

- [5] A. J. Heeger, A. G. McDiarmid in *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids* (Hrsg.: L. Alcacer), Reidel, Dordrecht, 1980, S. 353–391.
- [6] a) G. Wegner, *Angew. Chem.* 1981, 93, 352–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 361–381; b) G. Adler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Part A)* 1983, 96, 1–412.
- [7] A. M. Sladkov, *Sov. Sci. Rev. Sect. B* 1981, 3, 75–110.
- [8] H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* 1993, 5, 341–358.
- [9] a) F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices II*, M. Dekker, New York, 1987; b) *Nanostructures Based on Molecular Materials* (Hrsg.: W. Göpel, C. Ziegler), VCH, Weinheim, 1992.
- [10] Röntgenstrukturanalysen: **14** ( $C_{38}H_{60}O_4Si_2$ ,  $M_r = 637.0$ ): Monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.046 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 13.896(12)$ ,  $b = 10.810(10)$ ,  $c = 14.999(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.16(6)^\circ$ ,  $V = 2022(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta \leq 40^\circ$ , 1900 unabhängige Reflexe,  $T = 293 \text{ K}$ . Die Struktur wurde über direkte Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und über Vollmatrixanalyse kleinster Fehlerquadrate und experimentelle Gewichtung (Schweratome anisotrop, H-Atome fixiert mit auf stereochemischen Betrachtungen beruhenden Atompositionen) verfeinert.  $R(F) = 0.047$ ,  $wR(F) = 0.060$  für 199 Variablen und 1307 beobachtete Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ . **– 1** ( $C_{28}H_{44}Si_2$ ,  $M_r = 436.8$ ): Monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 13.443(4)$ ,  $b = 11.762(5)$ ,  $c = 8.904(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.85(0)^\circ$ ,  $V = 1406.13 \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta \leq 50^\circ$ ; 2447 unabhängige Reflexe,  $T = 100 \text{ K}$ . Die Struktur wurde über direkte Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und über Vollmatrixanalyse kleinster Fehlerquadrate unter Verwendung einer isotropen Extinktionskorrektur und eines exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktors  $r = 5 \text{ \AA}^2$  verfeinert (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop mit auf stereochemischen Betrachtungen beruhenden Atompositionen).  $R(F) = 0.038$ ,  $wR(F) = 0.039$  für 159 Variablen und 1578 beobachtete Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ . **– 2** ( $C_{44}H_{52}Si_2$ ,  $M_r = 637.0$ ): Monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.046 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 8.40(2)$ ,  $b = 15.570(6)$ ,  $c = 15.57(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.7(2)^\circ$ ,  $V = 2023(7) \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta \leq 45^\circ$ , 2635 unabhängige Reflexe,  $T = 293 \text{ K}$ . Die Struktur wurde über direkte Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und über Vollmatrixanalyse kleinster Fehlerquadrate und experimentelle Gewichtung (Schweratome anisotrop, H-Atome fixiert mit auf stereochemischen Betrachtungen beruhenden Atompositionen) verfeinert.  $R(F) = 0.052$ ,  $wR(F) = 0.050$  für 208 Variablen und 2008 beobachtete Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ . **– 3** ( $C_{72}H_{94}Si_4$ ,  $M_r = 1071.8$ ): Trikline Raumgruppe  $P1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.029 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 12.021(6)$ ,  $b = 12.249(7)$ ,  $c = 13.597(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.07(4)^\circ$ ,  $\beta = 109.46(3)^\circ$ ,  $\gamma = 101.53(4)^\circ$ ,  $V = 1730.2(15) \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta \leq 45^\circ$ , 4537 unabhängige Reflexe,  $T = 293 \text{ K}$ . Die Struktur wurde über direkte Methoden gelöst (SHELXTL PLUS) und über Vollmatrixanalyse kleinster Fehlerquadrate und Einheitsgewichte (Schweratome anisotrop, H-Atome fixiert mit auf stereochemischen Betrachtungen beruhenden Atompositionen) verfeinert.  $R(F) = 0.052$ ,  $wR(F) = 0.053$  für 343 Variablen und 1280 beobachtete Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ . Wir danken I. Steiner, A. Kramer und S. Zürcher für ihre Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] J. A. Walker, S. P. Butler, F. Wudl, *J. Org. Chem.* 1984, 49, 4733–4734.
- [12] a) J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* 1993, 105, 437–440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 406–409; b) J. Anthony, F. Diederich, unveröffentlicht.
- [13] Siehe: T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scarmoutzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, V. R. Howes, *Macromolecules* 1988, 21, 3525–3528.
- [14] CVFF-Kraftfeld, Biosys Technologies, San Diego.
- [15] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreault, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6555–6559.
- [16] In den elektrochemischen Untersuchungen von **2–5** lieferten Polarographie und Cyclovoltammetrie übereinstimmende Ergebnisse. In THF mit 0.1 M  $Bu_4NPF_6$  als Leitsalz betrug der zugängliche Potentialbereich an  $Hg + 0.15$  bis  $-3.4 \text{ V}$  gegen Ferrocen. In einer Standard-Dreielektrodenzelle war die Arbeitselektrode eine Quecksilbertropfenelektrode, die Gegenelektrode ein Quecksilbertropfenelektrode und die Pseudo-Referenzelektrode ein in die Lösung des Leitsalzes eingetauchter Silberdraht. Unter diesen Bedingungen wurde Ferrocen, der interne Standard, bei  $+0.87 \text{ V}$  gegen Ag oxidiert. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in THF an einer Platin-Arbeitselektrode (zugänglicher Potentialbereich  $+1.0$  bis  $-2.2 \text{ V}$  gegen Ferrocen) erhalten. Ein umfassender Bericht über die elektrochemischen Eigenschaften von **2–5**, einschließlich spektroelektrochemischer Befunde, wird an anderer Stelle veröffentlicht.
- [17] a) J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 701–703; b) R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2634–2647.
- [18] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* 1992, 4, 102–107.
- [19] H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* 1974, 40, 3593–3596.

## Ein einfacher Zugang zu homo- und heteroleptischen Platinkomplexen durch Cycloplatinierung ohne den Einsatz lithiumorganischer Verbindungen \*\*

Alexander D. Ryabov\* und Rudi van Eldik\*

Cycloplatinierungen sind durch die Vielfalt der C-H-Bindungsbruchmechanismen einerseits<sup>[1]</sup> und die geringen Ausbeuten an Platinacylen andererseits<sup>[2]</sup> gekennzeichnet. Darüber hinaus konnten bestimmte Komplexarten wie *cis*-[Pt(C $\sim$ N)<sub>2</sub>] noch nicht durch die Metallierung von C-H-Bindungen synthetisiert werden. Diese homoleptischen Komplexe wurden bisher durch Lithiierung organischer Liganden und nachfolgende Reaktion mit den entsprechenden Platin(II)-Verbindungen erhalten<sup>[3]</sup>. Die Synthese heteroleptischer Komplexe des Typs *cis*-[Pt(C $\sim$ N)(C $\sim$ N)] ist noch mühsamer<sup>[4]</sup>. Diese homo- und heteroleptischen Verbindungen weisen eine bemerkenswerte Stereochemie<sup>[5]</sup>, Photochemie und chemische Reaktivität<sup>[3]</sup> auf. Die Schwierigkeiten bei ihrer Synthese haben jedoch bislang einem umfassenden Einsatz entgegengestanden.

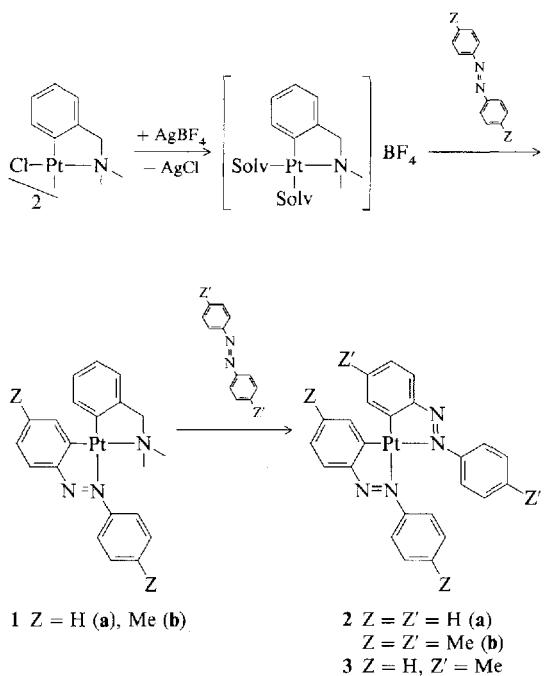
Wir stellen hier eine einfache Cycloplatinierung über einen C-H-Bindungsbruch vor, die einen Zugang zu diesen homo- und heteroleptischen Komplexen bietet. Außerdem berichten wir über einen neuartigen Austausch cycloplatinierter Liganden, wie man ihn ähnlich von Palladium(II)-Komplexen kennt<sup>[6]</sup>. Die Abstraktion von Chloroliganden mit  $AgNO_3$  sollte die Platinierung von C-H-Bindungen erleichtern<sup>[7]</sup>. Nach unseren Erfahrungen eignet sich  $AgBF_4$  sogar noch besser als  $AgNO_3$ . Das Silbersalz sorgt dabei für eine Koordinationslücke am Platin(II)-Zentrum und erhöht so dessen Elektrophilie. Es ist naheliegend, daß die Wirksamkeit des Silbersalzes bei einem schwach koordinierenden Gegenion wie  $BF_4^-$  höher sein sollte. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefaßt. Der chloroverbrückte Diplatinkomplex  $\{[Pt(C_6H_4CH_2NMe_2)Cl]_2\}$ <sup>[8]</sup> wurde in  $CH_2Cl_2$  oder  $C_6H_6$  gelöst und eine Lösung von  $AgBF_4$  in Aceton zugegeben. Es wurde von ausgefallenem  $AgCl$  abfiltriert und Azobenzol zugegeben. Die unmittelbar einsetzende Reaktion lief bei  $25–50^\circ C$  zügig ab. Die Hauptprodukte sind die *cis*-Komplexe **1a** und **2a**. Bei Verwendung von 4,4'-Azotoluol erhält man entsprechend **1b** und **2b**. Die Komplexe **1** und **2** sind laut  $^3J_{Pt-H}$ -Kopplungskonstanten *cis*-konfiguriert. Dies ist die bei derartigen Komplexen übliche Konfiguration<sup>[3]</sup>, obwohl man auch einige mit *trans*-Konfiguration kennt<sup>[9]</sup>. **1** und besonders **2** zeigen typische Eigenschaften von Biscycloplatinaverbindungen<sup>[13]</sup>: Die UV/VIS-Spektren sind bandenreich; **2a** fluoresziert in  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemperatur, wobei das Emissionsmaximum bei 359 nm liegt, wenn mit  $\lambda = 254 \text{ nm}$  eingestrahlt wird.

Die Daten in Abbildung 1 lassen vermuten, daß **1a** zuerst gebildet und dann in **2a** umgewandelt wird. Dies ist ein neues Beispiel für den Austausch cyclometallierter Liganden in Platin(II)-Komplexen und weist auf einen einfachen Zugang zu heteroleptischen biscycloplatinierten Verbindungen hin, da das Primärprodukt **1a** durch Umsetzung mit einem anderen Liganden als Azobenzol nach Abspaltung von *N,N*-Dimethylbenzyl-

[\*] Prof. A. D. Ryabov<sup>[+]</sup>, Prof. R. van Eldik  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Stockumer Straße 10, D-58453 Witten

[+] Ständige Anschrift: Division of Chemistry, G. V. Plekhanov Russian Economic Academy, Stremyanny per. 28, 113054 Moskau (Rußland)

[\*\*] Wir danken Prof. Paul S. Pregosin für sein beständiges Drängen, Silbersalze einzusetzen, und R. Wimmer für Untersuchungen mit Protonenfängern. A. D. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium (1991–1993).



Schema 1. Ein neuer Weg zu homo- und heteroleptischen monomeren Bis(cycloplatin)komplexen.

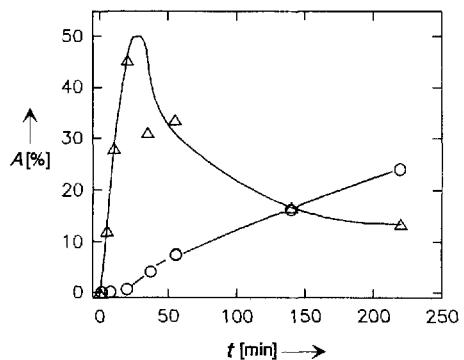


Abb. 1. UV/VIS-spektroskopisch verfolgte Bildung von **1a** (Δ) und **2a** (○) aus  $[\{Pt(C_6H_4CH_2NMe_2)(Solv)_2\}BF_4]$  und Azobenzol in  $C_6H_6$ /Aceton (1/1, v/v) bei  $50^\circ C$ ;  $[Pt^{II}] = [Azobenzol] = 1.09 \times 10^{-2}$  M. Siehe auch *Experimentelles*.

amin einen heteroleptischen Komplex bilden könnte. Bei unseren Versuchen, **1a** mit 4,4'-Azotoluol unter denselben Bedingungen, d.h. in  $CH_2Cl_2$ /Aceton oder  $C_6H_6$ /Aceton bei  $50^\circ C$ , umzusetzen, konnten wir überraschenderweise keinen Austausch feststellen. Daraufhin nahmen wir an, daß die in Schema 1 beschriebenen Reaktionen zu **1** und **2** auf einem katalytischen Prozeß beruhen könnten, und versuchten deshalb, die Reaktion durch Zugabe von  $AgBF_4$ ,  $[\{Pt(C_6H_4CH_2NMe_2)Cl\}_2]$  oder beides in Gang zu bringen, jedoch ohne Erfolg. Was bewirkte aber dann den Austausch? Ein Blick auf die Palladium(II)-Reaktionen half, das Problem zu lösen<sup>[16]</sup>: Die erste Cycloplatinierung, in der **1** aus dem Solvenskomplex gebildet wird (Schema 1), setzt die starke Säure  $HBF_4$  frei, die dann wiederum den basischeren Dimethylaminomethylbenzenid-Liganden von **1** abspaltet; dieselbe Rolle spielt Essigsäure als Co-solvans bei den verwandten Palladium(II)-Komplexen<sup>[10]</sup>. Wegen des nichtkoordinierenden Säure-Anions kann das entstandene  $[\{Pt(C_6H_4N=NPh)(Solv)_2\}BF_4]$  ein weiteres Azobenzolmolekül zu **2** cyclometallieren.

Wenn diese Überlegungen stimmen, sollte man die beiden folgenden Prozesse beobachten können: Erstens sollten starke Säuren mit nichtkoordinierenden Anionen die Umwandlung von **1** in **2** auslösen; zweitens sollten heteroleptische Komplexe entstehen, wenn man von dem dimeren Azobenzolkomplex  $[\{Pt(C_6H_4N=NPh)Cl\}_2]$ <sup>[11]</sup> ausgeht und ihn unter den Bedingungen von Schema 1 umsetzt. Tatsächlich ließen sich beide Vermutungen experimentell bestätigen: Der heteroleptische Komplex **3** konnte sowohl durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge  $F_3CSO_3H$  zu einer Mischung aus **1a** und 4,4'-Azotoluol als auch durch direkte Cycloplatinierung dieses Liganden mit dem aus  $[\{Pt(C_6H_4N=NPh)Cl\}_2]$  hervorgegangenem Solvenskomplex synthetisiert werden.

Einer der Gutachter dieser Arbeit stellte die Frage, ob die Bildung von **2** durch Zugabe eines Protonenschwamms verhindert werden könnte. Deshalb setzten wir 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin und 2,6-Di-*tert*-butylpyridin der solvatisierten Verbindung zu, um die in der Folgereaktion mit Azobenzol freigesetzte Säure zu binden. Diese Verbindungen reagierten jedoch sofort als Stickstoffliganden mit  $[\{Pt(C_6H_4CH_2NMe_2)(Solv)_2\}BF_4]$ . Die dabei entstandenen dunkelbraunen Komplexe wurden nicht weiter charakterisiert.

Die Bildung homoleptischer Komplexe **2** aus dem Dimethylaminomethylbenzenidkomplex nach Schema 1 ist das einmalige Beispiel einer „Suizid-Cyclometallierung“: Die Aktivierung der C-H-Bindung über eine elektrophile Substitution erzeugt nämlich eine starke Säure, die die primär gebildete Verbindung (**1**) „vernichtet“. Da Azobenzole weniger basisch als tertiäre Amine sind, sind **2** und **3** nicht so empfindlich gegen geringe Konzentrationen starker Säuren. Die Austauschreaktion erinnert dabei an ähnliche Prozesse in der Palladium(II)-Chemie<sup>[16]</sup>. Der Hauptunterschied ist, daß die Austauschreaktionen an den Platinkomplexen über monomere Biscycloplatinaverbindungen vom Typ  $[\{Pt(C\sim N)(C^*\sim N)\}]$  verlaufen, während im Palladium(II)-Fall dimere Komplexe des Typs  $[\{Pd(C\sim N)X\}_2]$  beteiligt sind, d.h. Komplexe, in denen an jedes Metallzentrum nur ein organischer Ligand gebunden ist. Die analogen Platin(II)-Dimere sind nicht labil genug für diese durch Protonen ausgelöste Austauschreaktion und reagieren auf andere Weise mit Azobenzolen<sup>[12]</sup>. Die Pt-C-Bindung des einen Platinacyclus von **1** wird benötigt, um den anderen cycloplatinierten Abgangsliganden für den Protonenangriff zu labilisieren. Wir konnten kürzlich nachweisen, daß die kinetische Labilisierung durch Orthoplatinierung, d.h. durch eine Pt-C-Bindung *trans* zum Abgangsliganden, die Reaktivität um vier Größenordnungen erhöht. Die Platin(II)-Komplexe sind dann genauso reaktiv wie entsprechende  $[\{Pd(dien)\}]$ -Verbindungen<sup>[13]</sup>. Im vorliegenden Fall schwächt die Pt-C-Bindung zum Azobenzolliganden die dazu *trans* stehende Pt-N-Bindung des abgehenden Dimethylaminomethylbenzenid-Liganden. Die zugehörige Pt-C-Bindung ist dann weniger chelatstabilisiert und wird leicht durch Säure gespalten.

#### Experimentelles

In einem typischen Ansatz wurde zu einer Lösung von  $[\{Pt(C_6H_4CH_2NMe_2)Cl\}_2]$  (0.080 mmol) in 1.5 mL  $CH_2Cl_2$  eine Lösung von  $AgBF_4$  (0.164 mmol) in 1 mL Aceton unter Rühren gegeben; das ausgefallene  $AgCl$  wurde abgetrennt und Azobenzol (0.170 mmol) hinzugefügt. Nach 18 min bei  $30^\circ C$  wurde das Reaktionsgemisch in Eis gekühlt, und die Produkte wurden dünnschichtchromatographisch ( $SiO_2$ ,  $C_6H_6$ ) getrennt. Will man **1a** isolieren, muß möglichst rasch chromatographiert werden. Azobenzol wird zuerst eluiert, dann **2a** (braune Bande), gefolgt von **1a** (orange). Die Produkte wurden mit  $CHCl_3$  ausgewaschen und nach Entfernen des Lösungsmittels aus  $EtOH/H_2O$  umkristallisiert. Ein immer auftretendes rotbraunes Material ließ sich nur schlecht vom  $SiO_2$  herunterwaschen. Sein  $^1H$ -NMR-Spektrum ließ auf ein Verbindungsgemisch schließen, das nicht weiter untersucht wurde. Ausbeute: **1a**: 53%, **2a**: 7%. Befriedigende C,H,Pt-Analyse.

**1a:**  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.41$  (s,  $^3J(Pt,H) = 16.1$  Hz,  $NCH_3$ ), 3.85 (s,  $^3J(Pt,H) = 20.4$  Hz,  $NCH_2$ ), 7.06 (t,  $H_4$  („Dimethylbenzylamin“, dmbo)), 7.12 (d,

H3 (dmBa), 7.20 (t, H5 (dmBa)), 7.21 (td, H4 („Azobenzol“, azB)), 7.34 (td, H5 (azB)), 7.45 (t, H4' (azB)), 7.51 (d, H2', 6' (azB)), 7.56 (t, H3', 5' (azB)), 8.00 (d,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 53.0$  Hz, H6 (azB)), 8.02 (d,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 53.5$  Hz, H6 (dmBa)), 8.02 (dd, H3 (azB)); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 699, 769$  (monosubstituierter azB-Ring), 721 (1,2-disubstituierter azB-Ring), 742  $\text{cm}^{-1}$  (1,2-disubstituierter dmBa-Ring) [12]; UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (e [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 474 (5300), 394 (4250), 334 (8500) nm. – **2a**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.01$  (t, H3', 5'), 7.11 (t, H4'), 7.31 (t, H4), 7.49 (d, H2', 6'), 7.50 (t, H5), 8.13 (d, H3), 8.21 (d,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 47.3$  Hz, H6); IR:  $\tilde{\nu} = 691, 762$  (monosubstituierter Ring), 718  $\text{cm}^{-1}$  (1,2-disubstituierter Ring); UV/VIS  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 600 sh, 513 (6900), 377 (16000), 337 (15100), 317 (14700), 284 (19400), 251 (19700) nm. – **1b**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.41$  (s, CCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, NCH<sub>3</sub>), 2.45 (s, CCH<sub>3</sub>), 3.85 (s,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 20.05$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 6.99 (d, H4 („Azotoluol, azt)), 7.06 (t, H4 (dmBa)), 7.12 (d, H3 (dmBa)), 7.22 (t, H5 (dmBa)), 7.32 (d, H3', 5' (azt)), 7.40 (d, H2', 6' (azt)), 7.78 (s,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 54.4$  Hz, H6 (azt)), 7.87 (d, H3 (azt)), 8.01 (d,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 45.39$  Hz, H6 (dmBa)); IR:  $\tilde{\nu} = 741$  (1,2-disubstituierter dmBa-Ring), 804, 820, 844  $\text{cm}^{-1}$  (azt); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 454 (5100), 342 (9700), 281 (12000) nm. – **2b**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.26$  (s, CCH<sub>3</sub>), 2.52 (s, CCH<sub>3</sub>), 6.78 (d, H3', 5'), 7.10 (d, H4), 7.32 (d, H2', 6'), 7.97 (d, H3), 7.97 (s,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 48.6$  Hz, H6); IR:  $\tilde{\nu} = 805, 820 \text{ cm}^{-1}$ ; UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 2350, 510 (7800), 393 (21000), 359 (18600), 325 (22900), 289 (23200), 259 (22200) nm. – **3**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.24$  (s, CCH<sub>3</sub>), 2.52 (s, CCH<sub>3</sub>), 6.76 (d, H3', 5' (azt)), 7.00 (t, H3', 5' (azb)), 7.10 (d, H4 (azt)), 7.11 (t, H4' (azb)), 7.31 (t, H5 (azb)), 7.34 (d, H2', 6' (azt)), 7.46 (d, H2', 6' (azb)), 7.51 (td, H4 (azb)), 7.98 (s,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 49.1$  Hz, H6 (azt)), 7.98 (d, H3 (azt)), 8.14 (dd, H3 (azb)), 8.20 (d,  $^3J_{\text{Pt},\text{H}} = 46.6$  Hz, H6 (azb)); IR:  $\tilde{\nu} = 692, 766$  (monosubstituierter azB-Ring), 7.18 (1,2-disubstituierter azB-Ring), 823  $\text{cm}^{-1}$  (azt); UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 590 sh, 512 (3600), 387 (8700), 359 (8500), 322 (9000), 286 (10500), 257 (10100) nm.

Für die Daten in Abbildung 1 wurden aus dem Reaktionsgemisch wiederholt Proben (0.10 mL) gezogen und dünnschichtchromatographisch (Silicagel auf 5 × 10 cm Aluminiumplättchen (Merck), Laufmittel Benzol) aufgetrennt. Zur Auswertung wurden die braunen (**2a**) und die orangefarbenen Banden (**1a**) ausgeschnitten, die Produkte mit CHCl<sub>3</sub> heruntergewaschen und ihre Konzentrationen UV/VIS-spektroskopisch bestimmt.

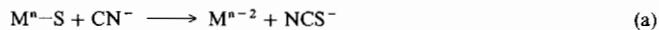
Eingegangen am 8. Mai,  
veränderte Fassung am 1. Dezember 1993 [Z 6070]

- [1] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424.
- [2] J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327–352; M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73–86; I. Omae, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 287–331.
- [3] Übersicht: M. Maestri, V. Balzani, C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky, *Adv. Photochem.* **1992**, *17*, 1–68.
- [4] C. Deuschel-Cornioley, R. Lüönd, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 377–382.
- [5] C. Deuschel-Cornioley, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 121–122.
- [6] Übersicht: A. D. Ryabov in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel/VCH, Weinheim, **1992**, S. 271–292.
- [7] P. S. Pregosin, F. Wombacher, A. Albinati, F. Lanza, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 249–267.
- [8] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909–913.
- [9] a) G. Longoni, P. Fantucci, P. Chini, F. Canziani, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 413–425; b) H.-P. Abicht, K. Issleib, *ibid.* **1985**, *289*, 201–213.
- [10] A. D. Ryabov, A. K. Yatsimirska, H.-P. Abicht, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1619–1620.
- [11] A. C. Cope, R. W. Sickman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272–3273.
- [12] A. D. Ryabov, L. G. Kuz'mina, N. V. Dvortsova, D. Stufkens, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3166–3174.
- [13] M. Schmülling, A. D. Ryabov, R. van Eldik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1609–1611.

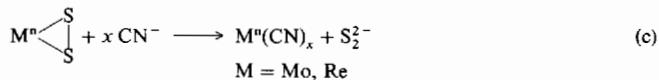
## Ein Bauprinzip amorpher Chalkogenide der Übergangsmetalle: „Extrusion“ des elektronenreichen Clusters $[\text{Re}_4\text{S}_2(\text{SO}_2)_4(\text{CN})_{10}]^{8-}$ aus a- $\text{Re}_2\text{S}_7$ \*\*

Von Achim Müller\*, Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge, Henryk Ratajczak und Anja Armatage

Amorphe Sulfide der Gruppen 5–7 sind unter anderem wegen ihrer Bedeutung als Katalysatoren<sup>[11]</sup>, ihrer Materialeigenschaften<sup>[11]</sup>, ihres Vorkommens als Minerale, z.B. Jordisit (MoS<sub>2</sub>), sowie ihrer Verwendung bei klassischen Trennverfahren von grundlegendem Interesse. Da ihre Strukturen bisher kontrovers diskutiert wurden, hat uns die Frage beschäftigt, ob man auch chemisch, z.B. durch Cyanolyse – zumindest in speziellen Fällen – ergänzende Strukturinformationen erhalten kann, darüber hinaus aber auch die Frage, ob es ein einheitliches Strukturprinzip gibt. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang die bekannte Stabilität von M( $\mu_2$ -S)M- und ( $\mu_3$ -S)M<sub>3</sub>-Clusterfragmenten sowie der daraus bestehenden Cluster (M = Mo, W, Re) gegenüber einem nucleophilen Angriff durch CN<sup>–</sup><sup>[2]</sup> entsprechend den schematischen Reaktionsgleichungen (a)–(c) (Schema 1).

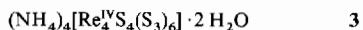
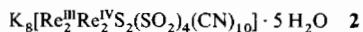
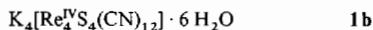
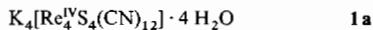


(Zweielektronen-Metall-Reduktions-/Liganden-Oxidations-Prozeß mit Atomtransfer)



Schema 1. Reaktionen von Clusterfragmenten mit Cyanid-Ionen. n kennzeichnet hier die Oxidationsstufe des Metallatoms.

Wir erhielten nun die diamagnetischen Verbindungen **1a**, **1b** (braun) und **2** (grün) und zwar durch Umsetzung von **3**<sup>[3]</sup> bzw.



amorphem  $\text{Re}_2\text{S}_7$ <sup>[4]</sup> mit wässriger CN<sup>–</sup>-Lösung bei ca. 85 °C (Abb. 1), und konnten sie durch UV/VIS/NIR- sowie IR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren<sup>[5]</sup>. Bei der Reaktion von **3** zu **1a** bleibt also wie erwartet – d. h. entsprechend unserer Arbeitshypothese und den Reaktionstypen (b) und (c) – der zentrale  $\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{S}_4\}^{8+}$ -Cluster erhalten (vgl. Struktur des Clusteranions von **1a** in Abb. 1), während

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, A. Armatage  
Fakultät für Chemie der Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Telefax: Int. + 521/1066003

Prof. Dr. H. Ratajczak  
Department of Chemistry, University of Wrocław  
14 Joliot Curie St., PL-50-383 Wrocław (Polen)

[\*\*] Wir danken Herrn D. Söller für die MO-Rechnungen und der Degussa AG für Spenden von Rhenium-Verbindungen. a- $\text{Re}_2\text{S}_7$  steht für amorphes  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .