

des Moleküls von **B** aus gesehen. Wir vermuten, daß dies^[6] die Insertion des Tetraammins in den Rezeptorhohlraum von **9** verhindert und es auf diese Weise zur Annäherung eines zweiten Rezeptormoleküls kommt. Die **B**-Öffnung ist im Addukt weiter geöffnet als im freien Rezeptormolekül **9**. Die beiden tetrasubstituierten Benzolringe sind fast parallel (3° zwischen ihren mittleren Ebenen), und der Abstand zwischen ihren Zentren ist auf 5.2 \AA gewachsen. Die beiden von N42 und N51 an der Öffnung **A** ausgehenden N–H-Amidbindungen fungieren als Wasserstoffbrücken-Donoren für PF_6^- oder Me_2CO .

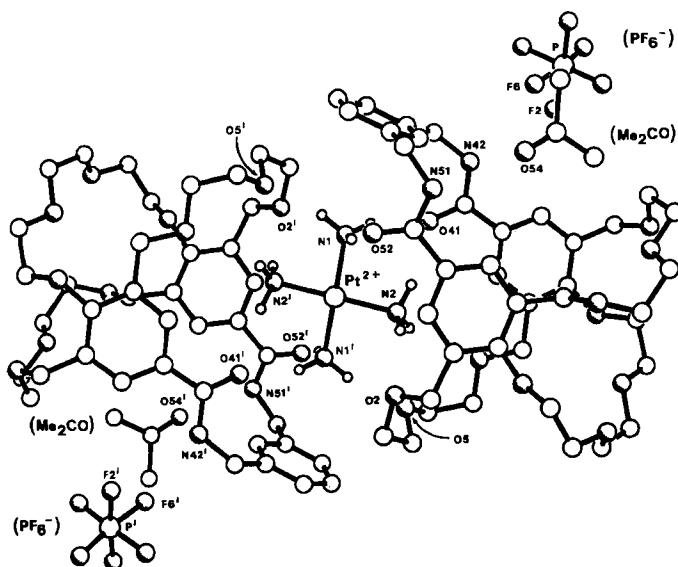


Abb. 2. Struktur von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (9)]\text{[PF}_6\text{]}_2\text{[Me}_2\text{CO}]_2$ im Kristall. Abstände N1–O5¹, -O41 und -O52: 3.01, 2.90 bzw. 2.90 \AA ; Abstände N2–O2, -O5 und -O41: 3.14, 3.08 bzw. 3.18 \AA ; Kontakte zu PF_6^- und Me_2CO : N42–F2 3.20, N42–F6 3.29, N51–O54 2.83 \AA .

Obwohl **9** noch verbessert werden muß^[8], damit es für die Bildung eines 1:1-Addukts mit Cisplatin geeignet ist, bringt diese Untersuchung doch zwei neue Aspekte: 1. Die Bildung eines diskreten Addukts, in dem zwei Rezeptormoleküle gleichzeitig als Liganden der äußeren Koordinationssphäre für einen Übergangsmetallkomplex fungieren. 2. Die Einbeziehung von Amidbindungen als Acceptor für Wasserstoffbrücken, was cyclische Peptide als Alternative zu Kronenethern als Liganden der zweiten Koordinationssphäre nahelegt.

Eingegangen am 13. März 1987 [Z 2142]

[1] D. R. Alston, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 532.
 [2] D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 821.
 [3] *Arbeitsvorschrift:* Die Reaktion von 4-Brom-2,6-dimethylphenol mit NaH und Triethylenglykol-bistosylat in Tetrahydrofuran (THF) liefert den acyclischen Polyether **2** (78%, $F_p = 74.5\text{--}75.5^\circ\text{C}$). Die photochemische Bromierung (NBS, CCl_4) ergibt das Hexabromid **3** (20%, $F_p = 143.5\text{--}144.5^\circ\text{C}$). Die Reaktion (NaH, THF, hohe Verdünnung) von **3** mit Diethylenglykol im Molverhältnis 1:2 führt zu **4** (20%, $F_p = 126\text{--}127^\circ\text{C}$). Bei Behandlung von **4** mit CuCN/Dimethylformamid wird das Dinitril **5** gebildet (72%, $F_p = 160\text{--}161^\circ\text{C}$). **5** wird umgesetzt zum Diamid **6** (H_2O_2 , KOH, EtOH, H_2O ; 77%, $F_p = 230\text{--}232^\circ\text{C}$). Hydrolyse (KOH, EtOH, H_2O) der Amidfunktionen führt zur Dicarbonsäure **7** (99%, $F_p = 213\text{--}214^\circ\text{C}$). Die Umsetzung von **7** mit SOCl_2 in CH_2Cl_2 liefert das Disäurechlorid **8**, das in situ mit *m*-Xyllylendiamin (Na_2CO_3 , CH_2Cl_2 , hohe Verdünnung) den Polycyclus **9** ergibt (73%, $F_p = 249\text{--}250^\circ\text{C}$). Für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle werden aus EtOH erhalten.

^[1]H-NMR von **9** (CD_2Cl_2): $\delta = 3.55\text{--}3.69$ ($8\text{H}^t + 8\text{H}^e$, m), 3.70 (4H^t , s), 3.78 (4H^t , t), 4.06 (4H^h , t), 4.25 und 4.66 (8H^e , AB-System), 4.54 (4H^h , d), 6.57 (2H, t, NH), 7.18–7.33 ($\text{H}^h + 2\text{H}^t + \text{H}^e$, m), 7.57 (4H^k, s). Alle neuen Verbindungen ergeben zufriedenstellende Elementaranalysen und spektroskopische Daten.

[4] Kristalldaten für **9**: Monoklin, $a = 15.136(5)$, $b = 16.032(5)$, $c = 16.839(6) \text{ \AA}$, $\beta = 111.50(3)^\circ$, $V = 3802 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.31 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 7.6 \text{ cm}^{-1}$, 3285 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(F_0)$, $\theta \leq 50^\circ$, $R = 0.090$, $R_w = 0.103$. Der große R -Faktor resultiert aus schweren Fehlordnungen in einer der Polyetherketten und in anderen Molekülbereichen. – Kristalldaten für $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (9)]\text{[PF}_6\text{]}_2\text{[Me}_2\text{CO}]_2$: Triklin, $a = 12.218(2)$, $b = 13.989(2)$, $c = 16.133(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 69.82(1)$, $\beta = 71.55(1)$, $\gamma = 79.00(1)^\circ$, $V = 2445 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.47 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 39 \text{ cm}^{-1}$, 5017 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(F_0)$, $\theta \leq 50^\circ$, $R = 0.033$, $R_w = 0.038$. Die NH₃-Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfouriertransformation erhalten und als starre Körper verfeinert. Die PF_6^- -Ionen sind fehlgeordnet. Die Daten wurden mit einem Nicolet-R3m-Diffraktometer gemessen (Graphit-Monochromator, $\text{CuK}\alpha$). Beim freien Rezeptor **9** wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Im Falle des Addukts wurde jedoch eine numerische Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Struktur des Addukts wurde mit der Schweratommethode, die des Rezeptors mit direkten Methoden gelöst. Beide Strukturen wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] Obwohl möglicherweise eine ähnliche Öffnung vorhanden ist, wenn man das Molekül **9** von **B** aus betrachtet (Abb. 1 oben), verhindern mehrere Faktoren die Annäherung des Substrats von dieser Seite: die Neigung der zwei tetrasubstituierten Benzolringe und ihrer coplanaren Carbonylsubstituenten sowie die Lage des *meta*-disubstituierten Benzolrings innerhalb der Bisamidkette. Die Amid–N–H-Gruppen bilden beide intermolekulare Wasserstoffbrücken aus, eine zu einem Amid-Sauerstoffatom (2.88 \AA) und die andere zu einem Ether-Sauerstoffatom (2.87 \AA).

[6] Obwohl $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]\text{[PF}_6\text{]}$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) in Gegenwart äquimolaren Mengen an **9** in CD_2Cl_2 löslich ist, zeigen die nahezu identischen chemischen Verschiebungen der Protonen von Rezeptor und Komplex im ¹H-NMR-Experiment, daß der Rhodiumkomplex nicht in den Rezeptorhohlraum eingedrungen ist. Für dieses Verhalten könnten jedoch auch sterische Faktoren verantwortlich sein. Die Zugabe einer äquimolaren Menge $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{[PF}_6\text{]}$ zu in CD_2Cl_2 oder CD_3COCD_3 gelöstem **9** führt für die aromatischen Protonen ($\text{H}^t/\text{H}^h/\text{H}^e/\text{H}^k$) zu geringfügigen ($< +0.1 \text{ ppm}$) Veränderungen der chemischen Verschiebungen in Richtung höherer Frequenzen. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den bedeutend größeren Veränderungen der ¹H-NMR-Verschiebungen ($+0.23$ und $+0.26 \text{ ppm}$), die bei der Addition äquimolarer Mengen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{[PF}_6\text{]}$ zu einer Lösung von **1** in CD_3COCD_3 beobachtet werden (D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 99 (1986) 698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 7).

[7] Das 2:1-Addukt hat ein kristallographisches Symmetriezentrum im Zentrum des Addukts, das mit dem Platinatom von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ zusammenfällt.

[8] Bisher sind die Versuche zur Reduktion der beiden CONH-Gruppen in **9** zu CH_2NH -Einheiten erfolglos verlaufen.

Makrobicyclische Polyether als Liganden der zweiten Koordinationssphäre für Tetraamminplatin(II)***

Von David R. Alston, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart*, David J. Williams und Ryszard Zarzycki

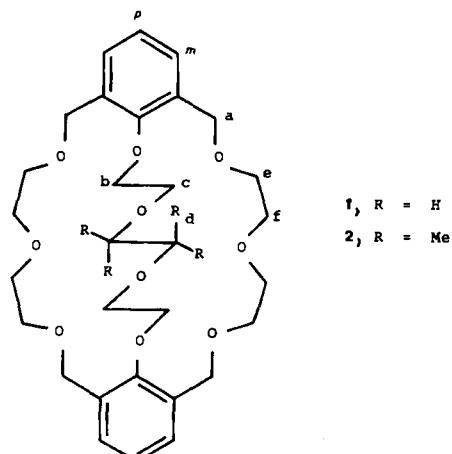
Zwei makropolycyclische, von **1** abgeleitete Kronenetherbisamid-Rezeptormoleküle binden an $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ in der zweiten Koordinationssphäre^[1]. Die Koordination erfolgt hauptsächlich über Wasserstoffbrücken zwischen den

[*] Dr. J. F. Stoddart, Dr. D. R. Alston, R. Zarzycki
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Johnston Matthey Technology Centre und dem Science and Engineering Research Council in the United Kingdom gefördert. J. F. S. dankt dem Leverhulme Trust für ein Research Fellowship.

Ammin-Liganden und den Carbonyl-Sauerstoffatomen der Amidgruppen, die sich am „Eingang“ zum Rezeptorhohlraum befinden. Da wir vermuten, daß diese Wechselwirkung und nicht irgendeine strukturelle Gegebenheit des Dikations eine vollständige Einkapselung verhindert, haben wir die Adduktbildung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ sowohl mit **1** als auch mit dessen Pinakol-Analogon **2**^[1-3] untersucht.



Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \mathbf{1}][\text{PF}_6]_2$ ^[5] (Abb. 1) zeigt, daß im Kristall zwei kristallographisch unabhängige 1:1-Addukte vorliegen. Im großen und ganzen haben beide Rezeptormoleküle eine Konformation, die der im 1:1-Addukt von **1** mit $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$)^[2] sehr ähnlich ist^[6]. Sie ist gekennzeichnet durch eine näherungsweise vorhandene C_2 -Symmetriechse, auf der das Platinatom liegt und die durch die Mitte der C–C-Bindung der zentralen Polyetherkette verläuft; auch zwei $\text{H}_3\text{N}-\text{Pt}-\text{NH}_3$ -Gruppen werden durch die Achse halbiert. Im Gegensatz zur Einkapselung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ durch zwei makropolycyclische Kronenether-bisamid-Rezeptormoleküle ist das Dikation hier in beiden Fällen durch ein einziges Rezeptormolekül **1** nahezu vollständig eingehüllt. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, das keine sterisch anspruchsvollen organischen Liganden hat, wie sie in $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ vorhanden sind^[5], dringt noch tiefer in den Rezeptor ein (Abb. 1). Als Konsequenz nehmen alle vier Ammin-Liganden und alle drei Polyether-Ketten an den H-Brückenbildungen teil. Alle zehn Sauerstoffatome von **1** befinden sich im Umkreis von 3.3 Å eines Stickstoffatoms des Tetraammins. Ein anderes wichtiges Element

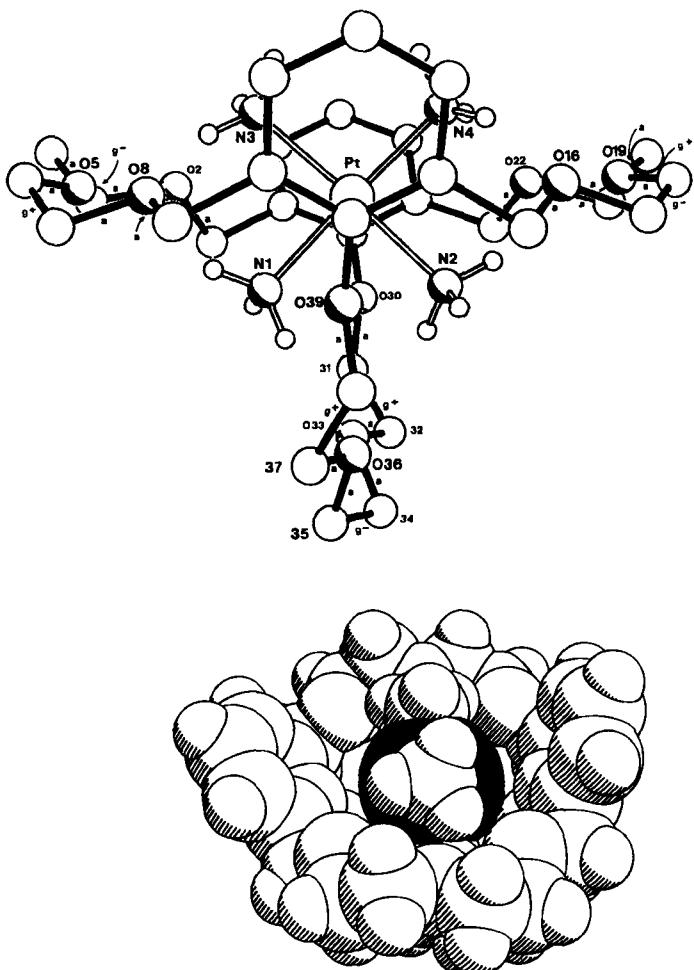


Abb. 1. Oben: Struktur eines der beiden $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \mathbf{1}]^{2+}$ -Dikationen im Kristall. Die Abstände zwischen N1 und O8, O30, O33, O36 und O39 betragen 3.22, 3.25, 3.15, 3.21 bzw. 3.07 Å, und die zwischen N2 und O16, O19, O30 und O33 liegen bei 3.27, 3.30, 3.03 bzw. 3.18 Å. Die Abstände zwischen N3 und O2, O5 und O8 betragen 3.13, 3.08 bzw. 3.13 Å und die zwischen N4 und O16, O19 und O22 3.12, 3.04 bzw. 3.27 Å. Die Atome N1 und N2 weichen um 1.62 bzw. 1.63 und die Atome N3 und N4 um jeweils 1.18 Å in entgegengesetzter Richtung von der durch die sechs Sauerstoffatome gebildeten mittleren Ebene ab. Der Öffnungswinkel zwischen den mittleren Ebenen der aromatischen Ringe beträgt 62°. Die Konformationen der drei Polyetherketten sind als *gauche* (g) oder *anti* (a) gekennzeichnet. – Unten: Kalottenmodell des zweiten $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \mathbf{1}]^{2+}$ -Dikations im Kristall mit Blickrichtung in den Rezeptorhohlraum. Das Platinatom ist schwarz gezeichnet.

der Struktur ist die Beteiligung der mittleren zwei Sauerstoffatome (O33 und O36) der zentralen Polyetherkette an den H-Brücken zu N1 und N2.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \mathbf{1}][\text{PF}_6]_2$ in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (Tabelle 1) legen nahe, daß die Struktur in Lösung im

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ -Werte, in CD_3COCD_3) [a] (Zuordnung siehe Formel).

	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>a_A</i>	<i>a_B</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d(H)</i>	<i>d(Me)</i>
1 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \mathbf{1}][\text{PF}_6]_2$	7.25	6.96		4.53 [b]	4.09	3.91	3.76	—
	7.48	7.22		ca. 4.6 [c]	4.27	4.04	3.95	—
	(+0.23)	(+0.26)			(+0.18)	(+0.13)	(+0.19)	
2 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \mathbf{2}][\text{PF}_6]_2$	7.25	6.95	4.79	4.26	3.99	3.99	—	1.31
	7.46	7.19	4.91	4.33	4.22	4.01	—	1.39
	(+0.21)	(+0.24)	(+0.12)	(+0.07)	(+0.23)	(+0.02)		(+0.08)

[a] Die Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker-AM250-Spektrometer aufgenommen. Als interner Standard diente das Signal von $\text{CD}_3\text{HCOCD}_3$ im deuterierten Lösungsmittel. Die $\Delta\delta$ -Werte in Klammern zeigen die Verschiebungen der Signale der Addukte gegenüber denen der freien Rezeptoren **1** und **2**. [b] Die Geschwindigkeitskonstante ($k_c = 3.22 \text{ s}^{-1}$) bei der Koaleszenztemperatur ($T_c = -52^\circ\text{C}$) dieses AB-Spinsystems ($\Delta\nu_{AB} = 142.5 \text{ Hz}$, $J_{AB} = 10.4 \text{ Hz}$) entspricht einem ΔG_c^+ -Wert von 10.3 kcal/mol für die Konformationsinversion [2] des freien Rezeptors **1**. [c] In Gegenwart von 1 Äquivalent $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PF}_6]_2$ ist die Koaleszenztemperatur ($\Delta\nu_{AB} = 136 \text{ Hz}$, $J_{AB} = 10 \text{ Hz}$) bei einer sehr ähnlichen Geschwindigkeitskonstante ($k_c = 307 \text{ s}^{-1}$) bedeutend höher ($T_c = +18^\circ\text{C}$). Dieser Befund spiegelt einen deutlichen Anstieg von ΔG_c^+ auf 13.7 kcal/mol wider und liefert einen weiteren Beweis für die Existenz des $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \mathbf{1}]^{2+}$ -Dikations in CD_3COCD_3 .

großen und ganzen erhalten bleibt. Sowohl die Signale der Methylenprotonen der Polyetherketten als auch die der Arenprotonen sind stark tieffeldverschoben. Das ^1H -NMR-Spektrum einer $[\text{D}_6\text{Aceton}]$ -Lösung von **1** und $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PF}_6]_2$ im Molverhältnis 2:1 bei -80°C spricht ebenfalls für die Bildung eines 1:1-Addukts. Multiplets für die Arenprotonen mit Zentren bei $\delta = 7.50, 7.25$ und 7.00 und relativen Intensitäten von 2, 3 bzw. 1 zeigen das Vorliegen gleicher Anteile an 1:1-Addukt und freiem Rezeptor **1** an, die auf der NMR-Zeitskala im Gleichgewicht stehen (vgl. Tabelle 1).

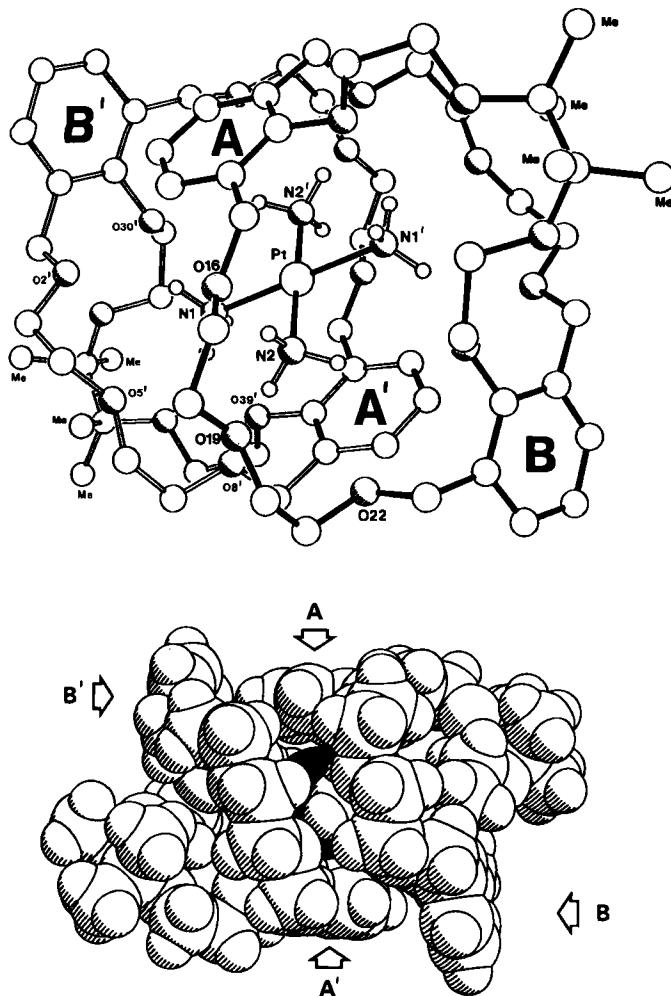


Abb. 2. Oben: Struktur von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (2)]^{2+}$ im Kristall. Ein Rezeptormolekül ist mit ungeschwärzten und eines mit geschwärzten Bindungen gezeigt. Abstände zwischen N1 und O2', O5', O8', O30' und O39': 3.21, 3.00, 3.21, 3.25 bzw. 3.26 Å, zwischen N2 und O8', O16, O19 und O22: 3.00, 3.06, 3.05 bzw. 3.26 Å. Aufgrund der Symmetrieverwandtschaft von N1' und N2' sind die zugehörigen Abstände gleich. Der Öffnungswinkel zwischen den mittleren Ebenen der aromatischen Ringe A und B beträgt 102° . Der Winkel zwischen den mittleren Ebenen von Ring A und PtN1N1'N2N2' beträgt 8° , und das Pt-Atom liegt 3.53 Å von der Ring-A-Ebene entfernt. Der Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen der aromatischen Ringe A und B' beträgt 78° und der Abstand Ringzentrum-Ringzentrum 4.92 Å. Der Vektor von Zentrum zu Zentrum ist um 10° gegen die Normale des Rings B' geneigt. - Unten: Kalottenmodell des 2:1-Addukts. Das Platinatom ist schwarz gezeichnet.

Obwohl das bei -80°C in $[\text{D}_6\text{Aceton}]$ aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (2)]_2\text{PF}_6$ zeigt, daß auch hier das 1:1-Addukt mit **2** im Gleichgewicht steht, beweist die Röntgen-Strukturanalyse^[4] (Abb. 2 oben) das Vorliegen eines 2:1-Addukts. Das Dikation ist symmetrisch von zwei Molekülen **2** (Abb. 2 unten) vollkommen eingehüllt. Es existieren nicht weniger als 18 Kontakte

$< 3.30 \text{ \AA}$ zwischen den vier Amminliganden und den Ether-Sauerstoffatomen der beiden Rezeptormoleküle. Zusätzlich zu diesen nicht-kovalenten Bindungen gibt es noch elektrostatische Anziehungen zwischen Kanten und Flächen der Ringe A und B' sowie A' und B (Abb. 2 oben). Diese „T-Geometrie“ ist charakteristisch und entspricht einem Energieminimum für die Wechselwirkung zwischen zwei aromatischen Ringen^[7-9]. Das Dikation $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ liegt sandwichartig zwischen den nahezu parallelen aromatischen Ringen A und A'. Der Abstand zwischen diesen Ringen beträgt ca. 3.5 Å.

Ein Vergleich der Abbildungen 3 und 1 oben verdeutlicht die prinzipiellen Unterschiede in der Konformation der Polyetherketten in den Dikationen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot 1]^{2+}$ und $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (2)]^{2+}$. Die größeren Symmetrieverwandtschaften in **2** liegen in den Regionen zwischen C20 und O22 sowie C31 und O33. Dies führt zu einer Öffnung des Rezeptor-

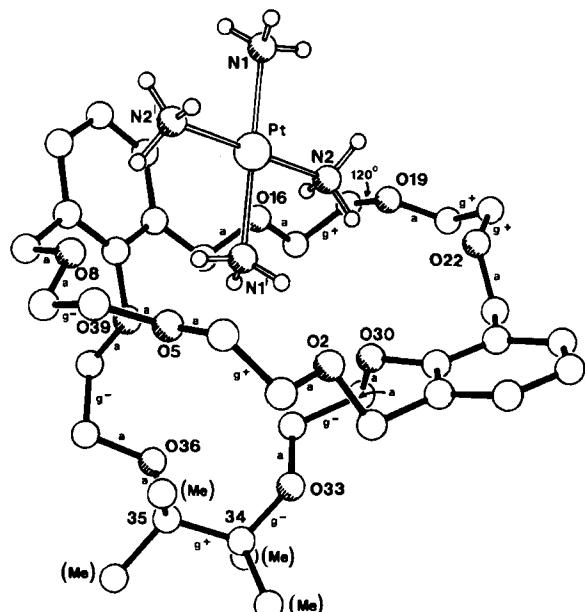


Abb. 3. Perspektivische Ansicht eines Teils des 2:1-Addukts $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (2)]^{2+}$: Von der in Abbildung 2 oben gezeigten Struktur wurde ein Polyether-Rezeptormolekül entfernt. Die Konformationen der drei Polyetherketten sind als gauche (g) und anti (a) gekennzeichnet.

hohlraums, der durch die Methylengruppe $\text{C}32\text{H}_2$ von unten her gefüllt wird^[10]. - Sicherlich kann sich die zweite Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen beim Übergang vom gelösten in den festen Zustand verändern.

Eingegangen am 13. März 1987 [Z 2143]

- [1] D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 99 (1987) 697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 7.
- [2] D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 821.
- [3] Wir haben die makrobicyclischen Polyether **1** und **2** als mögliche Liganden der zweiten Koordinationssphäre für $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ gewählt, da es sich bei ihnen um konformativ flexible bzw. konformativ fixierte Rezeptoren handelt; siehe auch [2].
- [4] Kristalldaten für $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{I}]_2\text{PF}_6 \cdot 0.25\text{EtOH}$: Triklin, $a = 10.40(4)$, $b = 21.552(7)$, $c = 22.165(7)$ Å, $\alpha = 75.00(3)$, $\beta = 79.94(3)$, $\gamma = 76.35(3)^\circ$, $V = 4629 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $Z = 4$ (zwei unabhängige Komplexe), $\rho_{\text{ber.}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 73 \text{ cm}^{-1}$, 7790 unabhängige Reflexe [$|F_o| \geq 3\sigma(|F_o|)$, $\theta \leq 50^\circ$], $R = 0.064$, $R_w = 0.069$. - Kristalldaten für

[Pt(NH₃)₄·(2)₂][PF₆]₂: Monoklin, $a = 10.825(3)$, $b = 16.318(8)$, $c = 23.744(9)$ Å, $\beta = 101.58(3)$ °, $V = 4109$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$ (das Addukt hat ein Symmetriezentrum), $\rho_{\text{ber.}} = 1.45$ g cm⁻³, $\mu = 41$ cm⁻¹, 3620 unabhängige Reflexe [$|F_{\text{o}}| \geq 3\sigma(|F_{\text{o}}|)$, $\theta \leq 50$ °], $R = 0.031$, $R_{\text{w}} = 0.032$. Die Wasserstoffatome wurden der Differenzfourieranalyse entnommen und als starre Körper verfeinert. Die PF₆⁻-Ionen in [Pt(NH₃)₄·(2)₂][PF₆]₂ sind fehlgeordnet und wurden als zwei Orientierungen mit einer Besetzung von 0.65 und 0.35 verfeinert, Nicolet-R3m-Diffraktometer (Graphit-Monochromator, Cu κ -Strahlung). Beide Strukturen wurden mit der Schweratommethode gelöst (empirische Absorptionskorrekturen) und anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] **Arbeitsvorschriften:** [Pt(NH₃)₄·1][PF₆]₂: Eine Lösung von 7.3 mg (0.013 mmol) **1** und 7.2 mg (0.013 mmol) [Pt(NH₃)₄][PF₆]₂ in Me₂CO/EtOH (1 mL) wird filtriert und bis zur einsetzenden Trübung mit Et₂O überschichtet. Nach 24 h haben sich farblose, für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle des 1:1-Addukts gebildet (6.1 mg, 42%, $F_p = 238-242$ °C (Zers.), m/z (Positive-Ionen-FAB-MS): 970 für $[M + PF_6^-]^{\oplus}$. – [Pt(NH₃)₄·(2)₂][PF₆]₂: Eine Lösung von 6.2 mg (0.01 mmol) **2** und 5.6 mg (0.01 mmol) [Pt(NH₃)₄][PF₆]₂ in CH₂Cl₂/Me₂CO (1 mL) wird filtriert und bis zur einsetzenden Trübung mit Et₂O überschichtet. Nach 24 h haben sich farblose, für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle des 2:1-Addukts gebildet ($F_p = 238-242$ °C (Zers.)).

[6] In beiden unabhängigen Komplexen zeigen die Polyether-Komponenten der Makrocyclen die Konformation *aag⁺aag⁻aag⁺a* von C1 nach C9 und von C15 nach C23, die auch in [Rh(cod)(NH₃)₂·1]¹⁰ beobachtet wurde [2]. Die Konformationen der beiden unabhängigen Komplexe unterscheiden sich nur in den Torsionswinkeln der zentralen Polyetherkette zwischen C32 und O39. [Pt(NH₃)₄·1]¹⁰ hat von O30 bis O39 die Konformation *ag⁺aag⁻aag⁺a*, während in der analogen Polyetherkette von [Rh(cod)(NH₃)₂·1]¹⁰ die Konformation *ag⁻aag⁺aag⁻a* vorliegt.

[7] R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5921.

[8] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* 229 (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7995.

[9] A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, im Druck.

[10] Wenn man bedenkt, daß 2,2,3,3,11,11,12,12-Octamethyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan bei Bildung eines 1:2-Addukts mit 2 Äquivalenten BH₃·NH₃ eine all-*gauche*-Konformation annimmt (D. R. Alston, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, B. L. Allwood, D. J. Williams, *Tetrahedron* 41 (1985) 2923), dann gibt es keinen offensichtlichen Grund, warum die zentrale Polyetherkette im Dikation [Pt(NH₃)₄·(2)₂]²⁺ (Abb. 3) eine andere Konformation als die im [Pt(NH₃)₄·1]¹⁰-Dikation annehmen sollte. Interessanterweise spaltet das im ¹H-NMR-Spektrum von [(Pt(NH₃)₄·(2)₂][PF₆]₂ für die Methylprotonen beobachtete Singulett bei tiefen Temperaturen ($T_c = -70$ °C, CD₃COCD₃) in zwei Signale gleicher Intensität auf ($\Delta\nu = 30$ Hz). Die für die Koaleszenztemperatur T_c berechnete Geschwindigkeitskonstante von 67 s⁻¹ entspricht einem ΔG_c^{\ddagger} -Wert von 10.0 kcal/mol. Wir haben dieses temperaturabhängige Verhalten einer gehinderten Rotation um die C34–C35-Bindung der Pinakoleinheit (unter Bildung einer konformationssymmetrischen Polyetherkette) zugeschrieben.

luftempfindliche, metallisch glänzende Einkristalle und mikrokristalline Proben der Verbindungen RbHg₂, CsHg₂, RbHg^[5] und CsHg^[6] wurden von uns jetzt erstmals dargestellt und strukturell charakterisiert^[7]. Hier soll nur über CsHg berichtet werden.

Das peritektisch schmelzende CsHg, die wahrscheinlich quecksilberärmste Verbindung im System Cäsium-Quecksilber, ist durch isolierte, quadratisch-planare Hg₄-Cluster mit metallischen Hg-Hg-Kontakten ($d_{\text{Hg-Hg}} \approx 300$ pm) entsprechend einer Formulierung Cs₄Hg₄ gekennzeichnet (Abb. 1). Damit ist CsHg das zweite Beispiel für einen Strukturtyp, der bisher nur beim isotypen KHg gefunden und in einer älteren, wenig beachteten Arbeit^[8] untersucht worden war. Cs₄Hg₄ und K₄Hg₄ unterscheiden sich aber in bemerkenswerter Weise: Während die Abstände zwischen den quadratischen Hg-Clustern in K₄Hg₄ mit 336 pm denen zwischen den nächsten Nachbarn in α -Hg (300–340 pm) ähneln, sind sie in Cs₄Hg₄ mit 419 pm so groß, daß keine direkte Hg-Hg-Wechselwirkung zwischen benachbarten Clustern mehr vorliegen kann.

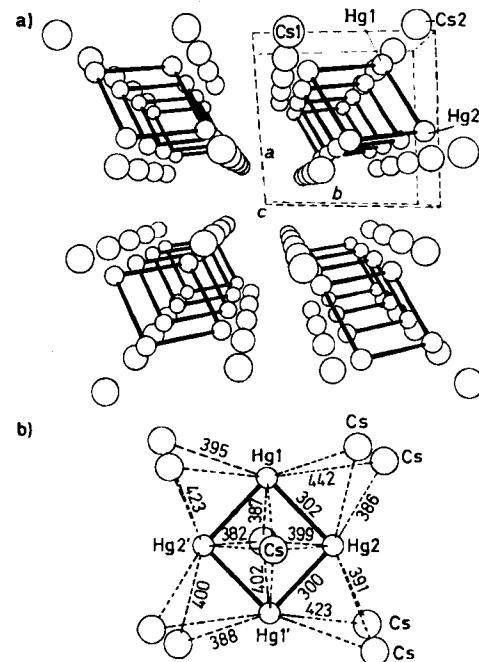


Abb. 1. a) Zentralperspektivische Projektion der Kristallstruktur von CsHg längs [001]. b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CsHg mit einem Hg₄-Cluster in der Projektionsebene (alle Abstandsangaben in pm, Standardabweichungen kleiner 1 pm, nicht eingezeichnete Abstände lassen sich über das Symmetriezentrum (Mittelpunkt des Hg₄-Quadrats) ergänzen). Die Blickrichtung entspricht ungefähr der [111]-Richtung der triklinen Elementarzelle. Winkel [°]: Hg2-Hg1-Hg2' 88.2, Hg1-Hg2-Hg1' 91.8.

Quadratische Hg₄-Cluster in der Verbindung CsHg

Von Hans-Jörg Deiseroth* und Axel Strunck

Es ist erstaunlich, daß von scheinbar so unkomplizierten Stoffen wie den binären Rubidium- und Cäsiumamalgamen ausschließlich Untersuchungen ihrer Zustandsdiagramme und magnetischen Eigenschaften aus der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts^[1-3] existieren. Über Strukturen dieser experimentell nicht unproblematischen Verbindungen, die insbesondere im Hinblick auf mögliche schwach bindende Wechselwirkungen zwischen den elektronisch abgesättigten Quecksilberatomen interessieren, war mit Ausnahme von RbHg₂^[4] bisher nichts bekannt. Extrem

Die säulenförmigen Stapel der Hg₄-Cluster in der Kristallstruktur von CsHg, die von größeren, viereckigen Stapeln aus Cs-Atomen umgeben sind, lassen sich in Abbildung 1a gut erkennen. Die Ebene der Hg₄-Quadrat ist gegenüber der Stapelachse [001] so stark geneigt, daß der Eindruck kurzer Hg-Hg-Abstände innerhalb der Stapel entsteht. Diese Abstände sind aber erheblich länger als die kürzesten Hg-Hg-Abstände zwischen benachbarten Stapeln.

Die besondere Rolle der nahezu exakt quadratisch-planaren Hg₄-Einheiten geht auch aus Abbildung 1b hervor: Die Hg-Atome bilden zusammen mit den Cs-Atomen der direkten Umgebung eine charakteristisch verzerrte, nahezu

[*] Prof. Dr. H.-J. Deiseroth, Dipl.-Chem. A. Strunck
Fachbereich 8 – Anorganische Chemie der
Universität – Gesamthochschule
Postfach 101240, D-5900 Siegen