

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 °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° (1/1a) 560 mV (vs. Ag/AgCl); E° (1a/1b) 720 mV. Details der Methode siehe [6d]. λ_{max} (1a) 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 $P2_1/n$, $a = 13.562(2)$, $b = 11.058(3)$, $c = 18.728(3)$ Å, $\beta = 105.60(2)^\circ$, $V = 2705(2)$ Å 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 Besetzungsfaktoren 0.5. – **5** mit Kation **2d**: Monoklin, Raumgruppe C_2/c , $a = 23.874(3)$, $b = 19.144(1)$, $c = 14.478(2)$ Å, $\beta = 123.18(1)^\circ$, $V = 5538(3)$ Å 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*

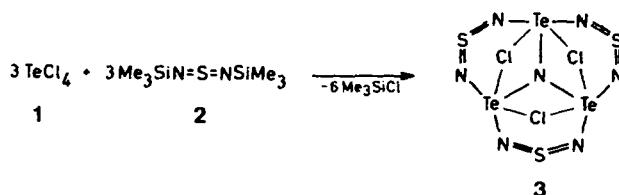
Von den bekannten Tellurnitriden weiß man bis heute nur, daß sie hochexplosiv sind^[13]. Über ihre Struktur oder ihre

[*] 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.

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 °C zersetzt^[12]. Dies veranlaßte uns zu versuchen, Tellur-Stickstoff-Bindungen ebenfalls durch Brückenbildung zu stabilisieren^[13]. 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 °C in Toluol umgesetzt. Unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan (weitere Produkte ließen sich nicht eindeutig charakterisieren) entsteht **3** als gelber Festkörper, der sich ab 207 °C unter heftiger Reaktion zersetzt. Die Elementaranalyse^[14] 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^[12] 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^{10-} -Ion verlaufen, in Analogie zu der Beobachtung von Martinengo et al.^[12], daß $[Co_6N(CO)_{15}]^{10-}$ aus dem stickstofffreien Komplex-Dianion und Nitrosyltetrafluoroborat entsteht. Zusammenfassend kann festgehalten werden: Verbindung **3** ist das erste

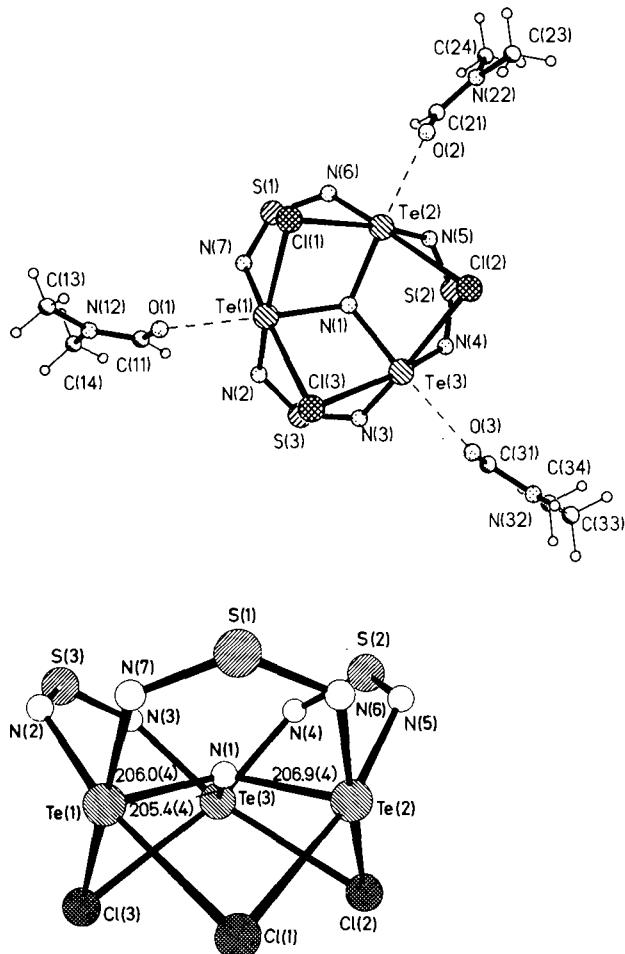


Abb. 1. Struktur von **3** · 3 DMF im Kristall. Oben: Aufsicht; Unten: Seitenansicht des Moleküls ohne DMF-Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Te(1)-Cl(1) 285.9(2), Te(1)-N(1) 206.0(4), Te(1)-N(7) 201.6(4), Te(1)-Cl(3) 282.6(2), Te(1)-N(2) 203.0(4), Te(2)-Cl(1) 283.7(2), Cl(1)-Te(1)-Cl(3) 99.6(1), Cl(1)-Te(1)-N(1) 80.9(1), Cl(3)-Te(1)-N(1) 82.0(1), Cl(1)-Te(1)-N(2) 169.8(1), Cl(3)-Te(1)-N(2) 85.3(1), N(1)-Te(1)-N(2) 91.0(2), Cl(1)-Te(1)-N(7) 87.3(1), N(1)-Te(1)-N(7) 91.3(2), N(2)-Te(1)-N(7) 86.7(2).

strukturell gesicherte Tellurnitrid und zugleich die erste Verbindung, bei der drei Atome über NSN-Liganden zu einem zwölfgliedrigen Ring verbunden sind und die mehrere TeN_3 -Einheiten als Baugruppen enthält.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 3.50 g (13 mmol) **1** in 120 mL Toluol gibt man tropfenweise bei 0 °C eine Lösung von 3.10 g (15 mmol) **2** in 40 mL Toluol. Die Lösung wird orange, und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Man erhält 2.2 g (74%) **3**. Umkristallisieren aus Dimethylformamid ergibt nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{CITeNSN})_3 \cdot 3 \text{ DMF}$. Wir können nicht mit Sicherheit sagen, ob beim Umkristallisieren eine Umlagerung stattfindet. Die solvafreie Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 207 °C. – IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1120\text{vs sh}, 1090\text{s}, 1060\text{vs sh}, 680\text{s}, 570\text{s}, 520\text{s}$. Ein $^{125}\text{Te-NMR}$ -Spektrum konnte wegen der zu geringen Löslichkeit von **3** in DMF nicht erhalten werden. Auch ein für $^{15}\text{N-NMR}$ -Untersuchungen geeignetes stickstofffreies Lösungsmittel ließ sich nicht finden.

Eingegangen am 16. August 1989 [Z 3505]

[1] H. Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 1210; *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 258 (1964) 2579; O. Schmitz-Dumont, B. Ross, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 1071.
 [2] H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 754.

[3] J. Münzenberg, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1915.
 [4] Analyse von **3** ($M_r = 683.39$): gef. (ber.): N 14.2% (14.35), Cl 16.4 (15.57).
 [5] Nach A. V. Zibarev, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 12 (1985) 2775, soll aus **1** und **2** die Verbindung $\text{Te}_3\text{N}_2\text{SCl}_2$ entstehen. Diese Verbindung ist jedoch nicht eindeutig charakterisiert worden.
 [6] Vergleiche hierzu C. Spang, F. T. Edelmann, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1247.
 [7] B. Buss, B. Krebs, *Angew. Chem.* 82 (1970) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 463; *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2795.
 [8] E. Hey, C. Ergezinger, K. Dehnische, *Z. Naturforsch.* B44 (1989) 205.
 [9] H. W. Roesky, *Angew. Chem.* 91 (1979) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 91.
 [10] B. Krebs, V. Paulat, *Angew. Chem.* 85 (1973) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 666.
 [11] **3** · 3 DMF ($M_r = 902.7$): Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1205.3(6)$, $b = 1104.3(6)$, $c = 2040.8(10)$ pm, $\beta = 100.92(3)$ °, $V = 2.6672 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.25 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.83 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0.4 \times 0.4 \times 0.4$ mm 3 , STOE-Vierkreisdiffraktometer, 4657 Reflexe bis $2\theta = 45$ °, davon 3463 symmetrieeinabhängig und 3156 mit $F_0 > 3 \sigma(F_0)$ in der Verfeinerung (SHELX 76) verwendet: $R = 0.025$, $R_w = 0.027$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0001 F_0^2$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54036, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [12] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, B. T. Heaton, J. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7095.

Ambidentes Verhalten des „neuen Vitamins“ Methoxatin (Cofaktor PQQ) gegenüber Metallen: Koordinative Stabilisierung der Pyrrolid- und der Semichinon-Form **

Von Brigitte Schwederski, Volker Kasack, Wolfgang Kaim,* Eberhard Roth und Jeanne Jordanov

Nach der Entdeckung und Charakterisierung des neuen Oxidoreduktase-Coenzyms Methoxatin (Cofaktor PQQ, 4,5-Dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrolo[2,3-*f*]chinolin-2,7,9-tricarbonsäure) bei methanogenen und anderen Mikroorganismen^[1] wurde dieses System kürzlich von mehreren Arbeitsgruppen als Aminooxidase-Cofaktor in Rinder-Serum etabliert^[2] und sogar als potentielles „neues Vitamin“ bezeichnet^[3]. Biochemische Studien haben Hinweise auf eine wichtige Funktion der 1 e^{\ominus} -reduzierten (= *o*-Semichinon-) Form von Methoxatin geliefert^[4]; aus Untersuchungen in Gegenwart von Metall-Ionen wurde auch die Möglichkeit einer Beeinflussung des Redoxverhaltens durch Koordination abgeleitet^[5]. Komplexe des Methoxatins^[6] mit $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})]^{2+}$ oder $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{terpy})]^{2+}$ ^[6b] wurden aufgrund ESR-spektroskopisch nachweisbarer ^{14}N -Hyperfeinstruktur als *N,O*-koordiniert beschrieben; wir berichten hier, daß mit dem π -rückbindenden Metallzentrum in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[7] eine O^4, O^5 -Koordination^[7a] mit resultierender Stabilisierung der *o*-Semichinon-Zwischenstufe^[7] wie auch der durch Resonanz begünstigten Pyrrol-deprotonierten Form stattfindet.

[*] Prof. Dr. W. Kaim, Dr. B. Schwederski, Dipl.-Chem. V. Kasack, Dipl.-Chem. E. Roth
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80
 Dr. J. Jordanov
 Département de Recherche Fondamentale, Service de Physique
 Centre d'Etudes Nucléaires, 85X
 F-38041 Grenoble Cédex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (Programm PROCOPE) gefördert. Wir danken ferner der Degussa AG und der Ciba AG für Chemikalien spenden.