

# Oxidation von Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]stannandiyl mit Triplett- und komplex gebundenem Disauerstoff<sup>☆</sup>

Hansjörg Grützmacher<sup>\*\*</sup> und Hans Pritzkow<sup>b</sup>

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg<sup>a</sup>,  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Eingegangen am 1. Juli 1993

**Key Words:** Stannanediyls / Oxygenation / Dioxygen complexes

## Oxidation of Bis[2,4,6-tris(trifluoromethyl)phenyl]stannanediyl by Triplet and Complex-Bound Dioxygen

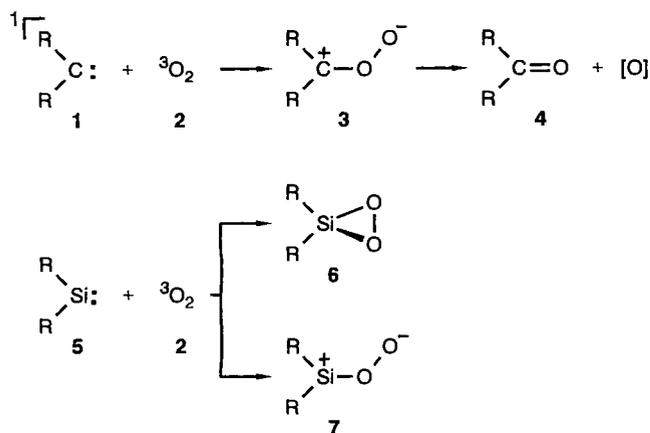
Homogeneous oxygenation of the stannanediyl [2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn (**15**) by molecular triplet oxygen in toluene solution or heterogeneously in the solid state leads to the formation of the cyclotristannoxane **17**. In a pure oxygen matrix **15** does not react either thermally (10–45 K) or photochemically. Upon treatment of **15** with the dioxygen complex

(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(O<sub>2</sub>) (**16**) a stable five-membered Pt–Sn–O ring **18** is obtained which is a rare example of a covalently linked main group metal-transition metal heterocycle. The oxygenation products **17** and **18** were characterized by X-ray structure analyses which revealed the non-planarity of both heterocycles.

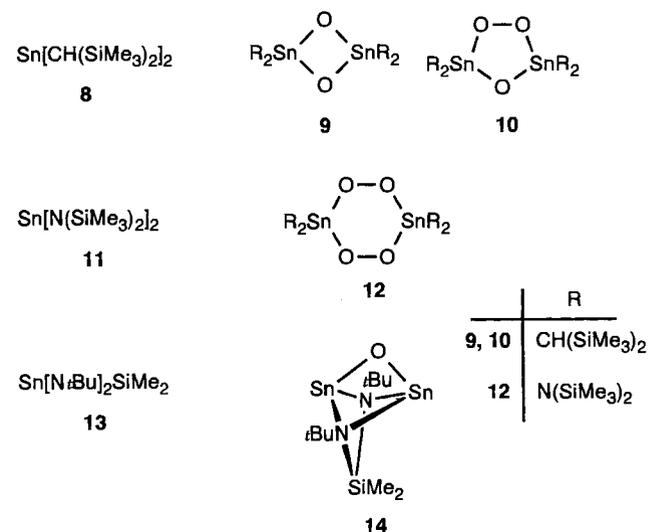
Die Oxygenierung von Singulett-Carbenen und den homologen Silandiylen, Germandiylen und Stannandiylen, die in einem Singulett-Grundzustand vorliegen<sup>[1]</sup>, mit <sup>3</sup>O<sub>2</sub> ist eine spinverbotene Reaktion und daher kein trivialer Prozeß. Aufschluß über den Reaktionsverlauf geben neuere Arbeiten von Sander und seinen Mitarbeitern<sup>[2]</sup>, die die Reaktionen von verschiedenen Carbenen und Silandiylen mit <sup>3</sup>O<sub>2</sub> in Argon- oder <sup>3</sup>O<sub>2</sub>-Matrices untersuchten (Schema 1). Bei der langsamen thermischen Reaktion von Singulett-Carbenen **1** mit <sup>3</sup>O<sub>2</sub> (**2**) entstehen zunächst schwingungsangeregte Carbonyloxide **3**, die sich außer durch Internal Conversion (IC) durch Zerfall in Carbonylverbindungen **4** und Sauerstoffatome stabilisieren. Photochemisch können die abgekühlten Carbonyloxide zu Dioxiranen<sup>[3]</sup> und letztlich zu Estern isomerisiert werden. Für die Reaktion von Dimesitylsilandiyl (**5**, R = 2,4,6-Trimethylphenyl) mit <sup>3</sup>O<sub>2</sub> wurde die Entstehung eines den Carbonyloxiden entspre-

chenden Addukts **7** vorgeschlagen<sup>[4]</sup>. Bei der thermischen Oxygenierung von Dimethylsilandiyl (**5**, R = Me) entsteht allerdings das Siladioxiran **6**, das ebenfalls photochemisch in einen „Sila“-Ester, MeSi(=O)(OMe), umgewandelt werden kann<sup>[5]</sup>. F<sub>2</sub>Si und Cl<sub>2</sub>Si reagieren nur unter UV/Vis-Bestrahlung zu den entsprechenden Siladioxirane; Germandiyle reagieren unter vergleichbaren Bedingungen nicht<sup>[6]</sup>.

Schema 1



Schema 2



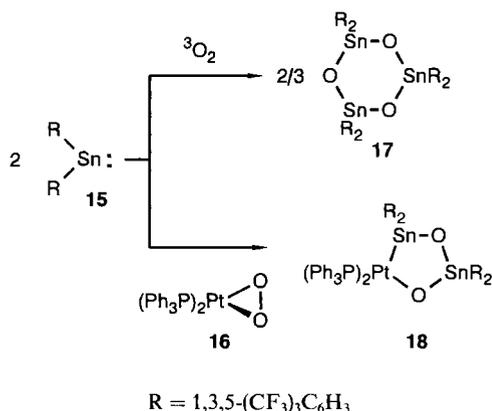
Über die Reaktion von Stannandiylen R<sub>2</sub>Sn mit molekularem Sauerstoff wurde bereits mehrmals berichtet, die genaue Struktur der Oxygenierungsprodukte konnte aber zunächst nicht ermittelt werden<sup>[7]</sup>. Erst kürzlich bestimmten Lappert et al. die Molekülstruktur des Produktes **9** aus der

Reaktion des Stannandiyls **8** mit  $^3\text{O}_2$ <sup>[8]</sup>. Die Oxidation von **8** mit  $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_6]\text{BF}_4$  verläuft nach einem unbekannten Mechanismus und führt in geringer Ausbeute zu **10**<sup>[9]</sup>. Verwandt mit dieser  $\eta^2$ -Peroxid-Zinn-Verbindung ist das 3,6-Distanna-1,2,4,5-tetroxan **12**, das als Produkt der Oxygenierung des lange bekannten  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  (**11**) mit  $^3\text{O}_2$  entsteht<sup>[10]</sup>. Das cyclische Bisperoxid ist bis zu seinem Schmelzpunkt von 151 °C stabil. Bei der Umsetzung des Stannandiyls  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBuN})_2\text{Sn}$  (**13**) mit  $^3\text{O}_2$  isolierten Veith et al. neben dem **9** entsprechenden Produkt auch **14** als weitere Zinn-Sauerstoffverbindung, deren Molekülstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde<sup>[11]</sup>.

## Ergebnisse

Wir beschrieben die Synthese, Molekülstrukturen in zwei Festkörpermodifikationen<sup>[12,13]</sup> und Reaktivität<sup>[14,15]</sup> des Stannandiyls  $[\text{2,4,6}-(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{Sn}$  (**15**). In dieser Arbeit berichten wir über das Verhalten von **15** gegenüber  $^3\text{O}_2$  und komplexgebundenem Disauerstoff in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}_2)$  (**16**). In einer Matrix aus festem Disauerstoff reagiert **15** weder thermisch (10–45 K) noch photochemisch mit Disauerstoff<sup>[16]</sup>. Unter reinem Disauerstoff wird eine gelbe ca. 0.05 M Lösung von **15** in Hexan oder Toluol bei einer Temperatur von –78 °C nur langsam entfärbt, bei Raumtemperatur ist die Oxygenierungsreaktion jedoch innerhalb weniger Sekunden quantitativ abgelaufen. Als Hauptprodukt (> 80%) kristallisiert aus diesen Lösungen das Cyclotristannoxan **17** in farblosen Kristallen aus. In dem  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum der Mutterlauge werden neben den **17** zugehörigen Signalen noch ein Singulett des Fluorkohlenwasserstoffs 1,3,5- $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  sowie Signale geringer Intensität von unbekannt Substanzen beobachtet. Das Cyclotristannoxan **17** entsteht ebenfalls als Produkt einer heterogen geführten Reaktion aus festem Stannandiyl **15** und gasförmigem  $^3\text{O}_2$  (1 bar, 25 °C).

Schema 3



Kristallines **17** ist nur sehr schwer in den üblichen deuterierten Lösungsmitteln löslich, so daß die Verbindung nur durch  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren charakterisiert werden konnte. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei  $\delta = 8.14$  beobachtet, das von zwei Satelliten durch nicht aufgelöste Kopplung mit den  $^{119/117}\text{Sn}$ -Kernen ( $J = 22.9$  Hz) be-

gleitet wird. Ein symmetrisches Molekül als Produkt der Reaktion von **15** mit  $^3\text{O}_2$  wird weiterhin durch das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum nahegelegt, in dem ebenfalls nur jeweils ein Singulett für die *ortho*- und *para*-ständigen  $\text{CF}_3$ -Gruppen im Verhältnis 2:1 gefunden wird. Letztlich wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse eine Aussage über die Ringgröße und genaue Zusammensetzung der Verbindung **17** möglich. Das Ergebnis ist als SCHAKAL-Darstellung in Abb. 1 gezeigt<sup>[17]</sup>, ausgewählte Abstände und Winkel sind in der Legende angeführt. Trotz des „einfachen“ Reaktionsproduktes ist der Verlauf der Reaktion des Stannandiyls **15** mit  $^3\text{O}_2$  vermutlich komplex. In Analogie zur Reaktion von Silandiylen mit  $^3\text{O}_2$  könnten Stannadioxirane als kurzlebige Intermediate auftreten, die mit weiterem **15** unter Insertion in die O,O-Bindung reagieren. Um diese Insertionsreaktion an einer Modellverbindung zu studieren, wurde die Reaktion von **15** mit einem stabilen Disauerstoffkomplex untersucht.

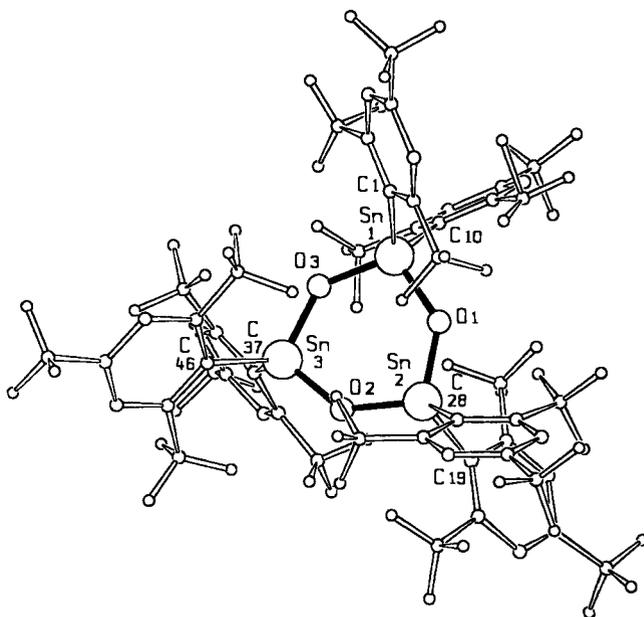


Abb. 1. Struktur des Moleküls I in **17**. Ausgewählte gemittelte Abstände [Å] und Winkel [°] beider Moleküle, in geschweiften Klammern der gefundene Bereich: Sn–O 1.934 {1.922–1.941(2)}, Sn–C 2.208 {2.199–2.225(12)}; O–Sn–O 104.1 {102.0–105.0(3)}, C–Sn–C 110.5 {102.9–114.2(2)}, O–Sn–C 110.6 {99.9–119.5(4)}

Der Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}_2)$  reagiert unabhängig von der gewählten Stöchiometrie mit zwei Äquivalenten Stannandiyl **15**. Wird die Reaktion in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, so kristallisiert das schwach gelbe Produkt **18** mit ca. 80% Ausbeute aus. In der Mutterlauge werden NMR-spektroskopisch neben **18** nur noch geringe Mengen von Verunreinigungen nachgewiesen. In  $\text{C}_6\text{D}_6$  ist **18** mäßig, in  $\text{CDCl}_3$  und THF relativ gut löslich. Die aus den NMR-Daten abgeleitete unsymmetrische Molekülstruktur des Reaktionsproduktes **18** wurde durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 2). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum werden vier Singuletts für die *para*-ständigen  $\text{CF}_3$ -Gruppen der Arylringe am Zinnatome gefunden. Die Signale für die *ortho*-ständigen  $\text{CF}_3$ -Gruppen sind zum Teil durch

behinderte Rotationen stark verbreitert und in komplexe Multipletts aufgespalten ( $T = 297$  K). Die im Festkörper gefundene Molekülstruktur bleibt demnach in Lösung im Rahmen der NMR-Zeitskala erhalten. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signalgruppierungen für die  $^{31}\text{P}$ -Kerne der  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Liganden am Pt-Atom registriert. Das hochfeldverschobene Signal bei  $\delta = 3.9$  mit einer kleinen Kopplungskonstante  $^2J(^{119/117}\text{Sn}^{31}\text{P}) = 223$  Hz und einer großen  $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplung (3586 Hz) wird dem zum Sn1-Atom *cis*-ständigen  $^{31}\text{P}$ -Atom (P2) zugeordnet<sup>[18]</sup>. Die  $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{117}\text{Sn}^{31}\text{P})$ -Werte des zum Sn1-Atom *trans* angeordneten  $^{31}\text{P}$ -Kerns (P1) sind erwartungsgemäß deutlich größer (3540, 3390 Hz), allerdings ist die  $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplung wesentlich kleiner (2410 Hz). Dies ist eine Bestätigung der Regel<sup>[19]</sup>, nach der die  $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante invers proportional zu der dritten Potenz des Pt,P-Abstands ist [Pt–P2 2.234(3), Pt–P1 2.353(3) Å]. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei  $\delta = -183.9$  mit Satelliten [ $^2J(^{195}\text{Pt}^{117}\text{Sn}) = 1032$  Hz] dem  $^{119}\text{Sn}$ -Kern der O–Sn–O-Gruppierung (Sn2) zugeordnet. Das durch nicht aufgelöste Kopplungen zu zwölf  $^{19}\text{F}$ -Kernen als verbreitertes Dublett auftretende Signal des  $^{119}\text{Sn}$ -Kerns (Sn1) bei  $\delta = -68.3$  [ $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = 3540$  Hz] wird von Satelliten mit großer  $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$ -Kopplung begleitet. Diese beträgt etwa 18670 Hz und ist in Übereinstimmung mit der empirisch gefundenen Korrelation zwischen Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}^{119}\text{Sn})$  und chemischer Verschiebung  $\delta(^{119}\text{Sn})$  in Pt–Sn-Verbindungen<sup>[18]</sup>.

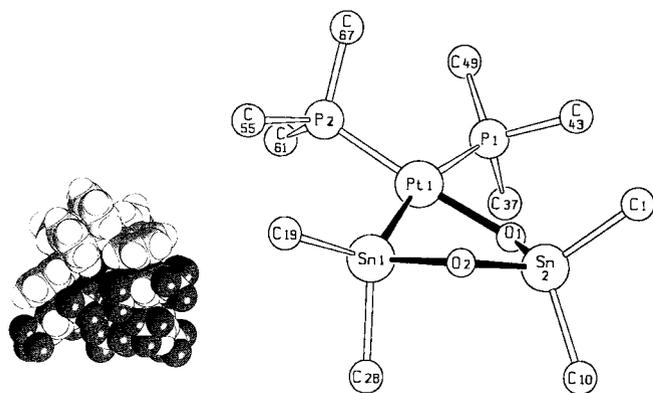


Abb. 2. Molekülstruktur von **18**. – Abb. 2a (links): Kalottenmodell von **18**; Aufsicht auf den Pt–Sn–O–Sn–O-Ring; dunkle Schattierung: F-Atome; mittlere Schattierung: C-Atome, weiß: H-Atome; das Pt-Atom befindet sich im Zentrum. – Abb. 2b (rechts): Darstellung des Ringgerüsts; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt–P1 2.353(3), Pt–P2 2.234(3), Pt–Sn1 2.628(1), Pt–O1 2.047(5), Sn1–O2 2.005(5), Sn1–C19 2.267(9), Sn1–C28 2.257(8), Sn2–O1 1.928(5), Sn2–O2 1.940(6), Sn2–C1 2.213(9), Sn2–C10 2.233(8); P1–Pt–P2 97.16(10), P1–Pt–O1 78.4(2), O1–Pt–Sn1 85.7(2), Sn1–Pt–P2 98.78(8), Sn1–Pt–P1 164.00(6), P2–Pt–O1 175.2(2), O2–Sn1–C19 106.3(3), O2–Sn1–C28 91.3(3), C19–Sn1–C28 102.6(3), C19–Sn1–Pt 129.4(2), C28–Sn1–Pt 121.3(2), O1–Sn2–C1 106.7(3), O1–Sn2–C10 123.1(3), O2–Sn2–C1 122.1(3), O2–Sn2–C10 101.4(3), C1–Sn2–C10 104.1(3), O1–Sn2–O2 101.0(3)

Der Heterocyclus **18** ist thermisch belastbar und chemisch relativ inert. Er kann unzersetzt an Luft gehandhabt und längere Zeit gelagert werden. In Dichlormethan als Lö-

sungsmittel wird **18** bei +1.74 V irreversibel oxidiert ( $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  als Leitsalz, Platin-Elektroden, vs. SCE). Eine elektrochemische Reduktion wird bis zu einem Potential von  $-2.0$  V nicht beobachtet. Mit Iod reagiert **18** bei Raumtemperatur in  $\text{CHCl}_3$  nicht, erst beim Erwärmen tritt Zersetzung zu nicht näher untersuchten Produkten ein. Durch Erhitzen von **18** in Toluol kann  $\text{Ph}_3\text{P}$  nicht durch andere Phosphane verdrängt werden. Allerdings konnte die vollständige Substitution von  $\text{Ph}_3\text{P}$  in der Koordinationssphäre des Pt-Atoms in **18** durch kurzes Erhitzen mit Mesitylisonitril in Toluol  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die weitere Charakterisierung der Reaktionsprodukte ist jedoch bisher nicht gelungen.

Ein Metallacyclus mit kovalenten Pt–Sn–O-Bindungen ist unseres Wissens unbekannt und gehört zu einer interessanten Klasse von wenig erforschten Verbindungen, in denen Hauptgruppenmetalle mit Übergangsmetallen über Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Die unter diesem Aspekt vergleichbare Synthese von Siloxanen mit Übergangsmetall-Atomen im Si–O-Gerüst ist ein aktuelles Forschungsgebiet<sup>[20]</sup>. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion von  $\mu^2$ -Peroxo-komplexen und Hauptgruppenmetallverbindungen mit einem niedrigkoordinierten Metallatom einen durchaus erfolgversprechenden Zugang zu dieser Substanzklasse bietet.

#### Diskussion der Molekülstrukturen

Das Cyclotristannoxan **17** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle, von denen eines in Abb. 1 dargestellt ist. Sie unterscheiden sich nur wenig bezüglich der Sn,C- und Sn,O-Abstände. Die Molekülstruktur von **17** zeichnet sich durch ein verzerrtes Hexagon aus, in dem die Innerring-Bindungswinkel an den Sauerstoffatomen ( $133.5\text{--}137.1^\circ$ ) deutlich größer als an den Zinnatomen ( $102.0\text{--}105.0^\circ$ ) sind. Der Sn,O-Ring ist nicht planar (Abweichungen von der besten Ebene: Sn1 0.038, O1  $-0.031$ , Sn2  $-0.021$ , O2 0.062, Sn3  $-0.041$ , O3  $-0.007$  Å) und unterscheidet sich in dieser Hinsicht von den Molekülstrukturen bekannter Cyclotristannoxane<sup>[21]</sup>. Die Sn–O-Abstände betragen im Mittel 1.934 Å und entsprechen den Erwartungen. Die Sn–C-Bindungen sind etwas länger (Mittel 2.208 Å) als Sn–C-Abstände in sterisch unbelasteten Organozinnverbindungen (ca. 2.15 Å). Jedes der Zinnatome weist in der zweiten Koordinationssphäre einen verhältnismäßig kurzen Abstand (2.7–2.9 Å) zu einem Fluoratom einer *ortho*- $\text{CF}_3$ -Gruppe eines jeden Aren-Substituenten auf. Allerdings äußern sich diese Sn,F-Abstände weder in einer meßbaren Zinn-Fluor-Kopplung im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, noch in einer starken Verzerrung der Molekülgeometrie (vgl. Lit.<sup>[15]</sup>). An allen Zinnatomen wird eine relativ geringe Abweichung (ca.  $\pm 9^\circ$ ) von einer tetraedrischen Koordinationssphäre beobachtet.

Die asymmetrische Einheit von **18** enthält zwei Toluolmoleküle, die fehlgeordnet und deren Lagen wahrscheinlich nicht voll besetzt sind. In Abb. 2 ist links das Kalottenmodell von **18** als Aufsicht des fünfgliedrigen Metallacyclus gezeigt, das sowohl die intramolekulare Packung der Aren-Substi-

tuenten in diesem sterisch hoch beladenen Molekül, als auch die „fluorierte“ Hemisphäre, gebildet aus den Fluoratomen der 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Substituenten, und „nichtfluorierte“ Hemisphäre des Moleküls zeigt, die aus den Wasserstoffatomen der Ph<sub>3</sub>P-Liganden gebildet wird. Der Pt–Sn–O-Ring in **18** ist, wahrscheinlich bedingt durch sterische Wechselwirkungen zwischen den Liganden in der Peripherie, relativ stark gefaltet (vgl. Abb. 2, rechts). Die Abweichungen von der besten Ebene durch die Atome des Rings betragen: Pt –0.30, Sn1 0.32, O2 –0.28, Sn2 0.00 und O1 0.26 Å. Die Ebene durch Sn1–Pt–O1 bildet mit der besten Ebene durch O1–Sn2–O2–Sn2 (Abweichungen [Å]: O1 –0.04, Sn1 0.07, O2 –0.07, Sn2 0.04) einen Winkel von 37.7°. Die Abstände innerhalb des Ringes [Sn–O: 1.928(5)–2.005(5), Pt–Sn 2.628(1), Pt–O 2.047(5) Å] entsprechen im wesentlichen Werten, die in vergleichbaren Verbindungen bestimmt wurden<sup>[18]</sup>. Der Sn1–O2-Abstand sowie die Sn1–C19/28 Bindungslängen sind gegenüber den entsprechenden Sn2–O1/O2 bzw. Sn2–C1/C10-Abständen etwas verlängert, was wir in erster Linie auf die formal niedrigere Oxidationszahl und daher den größeren Kovalenzradius des Sn2-Atoms im Vergleich mit dem Sn1-Atom zurückführen. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum sind die Signalgruppen zweier CF<sub>3</sub>-Gruppen von Satelliten begleitet, die durch Kopplungen der <sup>195</sup>Pt<sup>19</sup>F-Kerne verursacht werden. Diese werden auch im <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektrum beobachtet. Die Auswertung der Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß drei Pt–F-Kontakte mit Längen zwischen 3.3 und 3.7 Å zu jeweils zwei verschiedenen CF<sub>3</sub>-Gruppen der Arenringe an Sn1 und Sn2 bestehen, die für diese Kopplung verantwortlich sein könnten. Die kürzeren Sn–F-Kontakte liegen in **18** im Bereich von 2.8–3.1 Å. Die Koordinationspolyeder an den Zinnatomen weichen in **18** stärker von einem Tetraeder ab als in **17**; die größten Abweichungen werden aus sterischen Gründen an Sn1 beobachtet (91.3–129.4°).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Degussa AG und Prof. Dr. H. W. Roesky danken wir für Sachmittelspenden, Prof. Dr. W. Sander und Dr. A. Patyk für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>119</sup>Sn und <sup>195</sup>Pt-NMR: Bruker AC 200 (<sup>1</sup>H 200.323, <sup>31</sup>P 81.015, <sup>119</sup>Sn 74.631, <sup>195</sup>Pt 43.022 MHz). – <sup>19</sup>F-NMR: Jeol FX 90Q (84.55 MHz). Standards: Me<sub>4</sub>Si (<sup>1</sup>H), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P), Me<sub>4</sub>Sn (<sup>119</sup>Sn), H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (<sup>195</sup>Pt), CFC<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F). – Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli (Proben unter Argon in abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen, unkorrigiert). – Alle Umsetzungen wurden in sorgfältig gereinigten und getrockneten Glasgefäßen unter Argon mit trockenen und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. [2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn (**15**)<sup>[12]</sup> und (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(O<sub>2</sub>) (**16**)<sup>[22]</sup> wurden wie beschrieben dargestellt.

1,1,3,3,5,5-Hexakis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]cyclostranaxan (**17**): Eine Lösung von 0.70 g (1.03 mmol) [2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn (**15**) in 20 ml Toluol in einem 100-ml-Rundkolben mit Schliff, seitlichem Hahnansatz und magnetischem Rührstab wird in einem Kältebad mit flüssigem Stickstoff eingefroren und über den Hahnansatz evakuiert (ca. 1.3 Pa). Anschließend wird das Gefäß in

einem Methanol/Trockeneis-Bad über den Hahnansatz mit trockenem Sauerstoff belüftet (1.013 · 10<sup>5</sup> Pa), unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Die gelbe Lösung entfärbt sich. Der Rührer wird ausgeschaltet, und in ca. 12 h kristallisiert ein farbloser Feststoff, der abfiltriert wird. Er kann aus heißem Toluol oder heißem CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert werden. Ausb. 0.52 g (0.25 mmol, 73%), Schmp. 199–200°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.14 [s, arom. H, Satelliten: <sup>3</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn<sup>1</sup>H) = 22.9 Hz]. – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –58.75 (s, 36 F, *o*-CF<sub>3</sub>), –64.23 (s, 18 F, *p*-CF<sub>3</sub>). – C<sub>54</sub>H<sub>12</sub>F<sub>34</sub>O<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub> (2090.7): ber. C 31.02, H 0.58, F 49.07; gef. C 31.08, H 0.67, F 49.03.

5,5-Bis(triphenylphosphan)-2,2,4,4-tetrakis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]-1,3-dioxa-2,4-distanna-5-platinacyclopentan (**18** · Toluol): In 20 ml Toluol werden 1.5 g (2 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(O<sub>2</sub>) (**16**) suspendiert. Unter Rühren bei Raumtemp. wird mit einer Spritze eine Lösung von 2.72 g (4 mmol) **15** in 10 ml Toluol zugetropft. Es entsteht eine klare gelbliche Lösung, aus der langsam nahezu farblose Kristalle ausfallen. Nach Einengen der Reaktionsmischung auf ca. 10 ml sind nach ca. 24 h bei 0°C 3.88 g (1.76 mmol, 88%) **18** auskristallisiert. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit, Sdp. 198–200°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.27 [s, 3 H, CH<sub>3</sub> (Toluol)], 6.81–7.97 (m, 43 H, arom. CH). – <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 297 K): δ = –61.45 (s, 3 F, *p*-CF<sub>3</sub>), –61.33 (s, 3 F, *p*-CF<sub>3</sub>), –61.16 (s, 3 F, *p*-CF<sub>3</sub>), –61.05 (s, 3 F, *p*-CF<sub>3</sub>), –57.34 [s (ν<sub>1/2</sub> ≈ 40 Hz), 12 F, *o*-CF<sub>3</sub>], –56.18 [m, J(<sup>195</sup>Pt<sup>19</sup>F) = 83 Hz, 3 F, *o*-CF<sub>3</sub>], –55.54 [s (ν<sub>1/2</sub> ≈ 8 Hz), 6 F, *o*-CF<sub>3</sub>], –54.50 [m, J(<sup>195</sup>Pt<sup>19</sup>F) = 135 Hz, 3 F, *o*-CF<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.9 [d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>31</sup>P) = 15.2 Hz, Satelliten: <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt<sup>31</sup>P) = 3586, <sup>2</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn) = 223 Hz, *trans*-Ph<sub>3</sub>P–Pt–Sn], 29.3 [schlecht aufgelöstes Multiplett mit Satelliten: <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt<sup>31</sup>P) = 2410, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>31</sup>P) = 3540, <sup>2</sup>J(<sup>117</sup>Sn<sup>31</sup>P) = 3390 Hz, *cis*-Ph<sub>3</sub>P–Pt–Sn]. – <sup>119</sup>Sn-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –183.9 [s, (ν<sub>1/2</sub> ≈ 180 Hz), Satelliten: <sup>2</sup>J(<sup>195</sup>Pt<sup>119</sup>Sn) = 1032 Hz, O–Sn–O], –68.3 [d (ν<sub>1/2</sub> ≈ 460 Hz), <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn<sup>31</sup>P) = 3540 Hz, Satelliten: <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt<sup>119</sup>Sn) = 18670 Hz, Pt–Sn–O]. – <sup>195</sup>Pt-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen

	17	18
Formel	C <sub>54</sub> H <sub>12</sub> F <sub>34</sub> O <sub>3</sub> Sn <sub>3</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>38</sub> F <sub>36</sub> O <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> ·2C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Molmasse	2090.7	2297.7
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /a	P1
a[Å]	25.00(2)	14.458(12)
b[Å]	22.78(2)	17.739(15)
c[Å]	25.29(2)	19.40(2)
α[°]	90.0	67.93(6)
β[°]	111.50(7)	73.62(7)
γ[°]	90.0	79.35(7)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	13397	4407
Z	8	2
d [gcm <sup>-3</sup> ]	2.07	1.73
μ [cm <sup>-1</sup> ]	13.0	23.0
Kristallgröße [mm]	0.4x0.5x0.5	0.3x0.4x0.6
Transmissionsbereich	0.67–0.80	0.42–0.51
2θ <sub>max</sub> [°]	45	49
Reflexe		
gemessen	17486	14511
beobachtet (I > 2σ)	10383	8836
hkl-Bereich	±26, ±24, ±27	±16, ±20, ±22
anisotrop	Sn, O, F, C	Pt, Sn, P, F, O, C
isotrop	C, H	H
Zahl der Parameter	2068	1072
R	0.049[a], 0.116	0.048[a], 0.119
R <sub>w</sub>	0.139	0.127
Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.9	0.9

[a] Nur für beobachtete Reflexe, sonst für alle Reflexe.

$\delta = -4390$  [dd,  $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P}) = 3586$ ,  $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P}) = 2410$  Hz]. –  $\text{C}_{72}\text{H}_{38}\text{F}_{36}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtSn}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  (2205.6); ber. C 43.02, H 2.10, F 31.01; gef. C 43.11, H 2.12, F 30.98.

*Einkristall-Röntgenstrukturanalysen*<sup>[23]</sup>: Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und gegen  $F^2$  mit allen gemessenen Reflexen verfeinert<sup>[24]</sup>. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (bis auf die C-Atome der Phenylringe in 17). Die Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen eingegeben, wobei nur für äquivalente Gruppen gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppen (vor allem in *para*-Stellung) zeigen eine starke Rotationsfehlordnung. In 17, wo dies stärker ausgeprägt ist, wurden für die *para*- $\text{CF}_3$ -Gruppen jeweils 6 Fluoratomlagen eingegeben. Außerdem wurden in beiden Strukturen einige Einschränkungen bei der Verfeinerung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen eingeführt (1–2- und 1–3-Abstände, Temperaturfaktoren). Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELXS86 und SHELXL93 durchgeführt<sup>[24]</sup>.

\* Herrn Prof. Dr. Wolfgang Sundermeyer zum 65. Geburtstag gewidmet.

<sup>[1]</sup> W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311–334.

<sup>[2]</sup> W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 362–372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 344–354.

<sup>[3]</sup> W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205–211.

<sup>[4]</sup> T. Akasaka, S. Nagase, A. Yabe, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6270–6272.

<sup>[5]</sup> A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 920–922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 898–900.

<sup>[6]</sup> A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 89–90.

<sup>[7]</sup> O. Recktenwald, M. Veith, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *104*, 1–55.

<sup>[8]</sup> M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1116–1117.

<sup>[9]</sup> C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. M. Devereux, M. A. Convery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1461–1462.

<sup>[10]</sup> R. W. Chorey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 525–526.

<sup>[11]</sup> M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *459*, 208–216.

<sup>[12]</sup> H. Grützmaker, H. Pritzkow, F. T. Edlmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23–25.

<sup>[13]</sup> U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 260–262.

<sup>[14]</sup> H. Grützmaker, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 976–978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1017–1018.

<sup>[15]</sup> H. Grützmaker, S. Freitag, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 459–460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 437–438.

<sup>[16]</sup> A. Patyk, W. Sander, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>[17]</sup> E. Keller, *SCHAKAL 92/V256*, Kristallographisches Institut Freiburg, **1993**.

<sup>[18]</sup> M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11–49.

<sup>[19]</sup> J. G. Verkade, J. A. Mosbo in *Phosphorus-<sup>31</sup>P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Eds.: J. G. Verkade, L. D. Quin), Bd. 8, VCH, Weinheim, **1987**, S. 438–441.

<sup>[20]</sup> Kurzübersicht: F. T. Edlmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 600–601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 586; N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 670–671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 599; F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3618–3619.

<sup>[21]</sup> S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 630–631; H. Puff, R. Sievers, R. Zimmer, W. Schuh, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 622–623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 591.

<sup>[22]</sup> W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Ed.: G. Brauer), Bd. III, Enke, Stuttgart, **1981**, S. 2032.

<sup>[23]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400 316 (17) und CSD-400 317 (18), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>[24]</sup> G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 467–473; G. M. Sheldrick, SHELXL93, *J. Appl. Crystallogr.*, in Vorbereitung.

[208/93]