

bundenen Neu5Ac, d.h. zugleich die analytische Ausbeute der Umsetzung, läßt sich nach Durchlauf einer mit 5 mm Phosphatpuffer bei pH 6.9 verdünnten Probe durch eine Pasteurpipette mit Dowex 1 × 8 (200–400 mesh/ PO_4^{3-}) ermitteln. Am Ionenaustauscher bleiben Neu5Ac und CMP-Neu5Ac haften, so daß die im Produkt enthaltene Neu5Ac nach Säurespaltung mit der Thiobarbitursäuremethode bestimmt werden kann. Die Summe aus Neu5Ac im Produkt **3** und in CMP-Neu5Ac läßt sich nach Umsetzung der Reaktionsmischung mit NaBH_4 durch nachfolgende Säurespaltung und Thiobarbitursäureassay bestimmen. Dabei wird Neu5Ac zum entsprechenden Alditol reduziert, das mit Thiobarbitursäure keine Farbreaktion gibt. Die Befunde ermöglichen eine Optimierung des Reaktionsverlaufs und eine Bestimmung der analytischen Ausbeute. Dieses Multienzymssystem dürfte auf weitere Transsilylierungsreaktionen anwendbar sein, bei denen sowohl Sialyltransferasen als auch Sialidasen notwendig sind.

Zur sequentiellen Synthese komplexer Heterooligosaccharide eignen sich also Multienzymreaktionen mit integrierter Cofaktorregenerierung. Außerdem ließ sich nachweisen, daß auch Enzyme mit sehr unterschiedlichen pH-Optima verwendet werden können. Die Ergebnisse weisen neue Perspektiven für die Eintopfsynthese von Glycosiden aus drei bis vier Glycosyleinheiten.

Experimentelles

Enzymatische Synthese von **3**: Neu5Ac (70 µmol; 0.7 mL einer 0.1 M Lösung mit NaHCO_3 auf pH 7.5 neutralisiert), CMP (50 mg, 100 µmol), ATP (5 µmol), CTP (0.5 µmol), Phosphoenolpyruvat (K-Salz, 300 mg, 200 µmol), 1 (150 mg, 0.7 mmol), *p*-Nitrophenyl-β-D-galactopyranosid (300 mg, 1 mmol), MnCl_2 (60 µmol; 60 µL einer 1 M Lösung), MgCl_2 (0.12 mmol; 120 µL einer 1 M Lösung), KCl (0.2 mmol; 200 µL einer 1 M Lösung), Na-Kakodylat-Puffer (1 mL; 0.25 M, pH 7.5 mit 2% Triton-X-100) wurden gemischt und mit H_2O auf etwa 5 mL verdünnt; der pH-Wert wurde mit NaOH auf 7.5 eingestellt. Es wurden die folgenden Enzyme zugegeben: Myokinase aus Schweinemuskel (EC 2.7.4.3, 600 U), Pyruvat-Kinase (EC 2.7.1.40, 1200 U), Anorganische Phosphatase (EC 3.6.1.1, 5 U), CMP-Neu5Ac-Synthase aus Kalbshirn immobilisiert an CNBr-Sepharose [20] (EC 2.7.7.43, 1 U), β-Galactosidase (aus Rinderhoden [14], EC 3.2.1.23, 1.5 U), α-2,3-Sialyltransferase (aus Schweineleber, EC 2.4.99, 0.1 U) [9, 17, 22]. Die Mischung wurde mit Wasser auf 10 mL verdünnt. Nach 16 h Inkubation bei 37 °C wurden weitere *p*-NP-Gal (300 mg, 200 µmol) und β-Galactosidase (0.7 U) zugegeben und der pH erneut auf 7.5 eingestellt; nach weiteren 24 h wurden Neu5Ac (40 µmol), CMP-Neu5Ac-Synthase (0.2 U) und Sialyltransferase (0.07 U) zugefügt. Die Zugabe von Sialyltransferase (0.07 U) wurde nach weiteren 24 h wiederholt und die Reaktion nach insgesamt 82 h abgebrochen. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, dann wurden etwa 7 mL Dowex 1 × 2 (200–400 mesh) (PO_4^{3-}), äquilibriert in 5 mm NaP_i -Puffer bei pH 6.9) zugegeben. Nach 20 min wurde der Überstand gewonnen und der Ionenaustauscher mit 15 mL äquilibriertem Puffer nachgewaschen. Durch dieses Verfahren werden freie Neu5Ac, CMP-Neu5Ac und *p*-Nitrophenol entfernt. Die gesammelten Eluate wurden bis auf etwa 2 mL lyophilisiert und der Rückstand über eine Säule (4 × 100 cm) BioGel P2 (200–400 mesh) mit Wasser eluiert. Die Fraktionen mit dem Trisaccharid (Refraktionsindex, Thiobarbitursäure-Assay [21]) wurden gesammelt und lyophilisiert. Bezogen auf Neu5Ac ergab sich eine analytische Ausbeute von 45%, die Ausbeute an isoliertem **3** belief sich auf 27 mg (36%). – **3**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O ; Gleichgewicht in Wasser: α:β = 5:4): δ = 1.72 (t, 0.56 H, $J_{3''\text{a},4''} = J_{3''\text{a},3''\text{e}} = 12.2$ Hz, H-3''a-β-Anomer), 1.73 (t, 0.44 H, $J_{3''\text{a},4''} = J_{3''\text{a},3''\text{e}} = 12.2$ Hz, H-3''a-α-Anomer), 1.97 (s, 3 H, 5'-Nac), 1.99 (s, 1.7 H, 2-Nac-β-Anomer), 1.99 (s, 1.3 H, 2-Nac-α-Anomer), 2.69 (dd, 1 H, $J_{3''\text{e},4''} = 4.1$ Hz, H-3''e), 4.44 (d, 0.44 H, $J_{1',2'} = 7.6$ Hz, H-1'-β-Anomer), 4.51 (d, 0.56 H, $J_{1',2'} = 7.6$ Hz, H-1'-α-Anomer), 4.63 (d, 0.44 H, $J_{1,2} = 9.2$ Hz, H-1β-Anomer), 5.17 (d, 0.56 H, $J_{1,2} = 4.1$ Hz, H-1-α-Anomer). Die Daten stehen mit denen des früher publizierten Spektrums (250 MHz) [9] von **3** in Einklang.

Eingegangen am 15. November 1994 [Z 7479]

Stichworte: Enzymkatalyse · β-Galactosidase · Oligosaccharidsynthesen · Sialyltransferase · T-Antigen

- [1] J. B. Lowe, L. M. Stolman, R. P. Nair, T. L. Berhend, R. M. Marks, *Cell* **1990**, 63, 475–484; T. Feizi, *Trends Biochem. Sci.* **1991**, 16, 84–86.
- [2] R. Schauer, *Sialic Acid Chemistry, Metabolism and Function*, Springer, Wien, **1982**, zit. Lit.; *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1982**, 40, 131–234; *Methods Enzymol.* **1987**, 138, 132–161.
- [3] G. Ashwell, J. Hartfort, *Annu. Rev. Biochem.* **1982**, 51, 531–554.

- [4] T. A. Springer, L. A. Lasky, *Nature* **1991**, 349, 196–197; C. Foxall, S. R. Watson, B. Dowbenko, C. Fennie, L. A. Lasky, M. Kiso, A. Hasagawa, D. Asa, B. K. Brandley, *J. Cell Biol.* **1992**, 117, 895–902.
- [5] S. Hakomori, *Annu. Rev. Immunol.* **1984**, 2, 103–126; A. M. Cohen, A. Al-laouf, M. Djaldetti, K. Weigl, N. Lehrer, H. Levinski, *Eur. J. Haematol.* **1989**, 43, 191–194; F. Dall'Olio, N. Mallagoli, G. DeStefan, F. Minni, D. Marrano, F. Serafini, *Int. J. Cancer* **1989**, 44, 434–439; J. C. Jamieson, G. McCaffrey, P. G. Harder, *Comp. Biochem. Physiol. B* **1993**, 105, 29–33.
- [6] G. F. Springer, *Science* **1984**, 224, 1198–1206.
- [7] O. Prokop, G. Uhlenbruck, *The Thomsen Phenomenon in Human Blood and Serum Groups*, MacLaren, London **1969**, S. 102–110; G. Uhlenbruck, G. I. Pardoe, G. W. G. Bird, *Z. Immunitätsforsch. Allg. Klin. Immunol.* **1969**, 38, 423–433; Y. Ito, J. J. Gaudino, J. C. Paulson, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 753–762.
- [8] P. O. Livingston, *Curr. Opin. Immunol.* **1992**, 4, 624–629; J. Cohen, *Science* **1993**, 262, 841–843.
- [9] A. Lubineau, C. Augé, P. Francois, *Carbohydr. Res.* **1992**, 228, 137–144.
- [10] J. Thiem, W. Treder, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1096–1097; S. Sabesan, J. C. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2068–2080.
- [11] C. Augé, C. Mathieu, C. Merienne, *Carbohydr. Res.* **1986**, 151, 147–156; J. Thiem, T. Wiemann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1184–1185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1163–1164; Y. Ichikawa, G.-J. Shen, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4698–4700.
- [12] P. Stangier, W. Treder, J. Thiem, *Glycoconjugate J.* **1993**, 10, 26–33.
- [13] A. Lubineau, H. Bienaymé, *Carbohydr. Res.* **1991**, 212, 267–271.
- [14] L. Hedbys, E. Johansson, K. Mosbach, P.-O. Larsson, *Carbohydr. Res.* **1989**, 186, 217–223.
- [15] J. J. Distler, G. W. Jourdan, *J. Biol. Chem.* **1973**, 248, 6772–6780.
- [16] G. F. Herrmann, Y. Ichikawa, C. Wandrey, F. C. A. Gaeta, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3091–3094.
- [17] C. Augé, R. Fernandez-Fernandez, C. Gautheron, *Carbohydr. Res.* **1990**, 200, 257–268.
- [18] R. Schauer, M. Wember, C. Ferreira do Amaral, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1972**, 353, 883–886.
- [19] V. Křen, *Biotechnol. Lett.* **1992**, 14, 769–772; V. Křen, M. Flieger, P. Sajdl, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1990**, 32, 645–650.
- [20] S. David, C. Augé, C. Gautheron, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, 49, 175–237.
- [21] L. Warren, *J. Biol. Chem.* **1959**, 234, 1971–1975.
- [22] W. Gillespie, S. Kelm, J. C. Paulson, *J. Biol. Chem.* **1992**, 267, 21004–21010.

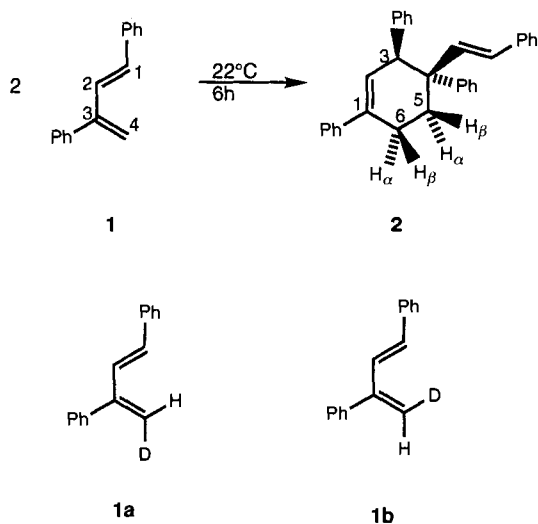
Supra, supra-faciale [4 + 2]-Dimerisierung von (E)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien: Hinweis auf einen konzertierten Mechanismus

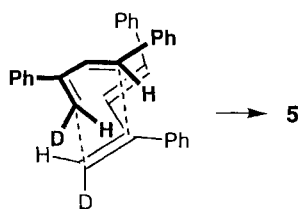
Johann Mulzer* und Katja Melzer

Der stereochemische Verlauf der Dimerisierung von 1,3-Butadien und seinen Derivaten ist während der letzten zwanzig Jahre intensiv untersucht worden, allerdings mit widersprüchlichen Ergebnissen: Stephenson et al.^[1] stellten eine auf 90% verringerte Stereoselektivität fest, die sie mit einer Konkurrenz zwischen der erlaubten $[4_s + 2_s]$ - und der verbotenen $[4_s + 2_a]$ -Addition im Verhältnis 9:1 interpretierten. Nach einer neueren Analyse von Klärner et al.^[2,3] weist die Reaktion allerdings eine Stereoselektivität von 97% auf! Zum gleichen Ergebnis kamen Berson und Malherbe^[4] bei Untersuchungen von Piperylen. Aufgrund dieser Befunde wurde ein konzertierter Prozeß für die Dimerisierung von Butadien postuliert, mit dem mehrstufige Prozesse in geringem Umfang konkurrieren. In ähnlicher Weise konkurriert bei der Dimerisierung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ein zweistufiger Reaktionsweg über eine diradikalische Zwischenstufe mit dem konzertierten Prozeß^[5], und für eines

[*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. K. Melzer
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-5163

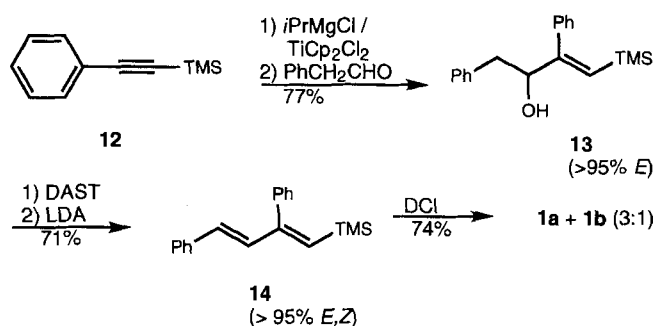
der [4 + 2]-Dimere von Chloropren wurde ein rein diradikalischer Mechanismus nachgewiesen^[3]. Ab-initio-Rechnungen von Li und Houk ergaben für 1,3-Butadien, daß der Übergangszustand beim zweistufigen Reaktionsweg 1.3 kcal mol⁻¹ tiefer liegt als der beim konzertierten^[6]. Wie schon früher berichtet^[7], unterscheidet sich die Dimerisierung von (*E*)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien **1** vorteilhaft von der aller anderen bisher untersuchten Butadiene: Die Reaktion findet in flüssiger Phase bei 22 °C statt und man erhält mit hoher Regio- und Stereokontrolle (beide > 97 %) ausschließlich das [4 + 2]-*endo*-Dimer **2**. Die Geschwin-





Schema 2. Konzertierte Dimerisierung von 1.

Zur Synthese von **1a** (Schema 3) wurde Phenyl(trimethylsilyl)acetylen **12** *cis*-selektiv hydromagnesiert^[10] und die erhaltene Grignard-Verbindung unter Bildung des (*E*)-konfigurierten Alkohols **13** an Phenylacetaldehyd addiert. Dieser wurde mit *N,N*-Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) und anschließend LDA in das einheitlich konfigurierte (*E,Z*)-Silyldien **14** überführt. Die Deuteriolyse von **14** mit $\text{DCI}^{[11]}$ lieferte ein 3:1-Gemisch aus den monodeuterierten Dienen **1a** und **1b**^[12]. Diese



Schema 3. Synthese von **1a,b**.

wurden wie bereits beschrieben^[7] ohne Lösungsmittel unter Bildung kristalliner dideuterierter Verbindungen (siehe Tabelle 1) in quantitativer Ausbeute dimerisiert. Durch NOE-NMR-Messungen (500 MHz) von undeutertem **2** konnten die ^1H -NMR-Signale der Protonen an C5 und C6 eindeutig zugeordnet werden (Abb. 1). Die relativen Intensitäten dieser Signale wur-

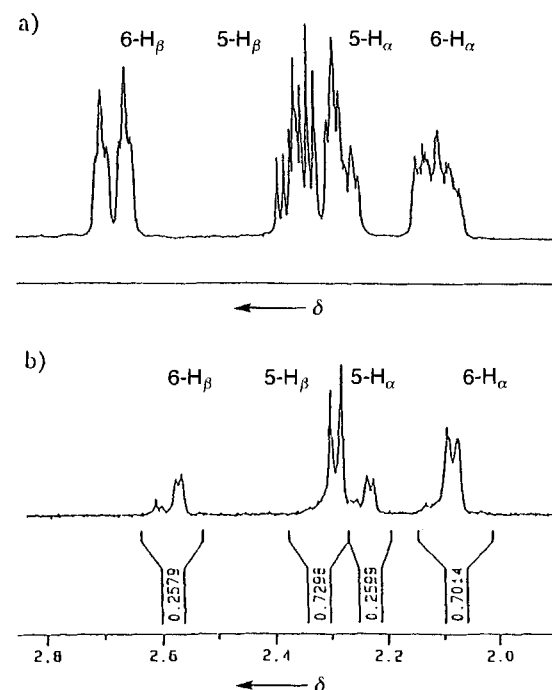


Abb. 1. a) Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **2**; b) Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des aus **1a,b** entstandenen Regioisomerengemisches aus den deuterierten Verbindungen **5**, **9**, **15** und **16**.

den bezüglich der Intensität des Signals von 3-H mit einem Fehler von $<5\%$ bestimmt. Wir fanden so ein Verhältnis von $5\text{-H}_\alpha:5\text{-H}_\beta:6\text{-H}_\alpha:6\text{-H}_\beta = 0.26:0.74:0.72:0.26$.

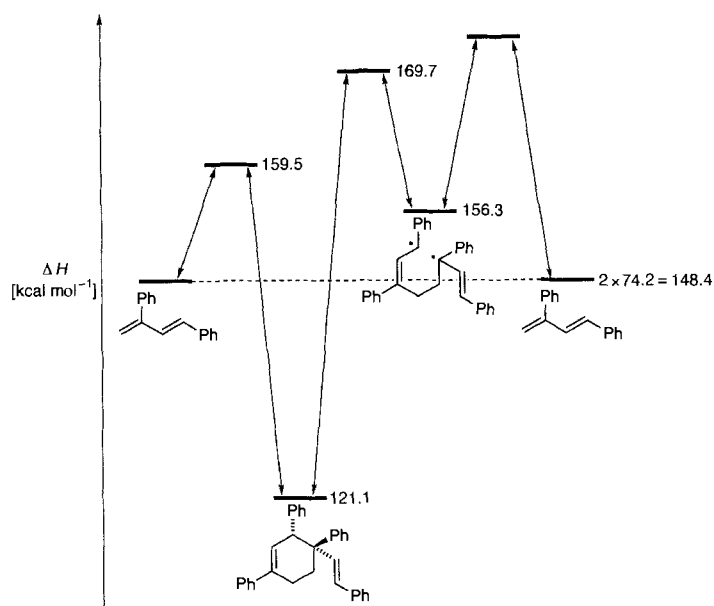
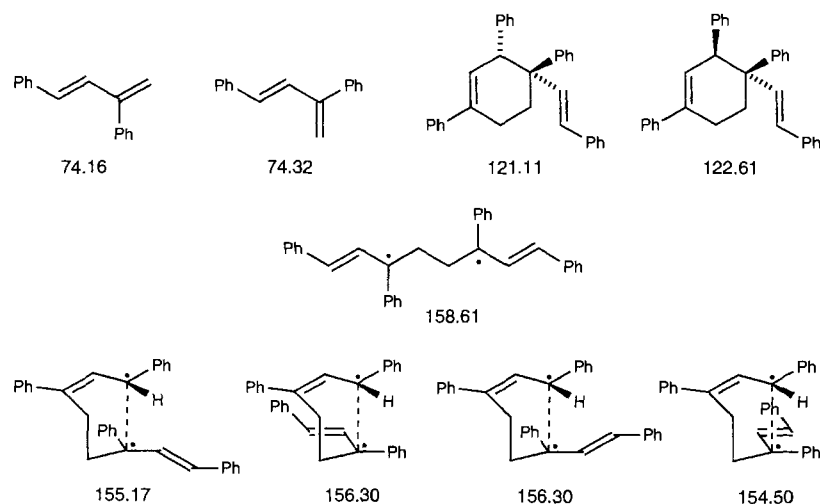
Berechnet man die erwartete Verteilung des Deuteriums auf die 5- und 6-H-Positionen, muß man beachten, daß **1a** und **1b** (Verhältnis 3:1) statistisch dimerisieren. In Tabelle 1 ist gezeigt, wie aus den relativen Wahrscheinlichkeiten für die vier Möglichkeiten zur Kombination von **1a** und **1b** die erwarteten relativen

Tabelle 1. Berechnete und gefundene relative ^1H -NMR-Signalintensitäten der Protonen an C5 und C6 für die Reaktionswege A und B (z. B.: rel. Wahrscheinlichkeit für $1a + 1a \rightarrow 5$: $0.75 \times 0.75 = 0.56$; für $1a + 1b \rightarrow 9$: $0.75 \times 0.25 = 0.19$).

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
5	D	H	H	D
9	D	H	D	H
15	H	D	H	D
16	H	D	D	H

[4 + 2]-Dimersierung (rel. Ausbeute)	5-H _α	rel. Signalintensität von 5-H _β	6-H _α	6-H _β
Weg A				
$1a + 1a \rightarrow 5$ (0.56)	0	0.56	0.56	0
$1a + 1b \rightarrow 9$ (0.19)	0.19	0	0.19	0
$1b + 1a \rightarrow 15$ (0.19)	0	0.19	0	0.19
$1b + 1b \rightarrow 16$ (0.06)	0.06	0	0	0.06
Summe (Weg A)	0.25	0.75	0.75	0.25
Weg B				
$1a + 1a \rightarrow 9$ (0.56)	0.56	0	0.56	0
$1a + 1b \rightarrow 5$ (0.19)	0	0.19	0.19	0
$1b + 1a \rightarrow 16$ (0.19)	0.19	0	0	0.19
$1b + 1b \rightarrow 15$ (0.06)	0	0.06	0	0.06
Summe (Weg B)	0.75	0.25	0.75	0.25
Diradikalisch [(A + B)/2]	0.50	0.50	0.75	0.25
Konzertiert	0.25	0.75	0.75	0.25
Gefunden	0.26	0.74	0.72	0.26

Intensitäten der 5-H- und 6-H-Signale für die Reaktionswege A und B berechnet wurden. Das Verhältnis der Signalintensitäten beträgt danach beim diradikalischen Mechanismus $5\text{-H}_\alpha:5\text{-H}_\beta:6\text{-H}_\alpha:6\text{-H}_\beta = 2:2:3:1$ und beim konzertierten Mechanismus $1:3:3:1$. Der Unterschied zwischen den beiden Mechanismen besteht also im Verhältnis der relativen Intensitäten des 5-H_α- und des 5-H_β-Signals; es sollte beim diradikalischen Mechanismus also 1:1, beim konzertierten Mechanismus 1:3 betragen. Mit dem experimentell bestimmten Verhältnis (Tabelle 1) folgt eindeutig, daß der Reaktion der konzertierte Mechanismus zugrundeliegt. Die mit dem Radikalkraftfeld MMEVBH^[13] durchgeführten Rechnungen bestätigen diesen Befund. Das Energieprofil der Dimerisierung zeigt, daß der Übergangszustand für die Reaktion über Diradikale ca. 10 kcal mol^{-1} über dem der konzertierten Reaktion liegt (Abb. 2). Die Energieangaben in Abbildung 2 sind gemittelte Werte. Exakte Daten für die einzelnen Spezies sind in Schema 4 aufgeführt. Erstaunlich ist die hohe Barriere für die 1,6-Cyclisierung unter Bindungsbildung zwischen C3 und C4 ($13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Um die Irreversibilität des primären Bindungsschlusses (zwischen C1 und C6) unter dieser Prämisse noch begründen zu können, muß man eine ähnlich hohe Barriere für die Dissoziation des Diradikals postulieren. Dies könnte mit der Annahme einer *cisoiden* Konformation des Diradikals als Grundzustand (z. B. **4** bzw. **8**) geschehen, die durch π/π -Wechselwirkungen zwischen den Allyleinheiten stabilisiert wird, doch erscheint dies etwas artifiziell. Bei 1,3-Bu-

Abb. 2. Energieprofil der Dimerisierung von (*E*)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien.

Schema 4. Mit dem Radikalkraftfeld MMEVBH[13] berechnete Energien der Ausgangsverbindungen, Zwischenstufen, Übergangszustände und Produkte der [4+2]-Dimerisierung.

tadien ist nach Rechnungen von Li und Houk die Knüpfung der primär gebildeten C-C-Bindung irreversibel^[6].

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß die Dimerisierung des (*E*)-1,3-Diphenylbutadiens konzertiert verläuft, obwohl gerade in diesem Fall diradikalische Zwischenstufen besonders gut stabilisiert sein sollten. Ein ähnlicher Fall, in dem durch Phenylsubstituenten der konzertierte Weg begünstigt wird, wurde von Doering et al. bei der Cope-Umlagerung gefunden^[14].

Eingegangen am 15. September 1994 [Z 7318]

Stichworte: Cycloadditionen · Dimerisierungen · Diradikale

- [1] L. M. Stephenson, R. V. Gemmer, S. Current, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5909–5910.
- [2] F.-G. Klärner, *Chem. Z.* **1989**, *23*, 53–63.
- [3] F.-G. Klärner, B. Krawczyk, V. Ruster, U. K. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7646–7657.
- [4] J. A. Berson, R. Malherbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5910–5912.
- [5] G. Jenner, J. Rimmelin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3039–3042.

- [6] Y. Li, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7478–7485.
- [7] J. Mulzer, U. Köhl, G. Huttner, K. Evertz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2231–2238.
- [8] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779–807.
- [9] Für eine [4+2]-Cycloaddition muß sich eine Butadieneinheit in *s-cis*-Konformation befinden, die Konformation der anderen kann gleichermaßen *s-cis* oder *s-trans* sein. Liegen beide Reaktionspartner in *s-trans*-Konformation vor, müßte eine [2+2]-Cycloaddition stattfinden. Ein entsprechendes Produkt ist allerdings nicht nachweisbar, weshalb wir davon ausgehen, daß 1 im Grundzustand in der *s-cis*-Konformation vorliegt. Der Einfachheit halber nehmen wir diese als die einzige reaktive Konformation an, obgleich dieser Punkt in der Diskussion keine Rolle spielt.
- [10] a) F. Sato, H. Ishikawa, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 85–88; b) F. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 53–64.
- [11] K. E. Koenig, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3416–3418.
- [12] Der Einbau von ausschließlich einem Deuteriumatom wurde durch HR-MS nachgewiesen; die (3*Z*)- und die (3*E*)-Konfiguration in 1a bzw. 1b wurde anhand der chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale im undeuterierten 1 zugeordnet ($\delta((E)-4-H) = 5.52$, $\delta((Z)-4-H) = 5.26$).
- [13] Herrn Prof. Dr. W. R. Roth, Ruhr-Universität Bochum, danken wir für die Durchführung der Kraftfeldrechnungen.
- [14] W. von E. Doering, K. D. Belfield, J. He, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5414–5421.

Li₅Pt₂H₉, ein komplexes Hydrid mit isolierten [Pt₂H₉]⁵⁻-Ionen**

Welf Bronger* und Lothar à Brassard

Aus der Gruppe der Alkalimetallplatinhydride konnten wir die Verbindungen A₂PtH₄ (A = Na, K, Rb oder Cs)^[1–3] und A₃PtH₅ (A = K, Rb oder Cs)^[4] synthetisieren und ihre Kristallstrukturen bestimmen. Als charakteristische Baugruppen treten in allen diesen Hydriden planare [PtH₄]²⁻-Ionen auf, die, bedingt durch die Beweglichkeit der Wasserstoffatome, in Hochtemperaturmodifikationen als gemittelte Struktur eine oktaedrische Koordination der Platinate mit einem Besetzungsfaktor von 2/3 für die Wasserstoffpositionen ergeben. Zur Synthese der ternären Platinhydride wurden die binären Alkalimetallhydride AH mit Platinschwamm in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 580 und 700 K, die Wasserstoffdrücke zwischen 1 und 10 bar. Kürzlich konnten wir zeigen, daß es bei Synthesen unter hohen Wasserstoffdrücken gelingt, Platin über die Oxidationsstufe II hinaus bis zur Stufe IV zu oxidieren und so Hydride der Zusammensetzung A₂PtH₆ zu erhalten (A = Na, K, Rb oder Cs)^[5–7]. Kristallstrukturbestimmungen ergaben Isotypie mit K₂PtCl₆.

Im System Lithium/Platin/Wasserstoff konnte bisher nur die Verbindung LiPtH_{0.66} synthetisiert und strukturell charakterisiert werden^[8]. Ihr Aufbau entspricht dem eines metallischen

[*] Prof. Dr. W. Bronger, Dipl.-Chem. L. à Brassard
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888288

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, vom ICDD Grant-in-Aid Program und durch den Large Installation Plan der Kommission der Europäischen Union gefördert. Frau Dr. G. Auffermann und Herrn Dr. P. Müller danken wir für die Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente. Beim Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin und beim Risø National Laboratory (Dänemark) möchten wir uns für die zur Verfügung gestellte Meßzeit bedanken.