

Ein (2-Tetrazen-1,4-diyl)platin(IV)-Komplex: Struktur von $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}[1,4-(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4]^{1)}$

Josef Geisenberger, Ulrich Nagel, Angelika Sebald und Wolfgang Beck*

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

Eingegangen am 21. Juni 1982

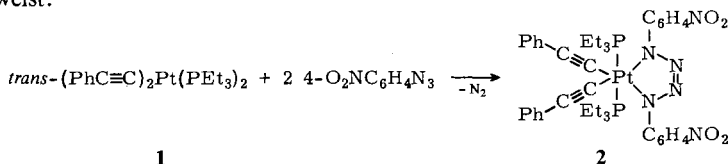
Bei der Umsetzung von *trans*-($\text{PhC}\equiv\text{C}$)₂Pt(PEt_3)₂ mit 4-Nitrophenylazid entsteht der oktaedrische Komplex $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}[1,4-(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4]$ (**2**). Nach den durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungslängen läßt sich **2** als Platin(IV)-Komplex mit einem 2-Tetrazen-1,4-diyl-Dianion als Liganden formulieren.

Structure of a (2-Tetrazen-1,4-diyl)platinum(IV) Complex:

$(\text{PhC}\equiv\text{C})_2(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}[1,4-(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4]$

The reaction of *trans*-($\text{PhC}\equiv\text{C}$)₂Pt(PEt_3)₂ with 4-nitrophenyl azide gives the octahedral complex $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}[1,4-(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4]$ (**2**). On the basis of the bond lengths **2** can be formulated as platinum(IV) complex with a dianionic 2-tetrazen-1,4-diyl ligand.

Azidometallverbindungen setzen sich mit Alkinen im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition nach *Huisgen* zu Triazolato-Komplexen um¹⁾. Im Anschluß an diese Arbeiten untersuchten wir Reaktionen von σ -gebundenen Ethinyl-Komplexen mit organischen Aziden, die zu C-gebundenen Triazolot-Liganden führen könnten. Für solche Reaktionen sollten Ethinyl-Komplexe von Platin aufgrund der stabilen Pt–C- σ -Bindung sowie elektronenarme organische Azide geeignet sein. Die Umsetzung von *trans*-Bis(phenylethinyl)bis(triethylphosphan)platin(II)²⁾ (**1**) mit 4-Nitrophenylazid liefert das dunkelrote **2**, das sich aufgrund der Analyse, den spektroskopischen Daten und der Röntgenstrukturanalyse als Komplex mit einem [1,4-(4-NO₂C₆H₄)₂N₄]-Liganden erweist.



Analoge Reaktionen von 4-Nitrophenylazid mit den Komplexen $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ ($\text{X} = -\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{CMe}$, $-\text{CN}$) sowie von PhN_3 bzw. 4-MeOC₆H₄N₃ mit $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ ($\text{X} = -\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{CPh}$), führten nicht zu entsprechenden Komplexen.

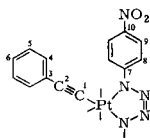
Durch die Addition des [1,4-(4-NO₂C₆H₄)₂N₄]-Liganden verschiebt sich im IR-Spektrum die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande gegenüber dem Platin(II)-Ausgangskomplex **1** um 50 cm⁻¹ nach größeren Wellenzahlen und zeigt somit, daß in **2** der Ethinyl-Ligand

elektronenreicher ist als in **1** und deutet auf einen starken Donorliganden *trans* zum Ethinyl hin. Dies wird auch aus den ^{13}C -NMR-Daten deutlich. Die ^{13}C -Signale (Tab. 1) der Ethinyl-C-Atome in **2** sind gegenüber **1** stark nach höherem Feld verschoben (C_α um 47.4 ppm, C_β um 7.5 ppm); das Signal des *para*-Kohlenstoffatoms im Phenylring allerdings erscheint gegenüber **1** praktisch unverändert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** tritt nur ein ^{31}P -Signal auf, entsprechend zwei äquivalenten Phosphanliganden; $\delta^{31}\text{P}$ (11.3 ppm) und $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ (1378 Hz) sind in Übereinstimmung mit einer formalen Oxidationsstufe IV für Platin^{3,4}. Auf *trans*-Stellung der beiden Phosphan-Liganden zueinander läßt sich aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum schließen: die Signale der beiden Ethinyl-Kohlenstoffatome erscheinen jeweils als Triplet $[^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C} \equiv) = 11.1$ bzw. $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C} \equiv) = 1.5$ Hz]. Für andere Strukturen würde man für diese beiden ^{13}C -Signale ein komplizierteres Aufspaltungsmuster durch die Kopplung mit zwei ^{31}P -Kernen erwarten.

Tab. 1. NMR-Daten für **1** und **2**^{a)}

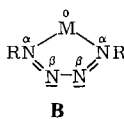
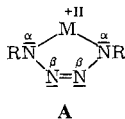
1	$\delta^{31}\text{P}$: 12.1; $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ 2392 Hz $\delta^{13}\text{C}$: C-1 108.3 ($^1J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ 961; $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ 15.2); C-2 110.0 ($^2J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ 269); C-3 130.1 ($^3J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ 25.0); C-4 131.2; C-5 128.0; C-6 125.2; P(C_2H_5) ₃ : 16.9; 8.4
2	$\delta^{31}\text{P}$: 11.3; $^1J(^{195}\text{Pt}^{31}\text{P})$ 1378 Hz $\delta^{13}\text{C}$: C-1 60.9 ($^1J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ 1032; $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ 11.1); C-2 102.5 ($^2J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ 212; $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ 1.5); C-3 125.9 ($^3J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ 22.7); C-4 131.0; C-5 128.6; C-6 125.3; C-7 157.6 ($^2J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ 45.5); C-8 117.8 ($^3J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C})$ 10.0); C-9 127.5; C-10 139.4; P(C_2H_5) ₃ : 15.3; 7.2

a) ^{13}C -NMR (50.3 MHz) relativ zu int. $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, ^{31}P -NMR (81.0 MHz) relativ zu ext. 85proz. H_3PO_4 ; **1** in C_6D_6 ; **2** in CDCl_3 ; Bezeichnung der C-Atome:



Über die Darstellung der meist als „Tetraazabutadien“-Komplexe bezeichneten Verbindungen aus Metallcarbonylen⁵⁾, Nickel(0)-⁶⁾, Platin(0)-⁷⁾ oder Iridium(I)-Verbindungen⁸⁾ und organischen Aziden bzw. Diazoniumsalzen wurde schon mehrmals berichtet⁹⁾.

2 ist das erste Beispiel für die Bildung eines „Tetraazabutadien“-Komplexes mit dem Metall in einer „normalen“, höheren Oxidationsstufe. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt annähernd oktaedrische Koordination am Platin mit *trans*-Stellung der Phospane; die Ethinyl-Liganden stehen *cis*. Die Bindung zwischen dem Liganden



an ein Metallatom läßt sich vereinfacht an Hand der beiden Grenzformeln **A** und **B** diskutieren⁹⁾, wobei der Ligand in **A** als Dianion von Tetrazen, in **B** als neutrales Tetra-

azabutadien fungiert. In **2** werden deutlich verschiedene N–N-Bindungs-längen festgestellt (vgl. Tab. 3). Der N^β – N^β -Abstand (130 pm) ist wesentlich kürzer als für N^α – N^β (141 pm). Die N–N-Abstände in **2** entsprechen weitgehend denen in dem Tetrazenderivat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁰⁾ (N^α – N^β 139 pm; N^β – N^β 127 pm). Damit liegt im wesentlichen Struktur **A** vor. **2** läßt sich so vereinfacht als Platin(IV)-Komplex mit einem dianionischen Tetrazen-Liganden auffassen. Ähnliche Bindungsverhältnisse werden in $\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2[1,4-(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4]\}^+{}^8)$ und $\{\text{Pt}[1,4-(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4][\text{CHC}(\text{PEt}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2](\text{PEt}_3)\}$ gefunden¹¹⁾. Dagegen kommt in $\text{Ni}[1,4-(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ ⁶⁾ der Struktur **B** größeres Gewicht zu. Die N_4 -Gruppierung in **2** ist praktisch planar. Das Platinatom liegt um 30 pm außerhalb der N_4 -Ebene. Wie in dem Platin-Komplex $\{\text{Pt}[1,4-(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_4][\text{CHC}(\text{PEt}_3)\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2](\text{PEt}_3)\}$ mit *p*-Nitrophenylsubstituenten am Tetrazenliganden sind auch in **2** die Phenylringe weitgehend koplanar mit der N_4 -Ebene. Dies weist auf Konjugation der Phenyl- und Nitro-Substituenten mit dem N_4 -System hin¹¹⁾. Diese Konjugation bzw. der elektronenziehende Effekt der Nitrogruppe scheint für die Stabilität von **2** wesentlich zu sein. Mit Phenylazid konnte kein entsprechender Tetrazen-Platin-Komplex erhalten werden.

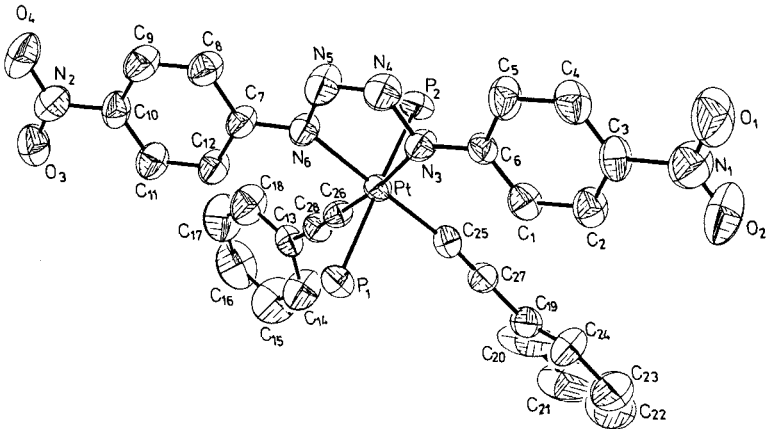


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die Pt–N-Bindung in **2** ist mit 211 pm etwas länger als in Amin-Platin-Komplexen (z. B. in *cis*- $\text{Cl}_2\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2$ 205 pm¹²⁾; in $[\text{Pt}\eta_2\text{I}_2]^{2+}$ 207 pm¹³⁾). Dagegen wurde in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}[1,4-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_4]$ ¹⁴⁾ ein extrem kurzer Metall–N-Abstand gefunden, was auf Metall–N- π -Bindung zurückgeführt wurde. Nach MO-Berechnungen ist der N_4R_2 -Ligand ein starker π -Acceptor¹⁵⁾. Eine starke Rückbindung Metall \rightarrow N_4R_2 entspricht Formel **A**, ähnlich wie die Metall-Olefin-Bindung im Grenzfall als Metallacyclopropan-Einheit aufgefaßt werden kann. Die C–C-Abstände im Ethynylliganden sind mit 120 pm sehr ähnlich wie in *trans*- $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (118 bzw. 122 pm)¹⁶⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser besonderer Dank für großzügige Förderung. Herrn Dr. G. van Koten danken wir für wertvolle

Diskussionen und für die Überlassung von unveröffentlichten Manuskripten, Herrn M. Steimann für wertvolle Mitarbeit bei der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin Elmer Modell 325. – 1H -NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q. – ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP-200.

trans-Bis(phenylethynyl)bis(triethylphosphan)platin(II) (1): Die in Lit.²⁾ beschriebene Methode wurde wie folgt modifiziert: Zu 0.504 g (1.0 mmol) *trans*-(Et_3P) $_2PtCl_2$ in 30 ml Diethylamin werden 10 mg CuI und anschließend 0.204 g (2.00 mmol) Phenylacetylen gegeben. Es fällt sofort farbloses Diethylammoniumchlorid aus. Nach 60 min wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Aus diesem Feststoff trennt man nach Auflösen in 20 ml Benzol 1 säulenchromatographisch ab (Säulenlänge 20 cm; Al_2O_3 -neutral, Aktivitätsstufe I, Durchmesser 2 cm, Fließmittel Benzol). Nach Abziehen des Lösungsmittels fällt blaßgelbes 1 an, das i. Hochvak. getrocknet wird.

[1,4-Bis(4-nitrophenyl)-2-tetrazen-1,4-diy]bis(phenylethynyl)bis(triethylphosphan)platin(IV) (2): Zu 1.00 g 1 (1.6 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 werden 0.518 g (3.2 mmol) 4-Nitrophenylazid gegeben. Innerhalb 3 h verfärbt sich die orangefarbene Lösung nach dunkelrot. Aus dieser Lösung läßt sich 2 nach 5 d mit Ether (40 ml) ausfällen und isolieren. Aus der Mutterlauge kann nach Einengen zur Trockene i. Vak. und Auflösen des Rückstandes in 8 ml CH_2Cl_2 weiteres 2 durch Zugabe von Ether erhalten werden. Ausb. 0.22 g (15%). – IR (fest in KBr): 2968, 2936, 2880, 2644, 2154 ($\nu C \equiv C$), 1584, 1577, 1505, 1486, 1412, 1382, 1325, 1304, 1278, 1182, 1112, 1034, 1007, 986, 923, 843, 836, 810, 757, 735, 691, 661, 622, 567, 563, 527 cm^{-1} .

$C_{40}H_{48}N_6O_4P_2Pt$ (933.9) Ber. C 51.44 H 5.18 N 9.00 Gef. C 51.46 H 5.57 N 8.78

Röntgenstrukturanalyse von 2^{*)}: Von dunkelroten Kristallen aus CH_2Cl_2 /Ether wurde ein Bruchstück der Größe 0.1 × 0.2 × 0.4 mm auf einem Syntex R3-Diffraktometer vermessen ($\lambda(Mo-K) = 71.069$ pm), Graphitmonochromator, ω -scan ($\Delta\omega = 0.7^\circ$, $1^\circ \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$) $4^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$, 5537 Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$). Die Absorption wurde korrigiert ($\mu = 33.25 \text{ cm}^{-1}$). Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-Programmsystem und führte bei $R_1 = 0.0498$ und $R_w = 0.0486$ zu den in Tab. 2, 3 angegebenen Daten.

$$R_w = \sum |F_o - F_c| w / \sum F_o \cdot w, \quad w = (\sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2)^{-1}$$

Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Positionen eingesetzt; ihre Atomparameter sind in Tab. 2 nicht aufgeführt. Die Restelektronendichte betrug nach der abschließenden Verfeinerung $< 3 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$.

Kristalldaten: $C_{40}H_{48}N_6O_4P_2Pt$; $M = 934$ g/mol
 monoklin $P2_1/d$; $Z = 4$
 $a = 1986(1)$; $b = 1275.7(4)$; $c = 2139(1)$ pm
 $\beta = 125.47(3)^\circ$; $V = 4.412 \text{ mm}^3$
 $d_{\text{ber}} = 1.41 \text{ g/ml}$, $d_{\text{exp.}} = 1.47 \text{ g/ml}$

Die hohe Restelektronendichte auf und um die spezielle Lage 0, 1/2, 0 und der Vergleich der berechneten mit der experimentellen Dichte deuten auf ein Lösungsmittelmolekül hin. Versuche, die Struktur mit einem halben fehlgeordneten Molekül Diethylether in der asymmetrischen Einheit ($d_{\text{ber}} = 1.46 \text{ g/ml}$) zu verfeinern, ergaben jedoch kein brauchbares Ergebnis.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50215, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomparameter von 2^{a)}

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
Pt	.30116(2)	.07902(3)	.13576(2)	.0419(2)	.0286(2)	.0404(2)	-.0004(2)	.0254(2)	.0004(2)
P 1	.3987(2)	.1437(2)	.2637(2)	.050(2)	.042(2)	.044(2)	-.003(1)	.023(2)	-.007(1)
P 2	.1979(2)	.0250(2)	.0065(2)	.062(2)	.041(2)	.041(2)	-.005(1)	.026(2)	-.004(2)
N 1	.1964(7)	-.3675(9)	.2795(7)	.098(9)	.068(8)	.095(9)	.011(7)	.066(8)	.009(7)
N 2	.6052(6)	.2556(9)	.0735(6)	.061(6)	.079(8)	.061(7)	.003(6)	.040(6)	.009(6)
N 3	.3232(5)	-.0804(7)	.1701(5)	.057(5)	.035(5)	.059(5)	.004(5)	.042(5)	.005(5)
N 4	.3738(6)	-.1298(7)	.1528(6)	.076(7)	.031(5)	.091(8)	.007(5)	.059(7)	.011(5)
N 5	.4108(6)	-.0725(8)	.1311(7)	.077(7)	.037(5)	.107(8)	.021(6)	.069(7)	.020(6)
N 6	.3958(5)	.0353(6)	.1243(5)	.057(5)	.032(4)	.067(6)	.006(4)	.045(5)	.006(4)
O 1	.2125(7)	.4602(7)	.2793(7)	.142(9)	.059(6)	.16(1)	.026(6)	.113(9)	-.002(6)
O 2	.1576(6)	-.3313(8)	.3009(6)	.106(8)	.107(8)	.132(9)	.043(7)	.090(8)	.011(6)
O 3	.6099(5)	.3501(7)	.0833(5)	.067(6)	.076(6)	.078(6)	.002(5)	.043(5)	-.016(5)
O 4	.6416(6)	.2046(8)	.0542(6)	.108(7)	.120(9)	.138(9)	-.012(7)	.105(7)	-.020(6)
C 1	.2466(5)	-.1146(4)	.2223(4)	.056(7)	.041(6)	.052(7)	.009(5)	.029(6)	.001(5)
C 2	.2152(5)	-.1854(4)	.2491(4)	.063(8)	.055(8)	.055(8)	.009(6)	.033(7)	-.005(6)
C 3	.2296(5)	-.2925(4)	.2497(4)	.055(7)	.048(7)	.063(8)	.019(6)	.033(7)	.000(6)
C 4	.2754(5)	-.3289(4)	.2236(4)	.062(8)	.037(7)	.082(9)	.012(7)	.042(8)	.005(6)
C 5	.3068(5)	-.2581(4)	.1968(4)	.068(8)	.046(7)	.083(9)	.013(7)	.053(8)	-.000(6)
C 6	.2924(5)	-.1510(4)	.1962(4)	.044(6)	.030(6)	.049(7)	-.001(5)	.020(6)	.002(5)
C 7	.4460(5)	.0886(4)	.1104(5)	.053(6)	.043(7)	.060(7)	.007(6)	.041(6)	.007(6)
C 8	.4934(5)	.0342(4)	.0921(5)	.076(9)	.046(7)	.070(8)	.007(6)	.054(8)	.004(6)
C 9	.5458(5)	.0890(4)	.0801(5)	.067(8)	.060(8)	.076(9)	.007(8)	.051(7)	.013(7)
C 10	.5510(5)	.1979(4)	.0864(5)	.050(7)	.069(9)	.049(7)	.007(6)	.032(6)	-.009(6)
C 11	.5034(5)	.2522(4)	.1047(5)	.062(8)	.056(8)	.065(8)	.011(7)	.041(7)	.004(7)
C 12	.4510(5)	.1976(4)	.1167(5)	.064(8)	.038(6)	.077(9)	.008(6)	.051(7)	.005(6)
C 13	.2515(6)	.4120(7)	.0290(6)	.043(6)	.045(7)	.059(7)	-.001(6)	.024(6)	-.002(6)
C 14	.2745(6)	.4291(7)	-.0206(6)	.11(1)	.064(9)	.11(1)	.025(9)	.08(1)	.007(9)
C 15	.2651(6)	.5283(7)	-.0522(6)	.13(2)	.09(1)	.12(2)	.04(1)	.08(1)	.00(1)
C 16	.2326(6)	.6103(7)	-.0343(6)	.13(2)	.06(1)	.13(2)	.04(1)	.07(1)	-.00(1)
C 17	.2096(6)	.5932(7)	.0153(6)	.17(2)	.046(9)	.16(2)	.04(1)	.11(2)	.04(1)
C 18	.2190(6)	.4941(7)	.0469(6)	.10(1)	.062(9)	.12(1)	.024(9)	.08(1)	.024(9)
C 19	.1154(8)	.1717(9)	.1892(7)	.045(8)	.09(1)	.084(9)	-.042(9)	.042(7)	-.022(7)
C 20	.1210(8)	.1132(9)	.2472(7)	.15(2)	.17(2)	.13(2)	-.07(1)	.12(1)	-.07(1)
C 21	.0717(8)	.1390(9)	.2719(7)	.29(4)	.31(4)	.35(4)	-.25(3)	.30(4)	-.21(3)
C 22	.0168(8)	.2231(9)	.2387(7)	.22(3)	.41(5)	.41(5)	-.32(4)	.27(4)	-.21(3)
C 23	.0112(8)	.2815(9)	.1807(7)	.09(2)	.28(3)	.24(3)	-.16(3)	.10(2)	-.02(2)
C 24	.0605(8)	.2558(9)	.1560(7)	.08(1)	.22(2)	.15(2)	-.12(2)	.04(1)	-.01(1)
C 25	.2138(6)	.1129(8)	.1512(6)	.036(6)	.042(6)	.040(6)	.005(5)	.017(5)	-.001(4)
C 26	.2803(6)	.2240(9)	.0925(6)	.048(6)	.041(7)	.038(6)	.004(5)	.027(5)	.005(5)
C 27	.1663(7)	.1435(9)	.1647(6)	.040(7)	.046(7)	.058(7)	-.007(6)	.029(6)	.002(6)
C 28	.2648(6)	.3087(9)	.0645(6)	.051(6)	.036(7)	.051(6)	.003(5)	.030(5)	-.000(5)
C 29	.3818(8)	.085(1)	.3319(7)	.075(8)	.079(9)	.050(7)	.008(8)	.036(7)	-.009(8)
C 30	.439(1)	.124(2)	.4132(8)	.12(1)	.13(2)	.049(9)	-.01(1)	.038(9)	-.03(1)
C 31	.1103(8)	.112(1)	-.0421(7)	.057(8)	.066(9)	.054(8)	.004(7)	.015(7)	-.008(7)
C 32	.039(1)	.077(1)	-.1228(8)	.09(1)	.11(1)	.07(1)	.02(1)	.003(9)	-.01(1)
C 33	.3968(8)	.287(1)	.2729(8)	.074(9)	.053(8)	.060(8)	-.018(7)	.028(8)	-.021(7)
C 34	.3222(9)	.333(1)	.2637(9)	.11(1)	.056(9)	.09(1)	-.015(8)	.06(1)	.008(9)
C 35	.5070(8)	.120(1)	.3012(8)	.052(8)	.09(1)	.063(9)	.008(8)	.023(7)	.005(7)
C 36	.534(1)	.007(1)	.320(1)	.07(1)	.12(2)	.10(1)	.01(1)	.03(1)	.02(1)
C 37	.234(1)	.017(1)	-.0523(8)	.11(1)	.08(1)	.062(9)	-.020(8)	.052(9)	-.007(9)
C 38	.255(1)	.117(1)	-.0735(9)	.14(2)	.10(1)	.07(1)	-.003(9)	.07(1)	-.01(1)
C 39	.157(1)	-.104(1)	.0008(8)	.09(1)	.047(9)	.055(8)	-.003(6)	.023(8)	-.013(7)
C 40	.100(1)	-.112(1)	.0257(9)	.09(1)	.08(1)	.10(1)	.002(9)	.04(1)	-.038(9)

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Der anisotrope Temperaturfaktor T ist definiert durch: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}k lb^*c^*)]$.

Tab. 3. Bindungsabstände und Winkel in 2

Bindungsabstände in pm		Winkel in Grad			
Pt - P ₁	240,1 (3)	P ₁ - Pt - P ₂	176,0 (1)	N ₃ - N ₄ - N ₅	119 (1)
Pt - P ₂	239,6 (3)	P ₁ - Pt - N ₃	93,8 (2)	N ₄ - N ₃ - Pt	112,0 (8)
Pt - N ₃	211,9 (9)	P ₁ - Pt - N ₆	92,3 (2)	Pt - N ₆ - C ₇	134,2 (3)
Pt - N ₆	211 (1)	P ₁ - Pt - C ₂₅	86,6 (3)	N ₅ - N ₆ - C ₇	110,7 (7)
Pt - C ₂₅	199 (1)	P ₁ - Pt - C ₂₆	91,3 (3)	N ₄ - N ₃ - C ₆	111,6 (8)
Pt - C ₂₆	200 (1)	P ₂ - Pt - N ₃	89,5 (2)	Pt - N ₃ - C ₆	135,9 (8)
N ₃ - N ₄	141 (2)	P ₂ - Pt - N ₆	90,8 (2)	C ₂₆ - C ₂₈ - C ₁₃	175,0 (2)
N ₄ - N ₅	130 (2)	P ₂ - Pt - C ₂₅	90,5 (3)	C ₂₅ - C ₂₇ - C ₁₉	173 (1)
N ₅ - N ₆	140 (1)	P ₂ - Pt - C ₂₆	85,6 (3)	Pt - C ₂₆ - C ₂₈	177,4 (7)
N ₃ - C ₆	138 (2)	N ₃ - Pt - N ₆	76,6 (4)	Pt - C ₂₅ - C ₂₇	172,5 (9)
N ₆ - C ₇	137 (2)	N ₃ - Pt - C ₂₅	100,1 (5)	O ₁ - N ₁ - C ₃	116 (2)
C ₂₅ - C ₂₇	120 (2)	N ₃ - Pt - C ₂₆	173,1 (5)	O ₂ - N ₁ - C ₃	117 (1)
C ₂₆ - C ₂₈	119 (2)	N ₆ - Pt - C ₂₅	176,4 (4)	O ₁ - N ₁ - O ₂	127 (2)
C ₂₇ - C ₁₉	143 (3)	N ₆ - Pt - C ₂₆	98,6 (5)	O ₃ - N ₂ - C ₁₀	117 (1)
C ₂₈ - C ₁₃	147 (2)	C ₂₅ - Pt - C ₂₆	84,8 (5)	O ₄ - N ₂ - C ₁₀	117 (1)
C ₁₀ - N ₂	146 (2)	N ₅ - N ₆ - Pt	113,5 (9)	O ₃ - N ₂ - O ₄	126 (1)
N ₂ - O ₃	122 (1)	N ₄ - N ₅ - N ₆	118 (1)		
N ₂ - O ₄	121 (2)				
C ₃ - N ₁	150 (2)				
N ₁ - O ₂	119 (2)				
N ₁ - O ₁	123 (2)				

- 1) LVI. Mitteilung über Pseudohalogenmetallverbindungen; LV. Mitteil.: T. Kemmerich, J. H. Nelson, N. E. Takach, H. Boehme, B. Jablonski und W. Beck, Inorg. Chem. **21**, 1226 (1982), und dort zit. Lit.
- 2) K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi und N. Hagihara, J. Organomet. Chem. **145**, 101 (1978).
- 3) P. S. Pregosin und R. W. Kunz, NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 16, Springer Verlag, Berlin 1979.
- 4) J. F. Nixon und A. Pidcock, Annu. Rev. NMR Spectrosc. **2**, 345 (1969).
- 5) M. Dekker und G. R. Knox, Chem. Commun. **1967**, 1243.
- 6) P. Overbosch, G. van Koten und O. Overbeek, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2091 (1980).
- 7) W. Beck, M. Bauder, G. La Monica, S. Cenini und R. Ugo, J. Chem. Soc. A **1971**, 113.
- 8) F. W. B. Einstein und D. Sutton, Inorg. Chem. **11**, 2827 (1972).
- 9) Review: S. Cenini und G. La Monica, Inorg. Chim. Acta **18**, 279 (1976); P. Overbosch und G. van Koten, J. Organomet. Chem. **229**, 193 (1982), und dort zit. Lit.
- 10) M. Veith, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 678 (1975).
- 11) P. Overbosch, G. van Koten, D. M. Grove, A. L. Spek und A. J. M. Duisenberg, Inorg. Chem. **21**, 3253 (1982).
- 12) G. H. W. Milburn und M. R. Truter, J. Chem. Soc. A **1966**, 1609.
- 13) H. J. Keller, B. Keppler und H. Prietzkow, Acta Crystallogr., Sect. B **38**, 1603 (1982).
- 14) M. E. Gross, W. C. Trogler und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **103**, 192 (1981); Organometallics **1**, 732 (1982).
- 15) W. C. Trogler, C. E. Johnson und D. E. Ellis, Inorg. Chem. **20**, 980 (1981).
- 16) G. R. Davies, R. H. B. Mais und P. G. Owston, J. Chem. Soc. A **1967**, 1750; W. A. Spofford, P. D. Carfagna und E. L. Amma, Inorg. Chem. **6**, 1553 (1967).

[194/82]

Chem. Ber. 116 (1983)