

- [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), $\rho_{\text{ver.}} = 1.046 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 13.896(12)$, $b = 10.810(10)$, $c = 14.999(11) \text{ \AA}$, $\beta = 116.16(6)^\circ$, $V = 2022(3) \text{ \AA}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -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** ($C_{26}H_{44}Si_2$, $M_r = 436.8$): Monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ver.}} = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 13.443(4)$, $b = 11.762(5)$, $c = 8.904(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.85(0)^\circ$, $V = 1406.13 \text{ \AA}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -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), $\rho_{\text{ver.}} = 1.046 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 8.40(2)$, $b = 15.570(6)$, $c = 15.57(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.7(2)^\circ$, $V = 2023(7) \text{ \AA}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -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** ($C_{72}H_{94}Si_4$, $M_r = 1071.8$): Triklone Raumgruppe $P1$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.029 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 1$, $a = 12.021(6)$, $b = 12.249(7)$, $c = 13.597(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.07(4)$, $\beta = 109.46(3)$, $\gamma = 101.53(4)^\circ$, $V = 1730.2(15) \text{ \AA}^3$, $\text{MoK}\alpha$ -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 Kristallstrukturuntersuchungen 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. Bitler, 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, Biosym Technologies, San Diego.
- [15] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, 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 $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz betrug der zugängliche Potentialbereich an Hg + 0.15 bis – 3.4 V gegen Ferrocen. In einer Standard-Dreielektrodenzelle war die Arbeitselektrode eine Quecksilbertropfelektrode, die Gegenelektrode ein Quecksilbervorrat und die Pseudo-Referenzelektrode ein in die Lösung des Leitsalzes eingetauchter Silberdraht. Unter diesen Bedingungen wurde Ferrocen, der interne Standard, bei +0.87 V gegen Ag oxidiert. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in THF an einer Platin-Arbeitselektrode (zugänglicher Potentialbereich +1.0 bis – 2.2 V gegen Ferrocen) erhalten. Ein umfassender Bericht über die elektrochemischen Eigenschaften von **2–5**, einschließlich spektroeletrochemischer 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^[1] und die geringen Ausbeuten an Platinacyclen andererseits^[2] gekennzeichnet. Darüber hinaus konnten bestimmte Komplexarten wie *cis*-[Pt(C~N)₂] noch nicht durch die Metallierung von C-H-Bindungen synthetisiert werden. Diese homoleptischen Komplexe wurden bisher durch Lithierung organischer Liganden und nachfolgende Reaktion mit den entsprechenden Platin(II)-Verbindungen erhalten^[3]. Die Synthese heteroleptischer Komplexe des Typs *cis*-[Pt(C~N)(C*~N)] ist noch mühsamer^[4]. Diese homo- und heteroleptischen Verbindungen weisen eine bemerkenswerte Stereochemie^[5], Photochemie und chemische Reaktivität^[3] auf. Die Schwierigkeiten bei ihrer Synthese haben jedoch bislang einem umfassenden Einsatz entgegengestanden.

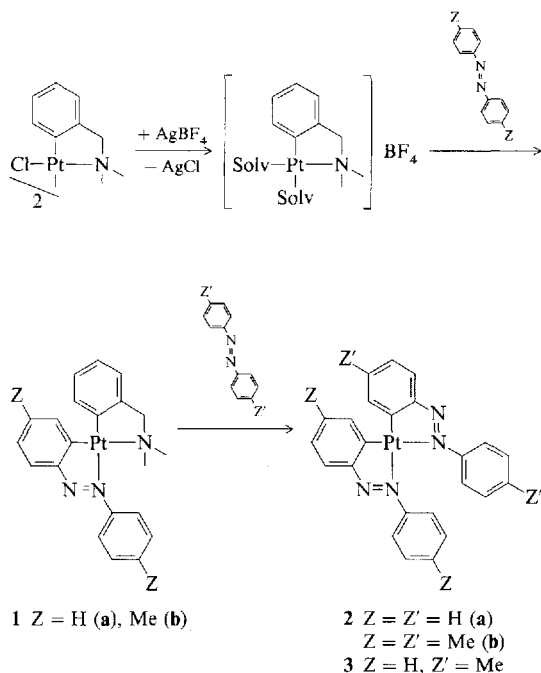
Wir stellen hier eine einfache Cycloplatinierung über einen C-H-Bindungsbruch vor, die einen Zugang zu diesen homo- und heteroleptischen Komplexen bietet. Außerdem berichten wir über einen neuartigen Austausch cycloplatinierter Liganden, wie man ihn ähnlich von Palladium(II)-Komplexen kennt^[6]. Die Abstraktion von Chloroliganden mit AgNO₃ sollte die Platinierung von C-H-Bindungen erleichtern^[7]. Nach unseren Erfahrungen eignet sich AgBF₄ sogar noch besser als AgNO₃. 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 BF₄[–] höher sein sollte. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Schema 1 zusammengefaßt. Der chloroverbrückte Diplatinkomplex {[Pt(C₆H₄CH₂NMe₂)Cl]₂}^[8] wurde in CH₂Cl₂ oder C₆H₆ gelöst und eine Lösung von AgBF₄ in Aceton zugegeben. Es wurde von ausgefallenem AgCl abfiltriert und Azobenzol zugegeben. Die unmittelbar einsetzende Reaktion lief bei 25–50 °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^[3], obwohl man auch einige mit *trans*-Konfiguration kennt^[9]. **1** und besonders **2** zeigen typische Eigenschaften von Biscycloplatinverbindungen^[3]: Die UV/VIS-Spektren sind bandenreich; **2a** fluoresziert in CH₂Cl₂ 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 biscycloplatinieren Verbindungen hin, da das Primärprodukt **1a** durch Umsetzung mit einem anderen Liganden als Azobenzol nach Abspaltung von *N,N*-Dimethylbenzyl-

* Prof. A. D. Ryabov^[+], 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 Protonenlängern. A. D. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium (1991–1993).



Schema 1. Ein neuer Weg zu homo- und heteroleptischen monomeren Biscycloplatinakomplexen.

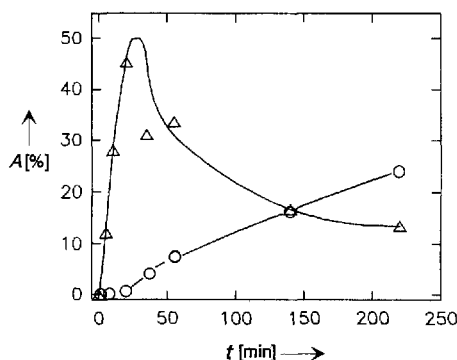


Abb. 1. UV/VIS-spektroskopisch verfolgte Bildung von 1a(Δ) und 2a(○) aus $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{Solv})_2]\text{BF}_4$ und Azobenzol in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Aceton}$ (1/1, v/v) bei 50°C ; $[\text{Pt}^{\text{II}}] = [\text{Azobenzol}] = 1.09 \times 10^{-2}$ M. Siehe auch Experimentelles.

amin einen heteroleptischen Komplex bilden könnte. Bei unseren Versuchen, 1a mit 4,4'-Azotoluol unter denselben Bedingungen, d.h. in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ oder $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Aceton}$ bei 50°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 , $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}\}_2]$ oder beiden 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^[6]: 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-solvens bei den verwandten Palladium(II)-Komplexen^[10]. Wegen des nichtkoordinierenden Säure-Anions kann das entstandene $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})(\text{Solv})_2]\text{BF}_4$ ein weiteres Azobenzolmolekül zu 2 cyclometallisieren.

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 $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})\text{Cl}\}_2]$ ^[11] 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 $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ zu einer Mischung aus 1a und 4,4'-Azotoluol als auch durch direkte Cycloplatinierung dieses Liganden mit dem aus $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})\text{Cl}\}_2]$ hervorgegangenem Solvenskomplex synthetisiert werden.

Einer der Gutachter dieser Arbeit stellte die Frage, ob die Bildung von 2 durch Zugabe eines Protonenschwamms verhindert werden könne. 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 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{Solv})_2]\text{BF}_4$. 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^[6]. Der Hauptunterschied ist, daß die Austauschreaktionen an den Platinkomplexen über monomere Biscycloplatinverbindungen vom Typ $[\text{Pt}(\text{C}\sim\text{N})(\text{C}^*\sim\text{N})]$ verlaufen, während im Palladium(II)-Fall dimere Komplexe des Typs $[\text{Pd}(\text{C}\sim\text{N})\text{X}]_2$ 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^[12]. Die Pt-C-Bindung des einen Platinacyclus von 1 wird benötigt, um den anderen cycloplatinieren 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 $[\text{Pd}(\text{dien})]$ -Verbindungen^[13]. 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 $[\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}\}_2]$ (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°C wurde das Reaktionsgemisch in Eis gekühlt, und die Produkte wurden dünnstschichtchromatographisch (SiO_2 , C_6H_6) getrennt. Will man 1 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 $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ 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. Ausbeuten: 1a: 53%, 2a: 7%. Befriedigende C,H,Pt-Analyse.

1a: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.41 (s, $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 16.1$ Hz, NCH_3), 3.85 (s, $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 20.4$ Hz, NCH_2), 7.06 (t, H4 („Dimethylbenzylamin“, dmba)), 7.12 (d,

H3 (dmdba), 7.20 (t, H5 (dmdba)), 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, $^3J(\text{Pt,H}) = 53.0$ Hz, H6(azb)), 8.02 (d, $^3J(\text{Pt,H}) = 53.5$ Hz, H6 (dmdba)), 8.02 (dd, H3 (azb)); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 699, 769$ (monosubstituierter azb-Ring), 721 (1,2-disubstituierter azb-Ring), 742 cm^{-1} (1,2-disubstituierter dmdba-Ring)[12]; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon[\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]) = 474$ (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, $^3J(\text{Pt,H}) = 47.3$ Hz, H6); IR: $\tilde{\nu} = 691, 762$ (monosubstituierter Ring), 718 cm^{-1} (1,2-disubstituierter Ring); UV/VIS $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 600$ sh, 513 (6900), 377 (16000), 337 (15100), 317 (14700), 284 (19400), 251 (19700) nm. – **1b**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.41$ (s, CCH_3), 2.43 (s, NCH_3), 2.45 (s, CCH_3), 3.85 (s, $^3J(\text{Pt,H}) = 20.05$ Hz, NCH_3), 6.99 (d, H4 („Azotoluol, azt)), 7.06 (t, H4 (dmdba)), 7.12 (d, H3 (dmdba)), 7.22 (t, H5 (dmdba)), 7.32 (d, H3',5' (azt)), 7.40 (d, H2',6' (azt)), 7.78 (s, $^3J(\text{Pt,H}) = 54.4$ Hz, H6 (azt)), 7.87 (d, H3 (azt)), 8.01 (d, $^3J(\text{Pt,H}) = 45.39$ Hz, H6(dmdba)); IR: $\tilde{\nu} = 741$ (1,2-disubstituierter dmdba-Ring), 804, 820, 844 cm^{-1} (azt); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 454$ (5100), 342 (9700), 281 (12000) nm. – **2b**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.26$ (s, CCH_3), 2.52 (s, CCH_3), 6.78 (d, H3',5'), 7.10 (d, H4), 7.32 (d, H2',6'), 7.97 (d, H3), 7.97 (s, $^3J(\text{Pt,H}) = 48.6$ Hz, H6); IR: $\tilde{\nu} = 805, 820$ cm^{-1} ; UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = (2350), 510$ (7800), 393 (21000), 359 (18600), 325 (22900), 289 (23200), 259 (22200) nm. – **3**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.24$ (s, CCH_3), 2.52 (s, CCH_3), 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, $^3J(\text{Pt,H}) = 49.1$ Hz, H6 (azt)), 7.98 (d, H3 (azt)), 8.14 (dd, H3 (azb)), 8.20 (d, $^3J(\text{Pt,H}) = 46.6$ Hz, H6 (azb)); IR: $\tilde{\nu} = 692, 766$ (monosubstituierter azb-Ring), 7.18 (1,2-disubstituierter azb-Ring), 823 cm^{-1} (azt); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 590$ 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 dünnstichtchromatographisch (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_3 heruntergewaschen und ihre Konzentrationen UV/VIS-spektroskopisch bestimmt.

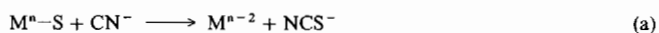
Eingegangen am 8. Mai,
veränderte Fassung am 1. Dezember 1993 [Z 6070]

- [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. Löönd, 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. Lianza, *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. Yatsimirsky, H.-P. Abicht, *Polyhedron* **1987**, 6, 1619–1620.
- [11] A. C. Cope, R. W. Siekman, *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.

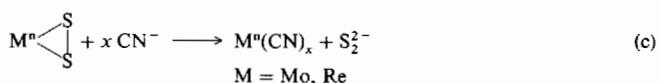
Ein Bauprinzip amorpher Chalkogenide der Übergangsmetalle: „Extrusion“ des elektronenreichen Clusters $[\text{Re}_4\text{S}_2(\text{SO}_2)_4(\text{CN})_{10}]^{8-}$ aus $\text{a-Re}_2\text{S}_7$ **

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^[1], ihrer Materialeigenschaften^[1], ihres Vorkommens als Minerale, z.B. Jordisit (MoS_2), 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 $\text{M}(\mu_2\text{-S})\text{M}$ - und $(\mu_3\text{-S})\text{M}_3$ -Clusterfragmenten sowie der daraus bestehenden Cluster ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) gegenüber einem nucleophilen Angriff durch CN^- ^[2] entsprechend den schematischen Reaktionsgleichungen (a)–(c) (Schema 1).

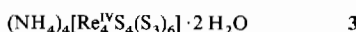
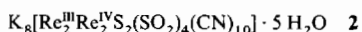
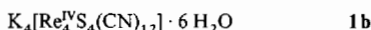
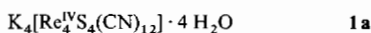


(Zweielektronen-Metall-Reduktions-/Liganden-Oxidations-Prozeß mit Atomtransfer)



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**^[3] bzw.



amorphem Re_2S_7 ^[4] mit wäßriger CN^- -Lösung bei ca. 85 °C (Abb. 1), und konnten sie durch UV/VIS/NIR- sowie IR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren^[5]. Bei der Reaktion von **3** zu **1a** bleibt also wie erwartet – d.h. entsprechend unserer Arbeitshypothese und den Reaktionstypen (b) und (c) – der zentrale $\{\text{Re}_4^{\text{IV}}\text{S}_4\}^{8+}$ -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. Sölter für die MO-Rechnungen und der Degussa AG für Spenden von Rhenium-Verbindungen. $\text{a-Re}_2\text{S}_7$ steht für amorphes Re_2S_7 .