(37) 1.981(24), Pt(3)-C(43) 2.028(24); Pt-Sn-Pt 87.7(30); Sn(1)-F(42) 2.9996(150), Sn(1)-F(44) 3.2526(166), Sn(1)-F(50) 2.9706(184), Sn(1)-F(60) 3.0491(132), Sn(1)-F(66) 3.0882(138), Sn(1)-F(72) 3.0946(153). Anion B: Sn(2)-Pt(4) 2.733(2), Sn(2)-Pt(5) 2.703(3), Sn(2)-Pt(6) 2.734(2), Pt(4)-Cl(4) 2.439(7), Pt(4)-Cl(6) 2.417(7), Pt(5)-Cl(4) 2.386(7), Pt(5)-Cl(5) 2.404(7), Pt(6)-Cl(5) 2.422(7), Pt(6)-Cl(6) 2.396(7), Pt(4)-C(25) 1.989(25), Pt(4)-C(31) 1.960(23), Pt(5)-C(1) 2.007(23), Pt(5)-C(7) 2.048(23), Pt(6)-C(13) 1.957(23), Pt(6)-C(14) 1.962(27); Pt-Sn-Pt 88.1(9); Sn(2)-F(6) 2.8887(137), Sn(2)-F(8) 3.1309(132), Sn(2)-F(18) 3.0643(161), Sn(2)-F(24) 3.1668(133), Sn(2)-F(26) 3.0035(160), Sn(2)-F(32) 3.1930(136).

Versetzt man eine THF-Lösung des Pt^{II}-Komplexes 1^[4] bei Raumtemperatur mit SnCl₂ und AgClO₄, so fällt AgCl aus. Der vierkernige Komplex 2 kann aus dem Filtrat in 75 % Ausbeute erhalten werden [Gl. (a)].

[*] Prof. R. Usón, Prof. J. Forriés, Dr. M. Tomás, I. Usón
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza
E-50009 Zaragoza (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Projekt PB88-0076) gefördert. I. U. dankt für ein Formación-de-Personal-Investigador-Stipendium.

2.742(3) Å) liegen im erwarteten Bereich von 2.5^[1] bis 2.8 Å^[7,8]. Schließlich stehen mehrere o-F-Atome der C₆F₅-Gruppen und das Sn-Atom in engerem Kontakt. Wir glauben, daß dies, entsprechend den vor kurzem beschriebenen o-F...Ag-Kontakten^[3], für die Struktur und die Stabilität des Clusters verantwortlich ist. Der Vergleichsparameter ρ (= experimentell bestimmte Abstände dividiert durch die Summe der kovalenten Radien)^[9] liegt zwischen 1.42 und 1.59, d. h. am oberen Ende des für o-F...Ag-Kontakte gefundenen Bereichs, was auf schwache o-F...Sn-Wechselwirkungen schließen läßt. 2 verhält sich in Aceton wie ein 1:1-Elektrolyt, d. h. die Pt→Sn-Bindungen werden durch dieses Lösungsmittel nicht gespalten.

Gegenwärtig untersuchen wir, ob und wie sich ähnliche Cluster darstellen lassen. Aus PbCl_2 und **1** konnte analog Gleichung (a) eine Bleiverbindung der zu erwartenden Zusammensetzung isoliert werden, deren Struktur jedoch noch unbekannt ist.

Experimentelles

Ein Gemisch aus **1** (0.3 g, 0.1858 mmol), wasserfreiem SnCl_2 (0.0235 g, 0.1239 mmol) und AgClO_4 (0.0513 g, 0.2478 mmol) in THF (40 mL) wurde bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Die Suspension wurde zur Trockne eingedunstet, und der Rückstand wurde mit Diethylether (50 mL) versetzt. Vom weißen Rückstand ($\text{AgCl} + \text{NBu}_4\text{ClO}_4$) wurde abfiltriert. Das gelbe Filtrat wurde zur Trockne eingedunstet, der ölige Rückstand in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und **2** durch Zusatz von Pentan ausgefällt (Ausbeute: 75%). Korrekte $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ -Analyse: $F_p = 170^\circ\text{C}$ (Zers.); molare Leitfähigkeit (Aceton, $c \approx 5 \times 10^{-4} \text{ M}$): $128 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$. IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1638 \text{ w}, 1611 \text{ w}, 1511 \text{ s}, 1967 \text{ s}, 964 \text{ s}$ (C_6F_5); $813 \text{ s}, 805 \text{ s}$ (X-empfindlich [10]); 885 (NBu_4^+); $296 \text{ m}, \text{br}$ ($\nu(\text{Pt-Cl})$).

Eingegangen am 8. Juni 1990 [Z 4004]

CAS-Registry-Nummern:

1, 90590-30-0; **2**, 130246-95-6.

- [1] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **89** (1989) 11, zit. Lit.
- [2] D. M. T. Chan, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **100** (1988) 436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 442.
- [3] R. Usón, J. Fornies, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 525.
- [4] R. Usón, J. Fornies, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 888.
- [5] Für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von **2** wurden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **2** in CH_2Cl_2 erhalten. Röntgenstrukturanalyse: $\text{Pt}_3\text{SnCl}_3\text{F}_{30}\text{NC}_2\text{H}_5$; Raumgruppe Cc , $a = 19.3966(12)$, $b = 15.1882(17)$, $c = 41.4803(25) \text{ Å}$, $\beta = 93.799(5)^\circ$, $V = 12193.3 \text{ Å}^3$, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit). Größe $0.25 \times 0.15 \times 0.2 \text{ mm}$. $\mu(\text{MoK}\alpha) = 78.06 \text{ cm}^{-1}$. Absorptionskorrektur (12 Ψ -Scans, mit Transmissionsfaktoren von 0.311–0.484). Siemens-STOE-AED-2-Vierkreisdiffraktometer. Profilangepaßte Intensitäten^[11], $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, ω -Scan. Gesamtzahl der Reflexe 11 521. 7545 unabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 5\sigma(F_0)$. Schweratommethode, $R = 0.052$, $R_w = 0.049$ [12]. Anisotrope Beschreibung von Pt, Sn, Cl und F. Wichtungsschema: $\omega^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00047 F_0^2$; 1091 Variable. Die enantiomorphe Form wurde nach dem niedrigeren gewichteten *R*-Wert ausgewählt. Weiter Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **7** (1983) 95.
- [7] R. U. Lindsey, Jr., G. W. Parshall, U. G. Stolberg, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 109.
- [8] L. J. Guggenberger, *Chem. Commun.* **1968**, 512.
- [9] L. Pauling: *The Nature of Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, USA 1960, S. 403.
- [10] R. Usón, J. Fornies, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1988) 288, zit. Lit.
- [11] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **39** (1983) 158.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76: Program of Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge (England), 1976.

$\text{CsF} \cdot \text{Br}_2$, eine Alkalimetallhalogenid-Intercalationsverbindung**

Von Darryl D. DesMarteau, Thomas Grelbig, Sun-Hee Hwang und Konrad Seppelt*

Caesiumfluorid ist einer der stärksten Fluorid-Katalysatoren, da in ihm ein großes Kation mit einem kleinen Anion

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, T. Grelbig
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33
Prof. D. D. DesMarteau, S.-H. Hwang
Department of Chemistry, Clemson University
Clemson, SC 29631 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung gefördert. Wir danken Prof. G. Meyer, Hannover, für die Berechnung der MAPLE-Werte.

im NaCl-Typ vereinigt ist. Das Salz zeigt daher eine starke Tendenz zur „Vergrößerung“ des Anions in Form intermedärer oder permanenter anionischer Fluorkomplexe. Die Zahl der komplexen Caesiumfluoride des Typs $\text{Cs}_x^+ \text{AF}_y^-$ ist kaum zu überschauen, wobei A fast jedes Element des Periodensystems sein kann. Viele ihrer Strukturen sind bekannt.

Bei Bromierungsreaktionen fluorierter Nitrile in Gegenwart von CsF wurde beobachtet, daß letzteres Brom absorbiert, welches bei Raumtemperatur nur unter Schwierigkeiten entfernt werden kann^[1,2]. Nähere Untersuchungen ergaben, daß CsF Brom und Iod im Verhältnis $\text{CsF}:\text{X}_2 = 1:1$ und $2:1$ aufnimmt^[3]. Der $\text{CsF} \cdot \text{Br}_2$ -Komplex erwies sich als wirksames Reagens bei der Oxidation fluorierter Nitrile und Imine zu *N*-Brom-Derivaten, sowie der Umwandlung von N-Cl- zu N-Br-Bindungen in *N,N*-Dichloraminen. Über die Neuartigkeit dieser CsF-Halogen-Komplexe hinaus ließen diese Eigenschaften die Strukturuntersuchung der Komplexe wünschenswert erscheinen.

Die halogenreichen 1:1-Phasen bilden sich mit überschüssigem Halogen bei Raumtemperatur, die 2:1-Phasen werden daraus bei 10^{-2} mbar und Raumtemperatur gebildet. Die Vermutung, daß in den 1:1-Phasen die Polyhalogenid-Ionen $[\text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{F}]^\ominus$ und $[\text{I} \cdot \text{I} \cdot \text{F}]^\ominus$ vorliegen, (vgl. Br_3^\ominus , BrF_2^\ominus , ICl_2^\ominus , $\text{Cl}_2\text{F}^\ominus$), war mit dem Raman-Spektrum von $\text{CsF} \cdot \text{Br}_2$ nicht vereinbar. Dieses weist nur eine starke Bande bei $\tilde{\nu} = 292.5 \text{ cm}^{-1}$ auf, die nur geringfügig relativ zur Raman-Bande des elementaren Broms (317 cm^{-1}) verschoben ist. Eine Br-F-Valenzschwingung wird nicht beobachtet.

Im Fall des $\text{CsF} \cdot \text{Br}_2$ hatten wir Erfolg mit der Züchtung von Einkristallen (Abb. 1). Zu unserer Überraschung erwies

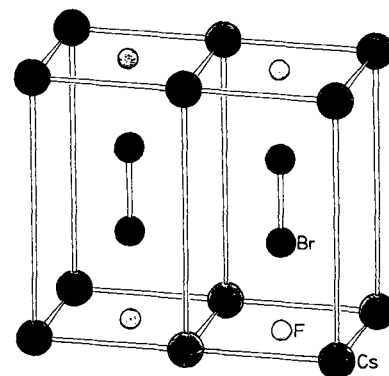


Abb. 1. Struktur zweier benachbarter $\text{CsF} \cdot \text{Br}_2$ -Einheitszellen im Kristall. Die orangefarbenen Kristalle wurden in einer Glasampulle bei 80°C aus CsF in einem großen Überschuß an Br_2 innerhalb vier Wochen gezüchtet. Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, $T = -153^\circ\text{C}$, $\text{MoK}\alpha$, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, DIFABS-Absorptionskorrektur. SHELX, vollständige Matrix, $P4/mmm$ (Nr. 123), $a = 417.7(2)$, $c = 736.4(2) \text{ pm}$, $V = 128.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$. Reflexe: 886 gemessen, 287 unabhängig, davon 264 mit $I \geq 3\sigma(I)$ innerhalb $2 \leq \theta \leq 40^\circ$. $R = 3.15$, $R_w = 2.6\%$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54259, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

sich die Substanz als CsF -Intercalationsverbindung mit Br_2 als Gastmolekül. Die Caesiumfluorid-Struktur (NaCl-Typ) ist parallel zu einer der (100)-Flächen aufgeweitet, die Br_2 -Moleküle sind dazu senkrecht zwischen den Fluoratomen gestapelt. Caesium- und Fluoratome stehen nunmehr längs [100] auf Deckung, so daß zur Strukturbeschreibung eine kleine tetragonal-primitive Zelle ausreicht. Der Br-Br-Abstand von 232.4 pm ist nur wenig länger als die Bindungslängen in elementarem Brom (228 pm), und die $\text{Br} \cdots \text{F}^\ominus$ -Kontakte sind mit 252.1 pm um ca. 40% länger als eine normale