

wurde durch eine Pseudo-Voigt-Funktion^[27] angeglichen und ihre Asymmetrie nach^[28] 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 · Struktur-
aufklärung

- [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 TX₄-Tetraeder lassen sich topologisch mit Hilfe der „Kreisklassenspektren“ charakterisieren, die die relative Häufigkeit der pro Elementarzelle auftretenden T_nX_n-Ringgrößen (für n = 1, 2, 3, ...) angeben. Kreisklassenspektrum von HP₄N₇: {-, 4, 0, 4, 16, 60, 72, 252, ...}, P₄N₆O: {-, 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 [{Me₃PtX}₄] **1** z. B. mit X = Cl, Br, I, N₃, OH^[1] 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,^[2] strukturell aber noch nicht charakterisierten Trimethylplatintriflat **2** (Abb. 1)^[3] 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).

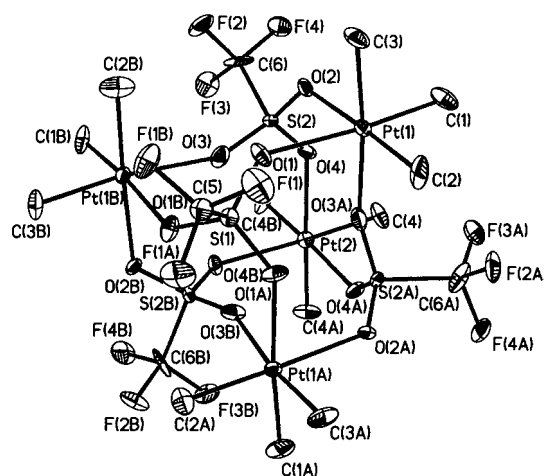
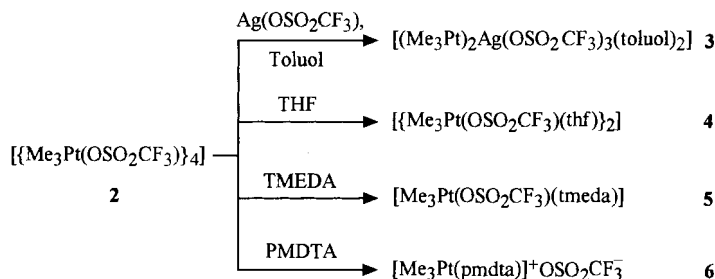


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte, gemittelte Abstände [pm] und Winkel [°]: Pt-C 200(3), Pt-O 227(2), S-O 144(2); C-Pt-C 91.2(12), O-Pt-O 87.4(7); Pt-O-S 138.8(12), O-S-O 113.9(10).



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

Dies geht einher mit einem Wechsel der Donorligandfunktion der Triflationen von μ_3 - über μ_2 -verbrückender zu nicht verbrückender O-Koordination. Bekannte Beispiele für diese Koordinationstypen sind **7** mit μ_3 - und μ_2 -Koordination, was zur Kettenbildung führt,^[4] **8** mit μ_2 -Koordination unter Bildung

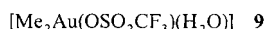
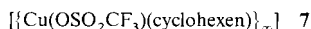
[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dipl.-Chem. S. Schlecht

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.

eines zweifach überdachten Heterocubans^[5] und **9** mit einzähnig gebundenem Triflation.^[6]



Die Struktur von **2** ist im Vergleich mit der Heterocubanstruktur von **1** gedehnt, wobei die Platinatome über die Sauerstoffatome der Triflationen μ_3 -verbrückt sind. Wegen der schwachen Donorwirkung der Triflationen^[7] sind die Pt-O-Bindungen in **2** mit im Mittel 228 pm deutlich länger als die in $\{[\text{Me}_3\text{PtOH}]_4\}$ ^[8] mit 222 pm. Die damit einhergehenden schwächeren Pt-O-Bindungen korrespondieren mit der Lage des ¹H-NMR-Signals^[9] für die dazu *trans*-ständigen Methylgruppen bei relativ tiefem Feld ($\delta = 1.36$) sowie mit der großen Kopplungskonstanten $^2J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 81.6 \text{ Hz}$.^[11] Mit dieser Schwächung kann der Abbau von **2** bereits durch die sehr schwache Lewis-Base Silbertriflat zum Dreikern-Metallkomplex **3** erklärt werden, in dem die Platinatome der beiden Me_3Pt -Fragmente über je zwei Sauerstoffatome dreier Triflationen nur noch μ_2 -verbrückt sind (Abb. 2). Je ein Sauerstoffatom zweier Triflat-

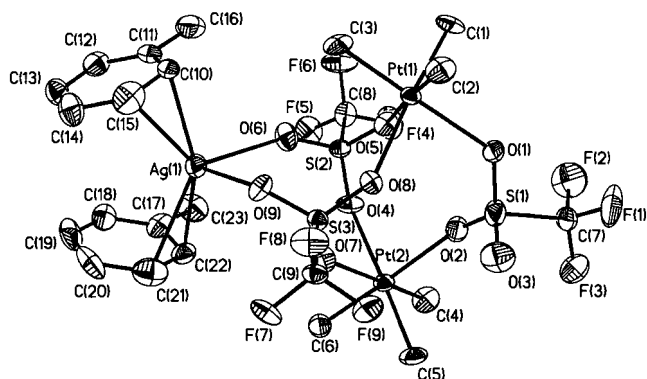


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte, zum Teil gemittelte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ag1-C10 239.2(11), Ag1-C15 257(2), Ag1-C21 268(2), Ag1-C22 238.5(12), Ag1-O6 250.7(8), Ag1-O9 245.5(8), Pt-C 200.3(12), Pt-O 226.9(7), S1-O3 147.1(10), übrige S-O 143.1(8); O6-Ag1-O9 84.4(3), Ag1-O6-S2 150.1(6), Ag1-O9-S3 128.3(5), Pt-O-S 138.1(5) C-Pt-C 89.1(6).

ionen, O(6) und O(9), ist an das Silberion gebunden, dessen Koordinationssphäre durch zwei η^2 -koordinierte Toluolmoleküle vervollständigt wird. Dieser Bindungsmodus wurde bei Aren-Silberkomplexen bereits mehrfach festgestellt^[10] und ist der Grund dafür, daß die Ag-O-Bindungen in **3** relativ lang sind (250.7 und 245.5 pm). Das ¹H-NMR-Spektrum deutet auf eine etwas erhöhte Elektronendichte an der Me_3Pt -Einheit hin ($\delta = 1.28$); die $^2J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt})$ -Kopplung (79.4 Hz) ist entsprechend kleiner.

Mit der etwas stärkeren Lewis-Base Tetrahydrofuran läßt sich **2** bis zum dimeren Molekülkomplex **4** abbauen, der nach der Kristallstrukturanalyse^[3] (Abb. 3) einen zentrosymmetrischen, gewellten $\text{Pt}_2\text{O}_4\text{S}_2$ -Achtring enthält und in dem die Platinatome auch durch das O-Atom eines THF-Moleküls koordiniert sind. Die Pt-O(THF)-Bindung ist mit 222.9 pm etwas kürzer als die Pt-O-Bindungen zum Triflation (im Mittel 227.2 pm), die sich nur wenig von denen in **2** und **3** unterscheiden. In **4** werden von den drei potentiell zur Koordination befähigten O-Atomen jedes Triflations nur zwei beansprucht. Dennoch sind die zugehörigen S-O-Bindungen der Brücke mit 144.6 und 145.6 pm nur geringfügig länger als die der nicht-

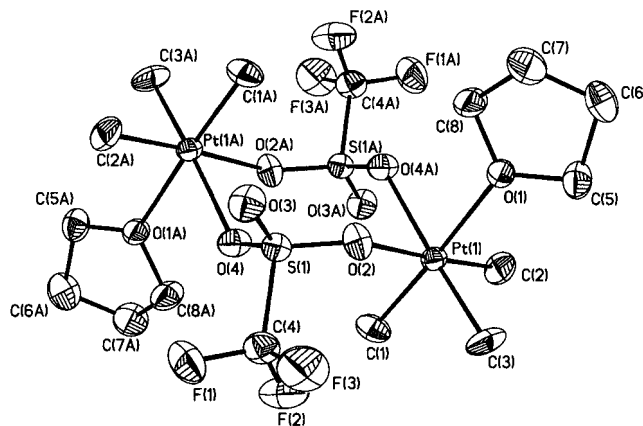


Abb. 3. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte, zum Teil gemittelte Abstände [pm] und Winkel [°]: Pt-C 201.9(6), Pt-O1 222.9(4), Pt-O2/4 227.2(4), S1-O3 143.0(4), S1-O2/4 145.1(4); C-Pt-C 89.3(3), O1-Pt1-O2 82.9(2), O1-Pt1-O4A 82.4(2), O2-Pt1-O4A 87.6(2), Pt-O-S 134.7(1), O-S-O 114.7(3).

verbrückenden S-O-Bindungen mit 143.0 pm, was indirekt die schwache Donorwirkung des Triflations widerspiegelt. Die ¹H-NMR-Daten der Me_3Pt -Einheit in **4** unterscheiden sich trotz der unterschiedlich starken Donor-Eigenschaften des Triflations und des THF-Moleküls nur wenig von denen bei **3**. Bei 293 K gibt es nur ein Signal für die Methylgruppen ($\delta = 1.29$, $^2J = 80.7 \text{ Hz}$), bei 193 K (CD_2Cl_2 , 500 MHz) dagegen zwei Signale bei $\delta = 1.09$ (3 H; $^2J = 81.0 \text{ Hz}$) und 1.21 (6 H, $^2J = 76.7 \text{ Hz}$).

Die Reaktion von **2** mit der starken, chelatisierenden Base *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) führt bis zum monomeren Komplex **5** mit einzähnig gebundenem Triflation (Abb. 4). Erstaunlicherweise ist die Pt-O-Bindung in **5** mit

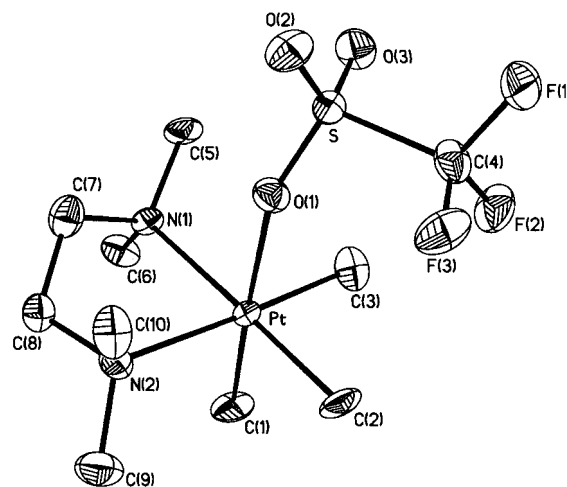


Abb. 4. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte, zum Teil gemittelte Abstände [pm] und Winkel [°]: Pt-C 203.9(7), Pt-O(1) 232.1(6), Pt-N 224.3(6), S-O1 145.3(6), S-O2/3 143.8(6); C-Pt-C 87.8(4), N1-Pt-N2 82.6(3) O1-Pt-N 87.2(2).

232.1 pm deutlich länger als die in **2–4**, in denen die Triflationen als Brückenliganden fungieren. Aufgrund dieser sehr schwachen Koordination des Triflations sind die ¹H-NMR-Signale der Me_3Pt -Gruppe durch intramolekulare dynamische Prozesse verbreitert.^[11] Bei Abkühlung auf 253 K spalteten sie in zwei scharfe, im Vergleich zu denen von **4** hochfeldverschobene Signale bei $\delta = 0.79$ (3 H, $^2J = 82.9 \text{ Hz}$) und 1.01 (6 H, $^2J = 67.2 \text{ Hz}$) auf. Das Triflation läßt sich daher auch leicht

durch Umsetzung von **2** mit der trifunktionellen Base N,N,N',N'',N'' -Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) unter Bildung des Komplexkations in **6** verdrängen. Dessen ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Me_3Pt -Einheit zwei Signalsätze bei $\delta = 0.66$ (3H, $^2J = 65.1$ Hz) und 0.80 (6H, $^2J = 68.7$ Hz). Die deutliche Hochfeldlage dieser Signale stimmt mit der starken Donorwirkung von PMDTA überein.

Eingegangen am 3. April 1997 [Z 10305]

Stichworte: Arenkomplexe · Brückenliganden · Platin · Silber

- [1] Übersicht: V. K. Jain, G. S. Rao, L. Jain, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 113.
 [2] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 686.
 [3] Kristallstrukturanalysen: Vierkreisdiffraktometer STOE STADI IV, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω - 2θ -Scans, Patterson-Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , semiempirische Absorptionskorrektur, H-Atomlagen in berechneten Positionen, Rechenprogramme SHELXS-86, SHELXL-93. – **2**: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{O}_{12}\text{Pt}_4\text{S}_4$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 1151.8(6)$, $c = 484.7(2)$ pm, $V = 5568(5)$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.786$ g cm⁻³, $T = 203(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 153.59$ cm⁻¹, 2452 gemessene Reflexe, davon 2207 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 150 Parameter, $R_1 = 0.102$, wR_2 (alle Daten) = 0.2932. – **3**: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{AgF}_9\text{O}_9\text{Pt}_2\text{S}_3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1147.6(4)$, $b = 1976.1(5)$, $c = 1583.1(4)$ pm, $\beta = 93.84(4)^\circ$, $V = 3582(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.262$ g cm⁻³, $T = 203(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 85.98$ cm⁻¹, 6259 gemessene Reflexe, 5619 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0765$), davon 4575 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 432 Parameter, $R_1 = 0.047$, wR_2 (alle Daten) = 0.1284. – **4**: $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{O}_8\text{Pt}_2\text{S}_2$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 852.7(2)$, $b = 917.5(2)$, $c = 958.3(2)$ pm, $\alpha = 85.82(2)^\circ$, $\beta = 70.62(2)^\circ$, $\gamma = 67.592(14)^\circ$, $V = 652.6(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.348$ g cm⁻³, $T = 203(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 109.47$ cm⁻¹, 3144 gemessene Reflexe, davon 3047 mit $I > 2\sigma(I)$, 157 Parameter, $R_1 = 0.030$, wR_2 (alle Daten) = 0.0795. – **5**: $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{PtS}$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 787.58(7)$, $b = 1373.63(13)$, $c = 1466.94(13)$ pm, $V = 1587.0(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.116$ g cm⁻³, $T = 203(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 90.12$ cm⁻¹, 4153 gemessene Reflexe, 2773 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0278$), 2734 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 188 Parameter, Flack-Parameter = 0.010(13), $R_1 = 0.030$, wR_2 (alle Daten) = 0.0785. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406778 (2), – 406779 (3), – 406780 (4) und – 406781 (5) angefordert werden.
 [4] P. J. J. A. Timmermans, A. Mackor, A. L. Spek, B. Kojić-Prodić, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 287.
 [5] P. L. Dedert, T. Sorrell, T. J. Marks, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3506.
 [6] S. Komiya, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2138.
 [7] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 17.
 [8] T. G. Spiro, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2165.
 [9] ^1H -NMR: 300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, Bruker-AM300.
 [10] H. G. Smith, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5075; S. H. Strauss, M. D. Noiro, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4307; M. J. Begley, D. B. Sowerby, R. D. Verma, A. Vig, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 243.
 [11] T. G. Appleton, J. R. Hall, T. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 32, 127.

Lösungsstrukturen eines Paares stabiler Hexaamincobalt(III/II)-Konformere**

Peter Comba* und Achim F. Sickmüller

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die meisten Hexaamincobalt(III)-Komplexe sind gelb und haben Redoxpotentiale von $(-0.2 \pm 0.25)\text{V}$ (wäßrige Lösung, gegen Normalwasserstoffelektrode (NHE)). Bei einzelnen stark

gespannten Verbindungen mit „extrem“ schwachem Ligandenfeld werden der erste d-d-Übergang ($^1A_1 \rightarrow ^1T_1$) von ca. 480 nm (20800 cm^{-1}) bis auf ca. 510 nm (19600 cm^{-1}) und das Redoxpotential bis auf ca. +0.3 V verschoben. Kürzlich wurde eine erstaunliche blaue Hexaamincobalt(III)-Käfigverbindung vorgestellt (Lewis-Formel siehe Abb. 1a),^[1] bei welcher der $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Übergang auf 600 nm (16700 cm^{-1}) und das Redoxpotential auf +0.84 V (vs. NHE) verschoben sind. Dies schlägt alle Rekorde, eröffnet eine ganz neue Art von Hexaamincobalt(III)-Chemie und zeigt Möglichkeiten auf, wie strukturelle und elektronische Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen tiefgreifend verändert werden können. Interessant ist auch die Tatsache, daß zwei Formen dieser neuen Verbindung isoliert werden können, welche Konformere mit ähnlicher Stabilität zu sein scheinen. Die zweite Spezies ist ein „normaler“ gelber Hexaamincobalt(III)-Komplex mit einem $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Übergang bei 480 nm (20800 cm^{-1}) und einem Redoxpotential bei ca. 0 V (vs. NHE). Eine Röntgenstrukturanalyse der gelben Form wurde publiziert, die Struktur der blauen Verbindung ist nicht bekannt.^[1] Wir diskutieren hier die folgenden zwei wichtigen Fragen: a) Welche Strukturunterschiede bestehen zwischen dem gelben und dem blauen Konformer? b) Wo liegt der Grund für die beispiellose Verschiebung der Ligandenfeldübergänge von über 4000 cm^{-1} und des Redoxpotentials von ca. 800 mV?

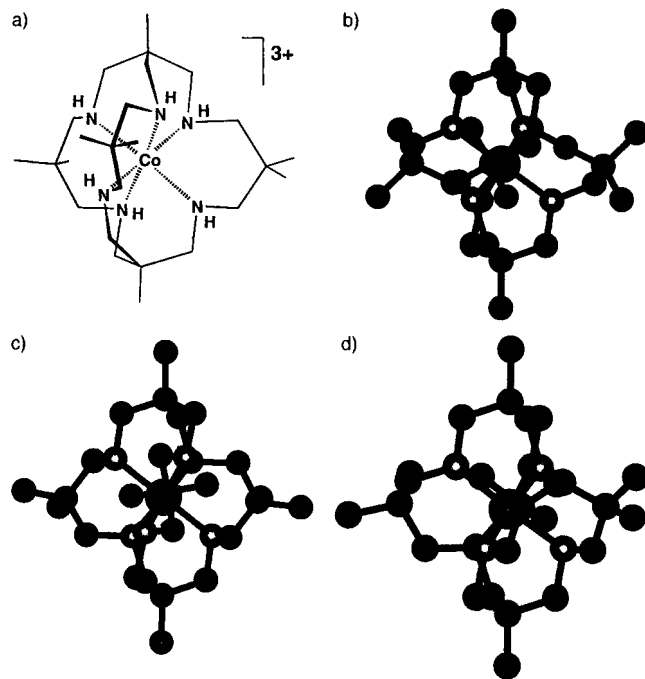


Abb. 1. a) Lewis-Formel und berechnete Strukturen der stabilsten Konformere: b) $\text{twist}_3\text{-D}_3\text{ob}_3$, c) $\text{twist}_3\text{-D}_3\text{lel}_3$ und d) $\text{chair}_3\text{-C}_3$.

Abbildung 1 b zeigt die Struktur des gelben Konformers. Die abgebildete berechnete Struktur ist in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (siehe unten). Alle Methylsubstituenten der anularen Chelat-Sechsringe sind zur Peripherie der Struktur hin orientiert, was nur mit einer Twistkonformation dieser Chelatringe möglich ist. Die N-N-Achse jedes dieser drei Ringe steht quasi senkrecht (oblique) zur molekularen C_3 -Achse, die durch das Metallzentrum und die beiden trigonalen „Kappen“ des Käfigs definiert ist (ob-Konformation). Die Konfiguration des Koordinationspolyeders des berechneten Moleküls ist Δ , jene der sechs Stickstoffdonoren ist

[*] Prof. Dr. P. Comba, Dr. A. F. Sickmüller
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
 Telefax: Int. +6221/546617
 E-mail: comba@akcomba.oci.uni-heidelberg.de

[**] Wir bedanken uns bei Professor Alan M. Sargeson für interessante Kommentare und bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.