

## Über die Reaktion von Platiniodiden mit Pyridin und über die Molekül- und Kristallstruktur von *trans*-Diiodobis(pyridin)platin(II)

Gerhard Thiele\* und Dieter Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 11. Januar 1978

Durch Umsetzung von Platiniodiden mit Pyridin wurden die Addukte  $\text{PtI}_2 \cdot n \text{ py}$  ( $n = 2, 4, 6$ ) und  $\text{PtI}_4 \cdot 2 \text{ py}$  sowie das Hexaiodoplatinat  $(\text{pyH})_2\text{PtI}_6$  erhalten. Der thermische Abbau und die Schwingungsspektren der Addukte wurden studiert. Die Röntgenstrukturanalyse von  $\text{PtI}_2 \cdot 2 \text{ py}$  ergab, daß in der monoklinen Elementarzelle vier isolierte, *trans*-konfigurierte Moleküle enthalten sind.

### Reaction of Platinum Iodides with Pyridine and Molecular and Crystal Structure of *trans*-Diiodobis(pyridine)platinum(II)

Platinum iodides react with pyridine to give the adducts  $\text{PtI}_2 \cdot n \text{ py}$  ( $n = 2, 4, 6$ ),  $\text{PtI}_4 \cdot 2 \text{ py}$ , and the hexaiodoplatinate  $(\text{pyH})_2\text{PtI}_6$ . Thermal behaviour and vibrational spectra of the adducts have been studied. The crystal structure analysis of  $\text{PtI}_2 \cdot 2 \text{ py}$  shows four molecules with *trans*-configuration in a monoclinic cell.

Die Entdeckung, daß *cis*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  und entsprechende Komplexe mit Aminen Bedeutung für die Krebstherapie besitzen könnten<sup>1, 2)</sup>, führte bei der Suche nach neuen und wirksameren Platinverbindungen zu einer raschen Entwicklung dieses Teilgebietes der Komplexchemie.

Während in der Literatur außerordentlich viele Chloro- und Bromokomplexe des Platins beschrieben sind, die neben Halogen noch Lewis-Basen als Liganden enthalten, sind die entsprechenden Iodokomplexe entweder unbekannt oder nur in verunreinigter Form auf dem umständlichen Weg des Halogenaustausches dargestellt worden. Nachdem es uns gelungen war<sup>3)</sup>, präparativ befriedigende Darstellungsverfahren für die verschiedenen Platiniodide zu finden, untersuchten wir, ob durch direkte Umsetzung analytisch reiner Platiniodide mit Lewis-Basen ein präparativ einfacherer Weg zur Darstellung von Iodokomplexen möglich ist<sup>4)</sup>.

Außerdem hofften wir, aus dem reaktiven Verhalten von  $\text{PtI}_3$  gegenüber Lewis-Basen Hinweise auf den strukturellen Aufbau der Verbindung zu erhalten.

<sup>1)</sup> B. Rosenberg und L. Van Camp, *Cancer Res.* **30**, 1799 (1970).

<sup>2)</sup> A. J. Thomson, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **25**, 20 (1977).

<sup>3)</sup> M. Degner, B. Holle, J. Kamm, M. F. Pilbrow, G. Thiele, D. Wagner, W. Weigl und P. Woditsch, *Transition Met. Chem.* **1**, 41 (1975).

<sup>4)</sup> D. Wagner, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1976.

Während die Strukturen der Platintrihalogenide  $\text{PtCl}_3^{5)}$  und  $\text{PtBr}_3^{6)}$  bereits seit mehreren Jahren bekannt sind, war wegen fehlender Einkristalle bei  $\text{PtI}_3$  eine Röntgenstrukturanalyse nicht möglich. Da aus dem außerordentlich linienreichen Pulverdiagramm keine Rückschlüsse auf die Struktur möglich waren und von der tiefschwarzen Verbindung keine Schwingungsspektren erhalten werden konnten, bleibt der Aufbau weiterhin unbekannt. Unter Berücksichtigung von Strukturverwandtschaften bei Platinverbindungen sind besonders vier Modelle für den Aufbau der diamagnetischen Verbindung zu diskutieren:

1. Ähnlich wie bei  $\text{PtCl}_3$  und  $\text{PtBr}_3$  könnten nebeneinander die Baueinheiten von  $\text{PtI}_2$  (isolierte  $\text{Pt}_6\text{I}_{12}$ -Gruppen) und  $\text{PtI}_4$  (Ketten von verknüpften  $\text{PtI}_6$ -Oktaedern)<sup>7, 8)</sup> vorliegen.

2. In Analogie zu den valenzgemischten Iodoplatinaten  $\text{M}_2\text{PtI}_5$  ( $\text{M} = \text{Alkali-Kation}$ )<sup>9)</sup> und dem nicht stöchiometrisch zusammengesetzten „ $\beta$ - $\text{PtI}_4$ “<sup>3)</sup> könnte ein Raumnetz aus eckenverknüpften  $\text{PtI}_6$ -Oktaedern vorliegen. Durch Verrückungen der verbrückenden Iodatome aus dem Schwerpunkt zwischen den Platinatomen auf ein Pt-Atom hin könnten in der Struktur nebeneinander quadratische  $\text{PtI}_4$ - und oktaedrische  $\text{PtI}_6$ -Baugruppen entstehen.

3. Ähnlich wie bei  $\text{PdTeI}$  beobachtet<sup>10)</sup>, ist ein Aufbau aus tetragonal gestauchten  $\text{PtI}_6$ -Oktaedern möglich, die über gemeinsame Iodatome zu unendlichen Ketten, Schichten oder einem Raumnetz verknüpft werden. Hierbei könnten alle Pt-Atome die gleiche Umgebung besitzen, so daß ein „echtes“ Platin(III)-iodid vorliegen würde.

4. Da bei Iodverbindungen sehr oft I—I-Verknüpfungen beobachtet werden, könnte  $\text{PtI}_3$  den Aufbau eines Platin(II)-polyiodids besitzen.

Als Test für die Brauchbarkeit des präparativen Verfahrens wurden die Umsetzungen der analytisch reinen Platiniodide  $\text{PtI}_4$  ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -Form),  $\text{PtI}_3$ ,  $\text{Pt}_3\text{I}_8$  und  $\text{PtI}_2$  ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) mit Pyridin untersucht, da die hier zu erwartenden Reaktionsprodukte in der Literatur gut charakterisiert sind.

## Umsetzung von Platiniodiden mit Pyridin

Hierzu wurden zunächst jeweils 0.025 mmol der Platiniodide mit 1 ml frisch destilliertem Pyridin umgesetzt. Mit Ausnahme von  $\text{PtI}_2$  trat in allen Fällen bereits bei Raumtemperatur eine Reaktion unter Gelbfärbung der Lösung ein. Durch vorsichtiges Erwärmen auf 80–100°C wurden  $\text{PtI}_4$ ,  $\text{PtI}_3$  und  $\text{Pt}_3\text{I}_8$  vollständig gelöst, während die beiden Modifikationen des  $\text{PtI}_2$  auch durch mehrtägiges Erwärmen nicht vollständig in Lösung gebracht werden konnten. Beim langsamen Abkühlen (2°C/h) kristallisierte aus den Lösungen  $\text{PtI}_2 \cdot 6 \text{py}$  (1) in Form farbloser, wasserklarer Oktaeder oder Kuboktaeder aus. Schwingungsspektroskopische, thermische, röntgenographische und analytische Untersuchungen der Lösung und der Kristalle ergaben, daß in allen Fällen nur dieser Komplex entstanden war, neben einer Lösung von  $\text{I}_2$  in Pyridin. Aus der Verschiebung der Banden des freien Iods im Raman- und UVIS-Spektrum ( $207 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 185 \text{ cm}^{-1}$ ;  $520 \text{ nm} \rightarrow 420 \text{ nm}$ ) konnte geschlossen werden, daß sich der stabile charge-transfer-Komplex  $\text{I}_2 \text{py}$

<sup>5)</sup> U. Wiese, H. Schäfer, H. G. v. Schnering, C. Brendel und K. Rinke, *Angew. Chem.* **82**, 135 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 158 (1970).

<sup>6)</sup> G. Thiele und P. Woditsch, *Angew. Chem.* **81**, 706 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 672 (1969).

<sup>7)</sup> K. Brodersen, G. Thiele und B. Holle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 154 (1969).

<sup>8)</sup> G. Thiele, W. Weigl und M. Degner, *Naturwissenschaften* **62**, 297 (1975).

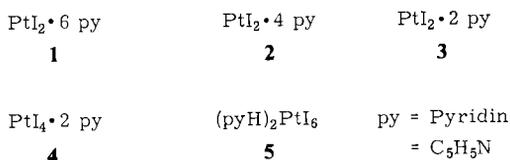
<sup>9)</sup> G. Thiele, C. Mrozek und K. Wittmann, *Naturwissenschaften* **65**, 206 (1978).

<sup>10)</sup> M. Degner, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.

gebildet hatte<sup>11, 12</sup>). Die instabilen Kristalle von **1** verwitern bei Raumtemperatur unter Abgabe von Pyridin. Da das entstehende  $\text{PtI}_2 \cdot 4 \text{ py}$  (**2**) bereits oberhalb  $50^\circ\text{C}$  unter Pyridinabspaltung in  $\text{PtI}_2 \cdot 2 \text{ py}$  (**3**) übergeht, werden beim Abziehen des Lösungsmittels uneinheitliche Gemische der Addukte **1**, **2** und **3** erhalten. Durch die Bildung des stabilen Adduktes von  $\text{I}_2$  an Pyridin wird die Iodabspaltung aus Platin(IV)-Verbindungen sehr begünstigt, denn die Entstehung von  $\text{PtI}_4 \cdot 2 \text{ py}$  oder anderer Addukte des  $\text{PtI}_4$  wurde niemals beobachtet.

Um die unerwünschte Begünstigung der Iodabspaltung zu vermeiden, wurden die Reaktionen unter Verwendung eines Lösungsmittels ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Toluol) mit nur einem geringen Pyridinüberschuß in geschlossenen Glasrohren bei  $100^\circ\text{C}$  wiederholt.

Nach etwa dreitägigem Erhitzen waren  $\text{PtI}_4$ ,  $\text{PtI}_3$  und  $\text{Pt}_3\text{I}_8$  vollständig in Lösung gegangen, und es hatten sich die Addukte  $\text{PtI}_4 \cdot 2 \text{ py}$  (**4**) und  $\text{PtI}_2 \cdot 2 \text{ py}$  (**3**) als Bodenkörper in einer Lösung von  $\text{I}_2 \cdot \text{py}$  in dem jeweiligen Lösungsmittel gebildet.  $\text{PtI}_2$  blieb auch unter diesen Bedingungen ungelöst. Die Reduktion von Platin(IV) unter Bildung von **3** und  $\text{I}_2 \cdot \text{py}$  war auch beim Einsetzen stöchiometrischer Mengen an  $\text{PtI}_4$  und  $\text{py}$  nicht völlig zu vermeiden, da in diesem Falle ein Teil des Iodids ungelöst blieb. Erst durch Zugabe von Iod kann das Gleichgewicht völlig zugunsten des  $\text{PtI}_4$ -Addukts verschoben werden. Umgekehrt wird bei der Reaktion von  $\text{Pt}_3\text{I}_8$  und  $\text{PtI}_3$  mit  $\text{py}$  im Überschuß praktisch ausschließlich **3** gebildet. Aufgrund dieser Ergebnisse können aus dem Verlauf der Reaktionen mit  $\text{PtI}_3$  und  $\text{Pt}_3\text{I}_8$  keine Rückschlüsse auf den strukturellen Aufbau dieser Verbindungen erhalten werden. Die Addukte sind in den Lösungsmitteln, besonders in Benzol und Toluol, nur sehr wenig löslich, so daß sofort kristalline Proben entstehen. Überschüssiges Iod kann durch Waschen mit Benzol oder Toluol entfernt werden. Eine Trennung ist durch Behandeln mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  möglich, in dem die gelben Prismen von **3** merklich löslich sind, während die rubinroten Kristalle von **4** ungelöst bleiben.



Nachdem wir die eingesetzten Platiniodide unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen durch Umsetzung von Platin mit Iod erhalten hatten, wurde auch die direkte Reaktion von Platin, Iod und Pyridin in Lösungsmitteln untersucht. Durch Variation der Versuchsbedingungen konnten die Methoden zur Darstellung der Verbindungen **3** und **4** auf direktem Wege optimiert werden. Bei Verwendung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel kristallisierten als Nebenprodukt kupferfarbene, metallisch glänzende Prismen von Bis(pyridinium)-hexaiodoplatinat(IV) (**5**) aus. Die Zugabe von HI zum Reaktionsgemisch förderte zwar die Ausbeute an dieser Verbindung, jedoch wurden daneben größere Mengen smaragdgrüner Kristalle einer unbekanntenen Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung und Struktur wir derzeit röntgenographisch ermitteln.

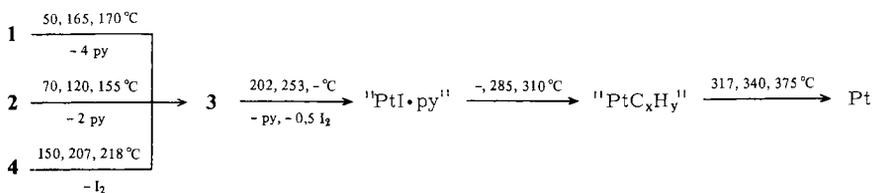
<sup>11)</sup> E. K. Plyler und R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **81**, 823 (1959).

<sup>12)</sup> V. G. Krishna und M. Chowdhury, J. Phys. Chem. **67**, 1067 (1963).

In der Literatur sind die *cis*- und *trans*-Isomeren von **3** und die Verbindung  $\text{PtI}_2 \cdot 4\text{py}$  (**2**) recht ausführlich beschrieben<sup>13-17</sup>. **5** wurde von Datta<sup>18</sup>) als extrem instabile schwarze Masse bei der Umsetzung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit HI und py erhalten. Die Verbindungen **1** und **4** wurden bisher noch nicht dargestellt.

### Thermische Untersuchungen

Auffällig erschien uns, daß wir bei unseren Untersuchungen im nichtwäßrigen System die Bildung von **2** nicht beobachten konnten. Diese Verbindung wird beim Umkristallisieren von **1** und **3** in wäßrigen Pyridinlösungen in Form von Einkristallen erhalten. Es wurde deshalb der thermische Abbau der Addukte mit Hilfe der thermischen Analyse (DTA, TG) untersucht. Der Verlauf des thermischen Abbaus beim Erhitzen ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) im  $\text{N}_2$ -Strom ( $5 \text{ dm}^3/\text{h}$ ) kann durch das Schema verdeutlicht werden. Es sind die aus den DTA- bzw. DTG-Kurven erhaltenen Werte für Beginn, Maximum und Ende der Zerfallsschritte in  $^\circ\text{C}$  angegeben.



Eine merkliche Gewichtsabnahme begann bei **1** bereits bei  $50^\circ\text{C}$ , jedoch war dieser Zerfallsschritt erst bei  $170^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Die Gewichtsverminderung deutete einen Verlust von 4 mol py an (gef. 34.54%; ber. 34.24%), und der Verlauf der Kurven gab keinen Hinweis auf die Bildung der Phase **2**. Er entsprach dem durch drei endotherme Abbauschritte charakterisierten Abbau von **3**. Einem ersten, sehr scharfen DTA-Peak bei  $253^\circ\text{C}$  war ein zweiter, etwas breiterer Peak bei  $285^\circ\text{C}$  überlagert, dem sich ein weiterer, sehr breit ausgebildeter Reaktionsschritt anschließt, dessen Minimum bei  $340^\circ\text{C}$  liegt. Die Interpretation dieser Schritte gestaltet sich sehr schwierig, da ein Isolieren einzelner Abbauprodukte bisher nicht möglich war. Eine Auswertung der ersten Ableitungen der TG- und DTA-Kurven läßt jedoch nur die Interpretation zu, daß unter gleichzeitiger Abgabe von py und Iod eine Verbindung mit annähernd der Zusammensetzung von  $\text{PtI} \cdot \text{py}$  gebildet wird. Entsprechende Molekül-Ionen wurden massenspektrometrisch nachgewiesen<sup>19</sup>). Der Abbau dieser instabilen Zwischenstufe zu elementarem Pt verläuft über eine Zwischenstufe. Aus dem Gewichtsverlust von 24.5% folgt, daß eine Verbindung mit der relativen Molmasse 253–255 gebildet wird. Bei der Abspaltung entsteht HI, so daß die Bildung einer halogenfreien Platinverbindung anzunehmen ist. Von Watt,

<sup>13</sup>) S. G. Hedin, Acta Univ. Lundensis II 22, 30 (1886).

<sup>14</sup>) A. Hantzsch und F. Rosenblatt, Z. Anorg. Allg. Chem. 187, 254 (1930).

<sup>15</sup>) R. J. H. Clark und C. S. Williams, Inorg. Chem. 4, 350 (1965).

<sup>16</sup>) J. R. Doring, B. R. Mitchell, D. W. Sink, J. N. Willis und A. S. Wilson, Spectrochim. Acta, Part A, 23, 1121 (1967).

<sup>17</sup>) G. W. Watt, L. K. Thompson und A. J. Pappas, Inorg. Chem. 11, 747 (1972).

<sup>18</sup>) R. L. Datta, J. Chem. Soc. 103, 427 (1913).

<sup>19</sup>) P. Haake und S. H. Mastin, J. Am. Chem. Soc. 93, 6823 (1971).

Thompson und Pappas<sup>17)</sup> wurde das thermische Verhalten einer Reihe von Addukten der Platin(II)-halogenide mit Pyridinderivaten untersucht. Nach ihren Angaben spaltet 3 im Bereich 244–267°C in einem Schritt alle Liganden ab unter Bildung von Pt-Metall; bei den entsprechenden Addukten von substituierten Pyridinen wurden ebenfalls mehrere Zerfallsschritte beobachtet. Wir versuchen derzeit, den Abbau im präparativen Rahmen durchzuführen, damit die interessanten Verbindungen charakterisiert werden können.

Der thermische Abbau von 2 nimmt nahezu den gleichen Verlauf wie beim Hexasolvat 1. Im Bereich 80–140°C werden 2 mol py abgegeben (Gewichtsverlust: gef. 20.75%; ber. 20.48%) unter Bildung von 3.

Das Abbaudiagramm von 4 ergibt einen endothermen Effekt im Bereich 150–218°C, der einer Abgabe von 1 mol I<sub>2</sub> entspricht (Gewichtsverlust: gef. 29.75%; ber. 29.48%). Der weitere Verlauf des Abbaus, die Schwingungsspektren und das Pulverdiagramm des Abbauproduktes bewiesen die Bildung von 3.

### Schwingungsspektren

Um eine Entscheidung über die Stellung der Liganden in 3 (*cis*- oder *trans*-Isomeres) treffen zu können und zusätzliche Informationen über die Bildung der Liganden in den solvatreicheren Komplexen zu erlangen, wurden die Schwingungsspektren der Pyridinaddukte aufgenommen. Die Schwingungsspektren des Pyridins und zahlreicher Komplexverbindungen desselben mit Übergangsmetallen sind sehr intensiv untersucht worden<sup>15–17, 20–22</sup>). Das IR-Spektrum von 3 stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Angaben der Literatur<sup>16)</sup> für das *trans*-Isomere überein. Das Auftreten einer starken Bande bei 148 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum, die wir der symmetrischen Pt–I-Schwingung zuschreiben, stützt ebenfalls diesen Strukturvorschlag. Bei der Bindung des Liganden py an ein Metall der dritten Übergangsperiode werden die Banden des freien Liganden bis zu 80 cm<sup>-1</sup> kurzweilig verschoben<sup>21)</sup>, außerdem treten zusätzliche Banden im Bereich 1235–1250 cm<sup>-1</sup> auf. Bei den solvatreicheren Addukten 1 und 2 sind alle Banden mehrfach aufgespalten bzw. stark verbreitert. Außerdem wird beobachtet, daß in der Reihe PtI<sub>2</sub>py<sub>2</sub> – PtI<sub>2</sub>py<sub>4</sub> – PtI<sub>2</sub>py<sub>6</sub> die jeweils zusätzlich auftretenden Banden stets in Richtung der Werte verschoben sind, die für ungebundenes py gefunden werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der thermischen Analyse kann dies dahingehend gedeutet werden, daß im Kristallverband, neben in Form von *trans*-PtI<sub>2</sub>py<sub>2</sub>-Molekülen direkt am Pt gebundenem py, weitere, nur lose eingelagerte Solvatmoleküle vorliegen. Ein Vergleich der Spektren von 3 und 4 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung im Bereich 4000–400 cm<sup>-1</sup>, so daß wir auch hier auf eine *trans*-Anordnung der py-Liganden schließen.

Deutliche Unterschiede wurden dagegen beim Vergleich der Schwingungsspektren von 5 mit denen der Pyridinaddukte gefunden. Aus den zusätzlichen Schwingungen bei 1628, 1528, 1318 und 1250 cm<sup>-1</sup> konnte auf das Vorliegen eines Pyridiniumsalzes geschlossen werden<sup>20)</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse ergab die Zusammensetzung (pyH)<sub>2</sub>PtI<sub>6</sub><sup>23)</sup>.

<sup>20)</sup> N. S. Gill, R. H. Nuttal, D. E. Scaife und R. N. A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 79 (1961).

<sup>21)</sup> M. Pfeffer, P. Braunstein und J. Dehand, Spectrochim. Acta, Part A, **30**, 341 (1974).

<sup>22)</sup> P. Braunstein und J. Dehand, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 165.

<sup>23)</sup> G. Thiele und D. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. (im Druck).

## Diskussion

Außer auf dem üblichen Wege des Halogenaustausches können Iodokomplexe des Platins auch durch direkte Umsetzung von Platiniodiden mit Lewis-Basen oder durch Reaktion von feinverteiltem Pt-Metall mit Iod in Gegenwart von Lewis-Basen dargestellt werden. Diese Umsetzung führt immer dann zum Ziel, wenn keine Reaktion zwischen der Lewis-Base und Iod bevorzugt abläuft, andernfalls wird zumindest Platin(IV) zu Platin(II) reduziert, und es werden meist Gemische wechselnder Zusammensetzung erhalten, in denen neben Komplexen noch unlösliche Platiniodide enthalten sind. Da es sich hierbei um Reaktionen handelt, denen alle Iodokomplexe des Platins unterliegen, sind in diesen Fällen auch auf dem Wege des Halogenaustausches vergleichbare Reaktionsprodukte zu erwarten. Zusätzlich muß dann jedoch immer mit der Bildung halogen-gemischter Komplexe gerechnet werden, so daß die hier vorgeschlagene direkte Umsetzung in vielen Fällen Vorteile bietet.

## Röntgenstrukturanalyse von 3

Endgültige Klarheit über den Aufbau der Reaktionsprodukte sollten Röntgenstrukturanalysen bringen. Hier wird über die Kristall- und Molekülstruktur von  $\text{PtI}_2 \cdot 2 \text{py}$  (3) berichtet.

In der Kristallstruktur der monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  kristallisierenden Verbindung 3 sind vier Moleküle  $\text{trans-PtPy}_2\text{I}_2$  enthalten. Die in Symmetriezentren der Zelle liegenden Pt-Atome sind planar von zwei Iodatomen und den N-Atomen der py-Ringe umgeben. Die Ebenen der innerhalb der Meßgenauigkeit planaren Ringsysteme sind gegen die Koordinationsebene des Platins um  $74.7^\circ$  geneigt. Die Abstände Pt–I und Pt–N (s. Abb. 1) entsprechen den Summen der kovalenten Radien; sie stimmen gut mit den bei Strukturbestimmungen an Platiniodiden<sup>3, 7, 8)</sup> und Platin(II)-Amin-komplexen, z. B. *cis*- und *trans*- $\text{PtPy}_2\text{Cl}_2$ <sup>24)</sup>, gefundenen Werten überein.

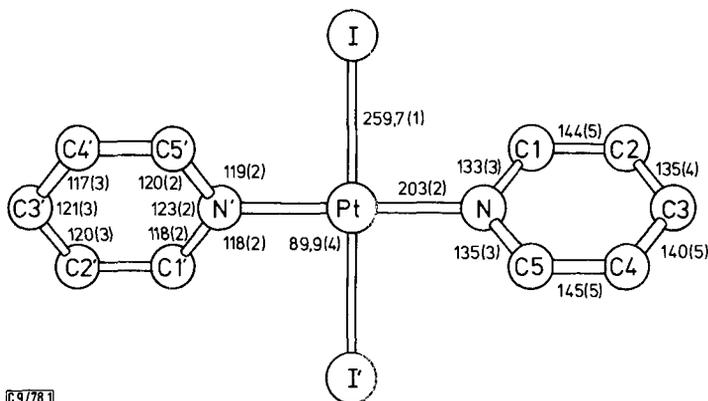


Abb. 1. Abstände (pm) und Winkel (Grad) innerhalb eines Moleküls von 3

<sup>24)</sup> P. Colamarino und P. L. Orioli, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 1656.

Innerhalb des Kristallverbandes bilden die Moleküle Schichten parallel zur Ebene  $(10\bar{1})$ , in denen Pyridinringe und  $\text{PtI}_2$ -Einheiten alternieren (s. Abb. 2). Die kürzesten Abstände  $\text{Pt}-\text{Pt} = 511 \text{ pm}$  und  $\text{I}-\text{I} = 428 \text{ pm}$  sprechen dagegen, daß hier merkliche Wechselwirkungen vorliegen. Auch  $\text{I}-\text{H}$ -Brücken sollten keine große Rolle spielen. Zwar konnten die Lagen der H-Atome nicht experimentell bestimmt werden, jedoch wurden diese unter Annahme idealisierter Bindungslängen ( $95 \text{ pm}$ ) berechnet. Es ergaben sich Wechselwirkungsmöglichkeiten für H(5) innerhalb des Moleküls ( $\text{I}-\text{H} = 301 \text{ pm}$ ) und über H(2) und H(5) zu zwei Nachbarmolekülen ( $\text{I}-\text{H} = 303$  bzw.  $305 \text{ pm}$ ). Alle weiteren Abstände wurden länger als  $350 \text{ pm}$  berechnet.

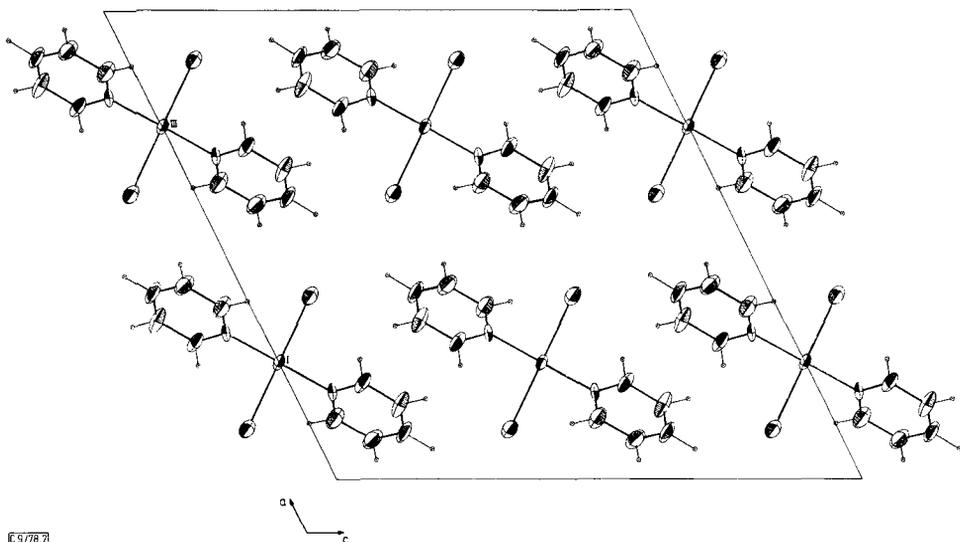


Abb. 2. Projektion der Struktur von 3 längs  $(010)$

Innerhalb der Schichten der Pyridinringe parallel  $(10\bar{1})$  sind jeweils zwei Ringe über das Symmetriezentrum im Ursprung miteinander verknüpft. Hierbei kommen die Atome C4 und C5 jeweils oberhalb der Ebene des Ringsystems des Nachbarmoleküls zu liegen (Abstände  $\text{C4}-\text{C5}' = 352 \text{ pm}$ ), so daß eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Ringsysteme über diese Kontakte diskutiert werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danken wir für Unterstützung bei den Berechnungen an der Rechenanlage CDC 3300.

## Experimenteller Teil

Die thermischen Untersuchungen wurden mit einem Simultan-Thermo-Analysengerät der Fa. Netzsch vorgenommen. Die Reproduzierbarkeit von vier Messungen pro Verbindung war besser als  $\pm 1.5\%$ . Unter Verwendung eines Ni-Cr-Konstantan Thermoelements wurden die Proben mit  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  von  $25$  auf  $420^\circ\text{C}$  aufgeheizt und dann nach  $60 \text{ min}$  Temperaturkonstanz mit  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  abgekühlt. Referenzsubstanz war  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (p. A. Merck). Es wurden jeweils  $25 \text{ mg}$  der

Proben in einem Pt-Becher (0.1 ml) unter  $N_2$  ( $5 \text{ dm}^3/\text{h}$ ) zur Messung gebracht und die Kurven für Temperatur, Differenztemperatur (DTA), Gewicht (TG1: 12.5 mg; TG2: 125 mg) und Differenzierung der Gewichtskurve (DTG) registriert.

*IR-Spektren*: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 621 bzw. Fourier-Spektrometer Polytec FIR 30, KBr- bzw. Polyethylen-Preßlinge. — *Raman-Spektren*: Raman-Spektrometer Cary 82, Ar-Ionen-Laser.

*Röntgenstrukturanalyse von 3*: Ein prismatischer Einkristall mit den Abmessungen  $145 \times 155 \times 140$  (in  $\mu\text{m}$ ) wurde am Einkristalldiffraktometer Philips PW 1100 unter Verwendung von  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung im Bereich  $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 25^{\circ}$  vermessen. Um Absorptionseffekte zu unterdrücken ( $\mu = 135 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\mu \cdot r = 2.07$ ; Absorptionsfaktoren bei kugelförmigen Proben zwischen 14.64 bei  $\vartheta = 0^{\circ}$  und 11.84 für  $\vartheta = 25^{\circ}$ ), wurden in der gesamten Reflexionskugel 4337 Reflexe gemessen.

Nach der Mittelung und den üblichen Korrekturen blieben für die Entwicklung des Strukturmodells und dessen Verfeinerung ein Satz von 735 unabhängigen Daten. Die Parameter der Schweratome konnten der Patterson-Funktion entnommen werden, die der C- und N-Atome einer anschließenden Differenzen-Fourier-Synthese. Die Verfeinerung unter Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren und Vernachlässigung der H-Atome ergab bei einem konventionellen R-Wert von 0.066 nach sechs Cyclen Standardabweichungen für die C—C-Abstände in der Größenordnung von 4 pm. Da nur eine Konstitutionsbestimmung beabsichtigt war, konnte aus Kostengründen auf eine weitergehende Verfeinerung verzichtet werden. Alle Berechnungen wurden an der Rechenanlage CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Das Programmsystem wurde am Institut unter Verwendungen von Teilen des Systems Crystan<sup>25)</sup> erstellt.

Tab. 1. Kristalldaten von *trans*-PtI<sub>2</sub>py<sub>2</sub> (3). Standardabweichungen in Klammern

Gitterkonstanten	$a = 1715.1$ (11) pm; $b = 511.2$ (3) pm; $c = 1741.8$ (10) pm; $\beta = 116.67$ (7) $^{\circ}$
Zellvolumen	$V = 1365 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup> ; $Z = 4$ Formeleinheiten
Raumgruppe	$C2/c - C_{2h}^3$
Dichte	$d_{\text{exp.}} = 2.89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; $d_{\text{ber.}} = 2.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tab. 2. Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren von 3. Standardabweichungen in Klammern. Der Temperaturfaktor ist definiert als  $T = \exp.[-(h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + 2hkB_{12} + 2hlB_{13} + 2klB_{23})]$ . Alle Werte der  $B_{ik} \cdot 10^5$

Atom	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>23</sub>	B <sub>33</sub>
Pt	0.25 (0)	0.25 (0)	0 (0)	395 (5)	47 (10)	274 (4)	4299 (58)	70 (6)	351 (7)
I	0.39210 (8)	0.4359 (4)	0.12303 (9)	513 (7)	-367 (22)	342 (7)	8497 (95)	-513 (23)	537 (9)
N	0.1666 (10)	0.3068 (4)	0.0733 (9)	499 (69)	5 (223)	182 (58)	6670 (943)	-102 (156)	163 (57)
C1	0.2064 (16)	0.1513 (65)	0.1406 (16)	611 (99)	300 (353)	513 (103)	7575 (1428)	-85 (337)	663 (132)
C2	0.1595 (21)	0.1842 (62)	0.1912 (20)	1008 (159)	-346 (408)	803 (155)	5725 (1306)	-36 (357)	878 (177)
C3	0.1008 (15)	0.3767 (70)	0.1728 (6)	672 (107)	-361 (394)	558 (107)	8784 (1866)	-727 (385)	651 (138)
C4	0.0856 (14)	0.5541 (74)	0.1060 (19)	580 (100)	-285 (382)	479 (107)	8612 (1622)	-390 (432)	780 (159)
C5	0.1311 (15)	0.5069 (54)	0.0544 (17)	705 (121)	471 (368)	519 (123)	6920 (1672)	427 (325)	737 (144)

#### Platiniodide

$\alpha$ -PtI<sub>4</sub>: 195 mg Pt-Mohr (1 mmol), 1523 mg I<sub>2</sub> (6 mmol), 1495 mg KI (9 mmol) und 10 ml Wasser werden in einer abgeschmolzenen Pyrexampulle (Volumen 20 ml) 5 Tage auf 100 $^{\circ}$  erhitzt. Das gebildete  $\alpha$ -PtI<sub>4</sub> wird mit Wasser und Ethanol gewaschen. Ausb. ca. 560 mg (80%).

<sup>25)</sup> H. Burzlaff, R. Böhme und M. Gomm, Acta Crystallogr. Sect. B, 29, 277 (1975).

$\gamma$ -PtI<sub>4</sub>: Eine Lösung von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Pt-Gehalt ca. 195 mg, 1 mmol) in 100 ml Wasser wird mit 2.25 g NaI, gelöst in 5 ml Wasser, versetzt und anschließend 2 Tage bei 25°C gerührt. Der entstandene schwarze Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 680 mg (96%).

PtI<sub>3</sub>: 195 mg (1 mmol) Pt-Mohr, 332 mg KI (2 mmol) und 508 mg I<sub>2</sub> (2 mmol) werden mit 1.5 ml Wasser in einer Glasampulle (Volumen 4 ml) 4 Tage auf 150°C erhitzt. Das entstandene PtI<sub>3</sub> wird durch Waschen mit Wasser von K<sub>2</sub>PtI<sub>6</sub>-Kristallen getrennt. Ausb. 345 mg (59%).

Pt<sub>3</sub>I<sub>8</sub>: 195 mg Pt-Mohr (1 mmol), 381 mg I<sub>2</sub> (1.5 mmol), 0.2 ml HI (57%) und 10 ml Wasser werden in einer Glasampulle (Volumen 20 ml) 3 Tage auf 160°C erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Ausb. ca. 530 mg (98%).

$\alpha$ -PtI<sub>2</sub>: 195 mg Pt-Schwamm (1 mmol) und 400 mg I<sub>2</sub> (1.6 mmol) werden in einer Quarzampulle ca. 10 Tage bei 425°C erhitzt. Nach Öffnen der Ampulle wird überschüssiges I<sub>2</sub> i. Vak. bei 100°C absublimiert. Ausb. 448 mg (100%).

$\beta$ -PtI<sub>2</sub>: 415 mg K<sub>2</sub>PtI<sub>6</sub> (0.4 mmol) werden zusammen mit 30 ml Wasser in einer Glasampulle 4 Tage auf 240°C erhitzt. Das entstandene schwarze Produkt wird mehrfach mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 122 mg (68%).

*Diiodohexakis(pyridin)platin(II)* (1): 60 mg PtI<sub>3</sub> (0.1 mmol) werden in einer Glasampulle (Volumen 4 ml) zusammen mit 2 ml frisch destilliertem Pyridin 6 h auf 100°C erhitzt. Anschließend wird langsam (2°C/h) abgekühlt. Die entstandenen glasklaren Kristalle sind nur unter dem Lösungsmittel haltbar. Sie verwittern unter Abgabe von Pyridin. Die röntgenographische Untersuchung ergab das Vorliegen einer innen-zentrierten Zelle mit den Abmessungen  $a = 1101.9$  (4) pm und  $c = 1338.3$  (7) pm bei  $Z = 2$ .

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>I<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Pt (923.5) Ber. C 39.02 H 3.44 N 9.07 Pt 21.12  
Gef. C 39.0 H 3.27 N 9.07 Pt 21.3

*trans-Diiodobis(pyridin)platin(II)* (3): 39 mg Pt-Schwamm (0.2 mmol), 50.7 mg I<sub>2</sub> (0.4 mmol) und 63.3 mg frisch destilliertes Pyridin (8 mmol) wurden mit 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in einer Glasampulle (Volumen 4 ml) 3 Tage im Trockenschrank auf 100°C erhitzt. Nachdem das Pt vollständig gelöst war, wurde das Lösungsmittel langsam verdunstet. Die erhaltenen Kristalle wurden mit wenig Toluol von überschüssigem Iod befreit. Durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist eine Abtrennung von unlöslichem 4 oder nicht umgesetzten Platiniodiden und die Züchtung größerer Einkristalle möglich. Anstelle von Pt-Schwamm und I<sub>2</sub> können auch entsprechende Mengen der Platiniodide PtI<sub>4</sub> (70 mg), PtI<sub>3</sub> (60 mg) oder Pt<sub>3</sub>I<sub>8</sub> (55 mg) eingesetzt werden.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pt (607.1) Ber. C 19.98 H 1.69 N 4.59 Pt 32.13  
Gef. C 19.78 H 1.69 N 4.61 Pt 32.3

*Tetraiodobis(pyridin)platin(IV)* (4): 39 mg Pt-Schwamm (0.2 mmol), 100 mg I<sub>2</sub> (0.8 mmol) und 63 mg frisch destilliertes Pyridin wurden zusammen mit 2 ml Toluol in einer Glasampulle (Volumen 4 ml) 3 Tage auf 100°C erhitzt. Pt war vollständig in Lösung gegangen, und es hatten sich rubinrote Oktaeder und Blättchen von 4 gebildet. Anstelle von Pt können auch entsprechende Mengen der Platiniodide PtI<sub>4</sub> (70 mg), PtI<sub>3</sub> (60 mg) oder Pt<sub>3</sub>I<sub>8</sub> (55 mg) eingesetzt werden. Die Kristalle wurden mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Züchtung größerer Kristalle ist durch mehrtägiges Erhitzen mit Toluol im Glasrohr auf 100°C möglich. Die röntgenographische Untersuchung ergab das Vorliegen einer rhombischen Elementarzelle mit den Abmessungen  $a = 894.11$  (19) pm,  $b = 1052.9$  (3) pm,  $c = 1661.1$  (4) pm und die Auslöschungen für die Raumgruppe *Pnmm*.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Pt (860.9) Ber. C 14.26 H 1.27 N 3.30 Pt 22.66  
Gef. C 13.96 H 1.17 N 3.26 Pt 22.95