

- [8] K. Kitamura, P. O. Livingston, S. R. Fortunato, E. Stockert, F. Helling, G. Ritter, H. F. Oetgen, L. J. Old, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 2805–2809.
- [9] M. Sugimoto, M. Numata, K. Koike, Y. Nakahara, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1986**, *156*, C1–C5.
- [10] A. Hasegawa, T. Nagahama, H. Ohki, M. Kiso, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, *11*, 699–714.
- [11] T. Stauch, Dissertation, Universität Konstanz, **1995**; R. R. Schmidt in *Synthetic Oligosaccharide—Indispensable Probes for Life Sciences* (Hrsg.: P. Kovac), Washington DC, **1994**, S. 276–296 (*ACS Symp. Ser.* **1994**, 560).
- [12] T. Stauch, U. Greilich, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, 2101–2111; U. Greilich, R. Brescello, K.-H. Jung, R. R. Schmidt, *ibid.* **1996**, 663–672, zit. Lit.
- [13] R. R. Schmidt, P. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 481–484; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 722–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 725–726.
- [14] Entsprechende Glucosamininderivate wurden schon für Glycosylierungen verwendet: H. Paulsen, B. Helpap, *Carbohydr. Res.* **1991**, *216*, 289–313; Lit. [15].
- [15] W. Dullenkopf, J. C. Castro-Palomino, L. Manzoni, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.* **1996**, *296*, 135–147.
- [16] T. J. Martin, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6123–6126; T. J. Martin, R. Brescello, A. Toepfer, R. R. Schmidt, *Glycoconj. J.* **1993**, *10*, 16–25, zit. Lit.
- [17] Y. Ito, M. Numata, M. Sugimoto, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8508–8510; N. Numata, M. Sugimoto, Y. Ito, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1990**, *203*, 205–217.
- [18] J. M. Lassaletta, R. R. Schmidt, *Synlett* **1995**, 925–927; J. M. Lassaletta, M. Meichle, S. Weiler, R. R. Schmidt, *J. Carbohydr. Chem.* **1996**, *15*, 241–254.
- [19] H. H. Baer, S. A. Abbas, *Carbohydr. Res.* **1980**, *84*, 53–60.
- [20] L. Lay, R. Windmüller, S. Reinhardt, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- [21] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 213–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 212–235.
- [22] T. Murase, H. Ishida, M. Kiso, A. Hasegawa, *Carbohydr. Res.* **1988**, *184*, C1–C4.

## Phosphor(v)-nitridimid $\text{HP}_4\text{N}_7$ : Synthese aus einem molekularen Precursor und Pulver-Röntgenstrukturanalyse mit Synchrotronstrahlung\*\*

Stefan Horstmann, Elisabeth Irran und  
Wolfgang Schnick\*

Die Ammonolyse von Phosphor(v)-chlorid  $\text{PCl}_5$  führt je nach der Temperatur und dem Konzentrationsverhältnis  $\text{NH}_3/\text{PCl}_5$  zu chlorreicheren Verbindungen wie  $[\text{NPCl}(\text{NH}_2)]_x$  oder solchen mit vollständiger Substitution wie  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_x$ .<sup>[1]</sup> Als ein Endprodukt von Substitution und Kondensation wurde bereits im letzten Jahrhundert eine polymere Verbindung  $\text{HPN}_2$  postuliert.<sup>[2–4]</sup> Die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  führt jedoch zu einer unüberschaubaren Anzahl oligomerer und polymerer Phosphazene; ein einphasiges und definiertes Produkt  $\text{HPN}_2$  wird nicht erhalten. Reines und kristallines  $\text{HPN}_2$  wurde erst kürzlich durch heterogene Druckammonolyse [Gl. (a)] von Phosphor-

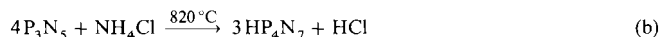


[\*] Prof. Dr. W. Schnick, Dr. S. Horstmann, Mag. E. Irran  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. +921/55-2788  
E-mail: wolfgang.schnick@uni-bayreuth.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt SCHN 377/2-2 und Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) sowie vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie im Verbundprojekt „Erforschung kondensierter Materie“ (Projekt 03-SC4 BAY). Die Autoren danken Dr. D. E. Cox und Dr. Q. Zhu (NSLS Brookhaven) für ihre Unterstützung bei der Synchrotronmessung und Dr. R. Dinnebie (Lehrstuhl Kristallographie, Universität Bayreuth) für Diskussionen bei der Strukturverfeinerung.

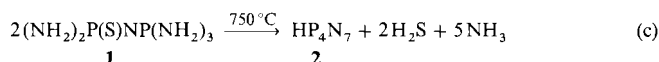
(v)-nitrid  $\text{P}_3\text{N}_5$  synthetisiert.<sup>[5]</sup> Phosphor(v)-nitridimid  $\text{HPN}_2$  hat ebenso wie  $\text{LiPN}_2$ <sup>[6]</sup> eine Gerüststruktur  $^{3/2}[(\text{PN}_{4/2})^-]_\infty$  aus allseitig eckenverknüpften  $\text{PN}_4$ -Tetraedern, die sich vom isosteren  $\beta$ -Cristobalit-Typ ableiten.<sup>[5]</sup> Die H-Atome sind geordnet an die Hälfte der N-Atome gebunden.<sup>[7]</sup>

Als neuartiges Phosphor(v)-nitridimid erhielten wir kürzlich  $\text{HP}_4\text{N}_7$ <sup>[8]</sup> durch Umsetzung von  $\text{P}_3\text{N}_5$  mit Ammoniumchlorid in geschlossenen, dickwandigen Quarzampullen [Gl. (b)]. Pulver-



Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten jedoch, daß  $\text{HP}_4\text{N}_7$  bei dieser Reaktion nicht einphasig entsteht. Da es außerdem nicht gelang,  $\text{HP}_4\text{N}_7$  in Form von Einkristallen zu erhalten, konnte dessen Kristallstruktur bislang nicht aufgeklärt werden. Diese ist jedoch von besonderem Interesse, da  $\text{HP}_4\text{N}_7$  neben  $\text{P}_3\text{N}_5$  eines der wenigen hochkondensierten Phosphor(v)-nitride (molares Verhältnis P:N > 1:2) ist und somit keine silicatanaloge Struktur zu erwarten ist.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Entwicklung molekularer Precursor, deren Pyrolyse zu definierten, kristallinen Nichtmetallnitriden führt (molekulare Präorganisation)<sup>[9,10]</sup>, stießen wir auf  $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{NH}_2)_3$  **1**.<sup>[11]</sup> Nach thermoanalytischen Untersuchungen spaltet das Diphosphazen **1** bereits ab  $145^\circ\text{C}$   $\text{H}_2\text{S}$  ab, wobei sich röntgenamorphe Polyaminoiminophosphazene bilden. Die in geschlossenen Druckampullen bei  $750^\circ\text{C}$  durchgeführte Pyrolyse von **1** (siehe Experimentelles) führt dagegen zu kristallinem und phasenreinem  $\text{HP}_4\text{N}_7$  **2** [Gl. (c)]. Phosphor(v)-nitridimid **2** fällt bei diesem



Verfahren als mikrokristallines, farbloses Pulver an. Die Verbindung ist in nichtoxidierender Atmosphäre bis etwa  $800^\circ\text{C}$  stabil; bei weiterer Temperaturerhöhung spaltet sich  $\text{NH}_3$  ab, und es entsteht  $\text{P}_3\text{N}_5$ .  $\text{HP}_4\text{N}_7$  ist unlöslich in allen Lösungsmitteln sowie in heißen Säuren und Basen.

Die Aufklärung und Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{HP}_4\text{N}_7$  wurde auf der Basis von Pulver-Röntgenbeugungsdaten vorgenommen. Die Messungen wurden an der National Synchrotron Light Source in Brookhaven/USA (Beamline X7A) durchgeführt. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm (Abb. 1) ließ sich eindeutig indizieren, und es gelang die Strukturaufklärung mit Direkten Methoden sowie eine anschließende Verfeinerung mit dem Rietveld-Verfahren (siehe Experimentelles).

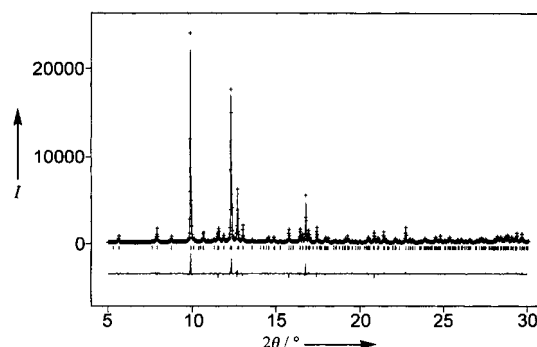


Abb. 1. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Linie) sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{HP}_4\text{N}_7$  (nur Ausschnitt abgebildet bis  $2\theta = 30^\circ$ ). Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Das Diffraktogramm wurde an der National Synchrotron Light Source (NSLS) in Brookhaven/USA an der Beamline X7A erhalten ( $\lambda = 69.906 \text{ pm}$ ).  $I$  = Intensität (in counts).

Phosphornitridimid  $\text{HP}_4\text{N}_7$  hat im Festkörper eine Raumnetzstruktur (Abb. 2) verknüpfter  $\text{PN}_4$ -Tetraeder gemäß  $\frac{3}{2}[(\text{P}_4^{(4)}\text{N}_5^{(2)}\text{N}_2^{(3)})]^{1*}$ . Während im  $\beta$ -Cristobalit-analogen  $\text{HPN}_2$ <sup>[5]</sup> ausschließlich  $\text{N}^{(2)}$ -Verknüpfungen vorliegen, finden

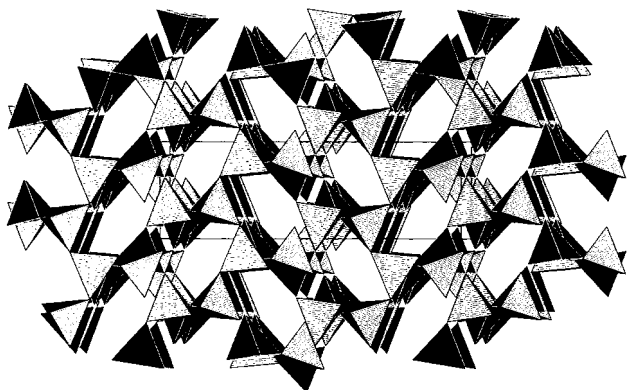


Abb. 2. Kristallstruktur von  $\text{HP}_4\text{N}_7$ , Blick entlang  $[001]$ . Offen-verzweigte Zweier-Einfachketten, in denen die  $\text{PN}_4$ -Tetraeder abwechselnd über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind, werden durch weitere  $\text{PN}_4$ -Tetraeder verbunden. Die durch Kantenverknüpfung entstehenden Tetraederdoppel sind schwarz gezeichnet.

sich in  $\text{HP}_4\text{N}_7$  auch N-Atome, die jeweils an drei P-Atome gebunden sind ( $\text{N}^{(3)}$ ).<sup>[\*]</sup> Die Situation ähnelt also der in Phosphor(v)nitrid ( $\frac{3}{2}[\text{P}_3^{(4)}\text{N}_2^{(3)}\text{N}_2^{(3)}]$ ).<sup>[12]</sup> In  $\text{HP}_4\text{N}_7$  liegen paarweise kantenverknüpfte  $\text{PN}_4$ -Tetraeder vor. Dies ist ein Strukturmotiv, das bislang nur in  $\text{P}_3\text{N}_5$ <sup>[12]</sup> und  $\text{P}_4\text{N}_6\text{O}$ <sup>[13]</sup> gefunden wurde. Während in Oxosilicaten eine ähnliche Kantenverknüpfung bislang nicht zweifelsfrei nachgewiesen wurde, finden sich in den Nitridosilicaten  $\text{Ba}_5\text{Si}_3\text{N}_6$ <sup>[14]</sup> und  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ <sup>[15]</sup> analoge kantenverknüpfte Tetraederdoppel.

Die Raumnetzstruktur von  $\text{HP}_4\text{N}_7$  ist separierbar in zwei verschiedene offen-verzweigte Zweier-Einfachketten (Abb. 3). Die

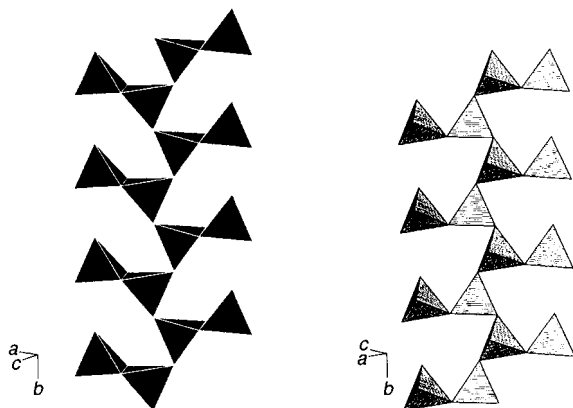


Abb. 3. Zwei unterschiedbare offen-verzweigte Zweier-Einfachketten aus  $\text{PN}_4$ -Tetraedern finden sich in  $\text{HP}_4\text{N}_7$ : Verzweigung durch Kantenverknüpfung (links), Verzweigung durch Eckenverknüpfung (rechts).

Hauptstränge beider Anordnungen werden durch eckenverknüpfte  $\text{PN}_4$ -Tetraeder gebildet; die Verzweigung erfolgt in einem Fall durch Kanten-, im anderen Fall durch Eckenverknüpfung. Durch alternierende Anordnung und gegenseitige Eckenverknüpfung dieser Stränge ergibt sich die Gesamtstruktur. Genau wie in  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ <sup>[12]</sup> finden sich in der P-N-Raumnetzstruktur von  $\text{HP}_4\text{N}_7$  alle Ringgrößen  $\text{P}_n\text{N}_n$  mit Ausnahme von  $n = 3$ . Entsprechende  $\text{Si}_3\text{N}_3$ -Ringe treten dagegen in hochkon-

densierten Nitridosilicaten (molares Verhältnis  $\text{Si}:\text{N} > 1:2$ ) häufig auf.<sup>[16]</sup>

Obwohl  $\text{P}_4\text{N}_6\text{O}$  und  $\text{HP}_4\text{N}_7$  formal isoelektronisch sind, liegen im Festkörper topologisch verschiedene Raumnetzstrukturen vor.<sup>[17]</sup> Im Falle von Silicium sind dagegen  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ <sup>[18]</sup> und  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ <sup>[19]</sup> homöostrukturell.

Im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse auf der Basis von Pulverdaten ließen sich die H-Positionen trotz Verwendung von Synchrotron-Strahlung nicht lokalisieren. Dennoch lassen sich auf der Grundlage struktureller Abschätzungen<sup>[20]</sup> Rückschlüsse auf die wahrscheinlichen H-Positionen in  $\text{HP}_4\text{N}_7$  ziehen. Die Bindungslängen  $\text{P}-\text{N}^{(2)}$  sind im Mittel kürzer (152.6(7)–166.9(6) pm) als die entsprechenden Werte für  $\text{P}-\text{N}^{(3)}$  (164.7(8)–172.2(7) pm), ein Effekt, der ähnlich in  $\text{P}_3\text{N}_5$ <sup>[12]</sup> und analog bei den Nitridosilicaten<sup>[16]</sup> auftritt. Die Winkelsummen der jeweils an drei P-Atome gebundenen  $\text{N}^{(3)}$ -Atome betragen etwa  $360^\circ$ , so daß diese N-Atome als  $\text{sp}^2$ -hybridisiert angesehen werden können. Dieser Sachverhalt sowie die Analyse von Valenzsummen und effektiven Koordinationszahlen<sup>[20]</sup> weisen darauf hin, daß die  $\text{N}^{(3)}$ -Atome keinen weiteren Koordinationsbedarf haben. Zwei der fünf kristallographisch unabhängigen  $\text{N}^{(2)}$ -Atome haben weitgehend abgesättigte Valenzen, so daß nur die verbleibenden N-Atome für Bindungen zu H-Atomen in Frage kommen. Diese N-Atome sind strukturell ähnlich und ragen in die entlang  $[001]$  verlaufenden Kanäle aus  $\text{P}_6\text{N}_6$ -Ringen hinein. Die H-Atome könnten also intrinsisch fehlgeordnet an diese N-Atome gebunden sein.

Derzeit beschäftigen wir uns mit der Synthese entsprechender Proben von  $\text{DP}_4\text{N}_7$ , um die postulierten Wasserstoffpositionen, ihre Ordnung und Dynamik mittels Neutronenstreuung zu überprüfen. Im Falle von  $\text{DPN}_2$  wurde kürzlich eine entsprechende Anordnung der Wasserstoffatome nachgewiesen.<sup>[7]</sup>

Die hier vorgeschlagene Anordnung der Wasserstoffatome in den Kanälen von  $\text{HP}_4\text{N}_7$  läßt vermuten, daß sich Phosphor(v)-nitridimid als Protonenleiter eignet. Im Falle von  $\text{HPN}_2$  haben orientierende Messungen<sup>[21]</sup> bereits eine nennenswerte thermisch aktivierbare Protonenleitfähigkeit gezeigt. Gegenüber herkömmlichen Protonenleitern könnte der besondere Vorteil von Phosphor(v)-nitridimiden in ihrer beachtlichen chemischen und thermischen Stabilität liegen.

### Experimentelles

Zur Synthese von  $\text{HP}_4\text{N}_7$  werden 100 mg  $(\text{NH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{NH}_2)_3$  (53.2 mmol) unter Argon in eine dickwandige Quarzampulle ( $d = 15$  mm, Wandstärke 2 mm) eingefüllt. Die Ampulle wird auf eine Länge von 12 cm abgeschmolzen und in einem elektrischen Röhrenofen 3 d auf  $750^\circ\text{C}$  erhitzt. Als Produkt werden 45.7 mg farblos festes erhalten (20.3 mmol, Ausbeute: 76.3%). Elementaranalyse durch das Mikroanalytische Labor Pascher, Remagen (theoretische Werte): P 55.1% (55.6%), N 40.6% (43.9%). IR (1 mg Substanz auf 500 mg KBr):  $\tilde{\nu} = 3089$  (NH), 1338, 1262, 938 (PN), 778, 691, 651, 549, 473  $\text{cm}^{-1}$  (Gerüst).

Die Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung erfolgten in Debye-Scherrer-Geometrie, die Probe war in einer Glaskapillare (Durchmesser 1.0 mm) eingeschlossen. Mit einem Ge(111)-Doppelkristall-Monochromator wurde eine Wellenlänge von 69.906 pm eingestellt, als Analysator diente ein Ge(220)-Kristall. Es wurde ein Szintillationszähler verwendet und die gemessenen Beugungsintensitäten gegenüber dem Abfall des Speicherringstromes mit Hilfe einer Ionisierungskammer korrigiert. Die Indizierung des Diffraktogramms mit den Programmen ITO<sup>[22]</sup> und TREOR-90<sup>[23]</sup> gelang eindeutig (de Wolff figure of merit  $M_{20} = 45.9$ ). Aus den systematischen Auslöschungen ergab sich die Raumgruppe  $P2_1/a$  (Nr. 14). Mit Hilfe des Programms EXTRA<sup>[24]</sup> wurden 1574 integrierte Intensitäten erhalten und diese als Eingabe für das Programm SIRPOW.92<sup>[25]</sup> zur Strukturlösung mit Direkten Methoden verwendet. Dabei ließen sich auf Anhieb alle P- und N-Atome lokalisieren, die Rietveld-Verfeinerung der Atomkoordinaten wurde mit dem Programm-System GSAS<sup>[26]</sup> durchgeführt.  $\text{HP}_4\text{N}_7$ :  $P2_1/a$  (Nr. 14),  $a = 1507.95(2)$ ,  $b = 480.304(6)$ ,  $c = 710.722(8)$  pm,  $\beta = 92.191(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 440$ ,  $\mu = 1.333 \text{ mm}^{-1}$ , Meßbereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , 5500 Datenpunkte, 1689 beobachtete Reflexe,  $wR_p = 0.082$ ,  $R_p = 0.063$ ,  $R_F = 0.038$ .

Zu Beginn der Rechnungen wurden Skalierungsfaktor, Gitterkonstanten, Nullpunktverschiebung und Untergrund verfeinert, die Profilform der Beugungsreflexe

[\*] Die nach den Elementsymbolen hochgestellten Ziffern in eckigen Klammern bezeichnen die jeweiligen Koordinationszahlen von P gegenüber N und umgekehrt.

wurde durch eine Pseudo-Voigt-Funktion<sup>[27]</sup> angeglichen und ihre Asymmetrie nach<sup>[28]</sup> korrigiert. Es wurden 33 Atomparameter verfeinert, die Temperaturfaktoren aller P-Atome konnten einzeln freigegeben werden, die der N-Atome dagegen wurden abhängig voneinander verfeinert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406655 angefordert werden.

Eingegangen am 7. März 1997 [Z 10210D]

**Stichworte:** Festkörperchemie · Nitride · Phosphor · Strukturauflklärung

- [1] a) A. Schmidpeter, C. Weingand, E. Hafner-Roll, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 799; b) H. Moureu, P. Rocquet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1935**, *3*, 821.
- [2] H. Schiff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *101*, 299.
- [3] W. Couldridge, *J. Chem. Soc.* **1888**, *53*, 398.
- [4] C. Gerhardt, *Ann. Chim. Phys.* **1846**, *18*, 188.
- [5] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 121.
- [6] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 19.
- [7] H. Jacobs, R. Nymwegen, S. Doyle, T. Wroblewski, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, im Druck.
- [8] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [9] H. P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 845.
- [10] W. Schnick, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 189.
- [11] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 490.
- [12] S. Horstmann, R. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 17.
- [13] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, J. Schneider, F. Frey, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 265.
- [14] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compounds* **1996**, *240*, 33.
- [15] H. Huppertz, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 249.
- [16] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [17] Raumnetzstrukturen verknüpfter TX<sub>4</sub>-Tetraeder lassen sich topologisch mit Hilfe der „Kreisklassenspektren“ charakterisieren, die die relative Häufigkeit der pro Elementarzelle auftretenden T<sub>n</sub>X<sub>n</sub>-Ringgrößen (für n = 1, 2, 3, ...) angeben. Kreisklassenspektrum von HP<sub>4</sub>N<sub>7</sub>: {−, 4, 0, 4, 16, 60, 72, 252, ...}, P<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O: {−, 2, 0, 2, 8, 16, 40, 132, ...}; vgl. A. Beukemann, W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 709.
- [18] I. Idrestedt, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1879.
- [19] D. Peters, H. Jacobs, *J. Less-Common Met.* **1989**, *146*, 241.
- [20] a) Effektive Koordinationszahlen nach R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 105; b) Bond-length/bond-strength-Korrelation nach N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192.
- [21] J. Lücke, W. Schnick, unveröffentlicht.
- [22] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- [23] P.-E. Werner; *TREOR90 – Trial and Error Program for Indexing of Unknown Powder Patterns*, University of Stockholm, **1990**; P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- [24] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 842.
- [25] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [26] R. B. von Dreele, A. C. Larson, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **1990**.
- [27] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79.
- [28] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 892.

## Trimethylplatintriflat – ein vielseitiger Koordinationsbaustein\*\*

Sabine Schlecht, Jörg Magull, Dieter Fenske und Kurt Dehnicke\*

Die bisher bekannten Trimethylplatin-Verbindungen [{Me<sub>3</sub>PtX}<sub>4</sub>] **1** z. B. mit X = Cl, Br, I, N<sub>3</sub>, OH<sup>[1]</sup> bilden sehr stabile, zugleich aber wenig reaktive Heterocuban-Strukturen, in denen die Pt- und X-Atome alternierend die Ecken nur wenig verzerrter Würfel besetzen. Wir fanden nun in dem zwar bereits beschriebenen,<sup>[2]</sup> strukturell aber noch nicht charakterisierten Trimethylplatintriflat **2** (Abb. 1)<sup>[3]</sup> ein im Unterschied zu **1** koordinations-chemisch äußerst vielseitiges, tetrameres Reagens, das durch unterschiedlich stark basische Reagentien sukzessive zu trimeren, dimeren und monomeren Komplexen „abgebaut“ werden kann (Schema 1).

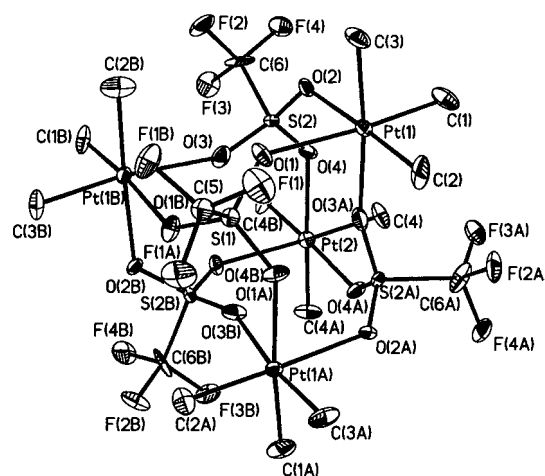
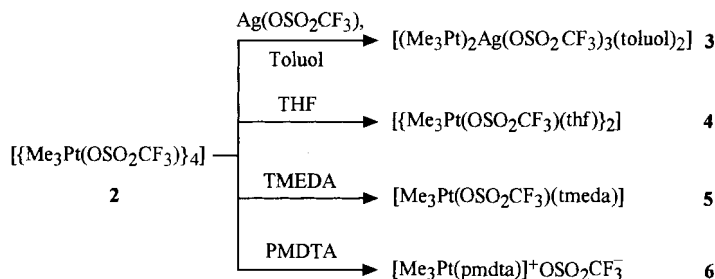


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte, gemittelte Abstände [pm] und Winkel [°]: Pt-C 200(3), Pt-O 227(2), S-O 144(2); C-Pt-C 91.2(12), O-Pt-O 87.4(7); Pt-O-S 138.8(12), O-S-O 113.9(10).



Schema 1. „Abbaureaktionen“ von **2**.

Dies geht einher mit einem Wechsel der Donorligandfunktion der Triflationen von  $\mu_3$ - über  $\mu_2$ -verbrückender zu nicht verbrückender O-Koordination. Bekannte Beispiele für diese Koordinationstypen sind **7** mit  $\mu_3$ - und  $\mu_2$ -Koordination, was zur Kettenbildung führt,<sup>[4]</sup> **8** mit  $\mu_2$ -Koordination unter Bildung

[\*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dipl.-Chem. S. Schlecht

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/288917

Priv.-Doz. Dr. J. Magull, Prof. Dr. D. Fenske  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.