

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

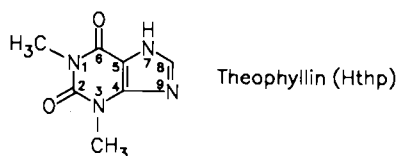
Trimethylplatin-Theophyllin-Hexamer: Ein neuartiger Pt_6 -Heterocyclus mit Pt-N- und Pt-O-Klammern**

Von Jörg Lorberth*, Mohy El-Essawi, Werner Massa und Lilian Labib

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Trimethylplatinreihe $[Me_3Pt-X]_n$ sind für $n=1$ nur $[Me_3PtC_5H_5]^{[1]}$ und für $n=2$ einige 1,3-Diketon-Komplexe mit Pt-O- und Pt-C-Bindungen^[2,3] strukturell gesichert; für $n=3$ sind keine Verbindungen bekannt. Die stärkste Gruppe stellen die „cubanähnlichen“ Gerüste mit $n=4$, in denen Halogene, Pseudohalogene und ähnliche Liganden drei Pt-Atome verbrücken; Beispiele für X sind $Cl^{[4,5]}$, $Br^{[6]}$, $I^{[7,8]}$, $N_3^{[9]}$, $SCN^{[10]}$, $OH^{[11]}$ oder $SCH_3^{[12,13]}$.

Für Trimethylplatin-Komplexe des Anions der pharmakologisch aktiven Purinbase Theophyllin (Hthp) wurden aus NMR-spektroskopischen Daten und osmometrisch be-



stimmten Molekulargewichten trimere Einheiten postuliert^[14]. Wir haben unter modifizierten Bedingungen Kristalle von $Me_3Pt-thp \cdot 2CHCl_3$ erhalten, für die durch Röntgenbeugungsanalyse^[19] überraschenderweise folgende neuartige Struktur ermittelt wurde: Trimethylplatin-Theophyllin liegt in hexameren Einheiten der Symmetrie $\bar{3}$ (C_{3i}) vor, in denen eine Me_3Pt -Gruppe von N7 und N9 benachbarter Purin-Moleküle *cis*-koordiniert ist; durch eine Pt-O-Bindung zu O6 eines Guaningerüsts wird eine verzerrt oktaedrische Koordination an den Pt-Atomen komplettiert. Das Ausmaß der geringen oktaedrischen Verzerrung geht aus den „*cis*“-Bindungswinkeln von $82-98^\circ$ und „*trans*“-Bindungswinkeln von $172-177^\circ$ hervor (Abb. 1).

[*] Prof. Dr. J. Lorberth, Priv.-Doz. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Dr. L. Labib, Prof. Dr. M. El-Essawi
Chemistry Department, University of Alexandria
Alexandria, A.R.E. (Ägypten)

[**] Diese Arbeit wurde von der Degussa, Hanau, durch Chemikalienspenden unterstützt.

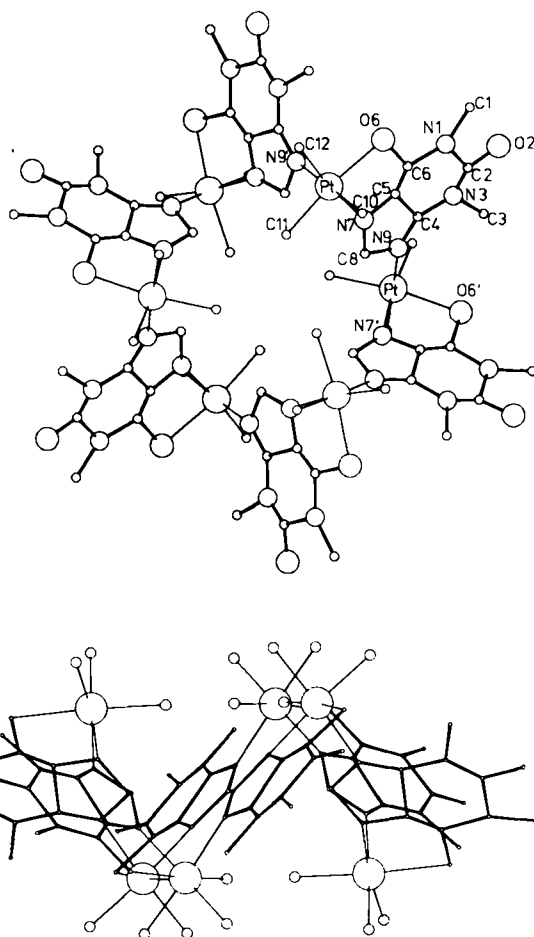


Abb. 1. Struktur des Hexamers $[Me_3Pt-thp]_6$ im Kristall des Komplexes $[Me_3Pt-thp]_6 \cdot 12CHCl_3$. Oben: Blick aus Richtung der $\bar{3}$ -Achse (willkürliche Atomradien); unten: Seitenansicht des Moleküls. – Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: Pt-N9 221(2), Pt-N7' 217(2), Pt-O6' 234(2), Pt-C10 205(2), Pt-C11 207(2), Pt-C12 207(3), N1-C1 148(3), N1-C2 141(3), C2-O2 122(3), C2-N3 139(3), N3-C3 148(3), N3-C4 141(3), C4-N9 133(3), C4-C5 136(3), C5-C6 140(3), C6-O6 129(3), C5-N7 137(3), N7-C8 137(3), C8-N9 138(2), C6-N1 137(3); N9-Pt-N7' 85.3(6), N9-Pt-O6' 92.5(7), N9-Pt-C11 94.2(8), N9-Pt-C12 91.2(9), N9-Pt-C10 175.8(9), N7'-Pt-O6' 78.8(7).

Die Pt-N- und Pt-O-Abstände liegen mit 217 und 221 pm bzw. 234 pm im Erwartungsbereich für vergleichbare $[Me_3Pt-X]_4$ -Tetramere (Tabelle 1); die Pt-C-Abstände gleichen mit 205–207 pm fast den Tetramer-Werten. Eine Sei-

Tabelle 1. Vergleich einiger Strukturparameter der Tetramere $[Me_3Pt-X]_4$ und $[Me_3Pt-thp]_6$.

X	Pt-X [pm]	Pt-Pt [pm]	X-X [pm]	X-Pt-X [°]	Pt-X-Pt [°]	Pt-C [pm]	Lit.
Cl	248	373	328	81.0	99.0	209	[4]
Br	268	393	363	85.4	94.3	201	[6]
I	281.9	411	385.2	86.2	93.7	202	[8]
OH	222	342.0	278	77.6	101.2	204	[11]
N_3	225	344.9		80.0	100.0	205	[9]
SCN	255 (S) 208 (N)	383		82.4	97.3	203	[10]
SCH_3	247	378	315	79.3	99.1	207	[13]
$[Me_3Pt-thp]_6$	217 (N) 221 (N) 234 (O)			85.5		206	

tenansicht des Hexamers in Abbildung 1 unten zeigt deutlicher die Besonderheiten dieser Struktur: Die sechs thp-Liganden werden durch eine *cis*-Verknüpfung benachbarter Guaninringe, wie sie auch bei der DNA-Komplexierung durch Pt^{II}-Komplexe beobachtet wird, sowie durch eine zusätzliche Pt-O-Bindung (zur Vervollständigung des Oktaeders am Pt^{IV}-Atom) so orientiert, daß sie in einer Schicht zwischen jeweils drei Me₃Pt-Gruppierungen zu liegen kommen.

Diese Art einer zusätzlichen Pt-O-Bindung neben den zu erwartenden Pt-N-Bindungen ist neu: Selbst in Fällen, wo dies für Pt^{IV}-Atome prinzipiell möglich wäre, z. B. in einem *trans*-[(NH₃)₂Pt^{IV}-1-methylcytosin]-Komplex^[15] wird ausschließlich Chelatbildung über Stickstoffatome beobachtet; dieses Problem ist ausführlich diskutiert worden^[16]. Chelatkomplexe von Titanocen mit Xanthin^[17] und Theophyllin^[18] zeigen für Xanthin die Besonderheit zweier N,O-koordinierter sowie einer N,Cl-koordinierten Titanocengruppe, während für Theophyllin nur ein 1:1-Komplex mit Titanocen (N7-O6-Koordination) gebildet wird.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.5 g (0.086 mmol) [Me₃Pt(H₂O)₃]₂SO₄ in 20 mL Wasser werden 20 mL einer wäßrigen Lösung von 0.38 g (0.17 mmol) Theophyllin-Kaliumsalz bei Raumtemperatur zugetropft, die Lösung 5 h unter Rückfluß gekocht und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet und der feste, weiße Rückstand aus wasserfreiem Acetonitril umkristallisiert. Man erhält weiße Kristalle, Fp > 215°C (Zers.). Ausbeute: ca. 50%. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde eine kleine Probe aus wasserfreiem CHCl₃ umkristallisiert.

Eingegangen am 15. Februar,
veränderte Fassung am 27. Mai 1988 [Z 2619]

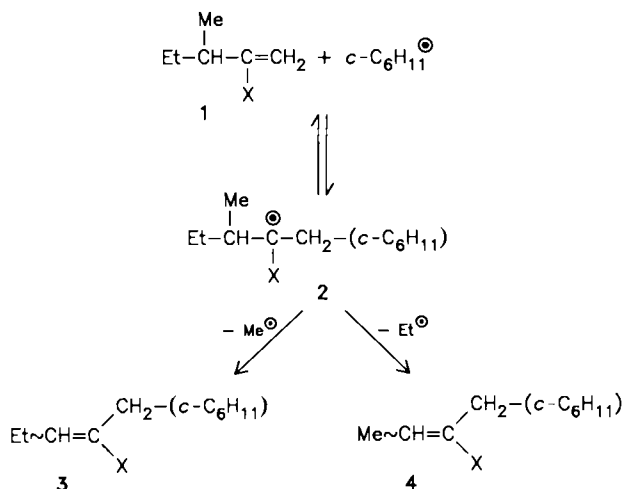
- [1] G. W. Adamson, J. C. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2616.
- [2] A. G. Swallow, M. R. Truter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 252 (1960) 205.
- [3] A. C. Hazell, M. R. Truter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 252 (1960) 218.
- [4] R. E. Rundle, J. D. Sturdivant, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1561.
- [5] R. N. Hargreaves, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. A* 1971, 90.
- [6] W. Massa, G. Baum, B. S. Seo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* (1988), im Druck.
- [7] G. Donnay, L. B. Coleman, N. G. Kriehoff, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 287.
- [8] R. Allmann, D. Kucharczyk, *Z. Kristallogr.* 165 (1983) 227.
- [9] M. Atam, U. Müller, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) 435.
- [10] B. Vance, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 441.
- [11] H. S. Preston, J. C. Mills, C. H. L. Kennard, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 447.
- [12] G. Smith, C. H. Kennard, T. C. Mak, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) C7.
- [13] H. Herdtweck, B. S. Seo, H. Donath, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* (1988), im Druck.
- [14] N. H. Agnew, T. G. Appleton, J. R. Hall, G. F. Kilmister, I. J. McMahon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 324.
- [15] R. Beyerle-Pfärr, H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1510.
- [16] J. Reedijk, A. M. J. Fichtinger-Schepman, A. T. van Oosterom, P. van de Putte, *Struct. Bonding Berlin* 67 (1987) 53.
- [17] A. L. Beauchamp, F. Belanger-Gariepy, A. Mardhy, D. Cozak, *Inorg. Chim. Acta* 124 (1986) L23.
- [18] D. Cozak, A. Mardhy, M. J. Olivier, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2600.
- [19] Kristallstrukturbestimmung von C₁₀H₁₆N₄O₂Pt·2CHCl₃: Raumgruppe R₃, a = 2220.7(8), c = 2231.4(9) pm, Z = 18; 1322 unabhängige Reflexe mit F₀ > 5σ wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit MoKα-Strahlung bei 163 K vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 70.9 cm⁻¹). Ohne Einbeziehung der H-Atome ergaben sich bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für Pt und Cl (136 Parameter) die Zuverlässigkeitsfaktoren R = 0.054 und R_w = 0.049 (w = 1/σ²(F₀)). Die beiden CHCl₃-Moleküle wiesen trotz der niedrigen Meßtemperatur zum Teil sehr hohe anisotrope Temperaturfaktoren auf, was auf Fehlordnung hinweist, durch die das Ergebnis der Verfeinerung etwas beeinflußt sein dürfte. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 187, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Einfluß polarer und sterischer Effekte auf die Selektivität der β-Spaltung von Alkyl-Radikalen**

Von Kurt Klenke, Jürgen O. Metzger* und Stefan Lübben

Die β-Spaltung von Radikalen spielt eine wichtige Rolle im komplexen Reaktionsgeschehen der Pyrolyse, Verbrennung und Photooxidation sowie beim thermischen Polymerabbau^[1] und zunehmend auch in präparativ nützlichen Reaktionen^[2]. Die Selektivität der β-Spaltung wurde wenig studiert. Wir haben nun Experimente zum Nachweis polarer und sterischer Effekte bei der β-Spaltung von Alkyl-Radikalen durchgeführt.

Durch Addition von Cyclohexyl-Radikalen (c-C₆H₁₁•) an die Alkene 1 wurden die Radikale 2 erzeugt. Diese fragmentieren in einer intramolekularen Konkurrenzreaktion zu den Produkten 3 und 4 unter Abspaltung von Methyl- bzw. Ethyl-Radikalen^[3]. Durch Variation des Substituenten X am Radikalkohlenstoffatom kann der polare Effekt von X auf die Selektivität der Radikalspaltung untersucht werden^[5]. Die Produkte 3 und 4 werden jeweils als (*E*)- und (*Z*)-Isomer gebildet, so daß auch der polare Effekt von X auf die Stereoselektivität deutlich wird.



a, X = COOMe; b, X = Ph; c, X = *p*-MeO-C₆H₄; d, X = *p*-Cl-C₆H₄

Die Ergebnisse (Tabelle 1) sind in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Das Benzyl-Radikal 2b fragmentiert langsamer als das Methoxycarbonylalkyl-Radikal 2a, da 2b

Tabelle 1. β-Spaltung der Radikale 2 zu den Produkten 3 und 4 bei 350°C [3].

2	Ausb. [a] [Mol-%]	[4]/[3] [b]	[(<i>E</i>)-4]/[(<i>Z</i>)-4]	Δ <i>E</i> _s [c] [kJ/mol]	<i>A</i> ₄ / <i>A</i> ₃ [c]
a	14.7	17.8 (1.25)	3	-18.2 ± 2	0.6 ± 0.2
b	6.0	7.3 (0.86)	2.5	-4.5 ± 0.5	3.0 ± 0.3
c	7.4	8.9 (0.95)	2.3	-8.4 ± 0.6	1.6 ± 0.2
d	9.0	9.4 (0.97)	2.3	-7.2 ± 0.8	2.4 ± 0.5

[a] Summe der β-Spaltungsprodukte 3 und 4 bezogen auf eingesetztes Alken 1. [b] In Klammern: Selektivität S = log([4]/[3]). [c] Δ*E*_s = *E*_s(4) - *E*_s(3); 300–450°C.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger, Dr. K. Klenke,
Dipl.-Chem. S. Lübben
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.