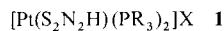


Platin-Komplexe der Anionen $\text{Se}_2\text{N}_2^{2-}$ und $\text{Se}_2\text{N}_2\text{H}^+$; Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Pt}(\text{Se}_2\text{N}_2\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{Cl}$

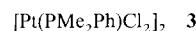
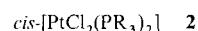
Von Paul F. Kelly, Ivan P. Parkin, Alexandra M. Z. Slawin, David J. Williams und J. Derek Woollins*

Seit längerem beschäftigen wir uns mit der Synthese von Metall-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, da diese häufig sonst nicht zugängliche SN-Anionen zu stabilisieren vermögen und, wie im Falle von **1**, Kristallstrukturen aufweisen



können, in denen sowohl Anionen als auch Kationen gestapelt vorliegen^[1, 2]. Während viele S-N-Heterocyclen bekannt sind, kennt man von dem Schwefelhomologen Selen nur einen Stickstoff-Heterocyclus: Se_4N_4 . Aufgrund der extremen Stabilität von **1** erwarteten wir jedoch, daß sein Selenanalogon, einmal hergestellt, leicht zu handhaben sein würde, d. h. zur Entwicklung einer neuen Se-N-Chemie führen könnte, und daß es darüber hinaus interessante Festkörpereigenschaften aufweisen könnte.

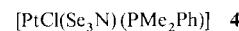
Vor kurzem erschien eine Mitteilung^[3] über die Reaktion von Se_4N_4 mit WCl_6 zu $[\text{WCl}_4(\text{NSECl})_2]$. Wir fanden^[4, 5], daß S_4N_4 mit **2** und **3** zu $[\text{PtCl}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})(\text{PR}_3)]/$



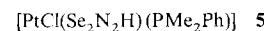
$[\text{PtCl}(\text{S}_3\text{N})(\text{PR}_3)]$ bzw. $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{S}_4\text{N}_4)]$ reagiert. Diese Beobachtungen veranlaßten uns, die Reaktionen von Se_4N_4 mit **2**, $\text{PR}_3 = 1/2 \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe), PPh_3 , PMe_2Ph , PEt_3 , und **3** zu untersuchen.

Beim Refluxieren einer Lösung von Se_4N_4 und **2** in Xylool bei 160°C trat keine Reaktion ein. (**Vorsicht:** Se_4N_4 ist sehr viel instabiler als S_4N_4 und explodiert heftig bei Berührung mit einem Metallspatel!).

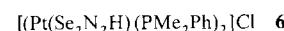
Die Umsetzung von Se_4N_4 mit **3** in refluxierendem CHCl_3 ergab hingegen ein Gemisch von Produkten, darunter **4**, das wir kürzlich röntgenographisch charakterisiert haben^[6].



Das zweite Hauptprodukt konnten wir nun chromatographisch isolieren und massenspektrometrisch als **5** identifizieren.



Im Gegensatz zu seinem Schwefelanalogon ist **5** in Lösung allerdings nicht besonders stabil; Versuche, es zu kristallisieren, scheiterten bislang. Wie im Falle des Schwefel-Systems gelang jedoch der Halogen-Phosphan-Austausch: Das Gemisch aus **4** und **5** reagierte mit PMe_2Ph zu **6**, das problemlos



kristallisierte. Die Röntgenstrukturanalyse von **6** (Abb. 1)^[7] ergab eine im wesentlichen planare $\text{P}_2\text{PtSe}_2\text{N}_2$ -Einheit^[8] mit den zu erwartenden unterschiedlichen Pt-P(1)- und Pt-P(2)-Bindungslängen, die den *trans*-Einfluß der Selen- und Stickstoffsubstituenten widerspiegeln, sich aber kaum von den

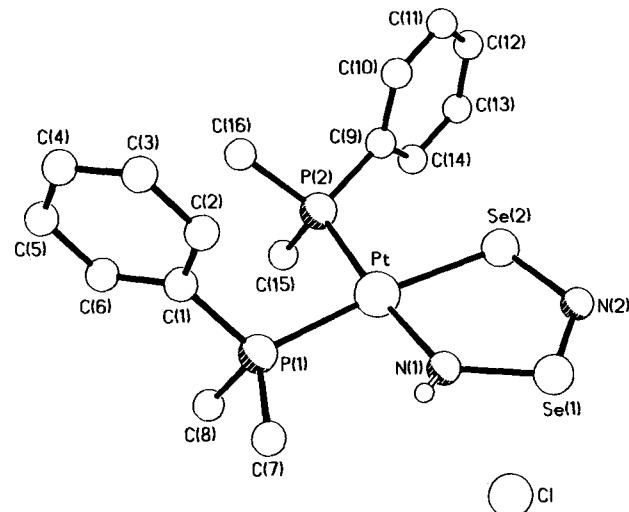


Abb. 1. Die Struktur von **6** im Kristall: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-P(1) 2.305(3), Pt-P(2) 2.260(4), Pt-N(1) 2.021(10), Pt-Se(2) 2.405(1), N(1)-Se(1) 1.758(11), Se(1)-N(2) 1.718(10), N(2)-Se(2) 1.794(11); P(1)-Pt-P(2) 95.4(1), N(1)-Pt-Se(2) 87.1(3), Pt-N(1)-Se(1) 124.6(5), N(1)-Se(1)-N(2) 104.0(5), Se(1)-N(2)-Se(2) 120.6(7), N(2)-Se(2)-Pt 103.6(3).

Pt-P-Bindungslängen im Schwefelanalogon **1**^[2] unterscheiden. Die Bindungslängen im PtSe_2N_2 -Ring folgen dem bereits bekannten Muster, d. h. E(2)-N(2) > E(1)-N(1) > E(1)-N(2) (E = S, Se), obwohl die Unterschiede in **6** weniger ausgeprägt sind als in **1**.

Erwartungsgemäß nehmen die E-Pt-N-Winkel geringfügig zu, um sich den längeren Bindungen im PtSe_2N_2 -Ring anzupassen, und die leicht deformierbaren Winkel an E(1) und E(2) etwas ab; die Winkel an den Stickstoffatomen bleiben beim Übergang von **1** nach **6** nahezu unverändert. Im Gegensatz zum Kation von **1** ist das von **6** nicht mehr annähernd C_2 -symmetrisch. Die Folge davon ist eine Änderung in der Packung der Kationen: Während in **1** ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$; X = Cl) der Kristall durchgehend aus gestapelten „dimeren“ Kationen aufgebaut ist, liegen hier diskrete Kationen-„dimere“ vor, deren PtSe_2N_2 -Ringe parallel und überlappend gestapelt sind (Abb. 2). Der Inter-

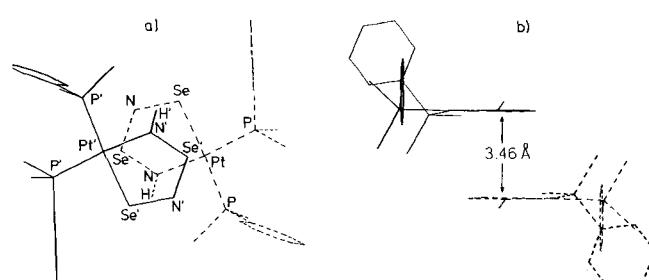


Abb. 2. Aufsicht (a) und Seitenansicht (b) zeigen die gestapelte Anordnung der Kationendimere in **6**; der $\text{Pt} \cdots \text{Se}'/\text{Pt}' \cdots \text{Se}$ -Abstand beträgt 3.52 Å.

planarabstand beträgt 3.46 Å und der $\text{Pt} \cdots \text{Se}'/\text{Pt}' \cdots \text{Se}$ -Abstand 3.52 Å^[9].

Ein leicht überraschendes Merkmal der Struktur von **6** ist die relative Lage von Anionen und Kationen zueinander. Obwohl das Cl^- -Ion aufgrund seiner Nachbarschaft zur N(1)-H-Gruppe für Wasserstoffbindungen zur Verfügung steht, ist die N-H · · · Cl-Anordnung dafür nicht optimal, und tatsächlich befindet sich das Cl^- -Ion näher an Se(1) (3.11 Å) als an N(1) (3.19 Å).

Die Verbindungen **4–6** sind die ersten Komplexe mit Se-N-Anionen und belegen, daß PtSe_3N_- und PtSe_2N_2 -Ringe

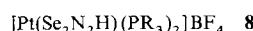
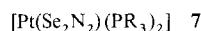
* Dr. J. D. Woollins, Dr. P. F. Kelly, I. P. Parkin,

A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams

Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology
South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

stabil sind. Dennoch ist der eben beschriebene Syntheseweg nicht sonderlich zufriedenstellend, da Se_4N_4 äußerst gefährlich und die Ausbeute niedrig ist (die Gesamtausbeute an **6** beträgt ca. 2%). Wir haben deshalb eine neue Methode unter Verwendung von flüssigem Ammoniak entwickelt.

Nach Zugabe von SeCl_4 zu flüssigem Ammoniak erhält man eine blaßorange Lösung und einen grünen Niederschlag (**Vorsicht:** Dieser Niederschlag kann bei Raumtemperatur oder beim Versetzen mit Wasser heftig explodieren!), der nach Erwärmen auf Raumtemperatur in einem Druckgefäß Se_4N_4 liefert. Wenn jedoch **2** zu dem Reaktionsgemisch in flüssigem Ammoniak gegeben wird, isoliert man nach Erwärmen auf Raumtemperatur im Argonstrom **7** in bis zu 74% Ausbeute. **7** kann zu **8** protoniert werden (ca. 70%



Ausbeute; NMR-spektroskopisch: quantitative Umsetzung). Diese neue Eintopfsynthese ist sehr bequem, relativ ungefährlich und macht präparativ nutzbare Mengen von Metall-Selen-Stickstoff-Verbindungen zugänglich, die zum Aufbau neuer Heterocyclen dienen könnten. Die Existenz von **4–8** legt die Erschließung einer vielfältigen Chemie der Se-N-Anionen nahe.

Experimentelles

6: Das Gemisch aus 90 mg (0.24 mmol) Se_4N_4 und 200 mg (0.24 mmol) **3** in 25 mL CHCl_3 wurde ca. 12 h auf 90 °C erhitzt. Es resultierte eine dunkle Lösung und ein schwarzer Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 30 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die Lösung durch Kieselgur filtriert und auf eine „bio-beads“-Gelpermeationssäule (S-X8) gegeben, von der sie mit CH_2Cl_2 eluiert wurde. Dabei bildeten sich drei Zonen, von denen die am langsamsten wandernde (violett-blauer Farbe) gesammelt und im Vakuum getrocknet wurde. Man erhielt ein Gemisch aus **4** und **5** (17 mg). [An dieser Stelle können **4** und **5** durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt werden. Die violette Spezies **5** ($R_f \approx 0.2$, CH_2Cl_2 als Eluens) wurde massenspektrometrisch (m/z 556 (M^+); 426 ($[\text{Pt}(\text{SeN})(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$) und ^{31}P -NMR-spektroskopisch ($\delta = -26.3$; $^1\text{J}({}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}) = 3178$ Hz) identifiziert.] Das Gemisch aus **4** und **5** wurde in 20 mL THF gelöst und mit 1 mL einer 0.03 M Lösung von PMe_2Ph in THF versetzt. Die dunkelviolette Farbe des Gemisches wechselte sofort nach blaßrot, später nach gelb-orange. Nach 20 min Rühren wurde das Volumen im Vakuum auf 1 mL eingeengt und das Rohprodukt nach Zugabe von Hexan als blaßrosa-oranger Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **6** wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine CH_2Cl_2 -Lösung erhalten.

7, PR₃ = 1/2 dppe: 0.60 g (19.8 mmol) SeCl_4 wurden bei –78 °C vorsichtig in kleinen Portionen zu 30 mL flüssigem Ammoniak gegeben. Man erhielt einen grünen Feststoff und eine blaßorange Lösung. 0.21 g (3.15 mmol) $[\text{PtCl}_2 \text{ dppe}]$ wurden hinzugefügt. Die Suspension wurde 2 h bei –78 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht (ca. 0.5 h), wobei das Ammoniak im Argonstrom verdampfte. Man erhielt einen orange-grünen Feststoff. Extraktion mit 50 mL CH_2Cl_2 und Filtration durch Kieselgur/Glaswolle ergab eine orange Lösung, aus der nach Überschichten mit 50 mL Petrolether orange Kristalle von **7, R = 1/2 dppe**, kristallisierten (0.184 g, 74%). Es wurden zufriedenstellende Elementaranalysen und die erwarteten IR-, Massen- sowie ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta = 45.7, 37.1$; $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 10$, $^1\text{J}(\text{Pt}, \text{P}) = 2817, 2627$ Hz) erhalten.

8, PR₃ = 1/2 dppe: Zu 0.057 mmol **7, PR₃ = 1/2 dppe**, gelöst in 10 mL THF/Benzol (1/1) wurden drei Tropfen $\text{HBF}_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ (85proz. in Ether, Aldrich) gegeben. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur 2 h gerührt, wobei die Farbe der Lösung von hellorange nach grünbraun wechselte. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wurde in 5 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Man erhielt grüne Kristalle von **8, PR₃ = 1/2 dppe**, (0.040 mmol, 71%, quantitativ laut ^{31}P -NMR), die zufriedenstellende Elementaranalysen und die erwarteten IR-, Massen- sowie ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta = 48.9, 36.2$; $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 10$, $^1\text{J}(\text{Pt}, \text{P}) = 2698, 3094$ Hz) liefern.

Die Komplexe mit anderen Phosphan-Liganden wurden analog in Gesamtausbeuten von 25–40% hergestellt.

Eingegangen am 13. März 1989 [Z 3230]

[1] R. Jones, P. F. Kelly, C. P. Warrens, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 711.

[2] R. Jones, P. F. Kelly, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 803.

- [3] J. Adel, A. El-Kholi, W. Willing, U. Müller, K. Dehncke, *Chimia* 42 (1988) 70.
- [4] J. M. Jolliffe, P. F. Kelly, J. D. Woollins, unveröffentlicht.
- [5] M. B. Hursthouse, M. Motavalli, P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Polyhedron*, im Druck.
- [6] P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [7] Kristallstrukturdaten von **6**, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{PtSe}_2$, $M = 693.8$: monoklin, $a = 24.331(10)$, $b = 10.088(5)$, $c = 19.409(5)$ Å, $\beta = 117.35(3)$ °, $V = 4231$ Å³, Raumgruppe $I2/a$ (es wurde die raumzentrierte Zelle gewählt, da die C-Flächen-zentrierte Zelle einen Winkel β von 131.8° aufwies), $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.18$ g cm^{−3}, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 193$. Nicolet-R3m-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop bis zu einem R -Wert von 0.049 verfeinert (1982 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe beobachtet [$\theta \leq 50^\circ$, $|F_0| > 3 \sigma(|F_0|)$]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitals angefordert werden.
- [8] In Übereinstimmung mit unserem Befund bei **1** liegt das H an N(1) beträchtlich außerhalb der PTE_2N_2 -Ebene (E = S, Se). Wir haben dieses Phänomen nun in einer ausreichenden Zahl von Fällen beobachtet, um von der Realität dieses Effektes überzeugt zu sein.
- [9] In $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{Cl} \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ sind die entsprechenden Werte 3.48 und 3.50 Å [2].

N-Arylierung und N,N-Dibenzylierung von koordinativ gebundenem N_2 mit organischen Halogeniden; Unterschiede in der Reaktivität von *trans*-[Mo(N_2)₂(Me₈[16]anS₄)] und seinen Phosphan-Analoga **

Von Toshikatsu Yoshida*, Tomohiro Adachi, Tatsuo Ueda, Manabu Kaminaka, Nobuyoshi Sasaki, Taiichi Higuchi, Takayuki Aoshima, Izumi Mega, Yasushi Mizobe und Masanobu Hidai*

Die Bildung von C-N-Bindungen durch Reaktion von N_2 , das an Übergangsmetallzentren koordiniert ist, und organischen Verbindungen wurde im Hinblick auf die Entwicklung neuer Syntheseverfahren für Organostickstoffverbindungen intensiv studiert^[1–5]. Dabei fand man, daß viele organische Verbindungen, etwa RX (R = Alkyl, Acyl) und Säureanhydride, mit Mo^{0-} , W^{0-} und Re^{I-N_2} -Phosphan-Komplexen zu Organodiazenido- und/oder -hydrazido-Komplexen reagieren. Bisher gelangen, abgesehen von der über den Diazenido-Komplex $[\text{WX}(\text{N}_2\text{H})(\text{dppe})_2]$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2$) indirekt verlaufenden *N*-Arylierung mit dem sehr stark elektrophilen Arylfluorid 2,4-(NO₂)₂C₆H₃F^[6, 7], jedoch mit Aryl X und PhCH₂X keine *N*-Arylierungen bzw. *N*-Benzylierungen von koordiniertem N_2 ^[2, 3].

Kürzlich berichteten wir über die Synthese des neuen Molybdän(0)-distickstoff-Komplexes *trans*-[Mo(N_2)₂(Me₈[16]anS₄)] **1** mit dem vierzähligen Thiokronenether-

[*] Prof. Dr. T. Yoshida, T. Adachi, T. Ueda, M. Kaminaka, N. Sasaki
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences
University of Osaka Prefecture
Sakai, Osaka 591 (Japan)

Prof. Dr. T. Higuchi
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka City University
Sumiyoshi, Osaka 558 (Japan)

Prof. Dr. M. Hidai, T. Aoshima, I. Mega, Dr. Y. Mizobe
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering
Tokyo University
Hongo, Tokyo 113 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministry of Education, Science, and Culture (Grant-in-Aid for Scientific Research No. 61125004) und der Asahi Glass Foundation for Industrial Technology (M. H.) gefördert. — Me₈[16]anS₄ = 3,3,7,7,11,11,15,15-Octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecan