

## Oxidative Addition von 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-onen und Isoxazolonen an Ethylenbis(triphenylphosphan)platin(0)<sup>1)</sup>

Erich Leidl, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

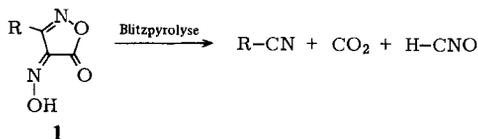
Eingegangen am 26. Juli 1982

4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-one (**1**) und Isoxazolone **4** werden an  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  oxidativ unter Bildung von *trans*-Hydridobis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen (**2**, **5**) mit den jeweiligen Anionen von **1** bzw. **4** als Liganden addiert. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-on-Anion über das Stickstoffatom der Oximat-Gruppe an das Platin gebunden ist.

### Oxidative Addition of 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-ones and Isoxazolones to Ethylenbis(triphenylphosphane)platinum(0)<sup>1)</sup>

4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-ones (**1**) and isoxazolones **4** are oxidatively added to  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  to give *trans*-hydridobis(triphenylphosphane)platinum(II) complexes (**2**, **5**) with the corresponding anions of **1** and **4**, respectively, as ligands. The single crystal X-ray structure shows that the anion of 4-isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-one is coordinated *via* the nitrogen atom of the oximate group to the platinum.

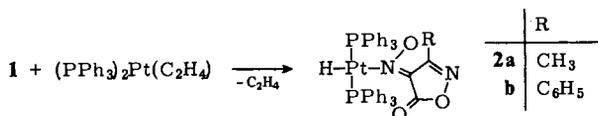
Vor kurzem fanden *Wentrup* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> in der Blitzpyrolyse von 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-onen<sup>3)</sup> (**1**) einen einfachen Zugang zur Knallsäure HCNO.



Unser Interesse an Fulminatkomplexen<sup>4)</sup> und den Reaktionen von organischen Heterocyclen<sup>5)</sup> mit Metallkomplexen veranlaßte uns, das Verhalten von **1** gegenüber  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  zu untersuchen. Auch bei diesen Umsetzungen könnte – unter Spaltung von **1** – Knallsäure bzw. deren oxidatives Additionsprodukt  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})\text{H}$ <sup>6)</sup> entstehen; andererseits erschien auch eine oxidative Addition des Heterocyclen **1** analog zu den 5-R-1,3,4-Oxathiazol-2-onen unter CO-Abspaltung zu einem Chelatliganden denkbar.

Wir fanden, daß sich die Verbindungen **1** oxidativ an Platin(0) unter Bildung von *trans*-Hydridobis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen mit den jeweiligen Anionen der 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-one addieren. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur in Toluol ab.

Die schwach gelben Verbindungen **2** weisen intensive IR-Banden auf bei 2173 (**2a**) bzw. 2163  $\text{cm}^{-1}$  (**2b**) (fest in KBr), die Pt–H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.



Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen typische Signale für Hydridwasserstoffatome bei  $\delta = -15.67$  (**2a**) und  $-17.78$  (**2b**) (Signale bezogen auf TMS,  $\text{CDCl}_3$ -Lösung). Die *trans*-Konfiguration wird durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigt; diese zeigen nur jeweils ein Signal bei  $\delta = 26.86$  ( $J_{\text{PtP}} = 3157.9$  Hz) für **2a** bzw.  $23.27$  ( $J_{\text{PtP}} = 3139.9$  Hz) für **2b** (Signale bezogen auf 85proz. Phosphorsäure,  $\text{CDCl}_3$ -Lösung).

Oxime können in Metallkomplexen in verschiedener Weise koordiniert sein<sup>7</sup>. Die Koordination kann über das Stickstoff-, das Sauerstoffatom oder „side on“<sup>(8)</sup> über die NO-Gruppierung des Oximats erfolgen. Im Falle des Anions von **1** wäre auch eine Koordination als Chelatligand über die Oximatgruppe und die benachbarte Carbonylgruppe möglich. Aus den IR-Spektren der Verbindungen **2** folgt, daß sowohl eine Koordination über den Carbonylsauerstoff (nur geringe Verschiebung der Carbonylbande um  $20-30\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen) als auch eine Koordination über den Sauerstoff der Oximatgruppe ausgeschlossen werden kann, da keine für derartige Komplexe typischen Absorptionen bei  $1596$  oder  $1670\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden<sup>9</sup>.

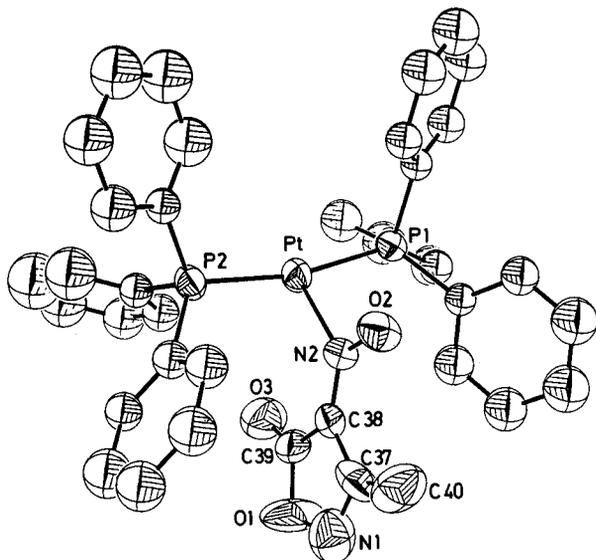


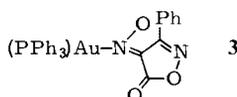
Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes **2a** im Kristall (die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** zeigt, daß das Oximat-Anion über das Stickstoffatom an das Platin gebunden ist. Eine gleichzeitige Koordination über den Sauerstoff der Oximatgruppe oder den Sauerstoff der Carbonylgruppe kann aufgrund der Abstände  $\text{Pt}-\text{O}(2)$  ( $291.3\text{ pm}$ ) und  $\text{Pt}-\text{O}(3)$  ( $315.9\text{ pm}$ ) ausgeschlossen werden. Die Bindungslänge  $\text{Pt}-\text{N}(2)$  beträgt  $215(3)\text{ pm}$  und ist damit länger als die entsprechenden

Pt-N-Abstände in Pt(Cl)(SnCl<sub>3</sub>)(PEt<sub>3</sub>)(PhC(NH<sub>2</sub>)=NOH)<sup>10</sup> mit 209.7 pm oder in Bis(pyridin-2-methylcarboxaldoximato)platin(II)<sup>11</sup> mit 203.0 pm. Dieser signifikant größere Pt-N(2)-Abstand dürfte auf den starken *trans*-Effekt des *trans*-ständigen Hydrid-Liganden zurückzuführen sein<sup>12</sup>. Der Winkel Pt-N(2)-O(2) ist mit 114° kleiner als bei Bis(pyridin-2-methylcarboxaldoximato)platin(II) mit 123.3° oder in den Bis(oxamidoximato)platin(II)-Komplexen<sup>13</sup> mit 122°. Dies rührt wohl daher, daß das Anion des 4-Isonitroso-3-methylisoxazolons nur als einzähniger Ligand fungiert und deshalb aus sterischen Gründen der heterocyclische Rest des Oxims möglichst weit aus dem Bereich der sperrigen Triphenylphosphanliganden gedrückt wird. Der Winkel C(38)-N(2)-O(2) liegt mit 122(3)° in der Größenordnung, wie er auch für andere Pt-Oximato Komplexe gefunden wird. Der N(2)-O(2)-Abstand mit 127(3) pm und der C(38)-N(2)-Abstand mit 132(2) pm sind entsprechenden Bindungslängen in Bis(pyridin-2-methylcarboxaldoximato)platin(II) mit 129 und 132 pm sehr ähnlich. Der im Vergleich zum theoretischen P(1)-Pt-P(2)-Winkel von 180° stark verkleinerte Winkel mit 167.8° zeigt ein Zusammenwandern der Triphenylphosphanliganden in Richtung auf das sterisch anspruchslose Hydridwasserstoffatom. Ähnlich kleine Winkel P-Pt-P findet man z. B. in [*nido*-μ<sub>4,5</sub>-{*trans*-(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(H)}-μ<sub>5,6</sub>-H-2,3-C<sub>2</sub>B<sub>4</sub>H<sub>6</sub>]<sup>14</sup> (167°) sowie in [PtH(PhHNNC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sup>15</sup> mit 163°<sup>15</sup>.

Die bisher unbekannte oxidative Addition eines Oxims an Platin(0) wird hier durch die im Vergleich zu normalen Oximen stark erhöhte Acidität von **1**, das als azavinylige Carbonsäure aufgefaßt werden kann, ermöglicht. Für **1a** und **1b** wurden pK<sub>S</sub>-Werte von 4.5 bzw. 3.5 gefunden. Acetonoxim und Benzophenonoxim lassen sich nicht an (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) addieren.

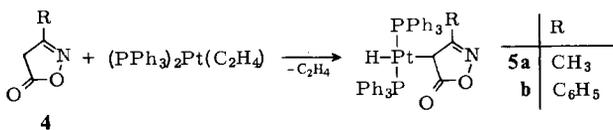
Das Silbersalz von **1b**<sup>16</sup> reagiert mit Chloro(triphenylphosphan)gold unter AgCl-Abspaltung zu dem Komplex **3**.



Eine eindeutige Aussage über die Art der Koordination ist nicht möglich, da die IR-Banden des koordinierten Oximats sowohl von Triphenylphosphanbanden als auch von Absorptionsbanden des Heterocyclus teilweise überdeckt werden.

*cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) und -platin(II) reagieren mit der doppelt äquimolaren Portion des Silbersalzes von **1b** unter AgCl-Abspaltung zu nicht analysenreinen *trans*-Komplexen der Zusammensetzung (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M(4-Isonitroso-3-phenylisoxazol-5(4*H*)-on-Anion)<sub>2</sub> (M = Pd, Pt).

Die an C-4 gebundenen Wasserstoffatome von 3-R-Isoxazolonen **4**<sup>3,17</sup> besitzen sauren Charakter. Diese Eigenschaft läßt sich für Kondensationsreaktionen nutzen<sup>18</sup>. Bei der Umsetzung von **4** mit Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) entstehen die *trans*-Hydridobis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexe **5** mit den Anionen der Verbindungen **4**:



Die  $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ -Bande erscheint im IR-Spektrum (fest in KBr) bei 2198 (**5a**) bzw. bei 2195  $\text{cm}^{-1}$  (**5b**). Die Ketobande in **5** ist gegenüber **4** um ca. 100  $\text{cm}^{-1}$  nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen Signale für Hydridwasserstoffatome bei  $\delta = -19.00$  (**5a**) bzw.  $\delta = -16.54$  (**5b**) (Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , Signale bezogen auf int. TMS). Die *trans*-Stellung des  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Liganden folgt aus dem Auftreten von jeweils einem  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal. Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zeigen Absorptionen bei  $\delta = 28.68$  ( $J_{195\text{PtP}} = 2975.6$  Hz) für **5a** und  $\delta = 27.30$  ( $J_{195\text{PtP}} = 3020.1$  Hz) für **5b**. In **5** ist der Heterocyclus vermutlich über C-4 an das Metall koordiniert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung. Herrn Prof. C. Wenstrup, Marburg, danken wir für wertvolle Diskussionen und die Überlassung von unveröffentlichten Ergebnissen, Fräulein I. Drotleff und Herrn M. Steimann für wertvolle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Die 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-one **1** und die Isoxazolone **4** wurden nach den Vorschriften in Lit.<sup>3)</sup> und<sup>17)</sup> erhalten. Die folgenden Umsetzungen wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas vorgenommen.

*trans-Hydrido(3-methylisoxazol-4,5-dion-4-oximato-N)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (**2a**): 1 mmol (0.75 g) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin(0)<sup>19)</sup> und die 1.1-fach äquimolare Portion **1a** werden in 10 ml Toluol gelöst. Beim Auflösen der Komponenten erfolgt eine spontane Gasentwicklung (Ethylen). Nach 5–10 min bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird abgefrittet, mit Toluol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.68 g (80%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pt}$  (847.8) Ber. C 56.67 H 4.04 N 3.30 Gef. C 54.19 H 4.27 N 3.24

*trans-Hydrido(3-phenylisoxazol-4,5-dion-4-oximato-N)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (**2b**): 0.75 mmol (0.54 g) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin(0) werden mit 1.5 mmol (0.29 g) **1b** in ca. 10 ml Toluol gelöst und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält eine gelbe Lösung mit wenig Niederschlag. Nun wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals mit Ether zur Entfernung des unverbrauchten **1b** gewaschen. Das fleischfarbene Produkt wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.48 g (70%).

$\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pt}$  (909.8) Ber. C 59.41 H 3.99 N 3.08 Gef. C 59.26 H 4.01 N 3.37

*(3-Phenylisoxazol-4,5-dion-4-oximato)(triphenylphosphan)gold(I)* (**3**): 1 mmol (0.3 g) Silbersalz von **1b**<sup>2)</sup> werden mit 1 mmol (0.5 g)  $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  in 10–20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mehrere d unter Lichtauschluß gerührt. Anschließend wird das entstandene  $\text{AgCl}$  abzentrifugiert und die Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt. Man erhält ein rotes Produkt. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta^{31}\text{P} = 27.33$ , bezogen auf 85proz. Phosphorsäure.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{PAu}$  (648.4) Ber. C 50.02 H 3.11 N 4.32 Gef. C 48.53 H 3.09 N 4.24

*trans-Hydrido(3-R-4,5-dihydro-5-oxoisoxazol-4-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (**5**): 1 mmol (0.75 g) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin(0) wird in 5–10 ml Toluol mit 1 mmol Isoxazolone **4a** oder **4b** umgesetzt. Nach 10 min bildet sich ein farbloser Niederschlag. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, abgefrittet, mit Toluol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. **5a**: 0.60 g (73%); **5b**: 0.65 g (74%).

**5a**:  $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (818.8) Ber. C 58.68 H 4.31 N 1.71 Gef. C 57.41 H 4.02 N 1.62

**5b**:  $\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (880.8) Ber. C 61.36 H 4.23 N 1.59 Gef. C 59.34 H 4.09 N 1.59

Umsetzung des Silbersalzes von 4-Isonitroso-3-phenylisoxazol-5(4H)-on mit *cis*-Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und *cis*-Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 2 mmol (0.6 g) des Silbersalzes von **1b** werden mit 1 mmol *cis*-M(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = Pd: 0.7 g, M = Pt: 0.79 g) 4 d in 10–20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird vom entstandenen AgCl abzentrifugiert und das Lösungsmittel abgezogen. Die orangefarbenen Produkte werden i. Hochvak. getrocknet.

C<sub>54</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Pt (1097.9) Ber. C 59.07 H 3.67 N 5.10 Gef. C 57.84 H 3.49 N 4.90

Die Palladiumverbindung konnte nicht rein erhalten werden.

Tab. 1. Atomparameter von **2a\***)

	X/A	Y/B	Z/C	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
PE	.20181(9)	.44666(6)	-.08095(8)	.0470(6)	.0568(7)	.0390(6)	.0063(9)	.0217(5)	.0085(9)
P1	.2693(5)	.4493(5)	-.0870(5)	.048(5)	.051(4)	.041(4)	.007(5)	.022(4)	.005(5)
P2	.1126(6)	.4630(4)	-.2496(6)	.049(5)	.043(5)	.044(5)	.005(3)	.023(4)	.006(4)
O1	.405(2)	.234(1)	-.002(2)	.14(2)	.04(1)	.20(3)	.02(2)	.11(2)	.03(2)
N1	.491(2)	.261(2)	-.006(2)	.09(2)	.11(3)	.10(2)	.01(2)	.06(2)	-.01(2)
C37	.475(3)	.326(2)	-.036(3)	.09(3)	.06(2)	.07(3)	.03(2)	.04(2)	.01(2)
C38	.379(3)	.349(2)	-.049(2)	.07(2)	.04(2)	.05(2)	.01(2)	.04(2)	.01(2)
C39	.334(3)	.289(2)	-.031(2)	.11(3)	.04(2)	.08(3)	.01(2)	.07(3)	.02(2)
N2	.340(2)	.414(1)	-.072(2)	.05(2)	.04(1)	.05(1)	.00(1)	.02(1)	.00(1)
O2	.386(2)	.4650(9)	-.088(1)	.05(1)	.06(1)	.09(1)	.02(1)	.04(1)	.00(1)
O3	.255(2)	.282(1)	-.031(2)	.14(3)	.08(2)	.14(2)	.02(2)	.10(2)	.02(2)
C40	.553(2)	.364(2)	-.038(3)	.06(2)	.12(3)	.10(3)	-.01(3)	.05(2)	.02(2)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U
C1	-.047(1)	.385(1)	-.414(1)	.061(8)
C2	-.143(1)	.351(1)	-.465(1)	.09(1)
C3	-.206(1)	.353(1)	-.427(1)	.11(1)
C4	-.173(1)	.388(1)	-.337(1)	.11(1)
C5	-.077(1)	.422(1)	-.286(1)	.09(1)
C6	-.014(1)	.420(1)	-.324(1)	.056(8)
C7	.477(1)	.4424(8)	.157(1)	.063(8)
C8	.578(1)	.4160(8)	.214(1)	.077(9)
C9	.600(1)	.3574(8)	.278(1)	.08(1)
C10	.522(1)	.3253(8)	.284(1)	.09(1)
C11	.421(1)	.3518(8)	.226(1)	.055(8)
C12	.399(1)	.4104(8)	.163(1)	.053(8)
C13	.198(2)	.415(1)	.211(1)	.12(1)
C14	.138(2)	.377(1)	.237(1)	.14(2)
C15	.070(2)	.324(1)	.173(1)	.12(1)
C16	.063(2)	.309(1)	.083(1)	.09(1)
C17	.123(2)	.348(1)	.057(1)	.067(9)
C18	.191(2)	.401(1)	.121(1)	.051(8)
C19	.207(1)	.3594(9)	-.299(1)	.072(9)
C20	.260(1)	.3333(9)	-.342(1)	.08(1)
C21	.285(1)	.3796(9)	-.395(1)	.09(1)
C22	.257(1)	.4519(9)	-.405(1)	.09(1)
C23	.204(1)	.4780(9)	-.363(1)	.061(9)
C24	.179(1)	.4318(9)	-.310(1)	.044(7)
C25	.207(1)	.589(1)	.074(1)	.09(1)
C26	.213(1)	.659(1)	.107(1)	.10(1)
C27	.297(1)	.680(1)	.201(1)	.09(1)
C28	.374(1)	.631(1)	.261(1)	.08(1)
C29	.367(1)	.560(1)	.227(1)	.073(9)
C30	.284(1)	.540(1)	.134(1)	.046(7)
C31	.000(1)	.5837(9)	-.365(1)	.065(9)
C32	-.013(1)	.6574(9)	-.384(1)	.076(9)
C33	.064(1)	.7053(9)	-.318(1)	.09(1)
C34	.153(1)	.6795(9)	-.232(1)	.076(9)
C35	.166(1)	.6059(9)	-.213(1)	.053(8)
C36	.090(1)	.5580(9)	-.279(1)	.046(6)

\* ) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Der anisotrope Temperaturfaktor  $T$  ist definiert durch:  

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

Tab. 2. Abstände und Winkel von **2a**

Abstände (pm) von $\underline{2a}$		Winkel (Grad) von $\underline{2a}$	
Pt - P1	228,0(8)	P1 - Pt - P2	167,8(3)
Pt - P2	227,5(8)	P2 - Pt - N2	93,4(6)
Pt - N2	215 (3)	P1 - Pt - N2	97,0(6)
O1 - N1	146 (5)	Pt - N2 - O2	114 (2)
O1 - C39	137 (4)	Pt - N2 - C38	124 (2)
N1 - C37	126 (5)	C38 - N2 - O2	122 (3)
C37 - C38	144 (6)	N2 - C38 - C39	126 (3)
C37 - C40	141 (6)	N2 - C38 - C37	126 (3)
C38 - C39	142 (5)	C39 - C38 - C37	108 (3)
C38 - N2	132 (2)	O3 - C39 - C38	132 (3)
C39 - O3	123 (6)	O3 - C39 - O1	122 (3)
N2 - O2	127 (3)	O1 - C39 - C38	106 (4)
		C39 - O1 - N1	108 (3)
		O1 - N1 - C37	110 (4)
		C38 - C37 - C40	132 (3)
		C38 - C37 - N1	108 (4)
		N1 - C37 - C40	119 (4)

Röntgenstrukturanalyse von **2a**\*

Kristalldaten:  $C_{40}H_{34}N_2O_3P_2Pt$ ,  $M = 847,8$  g/mol, monoklin  $P2_1/c$ ,  $a = 1542,0(5)$  pm,  $b = 1860,4(9)$  pm,  $c = 1501,3(8)$  pm,  $\beta = 122,69(4)^\circ$ ,  $V = 3,833(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1,47$  g/ml,  $d_{\text{gem}} = 1,55$  g/ml.

Orange-gelbe Kristalle von **2a** wurden aus  $CHCl_3$  und  $C_6D_6$  erhalten. Ein fast kugelförmiges Bruchstück mit  $d = 0,25$  mm wurde auf einem Syntex-R3-Diffraktometer vermessen;  $\lambda(MoK_\alpha) = 71,069$  pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0,75^\circ$ ,  $1^\circ \leq \omega \leq 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 3216 Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ). Die Absorption wurde korrigiert ( $\mu = 9,54 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-Programmsystem und führte bei  $R_1 = 0,0985$  und  $R_w = 0,0859$  ( $R_w = \sum |F_o - F_c|/w / \sum F_o \cdot w$ ,  $w = (\sigma^2(F_o) + 0,0003 F_o^2)^{-1}$ ) zu den in Tab. 1 angegebenen Daten.

Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Positionen eingesetzt; ihre Atomparameter sind in Tab. 1 weggelassen. Die Restelektronendichte betrug nach der abschließenden Verfeinerung  $< 2,6 e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ .

Die hohe Restelektronendichte um den Inversionspunkt  $1/2, 1/2, 1/2$  und die zu niedrige berechnete Dichte deuten auf einen Gehalt an  $C_6D_6$  im Kristall hin.  $C_6D_6$  ließ sich aber wegen Fehlordnung nicht verfeinern. Zusätzlich sind auch die Daten wegen der Kleinheit des Kristalls nicht so genau gemessen, was den relativ hohen  $R$ -Wert erklärt. Deshalb konnte auch das Wasserstoffatom am Platin nicht lokalisiert werden.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50239, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- LVII. Mitteil. über Pseudohalogenmetallverbindungen; LVI. Mitteil.: J. Geisenberger, U. Nagel, A. Sebald und W. Beck, Chem. Ber. **116**, 911 (1983).
- C. Wentrup, B. Gerecht und H. Briehl, Angew. Chem. **91**, 503 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 467 (1979).
- L. Bouveault und A. Wahl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 926 (1905); L. Claisen und W. Zedel, ebenda **24**, 140 (1891).

- 4) W. Beck, *Organomet. Chem. Rev. A* **7**, 159 (1971).
- 5) W. Beck, E. Leidl, M. Keubler und U. Nagel, *Chem. Ber.* **113**, 1790 (1980).
- 6) W. Beck und K. Feldl, *Z. Naturforsch., Teil B* **21**, 588 (1966).
- 7) A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* **13**, 1 (1974); C. Natarajan und A. N. Hussain, *Transition Met. Chem.* **7**, 252 (1982) und dort zit. Lit.
- 8) R. B. King und K. N. Chen, *Inorg. Chem.* **16**, 2648 (1977) und dort zit. Lit.; A. Müller, N. Mohan, S. Sarka und W. Eltzner, *Inorg. Chim. Acta* **55**, L 33 (1981).
- 9) M. J. Lacey, C. G. MacDonald, J. S. Shannon und P. J. Collin, *Aust. J. Chem.* **23**, 2279 (1970); A. Nakamura, A. Konishi und S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 488.
- 10) A. B. Goel, S. Goel und D. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* **54**, L 5 (1981).
- 11) D. W. Phelps, W. F. Little und D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **15**, 2263 (1976).
- 12) F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley, New York 1967.
- 13) H. Endres, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 57 (1980).
- 14) G. K. Barker, M. Green, T. P. Onak, F. G. A. Stone, C. B. Ungermann und A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 169.
- 15) S. Krogsrud, L. Toniolo, U. Croatto und J. A. Ibers, *J. Am Chem. Soc.* **99**, 5277 (1977).
- 16) A. Hantzsch und W. Kemmerich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 1007 (1909).
- 17) A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 495 (1981).
- 18) H. W. Winter und C. Wentrup, *Angew. Chem.* **92**, 743 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 720 (1980).
- 19) U. Nagel, *Chem. Ber.* **115**, 1998 (1982).

[236/82]