

gab (vgl. Abb. 1), sind in **2** die beiden Molybdänatome durch zwei  $N_2R'$ -Gruppen ( $R' = C(S)SEt$ ) analog zum allgemeinen Typ A miteinander verbunden, zugleich fungieren die beiden  $N_2C(S)SEt$ -Gruppen über das endständige Schwefelatom aber auch als  $N,S$ -Chelatliganden. Die Bindungsverhältnisse lassen sich am besten durch die Mesomerie  $I \leftrightarrow II$  beschreiben. Die Koordination der Schwefelatome führt zu einer Bevorzugung von **II**. Im Vergleich zu den bisher bekannten  $\mu$ -Diazideno- $N$ -Komplexen ist die NN-Bindung in **2** von  $123 \pm 1$  pm daher um mehr als 10 pm auf  $135.0(8)$  pm verlängert. Der neue Komplex **2** ist somit als Hydrazido(3-) und nicht als Diazideno-Komplex zu bezeichnen.

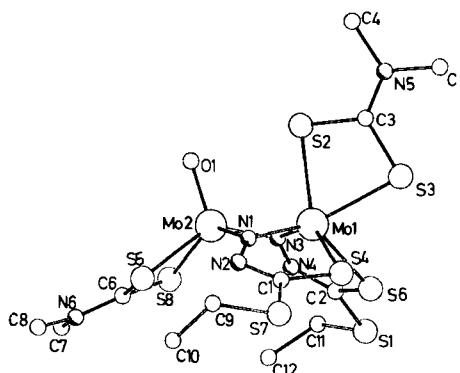


Abb. 1. Molekülstruktur des zweikernigen Molybdänkomplexes **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: Mo1–Mo2 267.2(1), Mo1–N1 192.9(7), Mo1–N3 194.1(7), Mo1–S4 241.7(3), Mo1–S6 242.2(3), Mo2–N1 199.0(7), Mo2–N3 197.7(7), N1–N2 1.361(11), N2–C1 126.9(13), C1–S4 173.3(10), N3–N4 1.339(11), N4–C2 128.7(13), C2–S6 170.8(10); ausgewählte Winkel, Mittelwerte [ $^\circ$ ]: MoMo 85.97(2); NNMo1 134.31(4), NNMo2 135.19(9), NMoN 91.0(3), Diederwinkel NMo1N/NMo2N 152.5°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50792, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die weiteren Strukturparameter stützen diese Auffassung: Die  $N^\beta$ -Atome (N1 bzw. N3) sind nicht  $sp^2$ -hybridisiert. Die Summe der Bindungswinkel an ihnen beträgt 353.9(5) bzw. 357.0(5)°. Die  $N^\alpha$ -Atome (N2 bzw. N4) liegen 30 bzw. 40 pm außerhalb der  $Mo,N^\beta,Mo$ -Ebenen. Die Mittelwerte der Abstände N–C bzw. C–S in den Hydrazidoliganden betragen 127.8(9) bzw. 172.0(7) pm und entsprechen daher den Werten von CN-Doppel- bzw. CS-Einfachbindungen. Mit Hydrazido(3-)Liganden ergibt sich für die Zentralatome die formale Oxidationsstufe +5. Tatsächlich entspricht der strukturelle Aufbau von **2** mit dem Mo–Mo-Abstand von 267.2(1) pm dem zahlreicher zweikerniger Mo<sup>V</sup>-Komplexe mit Metall-Metall-Bindung und zentraler  $Mo_2O_2(\mu-O_2)$ -Gruppe<sup>[6]</sup>. Allerdings hat, wie hier erstmals beobachtet, eines der beiden Molybdänatome von **2** keinen terminalen Sauerstoff- oder Schwefelliganden; diese Koordinationsstelle wird vielmehr durch die beiden Schwefelatome eines  $Me_2NCS_2^+$ -Ions besetzt, ohne die Struktur wesentlich zu ändern. Das betreffende Molybdänatom (Mo1) ist trigonal-prismatisch von vier S- und zwei N-Atomen umgeben. **2** hat in guter Näherung  $C_s$ -Symmetrie; die Spiegelebene wird durch die Atome O1, Mo1 und Mo2 definiert.

Eingegangen am 24. Januar,  
in veränderter Fassung am 1. März 1984 [Z 688]

[1] Vgl. H. Weber, R. Matthes, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2833 und zit. Lit.

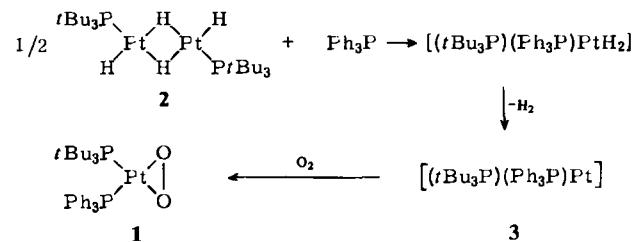
[2] R. Matthes, H. Scholand, *Angew. Chem.* 95 (1983) 246; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 245.

[3] C. F. Barrientos-Penna, F. W. B. Einstein, T. Jones, D. Sutton, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2614 und zit. Lit.  
 [4] a) Arbeitsvorschrift: Eine Suspension von 0.6 g (ca. 1 mmol)  $[Mo(N_2C(S)SEt)[NH_2NC(S)SEt][Me_2NCS_2]_2$  **1** in 40 mL Methanol wird nach Zugabe von 1 mL konz. Salzsäure 30 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe von rotbraun nach tiefrot ändert. Das Produkt **2** wird abfiltriert und aus  $CH_3OH/C_2H_4Cl_2$  umkristallisiert (Ausbeute 53%),  $F_p = 97^\circ C$ , korrekte Elementaranalyse; b) IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1572 sh, 1545 vs (vCN, L<sup>1</sup>), 1400 vs (vCN, L<sup>2</sup>), 1263 s, 1245 s (v<sub>as</sub>NC<sub>2</sub>, L<sup>1</sup>), 1160 s (vCS, L<sup>2</sup>), 1000 vs, 990 vs (v<sub>as</sub>CS<sub>2</sub>, L<sup>1</sup> und vNN, L<sup>2</sup>), 945 vs (vMoO), 760 m, 730 m (v<sub>as</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) [L<sup>1</sup> =  $Me_2NCS_2$ , L<sup>2</sup> =  $NNC(S)SEt$ ].  
 [5] **2** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 916.1(6)$ ,  $b = 1033.0(7)$ ,  $c = 1504.7(9)$  pm,  $\alpha = 90.39(5)$ ,  $\beta = 93.96(5)$ ,  $\gamma = 115.20(5)$ °,  $Z = 2$ ; Syntax-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, 2946 unabhängige Reflexe mit  $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$ ,  $2\theta_{\max} = 48^\circ$ , 262 Parameter,  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.056$ , H-Atome nicht lokalisiert, alle Atome anisotrop verfeinert.  
 [6] E. I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.* 22 (1976) 1; R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 1.

## Neuartige Synthese eines unsymmetrischen $Pt(\eta^2-O_2)$ -Komplexes

Von Anil B. Goel\* und Sarla Goel

Die Bindungsverhältnisse und die Reaktivität des  $\eta^2-O_2$ -Liganden in  $M(\eta^2-O_2)$ -Komplexen (M = Metall der Platingruppe in niedriger Oxidationsstufe) sind vielfach untersucht worden<sup>[1,2]</sup>. Bisher sind jedoch nur symmetrische Komplexe dieses Typs bekannt. Unsymmetrische Komplexe mit Liganden unterschiedlicher elektronischer und sterischer Eigenschaften sollten sich bei Studien zum *trans*-Effekt der Liganden, zur asymmetrischen Synthese und zur Homogenkatalyse verwenden lassen<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Herstellung von  $[(tBu_3P)(Ph_3P)Pt(\eta^2-O_2)]$  **1**, des ersten unsymmetrischen, quadratisch-planaren  $\eta^2-O_2$ -Komplexes von Platin.

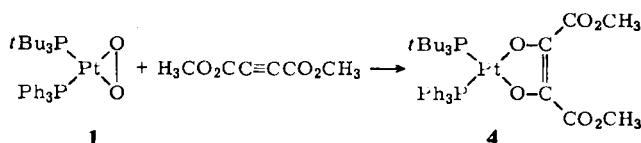


Versuche, unsymmetrische Komplexe  $LL'Pt(\eta^2-O_2)$  aus  $LL'PtCl_2$  durch sukzessive Reduktion und Umsetzung mit Sauerstoff zu synthetisieren, führten mit weniger sperrigen Phosphanen (Kegelöffnungswinkel  $\leq 130^\circ C$ ) zu starker Zersetzung oder zu einem Gemisch zweier symmetrischer Komplexe ( $L_2PtO_2$  und  $L'_2PtO_2$ ). Folgender Weg führte zum Ziel: Bei Zugabe von einem Äquiv.  $Ph_3P$  pro Pt-Atom zu einer Lösung des Hydrido-verbrückten Zweikernkomplexes **2**<sup>[4]</sup> in Benzol trat eine starke  $H_2$ -Entwicklung auf. Die wahrscheinlich den Pt<sup>0</sup>-Komplex **3** enthaltende Lösung<sup>[5]</sup> ergab bei Luftzutritt den unsymmetrischen Komplex **1**, der durch Hexanzugabe als kristalliner Feststoff ausfiel.

[\*] Dr. A. B. Goel  
Ashland Chemical Company  
P.O. Box 2219, Columbus, OH 43216 (USA)  
Dr. S. Goel  
School of Chemistry, Georgia Institute of Technology  
Atlanta, GA 30332 (USA)

Das IR-Spektrum von **1** zeigt eine  $\nu(\text{O}_2)$ -Bande bei  $838 \text{ cm}^{-1}$  (m). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) treten im Verhältnis 9:5 ein Dublett (*tert*-Butylgruppen,  $\delta = 1.31$ ,  $J_{\text{P},\text{H}} = 12.7 \text{ Hz}$ ) und zwei Multiplets (Phenylgruppen,  $\delta = 7.38$  (*meta*, *para*), 7.7 (*ortho*), Verhältnis 3:2) auf. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (24 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) enthält zwei Signale bei  $\delta = 72.4$  ( $t\text{Bu}_3\text{P}$ ) und 9.85 ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) mit Pt-Satellitensignalen ( $J_{\text{P},\text{P}} = 3940$  bzw.  $4434 \text{ Hz}$ ), was mit der *cis*-Anordnung der beiden Phosphanliganden in Einklang ist.

$\text{Pt}(\eta^2\text{-O}_2)$ -Komplexe reagieren mit elektronenarmen Olefinen zu den cyclischen Verbindungen  $\text{L}_2\text{PtOOCR}_2\text{CR}'$ <sup>[2a]</sup>; formal ist dies eine Michael-Addition eines durch Ringöffnung entstehenden Platinperoxids. Der unsymmetrische Komplex **1** ergibt bei der Umsetzung mit dem elektrophilen Alkin Acetylendicarbonsäuredimethylester in Benzol oder Chloroform den fünfgliedrigen Metallacyclus **4** (ausgefällt durch Hexan), der durch die bisher einzigartige Spaltung der O–O-Bindung in **1** entstanden sein muß. Statt der  $838 \text{ cm}^{-1}$ -Bande von **1** zeigt **4** im IR-Spektrum eine  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei  $1580 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[2b]</sup>.



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) enthält im Bereich von Methylestersignalen wegen der unterschiedlichen Phosphanliganden (unterschiedlicher *trans*-Effekt) zwei Singulets bei  $\delta = 3.42$  und 3.70. Hydrolyse von **4** mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ergibt Dihydroxymaleinsäuredimethylester in ca. 35% Ausbeute. Für einen zu **4** analogen Endiolat-Komplex aus  $[(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{PtO}_2$  und Acetylendicarbonsäuredimethylester liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 22. Dezember 1983,  
ergänzt am 15. Februar 1984 [Z 665]

CAS-Registry-Nummern:

1: 89378-07-4 / 2: 89378-08-5 / 3: 89378-09-6 / 4: 89378-10-9 /  
[ $\text{PtCl}(\text{Ph}_3\text{Sb})(t\text{Bu}_3\text{PCMe}_2\text{CH}_2)$ ]: 89460-10-6 / O<sub>2</sub>: 7782-44-7 /  
 $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ : 762-42-5 / Dihydroxymaleinsäuredimethylester:  
89363-69-9.

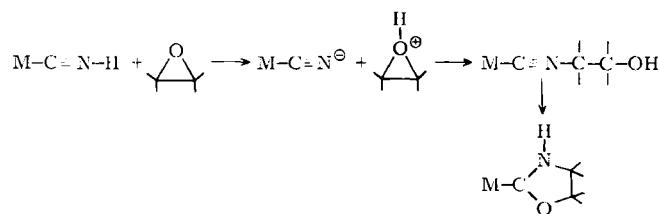
- [1] a) V. J. Choy, C. J. O'Connor, *J. Coord. Chem. Rev.* 9 (1972/1973) 145; b) J. S. Valentine, *Chem. Rev.* 73 (1973) 235; c) L. Kevan, J. Peone Jr., S. K. Maden, *J. Chem. Educ.* 50 (1973) 670; d) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 86 (1974) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 29; e) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 175; f) J. G. Norman, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1328; g) S. Sakai, K. Hori, A. Olyoshi, *ibid.* 17 (1978) 3183; h) Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5832.
- [2] a) R. A. Sheldon, J. A. VanDoorn, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 115; b) H. C. Clark, A. B. Goel, C. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6241.
- [3] a) H. C. Clark, A. B. Goel, C. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C 101; b) A. B. Goel, S. Goel, H. C. Clark, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 11 (1981) 289; c) A. B. Goel, S. Goel, *Inorg. Chim. Acta* 59 (1982) 237; d) H. C. Clark, C. Billard, C. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C 105.
- [4] **2** wurde durch  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion des metallierten  $t\text{Bu}_3\text{P}$ -Komplexes  $[\text{PtCl}(\text{Ph}_3\text{Sb})(t\text{Bu}_3\text{PCMe}_2\text{CH}_2)]$  erhalten; A. Goel, H. C. Clark, unveröffentlicht.
- [5] Das IR-Spektrum enthält keine Banden in der  $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ -Region ( $1600$ – $2400 \text{ cm}^{-1}$ ).
- [6] H. C. Clark, G. Ferguson, A. B. Goel, unveröffentlicht.

Reaktionen der Cyanometallsäuren  $\text{H}_4\text{M}(\text{CN})_6$  ( $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ ),  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und  $\text{HAu}(\text{CN})_2$  mit Epoxiden:  $\beta$ -Hydroxyalkylisocyanid- und Oxazolidin-2-yliden-Metallkomplexe\*\*

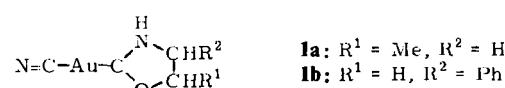
Von Wolfgang Beck\*, Wolfgang Weigand, Ulrich Nagel und Matthias Schaal

„Cyanometallsäuren“ wie  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  sind klassische Komplexe, in denen Isoblausäure, die Stammverbindung der Isocyanide, als Ligand an Metallatomen stabilisiert wird ( $\text{M}=\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ ). Im festen Zustand enthalten sie Wasserstoffbrücken des Typs  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}=\text{C}-\text{M}$ <sup>[1]</sup>. Bereits 1901 untersuchten von Baeyer und Villiger<sup>[2]</sup> im Zusammenhang mit Studien der „basischen Eigenschaften des Sauerstoffs“ die Umsetzung von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit Ethylenoxid. Das eisähnliche Produkt wurde zunächst als Hydrat von Ethylenoxid angesehen, seine genauere Charakterisierung sollte „nach Eintritt der kühleren Jahreszeit erfolgen“<sup>[2]</sup>.

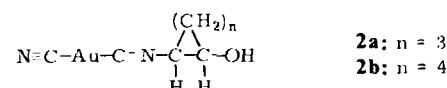
Da die Reaktion von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen zu neuartigen  $\gamma$ -Oxoisocyanid-Komplexen geführt hatte<sup>[3]</sup>, interessiert uns das Verhalten von Cyanometallsäuren gegenüber Elektrophilen. Wir fanden nun, daß mit Epoxiden unter heterogener Reaktion (in  $\text{CHCl}_3$ ) Metallkomplexe entstehen, die  $\beta$ -Hydroxyalkylisocyanid- oder Oxazolidin-2-yliden-Liganden aufweisen. Die Ringöffnung wird durch Angriff des nucleophilen N-Atoms einer Cyanogruppe am *O*-protonierten Oxiran<sup>[4]</sup> bewirkt.



So entstehen aus  $\text{HAu}(\text{CN})_2$  und Propenoxid oder Styroloxid die Carben-Komplexe **1a** bzw. **1b**.



Mit Cyclopenten- oder Cyclohexenoxid werden hingegen als Produkte die Komplexe **2a** bzw. **2b** mit offenkettigen  $\beta$ -Hydroxyalkylisocyanid-Liganden isoliert. Die Ringöffnung erfolgt bei diesen bicyclischen Epoxiden *trans*-dialixial<sup>[5]</sup>, daher ist bei **2a**, **b** ein Ringschluß zum Oxazolidin-Derivat nicht möglich.



[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Weigand, Dr. U. Nagel, Dr. M. Schaal  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] 63. Mitteilung über Pseudohalogenometallverbindungen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Bayer AG, Leverkusen, der BASF AG, Ludwigshafen, der Hoechst AG, Gendorf, und den Chemischen Werken Hüls, Marl, unterstützt. – 62. Mitteilung: W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* 117 (1984) 419.