

Versuche zur Stabilisierung von Nitrilsulfiden am Metall. Reaktionen von 5-R-1,3,4-Oxathiazol-2-onen mit (Triphenylphosphan)palladium(0) und -platin(0)-Verbindungen: N-Thiohydroximato-Komplexe¹⁾

Wolfgang Beck*, Erich Leidl, Michael Keubler und Ulrich Nagel

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

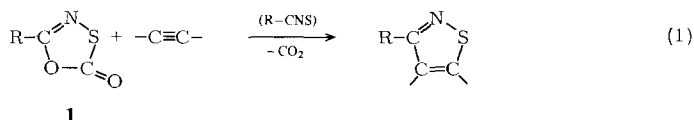
Eingegangen am 31. August 1979

Oxathiazolone (**1**) addieren sich oxidativ an (Triphenylphosphan)platin(0)- und -palladium(0)-Verbindungen unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und Bildung der Komplexe **2** und **3** mit dem negativ zweiwertigen Anion von N-Thiohydroximsäure bzw. deren Derivate als Chelatliganden. Die Struktur von **2g** wurde röntgenographisch bestimmt.

Attempts to Stabilize Nitrile Sulfides at the Metal. Reactions of 5-R-1,3,4-Oxathiazol-2-ones with (Triphenylphosphane)palladium(0) and -platinum(0) Compounds: N-Thiohydroximato Complexes¹⁾

Oxathiazolones (**1**) are added oxidatively to (triphenylphosphane)platinum(0) and -palladium(0) compounds to give carbon monoxide and the complexes **2** and **3** with the dianion of N-thiohydroxamic acid and its derivatives as chelating ligands. The structure of **2g** was determined by x-ray analysis.

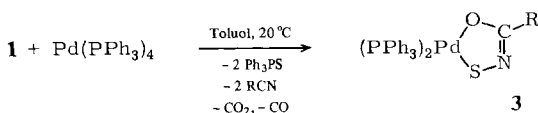
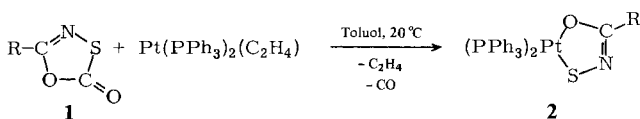
Im Anschluß an unsere Arbeiten über komplexe Metallfulminate²⁾ und die Knallsäure³⁾ gilt unser Interesse auch den entsprechenden Thioverbindungen, dem Thiofulminat CNS⁻ bzw. den organischen Nitrilsulfiden. Thiofulminatokomplexe sollen bei der Umsetzung von K₃[Fe(CN)₆] mit Schwefel in der Schmelze entstehen⁴⁾. Organische Nitrilsulfide R–CNS werden als Zwischenstufen bei der Thermolyse bzw. Photolyse von 5-R-1,3,4-Oxathiazol-2-onen⁵⁾, 1,3,2-Oxathiazolinium-5-olaten⁶⁾ und 1,2,3,4-Thiazotriazolen⁷⁾ formuliert und addieren sich als 1,3-Dipole⁸⁾ an Mehrfachbindungssysteme⁵⁻⁷⁾, z. B. gemäß (1).



Die Pyrolyse des 5-H-1,3,4-Oxathiazol-2-ons (**1a**) im Vakuum liefert nicht Thioknallsäure HCNS, sondern Isothiocyansäure HNCS⁹⁾; bei der Photolyse von **1a** entstehen CO₂, HCN, COS und HNCO⁹⁾. **1a**, dessen Darstellung bisher noch nicht beschrieben wurde, zersetzt sich nach unseren Untersuchungen bei Raumtemperatur vor allem in CO₂, HCN und Schwefel. Durch mehrmaliges Destillieren über eine Kolonne im Vakuum läßt sich **1a** so rein erhalten, daß es einige Tage bei –20°C gelagert werden kann.

Im Massenspektrum von **1a** wird ebenso wie für das Phenylderivat (**1f**)¹⁰ CO- und CO₂-Abspaltung gefunden. Unsere Versuche zur laserinduzierten selektiven CO₂-Abspaltung von **1a** mit Laserlicht der Wellenlänge 10.5 μ , die einer Absorptionsbande entspricht, lieferten wie bei der Photolyse⁹⁾ HCN, CO₂, COS und Schwefel.

Durch Umsetzung von Oxathiazolonen (**1**) mit (Triphenylphosphan)palladium- und -platin(0)-Komplexen wurde versucht, organische Nitrilsulfide am Metall zu stabilisieren. Die Oxathiazolone setzen sich mit den Metallkomplexen bereits bei Raumtemperatur um. Sie spalten jedoch nicht CO₂, sondern CO ab unter Bildung von *N*-Thiohydroximato-Komplexen **2**.



1-3	a	b	c	d	e	f	g	h
R	H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH=CHCH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)

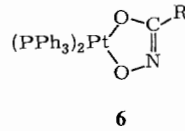
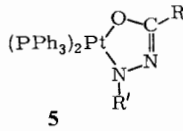
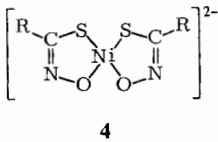
Bei der Umsetzung mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) reagiert das freigesetzte Triphenylphosphan mit dem Oxathiazolon zum entsprechenden Nitril, Triphenylphosphansulfid und CO₂. Hier zeigt sich die Analogie zur Reaktion von organischen Nitriloxiden mit Phosphanen, die Nitrile und Phosphanoxid liefert¹¹.

Es läßt sich eine deutliche Abstufung der Reaktivität in Abhängigkeit vom Rest R des Oxathiazolons feststellen. Die Reaktionen verlaufen umso langsamer, je elektronenschiebender der Rest R ist: R = *p*-C₆H₄NO₂ > H > CH₃ > C(CH₃)₃ \approx CH=CHCH₃ > *p*-C₆H₄CH₃ \approx C₆H₅ > *p*-C₆H₄OCH₃. Dies steht in Übereinstimmung damit, daß das elektronenreiche d¹⁰-Metall als Nucleophil reagiert¹²; ein denkbarer Weg ist die Insertion des Metalls in die C-S-Bindung und anschließende Ringverengung durch CO-Abspaltung. Die Reaktionen lassen sich als oxidative Additionen der Oxathiazolone an Metall(0) auffassen.

Die gelben Platin- bzw. lilafarbenen Palladiumverbindungen sind thermisch recht stabil und zersetzen sich erst oberhalb 160°C. Die Komplexe **2e**, **3e** mit R = *p*-C₆H₄NO₂ sind tiefrot.

Die IR-Spektren der Komplexe **2** und **3** zeigen durchwegs eine scharfe Bande bei 535–550 cm⁻¹, die auf eine *cis*-Struktur hindeutet¹³. Die ³¹P-NMR-Spektren (2 Dubletts) bestätigen die *cis*-Anordnung der beiden nicht äquivalenten Triphenylphosphanliganden. Im IR-Spektrum der Komplexe **2** und **3** sind die Lactonbanden der Fünfringe **1** verschwunden. Charakteristische Absorptionsbanden werden bei 1550, 1300, 1250, 1170, 1068 und 850 cm⁻¹ gefunden; sie sind den O-C=N-S-Valenzschwingungen zuzuordnen. Für Chelatkomplexe **4** mit dem isomeren Anion der

C-Thiohydroximsäure wurde von *Jensen*¹⁴⁾ eine Reihe von IR-Banden im Bereich von 1460–620 cm^{-1} gefunden, die Ringschwingungen zugeordnet werden. Ähnliche Komplexe **5** und **6** wurden von *Ibers*¹⁵⁾ und *Cenini*¹⁶⁾ beschrieben.



Von **2 g** wurde die Kristallstruktur bestimmt. Sie zeigt (vgl. Abb. 1) den fast ebenen Chelatring PtSNCO ; das Pt-Atom und die vier Ligandenatome P(1), P(2), O und S liegen in einer Ebene. Der Interplanarwinkel zwischen dem Benzolring der Tolygruppe und der Koordinationsebene beträgt 15° . Der Winkel P(1)–Pt–P(2) wurde zu $100.0(2)^\circ$, der Winkel O–Pt–S zu $81.8(4)^\circ$ gefunden. Die beiden Phosphor-Pt-Bindungen sind verschieden (Tab. 1 und 2). Die signifikant längere P(1)–Pt-Bindung *trans* zur Pt–S-Bindung zeigt den im Vergleich zum Sauerstoffdonor stärkeren *trans*-

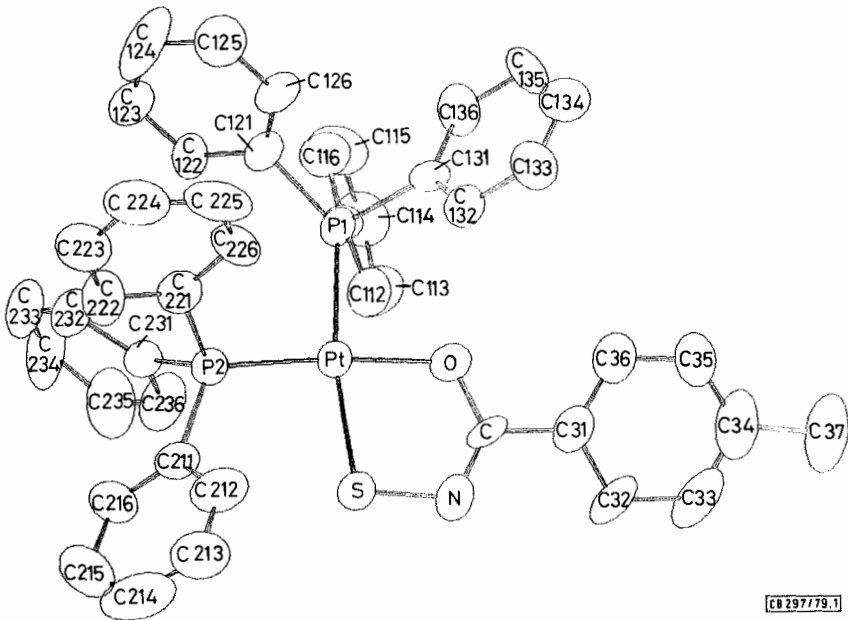


Abb. 1. Struktur von **2g**; Atome als thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Effekt des Schwefelliganden. Die beiden P–Pt-Abstände sind ähnlich wie in dem Triphenylphosphankomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{O}-\text{C}(\text{H})(\text{CN})-\text{C}(\text{CN})_2$ (231.1(6), 224.7(6))¹⁷⁾. Auch die O–Pt-Bindung von **2g** entspricht mit 204(1) pm der in letzterem Komplex (206(2) pm) und in **5** (201.6(5) pm). Ein dem Pt–S-Abstand von 226.7(5) pm ähnlicher Wert wurde in verschiedenen Pt-Verbindungen mit Schwefelliganden festgestellt. (z. B. $\text{Pt}(\text{N}(\text{H})\text{SNS})_2$; Pt–S = 225 pm¹⁸⁾.) Die NS-Bindungslänge mit 172(2) pm entspricht

einer N-S-Einfachbindung¹⁹), die C=N-Bindung mit 129(2) pm einer normalen Doppelbindung wie z. B. in **5** (128.6(10) pm)¹⁵). Die übrigen Bindungsabstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich. Die Bindungslängen von **2g** zeigen eindeutig, daß ein Platin(II)-Komplex mit dem Dianion der N-Thiohydroximsäure (**A**) vorliegt und der Grenzformel **B** mit Pt(0) kein Gewicht zukommt.



Tab. 1. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (grd) in **2g**

Pt - P(1)	232.3(5)	P(1) - Pt - P(2)	100.0(2)
Pt - P(2)	223.3(4)	P(2) - Pt - S	92.9(2)
Pt - S	226.7(5)	S - Pt - O	81.8(4)
Pt - O	204(1)	P(1) - Pt - O	85.2(4)
O - C	133(2)		
C - N	129(2)		
N - S	172(2)		

Tab. 2. Wichtige Ebenen der kleinsten Fehlerquadrate mit Abständen der Atome (pm) in **2g**

Ebene 1		Ebene 2		Ebene 3			
Pt	1.41(8)	C(31)	-3(2)	Pt	4.36(8)	∠ E(1)-E(2)	14.95°
S	-0.8(6)	C(32)	0(3)	P(1)	-6.5(5)	∠ E(1)-E(3)	2.96°
O	-3(1)	C(33)	3(3)	P(2)	3.6(5)	∠ E(2)-E(3)	17.91°
C	2(2)	C(34)	-1(3)	S	-7.1(6)		
N	0(2)	C(35)	2(2)	O	6 (1)		
		C(36)	1(2)				
		C(37)	-2(4)				

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Für die Durchführung der Laserexperimente danken wir Herrn Prof. Dr. H. Nöth und Herrn Dipl.-Phys. F. Bachmann.

Experimenteller Teil

Die Oxathiazolone **1** werden nach Lit.²⁰ erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das entsprechende Säureamid wird in wasserfreiem Chloroform teilweise gelöst, dann wird das (Chlorcarbonyl)sulfonylchlorid zugetropft; die Reaktionsmi-

Tab. 3. Analytische Daten von **1a**, **c** und **d**

-1,3,4-oxathiazol-2-on	Reakt.-Zeit (h) [Ausb. (%)]	Sdp. (°C, 10 Torr)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
Unsubstituiert (1a)	8 [58]	40	C ₂ HNO ₂ S (103.1)	Ber. 23.30	0.98	13.59
				Gef. 23.81	1.31	13.63
5- <i>tert</i> -Butyl- (1c)	4 [44]	65	C ₆ H ₉ NO ₂ S (159.2)	Ber. 45.27	5.70	8.80
				Gef. 45.72	5.87	9.14
5-(1-Propenyl)- (1d)	6 [48]	82	C ₅ H ₇ NO ₂ S (143.2)	Ber. 41.95	3.52	9.78
				Gef. 41.81	4.04	9.75

Tab. 4. Eigenschaften und analytische Daten der Komplexe 2

-bis(triphenylphosphan)- platin(II)	Reak.-Zeit % Ausb.	Farbe Schmp.(°C)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse N	O	S
(Formohydroximato)- (2a)	2 min 72	bläßgelb 230	$C_{37}H_{51}NOP_2PtS$ (794.8)	Ber. Gef.	3.93 4.28	1.76 1.69	2.01 2.16	4.03 3.51
(Acetohydroximato)- (2b)	5 min 69	gelb 269	$C_{38}H_{53}NOP_2PtS$ (808.8)	Ber. Gef.	4.11 4.38	1.73a) 1.93		3.96 3.71
(2,2-Dimethylpropio- nohydroximato)- (2c)	10 min 71	gelb 275	$C_{41}H_{59}NOP_2PtS$ (850.9)	Ber. Gef.	4.62 5.41	1.65 1.59	1.88 1.90	3.77 3.45
(2-Butenhydroximato)- (2d)	10 min 42	tiefgelb 270	$C_{40}H_{57}NOP_2PtS$ (834.8)	Ber. Gef.	4.23 4.70	1.68 1.70	1.92 2.12	
(4-Nitrobenzo- hydroximato)- (2e)	2 min 76	tiefrot 303	$C_{43}H_{34}N_2O_3P_2PtS$ (915.9)	Ber. Gef.	3.74 4.38	3.06 2.80		
(Benzohydroximato)- (2f)	6 h 65	gelb 287	$C_{43}H_{35}NOP_2PtS$ (870.9)	Ber. Gef.	4.05 3.99	1.61 1.60	1.84b) 1.34	3.68 3.50
(4-Methylbenzo- hydroximato)- (2g)	3 h 70	gelb 286	$C_{44}H_{37}NOP_2PtS$ (884.9)	Ber. Gef.	4.21 4.64	1.58 1.52		
(4-Methoxybenzo- hydroximato)- (2h)	2,5 d 65	tiefgelb 277	$C_{44}H_{37}NO_2P_2PtS$ (900.9)	Ber. Gef.	4.14 4.31	1.55 1.58	3.55 3.52	

a) Ber. P 7.66 Pt 24.12 Gef. P 7.49 Pt 23.03. — b) Ber. P 7.11 Pt 22.40 Gef. P 7.19 Pt 21.85.

Tab. 5. Eigenschaften und analytische Daten der Komplexe 3

-bis(triphenylphosphan)- palladium(II)	Ausb. (%)	Farbe Schmp.(°C)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	O
(Formohydroximato)- (3a)	83	bläulich 166	$C_{37}H_{31}NO_2P_2PdS$ (706.1)	Ber. 62.94 Gef. 65.66	4.43 5.33	1.98 1.85	
(Acetohydroximato)- (3b)	96	bläulich 172	$C_{38}H_{33}NO_2P_2PdS$ (720.1)	Ber. 63.38 Gef. 65.52	4.62 5.23	1.95 2.11	
(2,2-Dimethylpropio- nohydroximato)- (3c)	94	glänz. violett 207	$C_{41}H_{39}NO_2P_2PdS$ (762.2)	Ber. 64.61 Gef. 64.89	5.16 5.30	1.84 1.79	2.10 ^{a)} 2.07
(2-Butenohydroximato)- (3d)	90	bleichviolett 189	$C_{40}H_{35}NO_2P_2PdS$ (746.1)	Ber. 64.39 Gef. 66.10	4.73 5.24	1.88 2.15	2.14 2.44
(4-Nitrobenzo- hydroximato)- (3e)	93	dunkelrot 222	$C_{47}H_{34}N_2O_3P_2PdS$ (827.2)	Ber. 62.44 Gef. 64.02	4.14 4.72	3.39 3.20	5.80 5.53
(Benzohydroximato)- (3f)	72	bleichviolett 193	$C_{43}H_{35}NO_2P_2PdS$ (782.2)	Ber. 66.03 Gef. 67.19	4.51 5.46	1.79 1.69	
(4-Methylbenzo- hydroximato)- (3g)	89	bleichviolett 209	$C_{44}H_{37}NO_2P_2PdS$ (796.2)	Ber. 66.38 Gef. 68.45	4.68 5.31	1.76 1.61	
(4-Methoxybenzo- hydroximato)- (3h)	85	violett 203	$C_{44}H_{37}NO_2P_2PdS$ (812.2)	Ber. 65.07 Gef. 65.12	4.59 5.28	1.72 1.62	

a) Ber. S 4.21 Gef. S 3.82.

sung wird unter Rückfluß erhitzt, der Verlauf der Reaktion wird durch Auffangen des entstehenden HCl-Gases in KOH verfolgt. Nachdem knapp zwei Äquivalente HCl entwickelt sind, wird das Chloroform abgezogen und der Rückstand destilliert oder umkristallisiert.

Die in der Literatur bisher nicht beschriebenen Oxathiazolone **1a**, **c** und **d** wurden analog dargestellt (Tab. 3). **1a** wurde mit mehrfach destilliertem und mit CaCl_2 und Na_2SO_4 getrocknetem Formamid erhalten. Nach Abziehen des Chloroforms muß **1a** durch mehrmalige Destillation über eine Kolonne gereinigt werden, da sonst völlige Zersetzung in HCN, CO_2 und S_8 eintritt. In reiner Form kann **1a** einige Tage bei -20°C gelagert werden. Vor weiterer Verwendung muß es frisch destilliert werden.

MS von **1a**: $m/e = 103$ (M^+ , 100%), 75 (46), 59 (25.9), 46 (86.3).

Die Bestrahlung von **1a** mit Laserlicht der Wellenlänge $10.5\ \mu$ wurde in einer 10-cm-Glasküvette mit NaCl-Fenstern bei 15 Torr und 20°C unter Verwendung eines cw- CO_2 -Lasers durchgeführt. Die Zersetzungsprodukte HCN, CO_2 , COS und S wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

Die folgenden Umsetzungen werden unter N_2 durchgeführt.

(*N*-Thiohydroximato)bis(triphenylphosphan)platin-Komplexe **2**: Zu 0.5–1 mmol (Ethylen)bis(triphenylphosphan)platin(0) in 5–10 ml absol., stickstoffgesättigtem Toluol wird die äquimolare Portion des ebenfalls in 5 ml Toluol gelösten Oxathiazolons **1** getropft. Nach Ausfällen des Niederschlags (je nach Rest R 2 min bis 2.5 Tage) wird abgefrittet, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (Tab. 4).

(*N*-Thiohydroximato)bis(triphenylphosphan)palladium-Komplexe **3**: Zu 0.5–1 mmol Tetraakis(triphenylphosphan)palladium(0) in 10–15 ml absol., stickstoffgesättigtem Toluol wird die Lösung von 3 Äquivalenten Oxathiazolon **1** in 5 ml Toluol getropft. Nach Ausfällen des Niederschlags wird abgefrittet, mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (Tab. 5).

Kristallstrukturbestimmung von (4-Methyl-*N*-thiobenzohydroximato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**2g**): Die kristallographischen Daten sind in Tab. 6 aufgeführt, die Atomparameter in Tab. 7.

Tab. 6. Kristallographische Daten von **2g**

$\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{NOP}_2\text{Spt}$, Molmasse 884.9 Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nummer 2) Zelldimensionen				
<i>a</i>	1058.1	(6) pm	α	82.52 (3)°
<i>b</i>	1328.1	(4) pm	β	88.39 (5)°
<i>c</i>	1670.5	(9) pm	γ	71.81 (4)°
<i>V</i>	2.211(2)	nm^3	$Z = 2,$	$d_{\text{ber.}} = 1.33\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Kristallform	oval, keine Kanten			
Kristallgröße	0.3 × 0.3 × 0.4 mm			
Strahlung (Mo- K_α , Graphitmonochromator)	71.073 pm			
Absorptionskoeffizient (Mo- K_α)	34.9 cm^{-1}			
Datensammlung	ω -scan			
Geschwindigkeit (variabel)	1.5–29.3 grd min^{-1}			
scan-Bereich	0.5°			
Untergrund-offset	1°			
Zeit für Untergrund/Zeit für Peak	1/1			
Standardreflex	1 nach 50 Messungen			
2 θ -Grenzen	3–55°			
Zahl der aufgenommenen Reflexe	6714			
Zahl der gemittelten Reflexe	6654			
davon beobachtet ($I > 4.5\sigma(I)$)	4661			
Zahl der Variablen	451			

Tab. 7. Atomparameter von 2g

Atom	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Pt	0.12465(6)	0.07546(4)	0.16507(4)	3.08(2)	2.79(2)	3.38(2)	-0.69(2)	0.29(2)	-0.43(1)
P(1)	-0.0776(4)	0.0977(3)	0.2498(3)	3.3(2)	2.8(1)	3.2(2)	-0.4(1)	0.1(1)	-0.3(1)
P(2)	0.0760(4)	0.2289(3)	0.1021(3)	3.0(2)	3.2(2)	3.4(2)	-0.9(1)	-0.1(1)	-0.4(1)
S	0.3416(5)	0.0256(4)	0.1494(4)	3.5(2)	3.6(2)	6.6(3)	-0.6(1)	0.9(2)	0.3(2)
o	0.187(1)	-0.0677(9)	0.2574(7)	3.2(5)	4.2(5)	3.8(5)	-0.7(4)	0.4(4)	-0.6(4)
c	0.313(1)	-0.127(1)	0.250(1)	1.5(6)	3.4(6)	4.4(7)	0.3(5)	-0.7(5)	-1.1(5)
N	0.400(2)	-0.097(1)	0.206(1)	4.8(8)	3.1(5)	4.4(7)	-0.4(5)	0.7(6)	-1.1(5)
C(31)	0.347(2)	-0.237(1)	0.294(1)	4.4(9)	3.9(7)	3.6(7)	-0.2(6)	-0.2(6)	-1.0(5)
C(32)	0.479(2)	-0.296(1)	0.299(2)	4(1)	4.5(9)	9(2)	1.0(8)	-2(1)	-1.6(9)
C(33)	0.515(3)	-0.407(2)	0.334(2)	6(1)	8(1)	7(1)	3(1)	0(1)	3(1)
C(34)	0.416(3)	-0.448(2)	0.369(2)	10(2)	4.7(9)	7(1)	-1(1)	-4(2)	0.5(9)
C(35)	0.293(3)	-0.388(2)	0.359(2)	6(1)	4.4(8)	6(1)	-2.4(9)	-2(1)	0.6(9)
C(36)	0.253(2)	-0.262(2)	0.323(1)	5(1)	4.6(8)	4.0(8)	-1.0(7)	-0.4(7)	-0.2(6)
C(37)	0.468(5)	-0.566(2)	0.402(3)	13(3)	4(1)	10(3)	0(1)	-2(3)	0(1)
C(111)	-0.066(2)	0.122(1)	0.355(1)	2.9(7)	3.5(6)	3.5(6)	-1.3(5)	0.4(5)	-0.8(5)
C(112)	0.065(2)	0.092(1)	0.389(1)	5(1)	4.4(8)	4.1(8)	-1.1(7)	-0.7(7)	-0.5(6)
C(113)	0.077(2)	0.107(2)	0.472(2)	5(1)	6(1)	6(1)	-1.4(9)	-3(1)	-1.2(9)
C(114)	-0.038(3)	0.146(2)	0.516(1)	7(1)	7(1)	5(1)	-3(1)	-1(1)	-1.7(9)
C(115)	-0.165(3)	0.174(2)	0.481(1)	7(1)	8(1)	5(1)	-3(1)	2.9(9)	-2.2(9)
C(116)	-0.176(2)	0.166(2)	0.398(1)	5(1)	6(1)	5(1)	-1.2(8)	1.3(8)	-1.5(8)
C(211)	0.205(2)	0.248(1)	0.0336(9)	3.1(7)	5.2(8)	2.7(6)	-0.7(6)	0.4(5)	0.2(5)
C(212)	0.261(2)	0.170(2)	-0.020(1)	4(1)	8(1)	5(1)	-1.0(9)	0.4(8)	-1.0(9)
C(213)	0.351(3)	0.177(2)	-0.076(1)	5(1)	9(1)	5(1)	-2(1)	0.5(9)	-0.5(9)
C(214)	0.394(3)	0.264(3)	-0.077(1)	5(1)	15(3)	3.6(9)	-4(1)	0.5(8)	1(1)
C(215)	0.341(3)	0.353(2)	-0.089(2)	7(1)	10(2)	7(1)	-1(1)	-2(1)	5(1)
C(216)	0.247(2)	0.336(2)	0.029(1)	4.4(9)	6(1)	3.3(7)	-2.6(8)	-1.0(7)	0.6(7)
C(221)	-0.068(2)	0.252(1)	0.029(1)	3.9(9)	4.7(8)	3.8(7)	-1.1(7)	-0.2(6)	-0.6(6)
C(222)	-0.097(3)	0.344(2)	-0.027(1)	7(1)	4.4(8)	4.2(8)	-1.5(8)	-0.6(8)	-0.4(6)
C(223)	-0.195(3)	0.357(2)	-0.093(1)	5(1)	8(1)	5(1)	-3(1)	-2(1)	0.3(9)
C(224)	-0.248(2)	0.281(2)	-0.091(1)	5(1)	12(2)	3.0(8)	-4(1)	-1.6(8)	0.7(9)
C(225)	-0.210(2)	0.183(2)	-0.076(2)	5(1)	10(2)	7(1)	-5(1)	1(1)	-4(1)
C(226)	-0.123(2)	0.173(2)	0.023(1)	5(1)	5.2(8)	5.1(9)	-3.1(8)	1.7(7)	-2.1(7)
C(121)	-0.233(2)	0.198(1)	0.216(1)	3.1(7)	3.7(6)	3.8(7)	-0.1(6)	-0.2(6)	-0.1(5)
C(122)	-0.253(2)	0.306(1)	0.223(1)	5(1)	2.8(6)	7(1)	-1.0(6)	-0.1(8)	-0.1(6)
C(123)	-0.366(2)	0.381(2)	0.192(2)	4(1)	4.6(9)	10(2)	-0.4(8)	-1(1)	0(1)
C(124)	-0.463(4)	0.354(2)	0.156(2)	8(2)	6(1)	11(2)	2(1)	-5(2)	0(1)
C(125)	-0.440(3)	0.244(2)	0.145(2)	5(1)	7(1)	9(2)	-2(1)	-3(1)	1(1)
C(126)	-0.329(2)	0.170(2)	0.179(2)	2.9(9)	5.3(9)	7(1)	-0.3(7)	-2.1(9)	1.2(8)
C(131)	-0.123(1)	-0.027(1)	0.2589(9)	1.9(6)	3.6(6)	3.5(6)	-1.0(5)	-0.7(5)	-1.2(5)
C(132)	-0.069(2)	-0.096(1)	0.204(1)	4.2(8)	3.5(6)	4.6(8)	-0.6(6)	1.3(7)	-1.5(6)
C(133)	-0.108(2)	-0.191(2)	0.211(1)	6(1)	4.9(8)	4.2(8)	-2.6(8)	-0.5(8)	-1.7(6)
C(134)	-0.194(2)	-0.214(2)	0.267(2)	4(1)	5(1)	9(2)	-2.0(8)	0(1)	-2(1)
C(135)	-0.246(2)	-0.142(2)	0.322(2)	6(1)	4.1(8)	9(1)	-3.3(8)	2(1)	-0.7(8)
C(136)	-0.210(2)	-0.048(1)	0.317(1)	7(1)	4.5(8)	2.7(6)	-1.8(8)	0.2(7)	-0.5(5)
C(231)	0.047(2)	0.342(1)	0.160(1)	3.0(7)	3.6(6)	4.0(7)	-0.9(5)	-0.3(6)	-0.1(5)
C(232)	-0.057(2)	0.441(1)	0.143(1)	4.4(9)	3.7(7)	3.8(7)	-0.6(6)	-1.6(7)	-1.1(5)
C(233)	-0.075(3)	0.521(1)	0.185(2)	7(1)	3.1(7)	7(1)	-0.5(8)	-2(1)	-0.2(7)
C(234)	0.008(4)	0.508(2)	0.251(2)	14(2)	2.8(7)	6(1)	-1(1)	-2(2)	-1.4(8)
C(235)	0.123(3)	0.416(2)	0.262(2)	11(2)	6(1)	5(1)	-3(1)	-3(1)	-0.5(9)
C(236)	0.134(3)	0.330(2)	0.221(2)	6(1)	4.4(8)	7(1)	-0.9(9)	-3(1)	-1.3(8)

X, Y und Z in Bruchteilen der Zellecken,

die Temperaturfaktoren haben die Form

$$\exp. [-\frac{1}{4}(B_{11}h^2 a^*2 + B_{22}k^2 b^*2 + B_{33}l^2 c^*2 + 2 B_{12}hk a^*b^* + 2 B_{13}hl a^*c^* + 2 B_{23}kl b^*c^*)]$$

Zur Messung der Intensitäten wurde ein Syntex P3-Diffraktometer, das mit einem Szintillationszähler ausgerüstet ist, verwendet. Die Korrektur der Daten und die Lösung der Struktur erfolgten mit dem R3-Programmsystem von Syntex.

Ein Kristallbruchstück, dessen Kanten mit Toluol rundgeätzt waren, wurde im Hochvakuum in ein Linde-Röhrchen geklebt. Zur Bestimmung der Zellkonstanten dienten 18 Reflexe. Wegen der

Größe des Kristalls und seines hohen Absorptionskoeffizienten mußte eine empirische Korrektur vorgenommen werden. Zur Ermittlung der Atomkoordinaten dienten eine Patterson- und anschließend mehrere Fourier-Synthesen.

Die Verfeinerung der Atomlagen und der mit Ausnahme von Platin isotropen thermischen Parameter erfolgte mit der vollen Matrix. Nachdem die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen mit $B = 3$ eingesetzt worden waren, wurden die anderen Atome anisotrop mit einer Block-Diagonalmatrix zu Ende verfeinert (keine Verschiebung im letzten Zyklus war $> 0.08\sigma$). Dabei war das Gewicht $w = \frac{1}{\sigma_{F_0}^2} = \frac{1}{\sigma_c^2 + (CF \cdot F_0)^2}$ so angepaßt, daß $w(|F_0| - |F_c|)^2$ keine Abhängigkeit von $(\sin \theta)/2$ oder F_0 zeigte. σ_c bedeutet die Standardabweichung von F_0 allein aufgrund der Zählerstatistik. CF ist ein Parameter, der die Unsicherheit der Strukturfaktoren aufgrund anderer Fehlerquellen (in unserem Fall eine instabile Röntgenröhre und große Absorptions-effekte) beschreibt. Die betont vorsichtige Wahl von $CF = 0.06$ führt zu großen Standardabweichungen der Atomparameter, die deshalb keine übertriebene Genauigkeit vortäuschen. $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / |F_0|$ ergab sich zu 0.081 und $R_2 = (\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_0^2)^{1/2}$ zu 0.11. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte als höchsten Peak $1.2 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$.

Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturparameter sowie der H-Parameter können bei den Autoren angefordert werden.

Literatur

- 1) 53. Mitteilung über Pseudohalogenometallverbindungen; 52. Mitteil.: U. Nagel, K. Peters, H. G. v. Schnering und W. Beck, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.
- 2) W. Beck, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 7, 159 (1971).
- 3) W. Beck und K. Feldl, Angew. Chem. 78, 746 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 722 (1966).
- 4) S. B. Cole und J. Kleinberg, Inorg. Chim. Acta 10, 157 (1974).
- 5) J. E. Franz, R. K. Howe und K. H. Pearl, J. Org. Chem. 41, 620 (1976), und dort zit. Lit.
- 6) H. Gotthardt, Chem. Ber. 105, 188 (1972).
- 7) A. Holm, N. Harrit und N. H. Toubro, J. Am. Chem. Soc. 97, 6197 (1975).
- 8) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).
- 9) B. Bak, J. J. Christiansen, O. J. Nielsen und H. Svanholt, Acta Chem. Scand., Ser. A 31, 666 (1977); B. Bak, O. J. Nielsen und H. Svanholt, J. Mol. Spectrosc. 68, 169 (1977).
- 10) A. Senning und P. Kelly, Acta Chem. Scand. 21, 1871 (1967).
- 11) Ch. Grundmann und H.-D. Frommeld, J. Org. Chem. 30, 2077 (1965); W. Beck, K. Schorpp und C. Oetker, Chem. Ber. 107, 1380 (1974).
- 12) L. Vaska, Acc. Chem. 1, 335 (1968); W. Beck und M. Bauder, Chem. Ber. 103, 583 (1970).
- 13) S. H. Mastin, Inorg. Chem. 13, 1003 (1974).
- 14) K. A. Jensen, O. Buchardt und C. Christophersen, Acta Chem. Scand. 21, 1936 (1967).
- 15) St. D. Ittel und J. A. Ibers, Inorg. Chem. 12, 2290 (1973).
- 16) S. Cenini, persönliche Mitteilung.
- 17) M. Lenarda, N. B. Pahor, M. Calligaris, M. Graziani und L. Randaccio, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 279.
- 18) J. Lindquist und J. Weiss, J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 184 (1958).
- 19) H. J. Emeleus, Endeavour 32, 76 (1973); A. J. Banister und J. A. Durrant, J. Chem. Res. (S) 1978, 152; (M) 1931.
- 20) A. Senning und J. Schmidt Rasmussen, Acta Chem. Scand. 27, 2161 (1973); Farbenfabriken Bayer A.-G. (Erf. E. Muhlbauer und W. Weiss) Brit. Pat. 1,079,348 (16. Aug. 1967) [Chem. Abstr. 68, 69000w (1968)].