

# Oktaedrische Koordinationsverbindungen der Ni, Pd, Pt-Triade\*\*

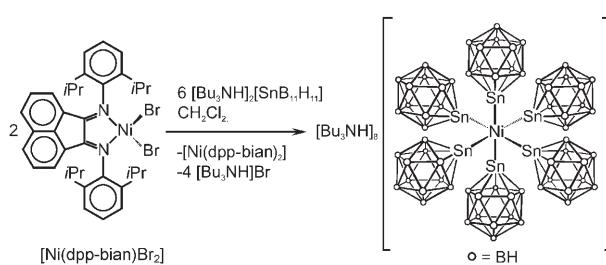
Marius Kirchmann, Klaus Eichele, Falko M. Schappacher, Rainer Pöttgen und Lars Wesemann\*

Koordinationsverbindungen der Nickeltriade mit Zinn sind bekannt, und im Fall der Liganden  $[\text{SnCl}_3]^-$ ,  $[\text{SnPh}_3]^-$ ,  $\text{Sn}(\text{NtBu})_2\text{SiMe}_2$ ,  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ,  $\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  und  $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  wurden vielzählige Komplexe charakterisiert, deren Übergangsmetallzentren meist in der Oxidationsstufe II vorliegen.<sup>[1,2]</sup> Wir präsentieren hier eine homoleptische Reihe von Zinnkomplexen –  $[\text{M}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]^{8-}$  ( $\text{M} = \text{Ni, Pd}$  und  $\text{Pt}$ ) – mit oktaedrisch koordinierten Metallzentren der formalen Oxidationsstufe IV. Unsere Untersuchungen der Koordinationschemie des Stanna-*closo*-dodecaborats ergaben, dass dieses Heteroborat als vielseitiger Ligand in Übergangsmetallkomplexen auftreten kann.<sup>[2]</sup> Bei der Reaktion mit Platinkomplexen wurden Verbindungen isoliert, die als Katalysatoren bei Hydroformylierungen wirken. In den Reaktionen mit Münzmetallen entstehen Münzmetallcluster, während die Umsetzung mit Rutheniumkomplexen ambidente Koordinationsformen mit dynamischem Verhalten des Heteroborates liefert.<sup>[3-10]</sup>

Beim Versuch, einen Diazabutadien-Nickelkomplex des Stanna-*closo*-dodecaborats zu synthetisieren, wurde das Nickelhalogenid  $[\text{Ni}(\text{dpp-bian})\text{Br}_2]$  mit drei Äquivalenten  $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  umgesetzt (Schema 1).<sup>[11]</sup> Aus dieser Reaktionsmischung wurde in Form violetter Kristalle der oktaedrische Nickelkomplex **1** isoliert, der durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 1), NMR-Spektroskopie (Abbildungen 3 und 4) und  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektroskopie (Abbildung 6) charakterisiert wurde.

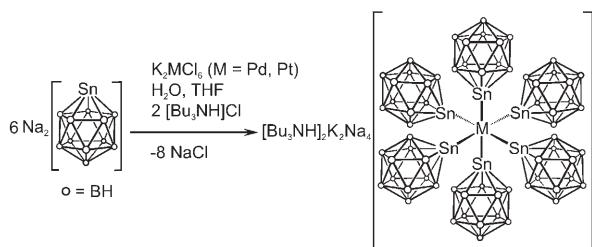
Der oktaanionische Komplex  $[\text{Ni}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]^{8-}$  mit Nickel in der formalen Oxidationsstufe IV ist das Produkt einer Oxidation, was die Frage aufwirft, wie das Produkt der zugehörigen Reduktion aussieht. Komplexe der Form  $[\text{Ni}(\text{dab})\text{Br}_2]$  ( $\text{dab} = 1,4\text{-Diaz-1,3-butadien}$  oder  $\alpha\text{-Diimin}$ ) können im Allgemeinen leicht in der Gegenwart von zusätzlichem dab reduziert werden, wobei sich Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Ni}(\text{dab})_2]$  bilden.<sup>[12-14]</sup> Dabei liegt nach neueren Erkenntnissen das Nickelion in der Oxidationsstufe II vor, die dab-Liganden als negativ geladene Radikale.<sup>[15-18]</sup> Nach unserem Kenntnisstand wurde das Reduktionsprodukt  $[\text{Ni}(\text{dpp-bian})_2]$  noch nicht beschrieben, und wir waren nicht in der Lage, die tiefviolette Verbindung in der verbleibenden Reaktionslösung zu isolieren (Schema 1). Um zu überprüfen, ob eine Reduktion von  $[\text{Ni}(\text{dab})\text{Br}_2]$  bei der Reaktion mit dem Stannaborat  $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  möglich ist, setzten wir  $[(4\text{-MePh-dab})_2\text{NiBr}_2]$  ( $4\text{-MePh-dab} = 1,4\text{-Bis}(4\text{-methylphenyl})-1,4\text{-diaz-1,3-butadien}$ ) mit  $[\text{Bu}_3\text{NH}]_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$  um. Ungeachtet der deutlich geringeren Ausbeute an **1** von etwa 5 % konnte  $[\text{Ni}(4\text{-MePh-dab})_2]$  isoliert und anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren identifiziert werden.<sup>[12]</sup> Dieser Befund wie auch die Reaktionsstöchiometrie von 1:3 stützen die vermutete Oxidation der Nickel(II)-Ausgangsverbindung zur formalen Nickel(IV)-Verbindung zusammen mit einer Reduktion von  $[\text{Ni}(\text{dpp-bian})\text{Br}_2]$  (Schema 1).<sup>[19]</sup> Daher kann die Ausbeute von **1** in Bezug auf die Ausgangsverbindung auf 64 % korrigiert werden. Zusätzlich konnten am Ende der Aufarbeitung von **1** dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Bu}_3\text{NH}]_6[\text{Ni}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_4]$  (**2**) isoliert werden, die wegen der geringen Ausbeute nur durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Dieser Nickelkomplex vervollständigt die Reihe vierfach koordinierter Hexaanionen  $[\text{M}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_4]^{6-}$  ( $\text{M} = \text{Pd, Pt}$ ), wobei die quadratisch planare Koordination in **2** ein weiterer überzeugender Beleg für die beträchtliche Ligandenstärke des Stanna-*closo*-dodecaborats ist.<sup>[3]</sup>

Die homologen Komplexe von **1** mit sechsfach koordinierten Palladium- und Platinzentren –  $[\text{Bu}_3\text{NH}]_2\text{K}_2\text{Na}_4[\text{M}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]$  mit  $\text{M} = \text{Pd}$  (**3**),  $\text{Pt}$  (**4**) – konnten durch Halogenidsubstitution an den entsprechenden Hexachlorometallatkomplexen mit  $\text{Na}_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$  in einer Mischung aus Wasser und THF erhalten werden (Schema 2). Dabei wurde zufällig gefunden, dass die ungewöhnliche Kationenkombination durch Eindiffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in die THF-Lösungen zur Bildung großer Kristalle von **3** und **4** führt. **3** und **4** wurden durch Elementaranalysen, Einkristallröntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert.<sup>[20]</sup> Die Komplexe **1**, **3** und **4** mit oktaedrischer Koordination sind alle beachtlich luft- und feuchtigkeitsstabil.



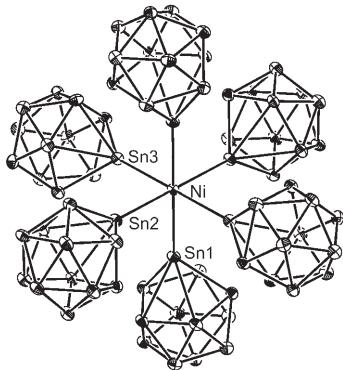
Schema 1. Synthese von  $[\text{Bu}_3\text{NH}]_8[\text{Ni}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]$  (**1**).

[\*] M. Kirchmann, Dr. K. Eichele, Prof. Dr. L. Wesemann  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
E-Mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de  
F. M. Schappacher, Prof. Dr. R. Pöttgen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Universität Münster  
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstellt.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



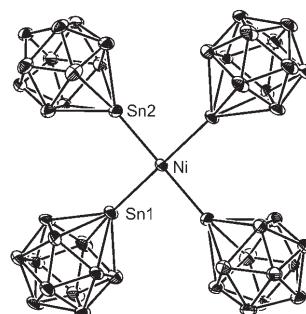
**Schema 2.** Synthese von  $[Bu_3NH]_2K_2Na_4[M(SnB_{11}H_{11})_6]$ ;  $M = Pd$  (**3**),  $Pt$  (**4**).

Die Strukturverfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1/c$  zeigt, dass das Nickelatom in **1** auf einem Symmetriezentrum liegt, und damit fast ideal oktaedrisch von sechs Stannaboratliganden koordiniert wird. Zusätzlich sind drei teilweise fehlgeordnete Toluolmoleküle sowie vier  $[Bu_3NH]^+$ -Gegenionen in der asymmetrischen Einheit enthalten, wodurch die achtfach negative Ladung des Anions bestätigt wird. In Abbildung 1 ist die Struktur des Anions wiedergegeben. Die Ni-



**Abbildung 1.** Struktur des Anions von  $[Bu_3NH]_8[Ni(SnB_{11}H_{11})_6]$  (**1**); Wasserstoffatome und Kationen wurden weggelassen, Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ni–Sn1 2.5475(4), Ni–Sn2 2.5343(4), Ni–Sn3 2.5274(4); Sn1–Ni–Sn2 90.12(1), Sn1–Ni–Sn3 90.96(1), Sn2–Ni–Sn3 89.14(1).

Sn-Abstände sind mit 2.5211(6)–2.5403(7)  $\text{\AA}$  in guter Übereinstimmung mit dem Ni-Sn-Abstand in  $[Ni(np_3)(SnPh_3)]-[BPh_4]$  ( $np_3$  = Tris(2-(diphenylphosphanyl)ethyl)amin)<sup>[1,21]</sup> mit fünffach koordiniertem Nickelzentrum und etwas größer als die Ni-Sn-Abstände von  $[Ni(Sn(NBu)_2SiMe_2)_4Br_2]$ : 2.459(4)–2.460(4)  $\text{\AA}$ <sup>[1]</sup> und  $[Bu_4N][Ni(PPh_3)Cp(SnB_{11}H_{11})]$  ( $Cp$  = Cyclopentadienyl): 2.412(1)  $\text{\AA}$ .<sup>[22]</sup> Zudem wurde eine gute Übereinstimmung mit den Abständen in den intermetallischen Stanniden  $Ni_3Sn_4$  (2.54–2.77  $\text{\AA}$ ) und  $AuNiSn_2$  (2.64  $\text{\AA}$ ) gefunden.<sup>[23,24]</sup> **2** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In Abbildung 2 ist die Struktur des Anions mit einer fast ideal quadratisch-planaren Koordination des Metallzentrums gezeigt. Wie in **1** liegt das Nickelatom auf einem Symmetriezentrum. Zusätzlich zu den drei teilweise fehlgeordneten  $[Bu_3NH]^+$ -Gegenionen ist ein räumlich fehlgeordnetes Benzolmolekül in der asymmetrischen Einheit enthalten. Die Ni-Sn-Abstände sind mit 2.4761(4) und 2.4706(5)  $\text{\AA}$  kleiner als



**Abbildung 2.** Struktur des Anions von  $[Bu_3NH]_8[Ni(SnB_{11}H_{11})_4]$  (**2**), Wasserstoffatome und Kationen wurden weggelassen, Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ni–Sn1 2.4761(4), Ni–Sn2 2.4706(5); Sn1–Ni–Sn2 89.81(2).

jene in **1**, stimmen jedoch immer noch gut mit den bekannten Ni-Sn-Abständen überein.<sup>[1,21,22]</sup>

Gemäß der Strukturverfeinerung von **3** und **4** kristallisieren beide Verbindungen in derselben Raumgruppe  $P2_1/n$  mit praktisch identischen Zellkonstanten und Winkeln.<sup>[20]</sup> Die Metallzentren sind fast ideal oktaedrisch von sechs Zinnliganden koordiniert, wobei die Metallatome auf Symmetriezentren liegen. Zusätzlich besteht der kationische Teil beider Komplexe aus vier Kationen ( $[Bu_3NH]_2K_2Na_4$ ) pro asymmetrische Einheit. Die M-Sn-Abstände von **3** [2.6122(5)–2.6144(5)  $\text{\AA}$ ] und **4** [2.6162(5)–2.6186(5)  $\text{\AA}$ ] fallen in den Bereich bekannter Pd-Sn- und Pt-Sn-Abstände,<sup>[1,3,4]</sup> sind jedoch signifikant kleiner als die Abstände in den entsprechenden intermetallischen Stanniden, wie 2.78–2.84  $\text{\AA}$  in  $PdSn_2$ ,  $PdSn_3$ , und  $PdSn_4$ ,<sup>[25]</sup> 2.77–2.80  $\text{\AA}$  in  $CaPdSn_2$ ,<sup>[26]</sup> 2.64–2.92  $\text{\AA}$  in  $CaPt_3Sn_5$ ,<sup>[26]</sup> und 2.64–2.85  $\text{\AA}$  in  $Yb_2Pt_3Sn_5$ .<sup>[27]</sup>

Um die Zusammensetzung von **1**, **3** und **4** in Lösung zu untersuchen, wurden  $^{11}B$ -,  $^{119}Sn$ - und  $^{195}Pt$ -NMR-Experimente an ihren Lösungen in Dichlormethan und THF durchgeführt (Tabelle 1, Abbildungen 3–5). Das Signal um  $\delta = -15$  ppm im

**Tabelle 1:**  $^{11}B\{^1H\}$ -,  $^{119}Sn\{^1H\}$ - und  $^{195}Pt$ -NMR-Daten für **1**, **3** und **4**.

	$^{11}B\{^1H\}$ [ppm]	$^{119}Sn\{^1H\}$ [ppm]	$^2J(^{119}Sn-^{117}Sn)$ <i>cis</i> [Hz]	$^2J(^{119}Sn-^{117}Sn)$ <i>trans</i> [Hz]
<b>1</b> <sup>[a]</sup>	-15.9	-319	1931	13 489
<b>3</b> <sup>[b]</sup>	-15.2	-284	1135	19 700
<b>4</b> <sup>[c]</sup>	-15.6	-470	1050	15 287

[a] In  $CD_2Cl_2$ . [b] In  $[D_8]THF$ . [c] In  $[D_8]THF$ , 5  $^\circ C$ ,  $^{195}Pt$ -NMR:  $\delta = -7724$  ppm [ $J(^{195}Pt-^{119}Sn) = 7900$  Hz,  $J(^{195}Pt-^{117}Sn) = 7550$  Hz].

$^{11}B$ -NMR-Spektrum sowie die Signale in den  $^{119}Sn$ -NMR-Spektren von **1**, **3** und **4** sind ein eindeutiges Indiz für die  $\eta^1(Sn)$ -Koordination des Zinnliganden (zum Vergleich: Signale des nicht koordinierten Stannaborats:  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = -6$ , -11, -12 ppm;  $^{119}Sn$ -NMR:  $\delta = -550$  ppm).<sup>[2]</sup> Die  $^{119}Sn$ -NMR-Signale zeigen  $^{117}Sn$ -Satelliten mit kleinen *cis*- (1931, 1135, 1050 Hz) und großen *trans*-Kopplungskonstanten (13 489, 19 700, 15 287 Hz; Abbildung 3). Das  $^{119}Sn$ -NMR-Spektrum von  $[Ni(SnB_{11}H_{11})_6]^{8-}$  in Lösung ist gut in Einklang mit der isotropen chemischen Verschiebung des Festkörper-

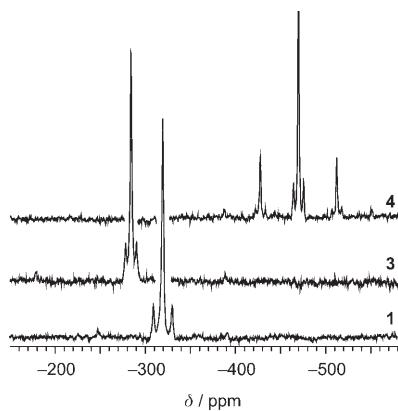


Abbildung 3.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1**, **3** und **4**.

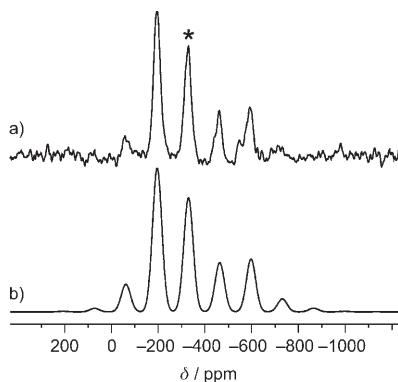


Abbildung 4. a) Experimentelles<sup>[20]</sup> und b) simuliertes VACP/MAS- $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum von **1** (VACP/MAS = variable amplitude cross polarization magic angle spinning). Die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  ist durch einen Stern markiert. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung wurde durch eine Analyse der Intensitäten der Rotationsseitenbanden bestimmt.<sup>[31,32]</sup> Der Wert des „Span“  $\mathcal{Q}$  (612 ppm) sowie das positive Vorzeichen des „Skew“  $\kappa$  (0.98) stimmen gut mit den bekannten Werten für  $\eta^1(\text{Sn})$ -koordiniertes Stanna-closo-dodecaborat überein.<sup>[33]</sup>

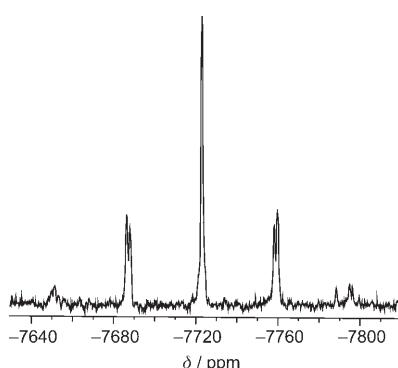


Abbildung 5.  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum von **4**.

$^{119}\text{Sn}$ -VACP/MAS-Spektrums, die bei  $\delta = -329$  ppm liegt (Abbildung 4).

Im  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** führt das Platinatom zu  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten mit  $^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn}) = 7900$  Hz. Da keine Signale des nichtkoordinierten Stannaborats in den  $^{11}\text{B}$ - und

$^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von **1**, **3** und **4** sichtbar sind, kann man davon ausgehen, dass alle sechs Liganden in Lösung hauptsächlich koordiniert vorliegen. Die Aufnahme des  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrums von **4** bereitete Schwierigkeiten, da sich das bisher berichtete Verschiebungsfenster von Platin(IV) über einen großen Bereich erstreckt ( $\delta \approx 15.000$  ppm) und das Signal von **4** nicht in diesem Bereich gefunden wurde.<sup>[28-30]</sup> Durch Erweiterung des Verschiebungsbereiches zu niedrigen Frequenzen wurde das Signal schließlich bei  $\delta = -7724$  ppm gefunden, flankiert von  $^{117}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Satelliten mit  $^1J(^{195}\text{Pt}-^{119}\text{Sn}) = 7900$  Hz und  $^1J(^{195}\text{Pt}-^{117}\text{Sn}) = 7550$  Hz (Abbildung 5). Damit haben wir die erste Koordinationsverbindung mit solch einer beachtlichen Hochfeldverschiebung gefunden. Gemäß diesem Befund kann  $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  als stark abschirmender Ligand betrachtet werden.

Das bei 77 K aufgenommene  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektrum von **1** ist in Abbildung 6 zusammen mit der integralen Anpassung der Transmission gezeigt. Das Spektrum konnte gut

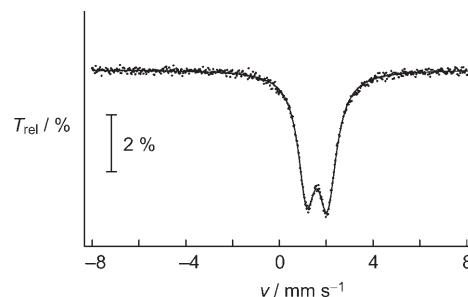


Abbildung 6. Experimentelles (Punkte) und simuliertes  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektrum (durchgezogene Linie) von **1**, aufgenommen bei 77 K.<sup>[20]</sup>

reproduziert werden und zeigt ein einziges Zinnsignal bei  $\delta = 1.60(1)$  mm s $^{-1}$  mit einer experimentellen Linienbreite von  $\Gamma = 0.88(1)$  mm s $^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.89(1)$  mm s $^{-1}$ . Die gefundene Isomerieverschiebung liegt zwischen den Werten der Zinn(II)-Spezies  $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  ( $\delta = 2.46$  mm s $^{-1}$ ) und der Zinn(IV)-Verbindung  $[\text{MeSnB}_{11}\text{H}_{11}]^{-}$  ( $\delta = 1.18$  mm s $^{-1}$ ) und ist daher ein guter Indikator für den elektronenschiebenden Effekt von  $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$  in **1**.<sup>[7,34,35]</sup> Die Isomerieverschiebung stimmt hingegen gut mit denjenigen von  $[\text{Pt}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_4]^{6-}$  ( $\delta = 1.66$  mm s $^{-1}$ ) überein.<sup>[3]</sup>

Die Metall-Zinn-Streckschwingungen von **1**, **3** und **4** wurden bei 224, 194 bzw. 168 cm $^{-1}$  in den IR-Spektren gefunden, in Analogie zu den literaturbekannten Pd-Sn- und Pt-Sn-Streckschwingungen.<sup>[3]</sup> Elementaranalysen für **3** und **4** wurden mit den entsprechenden Tributylmethylammonium-Salzen durchgeführt.

Wir haben hier die erste homoleptische Reihe von oktaedrisch koordinierten Zinnkomplexen der Metalle Ni, Pd und Pt in der formalen Oxidationsstufe IV präsentiert. Ein weiteres Studium der Elektronenverteilung steht noch aus. Der Komplex **2** mit Vierfachkoordination des Nickelzentrums vervollständigt die Reihe quadratisch-planarer Stannaboratkomplexe und ist ein weiteres Beispiel für die beachtliche Ligandenstärke des Stanna-closo-dodecaborats.

## Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Argon in Schlenk-Glasgeräten durchgeführt.

**1:** Eine Lösung von 120 mg (0.16 mmol)  $[\text{Ni}(\text{dpp-bian})\text{Br}_2]$  wurde zu einer Lösung von 311 mg (0.5 mmol)  $[\text{Bu}_3\text{NH}]_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$  in 20 mL Dichlormethan gegeben. Die Farbe der Lösung änderte sich von Dunkelbraun über Grün zu Tiefviolettt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 100 mL Toluol extrahiert. Nach langsamer Diffusion von Hexan in die Toluollösung wurden 155 mg (64 % Ausbeute) große violette Kristalle isoliert. Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{96}\text{H}_{29}\text{B}_{66}\text{N}_8\text{NiSn}_6$  (3041.89 g mol<sup>-1</sup>): ber.: C 37.91, H 9.61, N 3.68; gef.: C 37.95, H 9.16, N 3.78. FIR(ATR):  $\tilde{\nu} = 224 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Ni-Sn}}$ . ESI-MS (Negativionen-Modus):  $m/z$ : 2855.6  $[\text{Bu}_3\text{NH}]_7[\text{Ni}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]^-$ . <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (80.25 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -15.9 \text{ ppm}$  (11B, B2-B12). <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (93.25 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -319 \text{ ppm}$ , *cis*-<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn) = 1931 Hz, *trans*-<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn) = 13489 Hz.

**2:** Der Rückstand von **1** wurde mit 50 mL Benzol extrahiert, was zu einer dunkelroten Lösung führte. Durch langsame Diffusion von Hexan in diese Lösung konnten 5 mg (1 % Ausbeute) dunkelrote Kristalle isoliert werden.

**3:** Eine Lösung von 176 mg (0.6 mmol)  $\text{Na}_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$  in 5 mL THF wurde zu einer Lösung von 40 mg (0.1 mmol)  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  in 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben, was zu einer dunkelroten Lösung führte. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, und der rote Rückstand wurde in THF gelöst. Nach der Zugabe von 44 mg (0.2 mmol)  $[\text{Bu}_3\text{NH}]_2\text{Cl}$  und langsamer Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in die THF-Lösung wurde **3** in Form großer roter Kristalle erhalten (133 mg, 63 % Ausbeute). Elementaranalyse (%) für  $[\text{Bu}_3\text{NMe}]_6[\text{Pd}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]$ : ber. für  $\text{C}_{104}\text{H}_{306}\text{B}_{66}\text{N}_8\text{PdSn}_6$  (3201.83 g mol<sup>-1</sup>): C 39.01, H 9.63, N 3.50; gef.: C 39.75, H 9.20, N 2.94. FIR(ATR):  $\tilde{\nu} = 194 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Pd-Sn}}$ . <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (80.25 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -15.2 \text{ ppm}$  (11B, B2-B12). <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (93.25 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -284 \text{ ppm}$ , *cis*-<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn) = 1135 Hz, *trans*-<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn) = 19700 Hz.

**4:** Eine Lösung von 176 mg (0.6 mmol)  $\text{Na}_2[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$  in 5 mL THF wurde zu einer Lösung von 49 mg (0.1 mmol)  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  gegeben, was zu einer orangefarbenen Lösung führte. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, und der orangefarbene Rückstand wurde in THF gelöst. Nach der Zugabe von 44 mg (0.2 mmol)  $[\text{Bu}_3\text{NH}]_2\text{Cl}$  und langsamer Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in die THF-Lösung wurde **4** in Form großer orangefarbener Kristalle erhalten (140 mg, 65 % Ausbeute). Elementaranalyse (%) für  $[\text{Bu}_3\text{NMe}]_6[\text{Pt}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_6]$ : ber. für  $\text{C}_{104}\text{H}_{306}\text{B}_{66}\text{N}_8\text{PtSn}_6$  (3290.49 g mol<sup>-1</sup>): C 37.96, H 9.37, N 3.41; gef.: C 38.22, H 8.66, N 2.93. FIR(ATR):  $\tilde{\nu} = 168 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Pt-Sn}}$ . <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (80.25 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -15.6 \text{ ppm}$  (11B, B2-B12). <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (93.25 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -470 \text{ ppm}$ , <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt-<sup>119</sup>Sn) = 7900 Hz, *cis*-<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn) = 1050 Hz, *trans*-<sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn) = 15278 Hz. <sup>195</sup>Pt-NMR (106.68 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 5 °C):  $\delta = -7724 \text{ ppm}$ , <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt-<sup>119</sup>Sn) = 7900 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt-<sup>117</sup>Sn) = 7550 Hz.

Eingegangen am 17. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 20. Dezember 2007

**Stichwörter:** Koordinationschemie · NMR-Spektroskopie ·

Röntgenbeugung · Strukturaufklärung · Zinn

- [1] a) W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019–1047; b) M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11–49; c) M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3848–3855; d) M. Veith, *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 73–90; e) J. H. Nelson, V. Cooper, R. W. Rudolph, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 263–265; f) J. H. Nelson, N. W. Alcock, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1196–1200.

- [2] T. Gädt, L. Wesemann, *Organometallics* **2007**, *26*, 2474–2481.

[3] T. Marx, B. Mosel, I. Pantenburg, S. Hagen, H. Schulze, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4472–4478.

[4] S. Hagen, T. Marx, I. Pantenburg, L. Wesemann, M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2261–2265.

[5] S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend, C. Wickleder, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1539–1543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1501–1505.

[6] S. Hagen, L. Wesemann, I. Pantenburg, *Chem. Commun.* **2005**, 1013–1015.

[7] S. Hagen, H. Schubert, C. Maichle-Mössmer, I. Pantenburg, F. Weigend, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6775–6784.

[8] T. Gädt, B. Grau, K. Eichele, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1036–1045.

[9] T. Gädt, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2006**, 328–329.

[10] T. Gädt, K. Eichele, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2006**, 2706–2713.

[11] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415.

[12] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 823–832.

[13] H. tom Dieck, M. Svoboda, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 814–822.

[14] J. Coulombeix, F. P. Emmenegger, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 248–254.

[15] S. Blanchard, F. Neese, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3636–3656.

[16] K. Chlopek, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6298–6307.

[17] M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *15*, 2985–2996.

[18] N. Muresan, K. Chlopek, T. Weyhermüller, F. Nesse, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5327–5337.

[19] Die Interpretation des Ni-XANES-Spektrums von **1** (aufgenommen von S. Anantharaman, H. Bertagnoli) ist schwierig, da keine geeigneten Referenzsubstanzen verfügbar sind.

[20] In den Hintergrundinformationen finden sich Details zum experimentellen Teil, den Röntgenstrukturanalysen von **1–4**, der Massenspektrometrie, der Mößbauer-Spektroskopie und dem <sup>119</sup>Sn-CP/MAS-NMR-Spektrum von **1**.

[21] S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 109–120.

[22] L. Wesemann, T. Marx, U. Englert, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1563–1566.

[23] W. Jeitschko, B. Jaberg, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 598–600.

[24] St. Lange, T. Nilges, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1163–1166.

[25] J. Nylén, F. J. García, B. D. Mosel, R. Pöttgen, U. Häussermann, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 147–155.

[26] R.-D. Hoffmann, D. Kußmann, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 709–717.

[27] A. Lang, R.-D. Hoffmann, B. Künnen, G. Kotzyba, R. Müllmann, B. D. Mosel, C. Rosenhahn, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 143–150.

[28] B. M. Still, P. G. A. Kumar, J. R. Aldrich-Wright, W. S. Price, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 665–686.

[29] P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247–291.

[30] P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, 55–60.

[31] M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3300–3316.

[32] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6021–6030.

[33] T. Gädt, K. Eichele, L. Wesemann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3904–3911.

[34] P. E. Lippens, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 4576–4586.

[35] R. W. Chapman, J. G. Chester, K. Folting, W. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 979–983.