

133.0 (C5), 131.0 (C3), 127.3 (C1), 115.4 (C6), 114.1 (C8), 100.4 (C1'), 75.8 (C5'), 73.4 (C3'). 70.2 (C2'), 68.2 (C4'), 60.5 (C6'), 37.1 (C9), 32.3 (CH₃), 31.9 (CH₂); UV/VIS (0.05 m Phosphat pH 7.4): λ_{max} [nm] (ϵ) 438 (24700); $[\pi]$ = -68.8 (c = 1.3, EtOH). Korrekte C,H,N-Analysen.

Eingegangen am 27. Mai 1991 [Z 4654]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

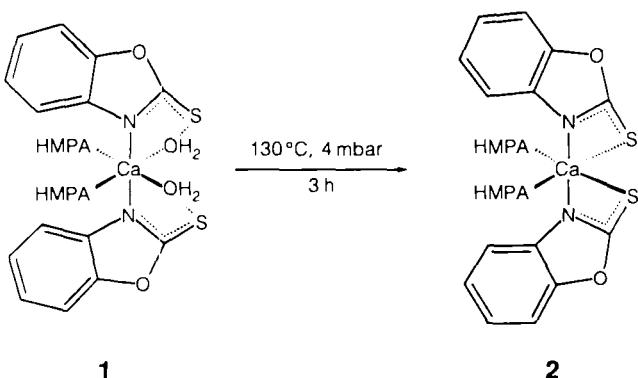
1, 7765-97-1; 2, 101-38-2; 3, 137041-53-3; 4, 118290-03-2; 5, 118290-04-3; 6, 118290-05-4; 7, 118290-06-5; 8, 3068-32-4; 9, 118290-07-6; 10, 118290-08-7.

- [1] M. J. O'Sullivan, J. W. Bridges, V. Marks, *Ann. Clin. Biochem.* 16 (1979) 221.
- [2] K. Aizawa, *Enzymologia* 6 (1939) 321.
- [3] J. Hofmann, M. Sernetz, *Anal. Chim. Acta* 163 (1984) 67.
- [4] M. Kuhr, H. Batz, R. Herrmann, W. Kleeman, H. Buschek, US 4668622 (1987) Boehringer; *Chem. Abstr.* 104 (1986) 51076c.
- [5] R. G. Sommer, T. L. Belchak, M. L. Bloczynski, S. J. Boguslawski, D. L. Clay, P. F. Corey, M. M. Foltz, R. A. Fredrickson, B. L. Halmo, R. D. Johnson, K. L. Marsfert, H.-V. Runzheimer, D. L. Morris, *Clin. Chem.* 36 (1990) 201.
- [6] H. Goldstein, W. Kopp, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 478.
- [7] R. Hill, G. R. Bedford, B. R. Webster, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2462.
- [8] J. M. Bruce, P. Knowles, *J. Chem. Soc. C* 1966, 1627.

Die Reaktion von PtCl₂ mit einem N,S,O-koordinierten Calciumkomplex: Synthese und Struktur eines Ca-Pt-Komplexanions**

Von Matthew G. Davidson, Paul R. Raithby, Ronald Snaith, Dietmar Stalke und Dominic S. Wright*

Vor kurzem berichteten wir über Aquakomplexe von metallierten organischen Verbindungen^[1]. In diesem Zusammenhang ist [Ox₂Ca(HMPA)₂(H₂O)₂] **1** besonders interessant, das durch Reaktion von 2-Benzoxazolthion (OxH, 2 Äquiv.) mit Ca(OH)₂ (1 Äquiv.) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA, 2 Äquiv.) dargestellt wurde. **1** kann sehr leicht zu [Ox₂Ca(HMPA)₂] **2** dehydratisiert werden^[1a]. Die Strukturmerkmale von **1** und **2** sind bemerkens-



wert: Während im wasserfreien Komplex **2** die Thioxo-Seitenarme an Ca²⁺ koordiniert sind, werden sie in **1** durch die Insertion von H₂O aus der Koordinationssphäre des Metalls

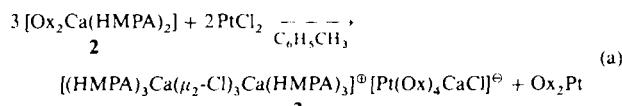
[*] Dr. D. S. Wright, M. G. Davidson, Dr. P. R. Raithby, Dr. R. Snaith, Dr. D. Stalke
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, CB2 1EW (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Gonville and Caius College, Cambridge, (Stipendium für D. S. W.) und durch den U.K. Science and Engineering Research Council sowie die Associated Octel (CASE-Stipendium für M. G. D.) gefördert. Wir danken Prof. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, für finanzielle Unterstützung für D. S. (DAAD/NATO-Stipendium). Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurden von Associated Octel patentrechtlich geschützt.

verdrängt und stabilisieren den resultierenden H₂O-Komplex durch S⁶⁻...H₂O-Wasserstoffbrückenbindungen.

Aufgrund dieser Befunde schien es uns denkbar, daß Komplexe wie **2** als neuartige Donorliganden für Metallsalze MZ_n fungieren könnten. Die offensichtlich schwachen Ca-S-Kontakte in **2** könnten dann gelöst und durch stärkere M-S-Bindungen ersetzt werden (unter Erhaltung der Ca-N-Koordination), wobei das Ca²⁺-Zentrum von **2** die Anionen Z²⁻ binden würde. Das hart/weich-Konzept ließ uns PtCl₂ als geeigneten Kandidaten für MZ_n erscheinen, da sowohl die Koordination von Pt²⁺ an S⁶⁻ als auch die von Ca²⁺ an Cl²⁻ günstig ist. In der Tat erhält man durch Reaktion von **2** (3 Äquiv.) in Toluol mit festem PtCl₂ (2 Äquiv.) unter Erwärmen eine leuchtend gelbe Lösung und einen gelben Niederschlag (Ox₂Pt) [Gl. (a)]. Abkühlen des Filtrats liefert **3** in Form goldgelber Kristalle in guter Ausbeute.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse^[2] besteht **3** aus einem durch Cl²⁻ und HMPA komplexierten Ca₂-Komplexkation und einem heteronuclearen Komplexanion. Zwei Toluolmoleküle besetzen freie Gitterplätze und zeigen weder mit



dem Kation noch mit dem Anion nennenswerte Wechselwirkungen. Das Kation (Abb. 1 oben) besteht aus zwei pseudooktaedrisch umgebenen Ca²⁺-Ionen; diese werden durch drei Cl²⁻-Ionen verbrückt (durchschnittlicher Ca-Cl-Abstand 2.80(1) Å) und sind weiterhin von je drei HMPA-Liganden umgeben (durchschnittlicher Ca-O-Abstand 2.27(2) Å). Dieses Kation ist anscheinend recht stabil, da es auch in [CaCl₂(HMPA)₃] gefunden wurde, welches als [(HMPA)₃Ca(μ₂-Cl)₃Ca(HMPA)₃]²⁺Cl²⁻ vorliegt^[3]. Weitere kationische Ca₂-Komplexe sind nicht bekannt. Allerdings gibt es in [Mg₂Cl₃(THF)₆]²⁺[MoOCl₄(THF)]²⁻ ein Analogon unter den Magnesiumkomplexen^[4].

Die Struktur des Anions von **3** (Abb. 1 unten) bestätigt unsere anfänglichen Erwägungen: Das Pt²⁺-Zentrum ist quadratisch-planar von den vier Ox²⁻-Ionen umgeben (durchschnittlicher Pt-S-Abstand 2.32(2) Å; Pt liegt 0.1 Å außerhalb der S₄-Ebene) und zeigt die für Pt^{II}-Komplexe typische Koordinationsgeometrie^[5a]. Die N-Zentren der Ox²⁻-Ionen sind dagegen wieder an ein Ca²⁺ gebunden (durchschnittlicher Ca-N-Abstand 2.46(2) Å; vgl. 2.545(6) Å in **1**), welches sich direkt „über“ Pt befindet. Der Ca-Pt-Abstand (2.960(5) Å) schließt eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallen aus, da die Summe der Ionenradien von Ca²⁺ und Pt²⁺ nur ca. 1.8 Å beträgt^[5b]. Ein Cl²⁻-Ion komplettiert die – unseres Wissens neuartige – quadratisch-pyramidal Koordination des Ca²⁺-Ions^[6]. Das Anion von **3** kann also als vierzähliger [Ox₄CaCl]³⁻-Ligand betrachtet werden, der an ein Pt²⁺-Ion koordiniert ist. Während das Pt²⁺- und ein Cl²⁻-Ion in das Komplexanion eingebaut wurden, wurde das zweite Cl²⁻-Ion von PtCl₂ in das Komplexkation inkorporiert.

Die Ergebnisse demonstrieren, daß Komplexe wie **2** als Liganden für andere Metalle fungieren können. Eine Lösung von **2** (und auch des entsprechenden Barium-Analogons [Ox₂Ba(HMPA)₃]) reagiert in der Tat auch mit anderen Metallsalzen mit weichen Metall-Ionen, beispielsweise mit PdCl₂, CoCl₂, NiCl₂ und SnCl₂ zu kristallinen Produkten. Die Liganden-Vorstufe OxH kann allgemein als Y-R-XH (Y = S, X = N) beschrieben werden. Diesem Verbindungstyp gehören zahllose organische Säuren an, so daß man unter Anwendung des hart/weich-Konzeptes Liganden Y-R-XH (mit X, Y = O,

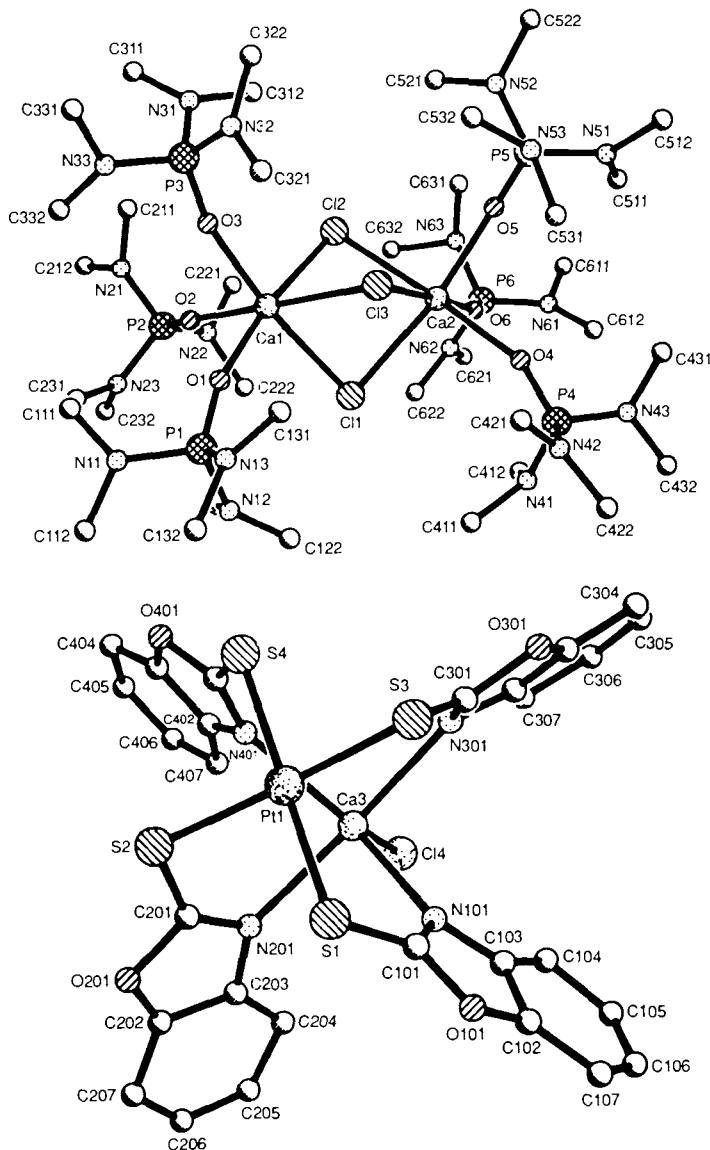


Abb. 1. Oben: Die Struktur des Kations von 3. Unten: Die Struktur des Anions von 3. Die Toluolmoleküle auf Gitterplätzen sind nicht abgebildet [2].

S, N) maßschneidern kann, die Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $Y\text{-R-XM}'$ bilden, welche dann mit MZ_n -Salzen reagieren. Beispielsweise erhält man aus der Reaktion einer Lösung von $[(C_6H_4OC(\cdots O)\cdots N)_2Ca(HMPA)_2]$, einem Analogon von 1 mit $X, Y = N, O$ statt N, S , mit festem $TiCl_3$ (hartes Ti^{3+} -Ion) ein kristallines Produkt, das Ca und Ti enthält, dessen Struktur jedoch noch nicht geklärt ist. Derartige Komplexe könnten für die Trennung und Extraktion von Metall-Ionen von Bedeutung sein sowie für die Entwicklung heteronuklearer Katalysatoren. Pt-Ca-Komplexe wie 3 können auch als Modelle für Komplexe mit deprotonierten DNA-Basen als Liganden dienen, denn die in DNA vorkommenden Basen können ebenfalls durch die Formel $Y\text{-R-XH}$ beschrieben werden (für C, G und T ist $X = N$ und $Y\text{-R} = C=O$; für A ist $X = NH$ und $Y\text{-R} = C=N$).

Experimentelles

3: 0.266 g (1 mmol) $PtCl_2$ werden zu einer Lösung von 1.05 g (1.5 mmol) $[Ox_2Ca(HMPA)_2]$ 2 in 10.5 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 min auf 100 °C erhitzt, wodurch $PtCl_2$ in Lösung geht. Die resultierende gelbe Lösung enthält eine kleine Menge eines gelben Pulvers (Ox_2Pt). Durch Abkühlen des Filtrats auf 20 °C fallen gelbe kubische Kristalle von 3 aus (Rohausbeute 0.66 g, 56%); $F_p = 210\text{--}213^\circ C$; korrekte Elementaranalyse. 1H -

NMR $[(CD_3)_2SO, 250$ MHz, 20 °C]: $\delta \approx 7.1$ (m, 26 H, $Ox^{\bullet\bullet}\text{-H, C}_6H_4\text{CH}_3$), 2.53 (d, 108 H, HMPA, $J = 9.5$ Hz), 2.30 (s, 6 H, $C_6H_4\text{CH}_3$). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 3 wurden unter Argon in einem öligen, polyfluorierten Kohlenwasserstoff in ein Lindemann-Röhrchen eingebracht.

Eingegangen am 2. Mai,
veränderte Fassung am 5. September 1991 [Z 4608]

CAS-Registry-Nummern:
2, 132461-58-6; 3, 137057-16-0.

- [1] a) P. Mikuleik, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem. 103* (1991) 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30* (1991) 428; b) D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 643; c) D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chem. Acta 185* (1991) 163.
[2] Röntgenstrukturanalyse für 3 · 2 Toluol ($C_{14}H_{12}Ca_3Cl_4N_{12}O_{10}P_2S_4 \cdot 2C_6H_6$), monoklin, P_2_1/c (Nr. 14), $a = 19.750(4)$, $b = 24.223(4)$, $c = 24.379(5)$ Å, $\beta = 101.13(2)$ °, $V = 11443.6$ Å 3 , $M_r = 2317.31$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.345$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 4808$, Mo_K -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu(Mo_K) = 16.35$ cm $^{-1}$. Die Struktur wurde durch eine Kombination aus Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Block-Matrix verfeinert. Die Pt-, Ca- und Cl-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen. Eine hohe Restelektronendichte ergab sich aufgrund der stark fehlgeordneten HMPA-Liganden und der Zersetzung (20%) des Kristalls während der Datensammlung. 16540 gemessene Reflexe ($5 < 2\theta < 45$ °), Absorptionskorrektur und Berücksichtigung der Kristallzersetzung; 7508 unabhängige beobachtete Reflexe mit $F > 5\sigma(F)$; $R = 0.097$, $R_w = 0.104$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
[3] A. T. Brooker, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, unveröffentlichte Ergebnisse.
[4] P. Sobota, T. Phizinski, T. Lis, *Z. Anorg. Allg. Chem. 553* (1986) 215.
[5] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984, S. 1070 und *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim 1988, S. 1181; b) *ibid.* S. 122, 1333 bzw. S. 136, 1469.
[6] Übersicht über Strukturen von Erdalkalimetallkomplexen (besonders von Ca, Sr und Ba): N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Coord. Chem. Rev. 87* (1988) 55.

Neuartige vierkernige Hexapentaen-Eisenkomplexe: Erste Beispiele von Poly- π -allylkomplexen

Von *Masahiko Iyoda**, *Yoshiyuki Kuwatani*, *Masaji Oda*, *Kazuyuki Tatsumi* und *Akira Nakamura*

Die zweikernigen Eisenkomplexe von [3]Cumulen (Butatrienen) wurden wegen ihrer hohen Stabilität und der einzigartigen doppelten π -Allylstruktur 1 mit Fe-Fe-Bindungen intensiv untersucht^[1]. Obwohl vierkernige π -Allylkomplexe von [5]Cumulen (Hexapentaenen) mit Übergangsmetallen möglicherweise eine interessante π -Allylkomplex-Kettenstruktur aufweisen, wurden solche Verbindungen bisher nicht näher erforscht^[2]. Es wurde lediglich berichtet, daß Hexapentaen mit $[Fe_3(CO)]_12$ zu tiefpurpurroten Kristallen reagiert^[3]. Wir wiederholten die Umsetzungen von [5]Cu-

[*] Prof. Dr. M. Iyoda [*], Dr. Y. Kuwatani, Prof. Dr. M. Oda
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. K. Tatsumi [**], Prof. Dr. A. Nakamura
Department of Macromolecular Science, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[**] Neue Adresse: Department of Chemistry, Faculty of Science
Tokyo Metropolitan University
Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)

[**] Neue Adresse: Department of Chemistry
Faculty of Engineering Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)