

Abb. 1. 20 mg Wilkinson-Katalysator und 200 μL Acrylnitril in 1 mL C_6D_6 gelöst; NMR-Spektren bei 80 MHz mit einem 45°-Puls; A = Acrylnitril; B = Propionitril; NMR-Puls nach 30 s Hydrierung mit (a) angereichertem Orthowasserstoff (I_{Ortho}) und (b) angereichertem Parawasserstoff(I_{Para}). (c) NMR-Puls einige Minuten nach Abbruch der Hydrierung. Das Propionitrilkernspinsystem ist relaxiert, und übrig bleibt das schwache thermische Signal $I_{\text{thermisch}}$.

ment erhält man daher die Gesamtintensität I des NMR-Signals des Reaktionsproduktes additiv aus zwei entsprechend den prozentualen Anteilen von Ortho- und Parawasserstoff gewichteten Teilintensitäten. Für die Hydrierung mit Wasserstoff im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur (75% Ortho- und 25% Parawasserstoff) ergibt sich Gleichung (b).

$$I_{\text{thermisch}} = 1/4 I_{\text{Para}} + 3/4 I_{\text{Ortho}} \quad (\text{b})$$

Der Besetzungsunterschied der Kernspinniveaus, der dem Signal $I_{\text{thermisch}}$ zugrunde liegt, folgt der Boltzmann-Verteilung, ist also um einige Größenordnungen kleiner (ca. 10^{-5}) als der Besetzungsunterschied, der den Signalen I_{Para} und I_{Ortho} zugrunde liegt, und daher vernachlässigbar (siehe Abb. 1 c). Daraus folgt Gleichung (c).

$$I_{\text{Ortho}} = -1/3 I_{\text{Para}} \quad (\text{c})$$

Diese Gleichung gilt nur für reinen Ortho- oder reinen Parawasserstoff. Für die experimentell zugänglichen Mischungsverhältnisse (Wärmeleitfähigkeitsmessung) muß sie erweitert werden, und man erhält ein Intensitätsverhältnis zwischen 1:5 und 1:6. Dies stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Intensitätsverhältnis der experimentellen Spektren überein.

Das komplementäre Verhalten der beiden Spinosomere bei Hydrierungen ist nach den obigen Betrachtungen unabhängig von der Stärke des angelegten Magnetfeldes und somit auch für Hydrierungen gültig, die außerhalb des NMR-

Spektrometers durchgeführt werden, wobei allerdings andere Polarisationsmuster auftreten^[15].

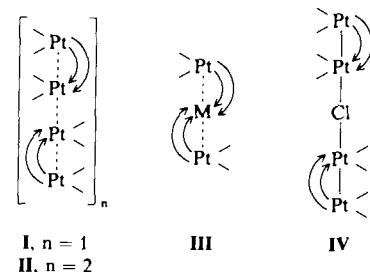
Eingegangen am 20. Juni 1989 [Z 3403]

- [1] J. Bargon, H. Fischer, *Z. Naturforsch.* A22 (1967) 1551.
- [2] H. R. Ward, R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5518.
- [3] A. R. Lepley, G. L. Closs: *Chemically Induced Magnetic Polarization*, Wiley, New York 1973.
- [4] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2645.
- [5] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5541.
- [6] R. L. Sweany, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8335.
- [7] Die Interpretation der Daten von P. F. Seidler, H. E. Bryndza, J. E. Frommer, L. S. Stuhl, R. G. Bergman, *Organometallics* 2 (1983) 1701, muß dementsprechend korrigiert werden.
- [8] T. C. Eisenachmid, R. U. Kirss, P. P. Deutsch, S. I. Hommeltoft, R. Eisenberg, J. Bargon, R. G. Lawler, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 8089.
- [9] R. U. Kirss, T. C. Eisenachmid, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8564.
- [10] Wir schlagen daher die Interpretation „Polarized Hydrogen Induced Polarization“ für das von Eisenberg geprägte Akronym PHIP vor.
- [11] Y. L. Sandler, *J. Phys. Chem.* 58 (1945) 58.
- [12] M. Dosière, *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 891.
- [13] P. J. Durrant, B. Durrant: *Introduction in Advanced Inorganic Chemistry*, Longmans, Green, London 1962, S. 368–371.
- [14] T. W. Bradshaw, J. O. W. Norris, *Rev. Sci. Instrum.* 58 (1987) 83.
- [15] M. G. Pravica, D. P. Weitekamp, *Chem. Phys. Lett.* 145 (1988) 255.

Platin in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe + 2.75: Ein linearer Vierkern-Komplex mit der Modellnucleobase 1-Methylthymin **

Von Oliver Renn, Alberto Albinati*
und Bernhard Lippert*

Neben der Vielzahl gemischtvaleenter Verbindungen des Platins mit polymerem Aufbau, die sich über direkte (Pt ··· Pt)-Stapelkontakte^[1] oder über axiale Halogenobrücke stabilisieren^[2, 3], sind seit geraumer Zeit auch kleinere Aggregate bekannt. In diesen vier- bzw. achtkernigen Komplexen I und II, die sich ausnahmslos von *cis*-[(NH₃)₂Pt^{II}] und deprotonierten cyclischen^[4–6] oder offenkettigen Amiden^[7] ableiten, liegen gestapelte zweikernige Einheiten mit Kopf-Kopf-verbrückenden Amidatliganden und direkten (Pt ··· Pt)-Kontakten vor; die mittlere Oxidationsstufe von Pt beträgt + 2.25^[4, 6b, 7] bzw. + 2.5^[5]. Ein weiterer Typ (III), der bisher nur mit M = Pd isoliert wurde^[8], weist eine dreikernige Struktur mit einer mittleren Oxidationsstufe von + 2.33 der drei Metallatome auf.



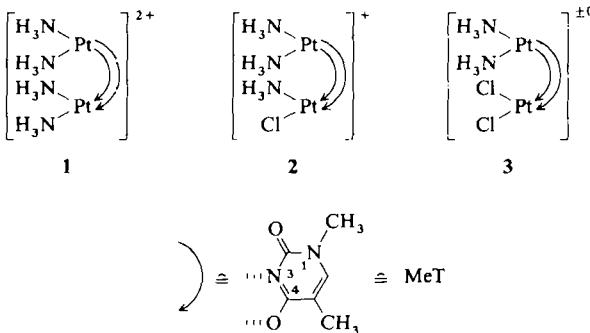
[*] Prof. Dr. B. Lippert, Dipl.-Chem. O. Renn
Fachbereich Chemie, Lehrstuhl III Anorganische Chemie der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Prof. Dr. A. Albinati
Istituto Chimico Farmaceutico e Tossicologico della Università di Milano
Viale Abruzzi, 42, I-20131 Milano (Italien)

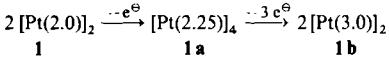
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem
Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wir berichten hier über einen neuen Typ eines chloroverbrückten Vierkern-Komplexes (**IV**), in welchem Platin in der formalen Oxidationsstufe +2.75 vorliegt.

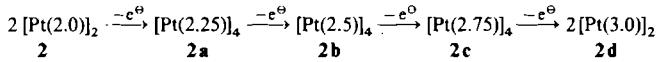
Gemischvalente Platinverbindungen mit den Nucleobasen Uracil, Thymin und Cytosin („Platin-Pyrimidin-Blau-Verbindungen“) interessieren u.a. im Hinblick auf ihre cancerostatischen Eigenschaften^[9]. Bei Arbeiten zur Charakterisierung solcher Spezies haben wir uns auch mit dem Oxidationsverhalten von Diplatin-Komplexen befaßt, die zwei 1-Methylthymin-Anionen in Kopf-Kopf-Anordnung sowie Amin- und Chloroliganden enthalten. Dabei fanden wir, daß Diplatin(II)-Komplexe des Typs **1** (4 NH₃-Ligan-



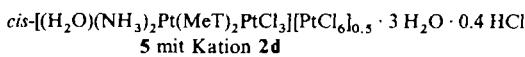
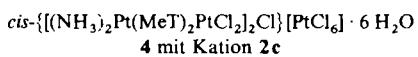
den) ein anderes Oxidationsverhalten zeigen als **2** (3 NH₃, 1 Cl⁻) und **3** (2 NH₃, 2 Cl⁻). So wird **1** in Abwesenheit von Cl⁻ durch Cer(IV) zunächst zum vierkernigen Platin(2.25)-Komplex **1a** und anschließend zum Diplatin(III)-Komplex



1b oxidiert^[10]; bei **2** und **3** werden dagegen neben der Pt(2.25)-Stufe weitere gemischvalente Komplexe durchschritten, die sich ebenfalls durch intensive Farbigkeit auszeichnen. So wird beispielsweise die aus **2** primär gebildete [Pt(2.25)]₄-Verbindung **2a** ($E_{\text{Pt}(2.0)/\text{Pt}(2.25)}^0 = 450 \text{ mV}$, $\lambda_{\max} = 740 \text{ nm}$, $\varepsilon = 16\,300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit Cer(IV) zunächst zu einer (oder zwei^[11]) weiteren Verbindung(en) oxidiert (**2b** (?), **2c**), die bei 480 nm absorbiert (absorbieren) und nach erneuter Zugabe von Cer(IV) schließlich in eine orangegelbe Diplatin(III)-Verbindung **2d** übergeht (übergehen). Die präparati-



ve Synthese der Kationen **2c** und **2d** in Form der Verbindungen **4** bzw. **5** gelang durch Oxidation von [2]Cl^[12] mit H₂PtCl₆ im Sauren (pH 0.3). Die Strukturen sind durch Elementar- und Kristallstrukturanalyse gesichert^[13]. Die mittleren Oxidationsstufen des Platins in den Kationen **2c** und **2d** betragen 2.75 bzw. 3.0. Unter Einbeziehung aller Pt-Atome, also auch der Anionen, ergeben sich durchschnittliche Oxidationszahlen von 3.0 und 3.2 für **4** bzw. **5**.



In beiden Oxidationsprodukten ist der zum Cl-Liganden cis-ständige NH₃-Ligand der Ausgangsverbindung **2** durch ein Cl⁻ ersetzt worden. Ähnliches wurde bereits bei einem verwandten Diplatin(III)-Komplex des 1-Methyluracils

(MeU) gefunden^[14]. In **5** ähnelt die Form des Kations **2d** stark der Form verwandter MeU-Komplexe^[16c], jedoch liegt in **5** eine Fehlordnung axialer Liganden (Cl, H₂O) und Cl⁻ aus HCl vor, die Gegenstand weiterer Verfeinerungen ist. Der Pt-Pt-Abstand beträgt 2.556(1) Å.

Das zentrosymmetrische [Pt(2.75)]₄-Kation **2c** besteht aus zwei über eine Chlorobrücke verbundenen Diplat-Einheiten der Zusammensetzung *cis*-(NH₃)₂Pt(MeT)₂PtCl₂ (Abb. 1). Diese Einheiten ähneln prinzipiell der Diplat(II)-

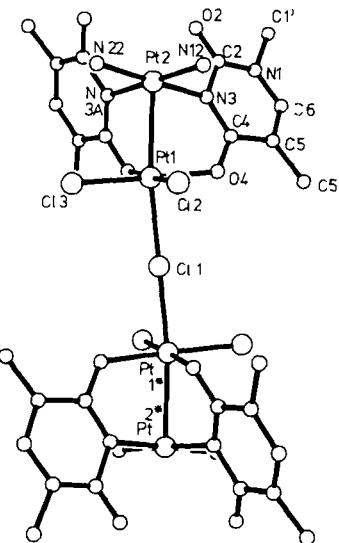


Abb. 1. Struktur des Kations **2c** in Verbindung **4**. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-Pt2 2.699(1), Pt1-Cl1 2.542(3), Pt1-Cl2 2.288(3), Pt1-Cl3 2.283(3), Pt1-O4 2.051(7), Pt1-O4A 2.034(7), Pt2-N3 2.027(8), Pt2-N3A 2.033(7), Pt2-N12 2.057(9), Pt2-N22 2.046(8), Pt2-Pt1-Cl1 167.00(2). Die Nummerierung von Ring A entspricht der des bezeichneten Rings.

Verbindung **3**^[12], jedoch unterscheiden sich beide signifikant in ihren Pt-Pt-Abständen: 2.699(1) Å in **2c**, 2.861(1) Å in **3**. Die Pt-Cl-Bindungen in der linearen Chlorobrücke (Pt1-Cl1-Pt^{*} 180°) sind deutlich länger als die äquatorialen Pt-Cl-Bindungen. Die Geometrie des Anions [PtCl₆]²⁻ ist normal. Außer H-Brücken treten keine Wechselwirkungen mit dem Kation auf. Es ist anzunehmen, daß die Linearität der Chlorobrücke entscheidend für die elektronische Delokalisation entlang der Pt₄-Kette ist. Sie spiegelt sich im Goldglanz der Verbindung sowie im ESR-Spektrum wider, das typisch für axialsymmetrische, gemisch-valente Pt-Ketten ist ($g_{\perp} = 2.411$, $g_{\parallel} = 1.987$).

4 (mit dem Kation **2c**) ist im Gegensatz zu [2]Cl und **5** (mit dem Kation **2d**) relativ schwerlöslich in Wasser. Das Kation **2c** ($\lambda_{\max} = 430$ –480 nm) ist instabil in Wasser und weist zeitabhängige Veränderungen im sichtbaren Spektralbereich auf. Eine Reduktion von **2d** mit Na₂S₂O₃ führt zu einer intensiven Absorption bei 463 nm, deren Maximum durch Zugabe von exakt 0.25 Äquivalenten S₂O₃²⁻ pro Pt erreicht wird und bei weiterer Zugabe von Na₂S₂O₃ wieder verschwindet^[15]. Bezogen auf **2c** ergibt sich ein Extinktionskoeffizient $\varepsilon \approx 21\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für diese Absorption.

Bei der hier beschriebenen Titelverbindung **4** mit dem Kation **2c** handelt es sich um den ersten linearen Pt₄-Komplex, in welchem formal drei Platin(III) und ein Platin(II) vorliegen.

Arbeitsvorschriften

4 mit Kation **2c**: In eine Lösung von 44 mg [2]Cl in 7.5 mL 1 n HCl werden 0.1 mL einer 25proz. Lösung von H₂PtCl₆ in H₂O getropft. Nach Kristallisation bei 4 °C in offener Schale wird die überstehende orangefarbene Lösung abpipettiert; die goldglänzenden Würfel werden mit H₂O und Aceton gewaschen. Ausbeute: 20%.

5 mit Kation **2d**: Eine Lösung von 44 mg [2]Cl in 7.5 mL 1 n HCl wird mit 0.3 mL einer 25proz. Lösung von H_2PtCl_6 in H_2O versetzt und bei $4^\circ C$ in offener Schale kristallisiert. Die überstehende orangefarbene Lösung wird abpipettiert; die roten Nadeln werden mit H_2O und Aceton gewaschen. Ausbeute: 40%. Alternativ wird **5** durch Umsetzung einer Suspension von **3** in 1 n HCl mit H_2PtCl_6 in ähnlicher Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 11. August 1989 [Z 3494]

- [1] K. Krogmann, *Angew. Chem. 81* (1969) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8* (1969) 35.
- [2] Zum Beispiel R. J. H. Clark, V. B. Croud, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 403, zit. Lit.
- [3] Zum Beispiel a) R. J. H. Clark, M. Kurmoo, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. 25* (1986) 409; b) L. G. Butler, M. Heinrichs Zietlow, C.-M. Che, W. P. Schaefer, S. Sridhar, P. J. Grunthaner, B. I. Swanson, R. J. H. Clark, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 1155.
- [4] J. K. Barton, H. N. Rabinowitz, D. J. Szalda, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc. 99* (1977) 2827.
- [5] K. Matsumoto, K. Fuwa, *J. Am. Chem. Soc. 104* (1982) 897.
- [6] a) B. Lippert, D. Neugebauer, *Inorg. Chem. 21* (1982) 451; b) P. K. Malscharak, I. D. Williams, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 6428; c) B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Inorg. Chem. 26* (1987) 1736; d) W. Micklitz, J. Riede, B. Huber, G. Müller, B. Lippert, *ibid. 27* (1988) 1979.
- [7] K. Sakai, K. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 3074.
- [8] W. Micklitz, G. Müller, B. Huber, J. Riede, F. Rashwan, J. Heinze, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 7084.
- [9] J. P. Davidson, P. J. Faber, R. G. Fischer, Jr., S. Mansy, H. J. Peresie, B. Rosenberg, L. Van Camp, *Cancer Chemother. Rep., Part 1* 59 (1975) 287.
- [10] $E^\circ(1/1\text{a})$ 560 mV (vs. Ag/AgCl); $E^\circ(1\text{a}/1\text{b})$ 720 mV. Details der Methode siehe [6d]. $\lambda_{max}(1\text{a})$ 740 nm, $\epsilon = 24\,100\,cm^{-1}\,M^{-1}$.
- [11] Form und Breite der 480-nm-Absorption lassen vermuten, daß diese möglicherweise eine Überlappung zweier Banden ist, wobei für eine $[Pt(2.5)]_2$ -Verbindung eine Absorption im Bereich von 510–520 nm zu erwarten wäre. Vgl. B. Lippert, *New J. Chem. 12* (1988) 715.
- [12] W. Micklitz, O. Renn, H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [13] Kristallstrukturanalysen: CAD-4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Raumtemperatur. – **4** mit Kation **2c**: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.562(2)$, $b = 11.058(3)$, $c = 18.728(3)\,\text{\AA}$, $\beta = 105.60(2)^\circ$, $V = 2705(2)\,\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $\omega/2\theta$ -Scan mit $2\theta \leq 50.0^\circ$, 4717 Reflexe (korrigiert für Absorption und Zerfall), 3298 beobachtete Reflexe mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$, Patterson- und Fourier-Methoden, anisotrope Temperaturfaktoren für Schweratome außer Kristallwasser-Sauerstoffatome, $R = 0.037$ (beobachtete Reflexe). Brücken-Cl-Atome (Cl1) und Pt3 ($PtCl_6^{2-}$ -Anion von **4**) auf kristallographischem Inversionszentrum (1), deshalb nur halbe Tetramer-Einheit und halbes Anion unabhängig, ein H_2O -Molekül fehlgeordnet, verfeinert mit Besitzfaktoren 0.5. – **5** mit Kation **2d**: Monoklin, Raumgruppe C_2/c , $a = 23.874(3)$, $b = 19.144(1)$, $c = 14.478(2)\,\text{\AA}$, $\beta = 123.18(1)^\circ$, $V = 5538(3)\,\text{\AA}^3$, $Z = 8$, $2\theta \leq 45.0^\circ$, 4852 beobachtete Reflexe mit $F_0 \geq 2.5\sigma(F_0)$, Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, $R = 0.064$ (beobachtete Reflexe). Kristallwasser, an Pt gebundenes Wasser und Cl fehlgeordnet, mögliche Modelle im Stadium der Verfeinerung. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54140, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Inorg. Chem. 25* (1986) 407.
- [15] Zum Vergleich: Na_2PtCl_6 wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (pH 3) nicht reduziert.

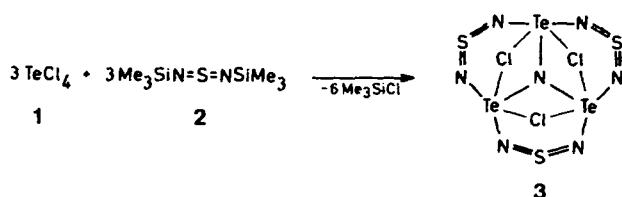
Synthese und Struktur des stabilen Tellurnitrids $(ClTeNSN)_3N^{**}$

Von Herbert W. Roesky*, Jörg Münzenberg und Mathias Noltemeyer

Von den bekannten Tellurnitriden weiß man bis heute nur, daß sie hochexplosiv sind^[1]. Über ihre Struktur oder ihre

Bindungsverhältnisse ist nichts bekannt, auch ihre Stöchiometrie ist fraglich. Unsere Untersuchungen über Metall- und Nichtmetall-Stickstoff-Verbindungen führten kürzlich zur Synthese eines Titanimidnitrids, in dem die Imid- und Nitridfunktionen durch Titanatome verbrückt sind. Wir waren überrascht, daß sich diese Verbindung erst oberhalb von $200^\circ C$ zersetzt^[2]. Dies veranlaßte uns zu versuchen, Tellur-Stickstoff-Bindungen ebenfalls durch Brückenbildung zu stabilisieren^[3]. Wir berichten jetzt über ein bei Raumtemperatur stabiles, nicht explosives Tellurnitrid.

Für die Synthese von $(ClTeNSN)_3N$ **3** wird Tellur(iv)-chlorid **1** und *N,N*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid **2** im



Molverhältnis 1:1 (bei geringem Überschuß an **2**) bei $0^\circ C$ in Toluol umgesetzt. Unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan (weitere Produkte ließen sich nicht eindeutig charakterisieren) entsteht **3** als gelber Festkörper, der sich ab $207^\circ C$ unter heftiger Reaktion zersetzt. Die Elementaranalyse^[4] bestätigt die Zusammensetzung von **3** und liefert keinen Hinweis auf eine Verbindung der zunächst erwarteten Zusammensetzung $Cl_2TeN_2S^{[5]}$. Im FD-Massenspektrum wird als schwerstes Fragment (m/z 388, bezogen auf $^{128}Te + ^{130}Te$) lediglich Te_2Cl_2NSN beobachtet.

Der endgültige Beweis für die Struktur von **3** folgt aus der Röntgenstrukturanalyse von Kristallen, die wir aus Dimethylformamid (DMF) erhielten. In ihnen sind drei Moleküle DMF über die Sauerstoffatome an die Telluratome von **3** koordiniert (Abb. 1).

Die drei Telluratome bilden mit den drei verbrückenden NSN-Liganden einen gewellten zwölfgliedrigen und mit den drei verbrückenden Chloratomen einen sechsgliedrigen Ring. In der Aufsicht (Abb. 1 oben) wird deutlich, daß die drei Telluratome durch ein weiteres Stickstoffatom, N(1), verbrückt werden^[6]. Die Seitenansicht (Abb. 1 unten) zeigt die trigonal-pyramidal Anordnung der Einheit $Te_3N(1)$. Die Te^{IV} -Atome haben in $3 \cdot 3$ DMF eine verzerrt oktaedrische Umgebung, wie sie von $(TeCl_4)_4$ bekannt ist^[7]. Die als sechste Liganden an die Te-Atome gebundenen DMF-Moleküle sind, nach dem großen Te-O-Abstand (250.5 pm) zu schließen, nur schwach koordinativ gebunden. Die Te-N(1)-Bindungslängen (Mittelwert 206.1 pm) liegen im Bereich derer von bekannten Verbindungen mit kovalenter Te-N-Bindung ($PhC(NSiMe_3)_2TeCl_3$ 209.6 pm^[8], $(Ph_3PNTeCl_3)_2$ 199.6 pm^[9]). Auch die übrigen sechs Te-N-Bindungen sind vergleichbar lang (Mittelwert 203.3 pm). Die S-N- (Mittel 152.4 pm) und Te-Cl-Abstände (Mittel 284.5 pm) stimmen mit denen in $Me_4Si_2N_4S_2$ ^[10] (Mittelwert 150.7 pm) bzw. $[Te_3Cl_3]^{10-}$ überein^[10] (Mittelwert 284.1 pm)^[11]. Während bei der eingangs erwähnten Titanverbindung^[2] der nitridische Stickstoff 104 pm aus der Ebene der Metallatome herausragt, sind es bei der Tellurverbindung **3** nur 40 pm. Der Einbau des nitridischen Stickstoffatoms könnte über ein NS^+ -Ion verlaufen, in Analogie zu der Beobachtung von Martinengo et al.^[12], daß $[Co_6N(CO)_{15}]^{10-}$ aus dem stickstofffreien Komplex-Dianion und Nitrosyltetrafluorborat entsteht. Zusammenfassend kann festgehalten werden: Verbindung **3** ist das erste

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. J. Münzenberg, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.