

Darstellung und Struktur neuer sechsgliedriger Metallaheterocyclen – Insertion von Platin in Selen-Stickstoff- und Schwefel-Stickstoff-Bindungen

Herbert W. Roesky*, Thomas Gries, Hartmut Hofmann, Jürgen Schimkowiak, Peter G. Jones, Karen Meyer-Bäse und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 22. Mai 1985

Die Reaktion der 1,2,5-Selenadiazole **2** und **4** sowie des Bicyclus **6** mit (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0) führt zu den cyclischen Koordinationsverbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtSeN}_2(\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{CN}$, **3**; $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CF}_3$, **5**) und dem Bicyclus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_3$ (**7**). Von **3** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, die das Vorliegen eines sechsgliedrigen Ringes bestätigt.

Preparation and Structure of New Six-membered Metallaheterocycles – Insertion of Platinum in Selenium-Nitrogen and Sulfur-Nitrogen Bonds

The reaction of 1,2,5-selenadiazoles **2** and **4** and the bicycle **6** with (η^2 -ethene)bis(triphenylphosphane)platinum(0) leads to the cyclic coordination compounds $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtSeN}_2(\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{CN}$, **3**; $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CF}_3$, **5**) and the bicycle $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_3$ (**7**). The structure of **3** was determined by an X-ray structure analysis.

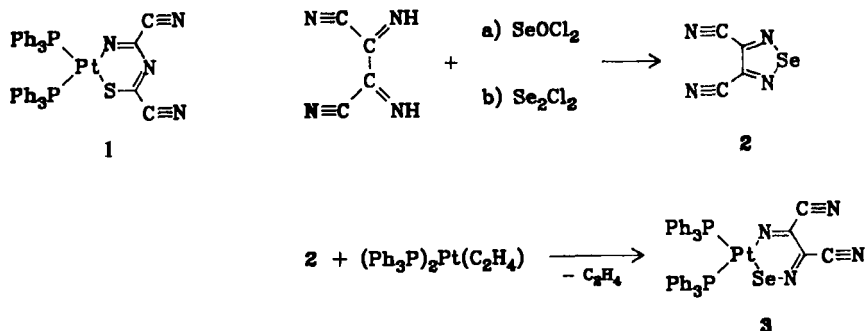
Nach Hoffmann^{1a)} und Stone^{1b)} ist das d^{10} -Fragment Bis(triphenylphosphan)platin(0) isolobal einem Carben. Es sollte deshalb carbenanaloge Reaktionen eingehen. Bisher sind jedoch nur wenige cyclische Verbindungen durch Spaltung einer C–C-, C–O- und neuerdings auch einer P–P-Einfachbindung mit Bis(triphenylphosphan)platin(0) synthetisiert worden^{2–6)}. Vor kurzem gelang uns durch oxidative Insertion von Platin(0) in die Schwefel-Stickstoff-Bindung eines 1,2,4-Thiadiazols die Darstellung eines $\text{C}_2\text{N}_2\text{SPT}$ -Cyclus **1**⁷⁾.

Andere Übergangsmetalle reagieren mit Schwefel-Stickstoff-Verbindungen in der Regel unter Ringkontraktion⁸⁾ oder Austausch eines Schwefelatoms gegen ein Metallatom⁹⁾.

Bei den nachfolgenden Metallaheterocyclen wird Platin durch Spaltung einer Selen-Stickstoff- bzw. Schwefel-Stickstoff-Bindung oxidativ addiert. Wir konnten damit erstmalig Platin in eine Selen-Stickstoff-Bindung einfügen.

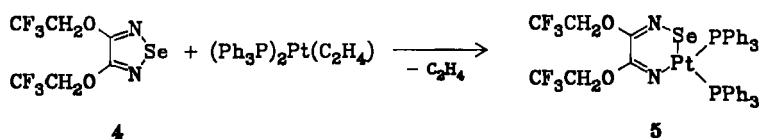
Das große Interesse an Koordinationsverbindungen des Platins wird durch ihre vielfältige Anwendung in katalytischen Prozessen und in der Chemotherapie gerechtfertigt^{10,11)}. 1,2,5-Thiadiazole sind als biologisch aktive Substanzen bekannt; Untersuchungen der homologen Selenverbindungen sind bisher nicht mitgeteilt worden¹²⁾.

Die Reaktion von 2,3-Diiminosuccinonitril¹³⁾ mit Diselendichlorid oder Seleninylchlorid ermöglicht den einfachen Zugang zu dem bisher unbekanntem 1,2,5-Selenadiazol **2**, das formal als ein Anlagerungsprodukt aus zwei Molekülen Dicyan und Selen angesehen werden kann.



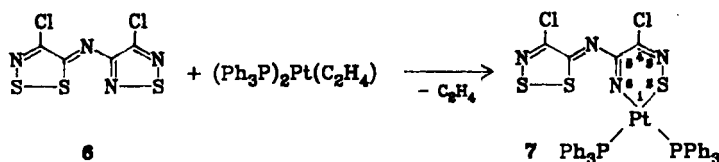
2 reagiert mit $(\eta^2\text{-Ethen})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin}(0)$ bei Raumtemperatur in guter Ausbeute zu dem Platinaheterocyclus **3**. Dieser fällt als orangefarbenes Pulver aus Toluol an, ist mäßig löslich in Tetrahydrofuran, besser in Dichlormethan und läßt sich aus beiden unter Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in einkristalliner Form erhalten. Die rotbraunen Kristalle sind luftunempfindlich und hydrolysebeständig. Von **3** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 1).

Durch Umsetzen von 3,4-Bis(2,2,2-trifluorethoxy)-1,2,5-selenadiazol (**4**)¹⁴⁾ mit $(\eta^2\text{-Ethen})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin}(0)$ in Toluol erhält man unter Ethenabspaltung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_6\text{H}_4\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$ (**5**).



5 löst sich nicht in Ether und Hexan, läßt sich aber aus Toluol und Tetrahydrofuran kristallisieren. Die so erhaltenen Kristalle können nicht isoliert werden: sie geben leicht die eingelagerten Lösungsmittelmoleküle ab und zerfallen. **5** ist jedoch luft- und hydrolysestabil.

Der Bicyclus $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_3$ (**6**) ist durch Reaktion von 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril, $\text{C}_4\text{N}_4\text{S}^{15)}$, und Schwefeldichlorid zugänglich¹⁶⁾. Mit $(\eta^2\text{-Ethen})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin}(0)$ erhält man **7**. Dieses ist gelb und aus gebräuchlichen Lösungsmitteln nur in feinkristalliner Form zu erhalten.



Spektroskopische Untersuchungen

Der Platinokomplex **3** fragmentiert im FD-Massenspektrum. Die intensivsten Signale stammen von den Spaltprodukten Ph_3P^+ ($m/z = 262$, 100%), Ph_3PSe^+ ($m/z = 342$, 20%) und dem Liganden $\text{C}_4\text{N}_4\text{Se}^+$ ($m/z = 184$, 20%). Das Molekölion ($m/z = 903$) tritt nicht auf; als größte Fragmente finden wir $(\text{M} - \text{Se})^+$ ($m/z = 823$, 0.5%) und $(\text{M} - \text{PtSe})^+$ ($m/z = 628$, 5%). Auch **7** zeigt im FD-MS nicht das Molekölion; wir beobachten $(\text{M} - \text{Ph}_3\text{PS})^+$ ($m/z = 696$, 22%) als größtes Bruchstück, und neben Ph_3PS^+ nur den Liganden $(\text{C}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_3)^+$ ($m/z = 270$, 18%).

Im Gegensatz dazu werden von den Komplexen **1** und **5** im FD-MS die Molekölionen beobachtet. Sie zeichnen sich durch eine größere Stabilität aus. Für **1** findet man M^+ ($m/z = 855$, 5%), Ph_3PS^+ ($m/z = 294$, 10%), Ph_3P^+ ($m/z = 262$, 100%) und für **5** M^+ ($m/z = 1048$, 100%), 262 (Ph_3P^+ , 49%). Die gefundene Isotopenverteilung stimmt mit der berechneten in beiden Fällen gut überein. Aufgrund von osmometrischen Molmassenbestimmungen in Trichlormethan liegen die Koordinationsverbindungen **3**, **5** und **7** auch in Lösung in monomerer Form vor.

Ein Vergleich der IR-Spektren von **3**, **5** und **7** mit denen der Liganden **2**, **4** und **6** zeigt Verschiebungen der C–N-Valenzschwingungsbanden um 20–30 cm^{-1} zu tieferen Frequenzen. Eine Koordination des Platins an den C–N-Bindungen schließen diese geringen Verschiebungen aus.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **1**, **3**, **5** und **7** zeigen alle das Linienmuster eines ABX-Spinsystems mit nicht äquivalenten Phosphoratomen. In Tab. 1 werden die ^{31}P -Resonanzen sowie die daraus berechneten ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungen zusammengefaßt.

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten von **1**, **3**, **5** und **7** (δ in ppm, J in Hz)

	δ		$^2J_{\text{P-P}}$	$^1J_{\text{P}_A\text{-Pt}}$	$^1J_{\text{P}_B\text{-Pt}}$
1	12.2	17.9	34.4	3405.5	2733.3
3	13.6	15.2	32	2926.8	2913.6
5	17.5	18.0	30.3	3022.4	2780.5
7	16.7	22.1	29.7	3273.7	2470.9

Vergleichsweise findet man Verschiebungen von $\delta = 7.81$ und 20.46 ($^2J_{\text{P-P}} = 20.1$ Hz) sowie ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungen von 3365 und 2855 Hz für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})^{17}$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** treten die Signale von vier nicht äquivalenten Kohlenstoffatomen auf; zwei von ihnen zeigen eine Aufspaltung durch C-P-Kopplung sowie ^{195}Pt -Satelliten. **7** ergibt ein ähnliches Linienmuster; es sind jedoch nur zwei Signale außerhalb des Phenylbereiches zu erkennen. Aus dem Vergleich der NMR-Spektren mit denen von **1** und **3** folgern wir, daß das Platinatom in **7** über Schwefel und Stickstoff wie in **1** koordiniert ist.

Durch das Einfügen von Platin in **4** beobachten wir im ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** sechs verschiedene Resonanzen der in **4** paarweise äquivalenten Kohlen-

stoffatome. Die Signale der C=N- und der CH₂-Gruppen in **5** sind gegenüber **4** zu hohem Feld, die der CF₃-Gruppen geringfügig zu tieferem Feld verschoben.

Tab. 2 zeigt den Vergleich der ¹³C-Resonanzen von **4** und **5**.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten von **4** und **5** (δ in ppm)

	C=N	CF ₃	CH ₂
4	150.7	122.7	65.7
5	146.1 137.9	124.2 123.9	61.2 59.0

Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** weist zwei hochfeldverschobene Quartetts auf (δ = 3.08 bzw. 4.45 gegenüber 4.77 in **4**); die ¹H-¹⁹F-Kopplungen betragen 9.3 und 8.8 Hz gegenüber 8.2 Hz in **4**. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind die CF₃-Resonanzen nur wenig unterschiedlich und gegenüber **4** geringfügig hochfeldverschoben; die beiden Triplets sind ineinander verschachtelt. ¹⁹⁵Pt-Kopplungen sind nur im ³¹P-NMR-Spektrum zu beobachten.

Kristallstrukturuntersuchung von **3**

Die Struktur von **3** (Abb. 1) zeigt dessen Verwandtschaft zum bereits untersuchten Metallaheterocyclus **1**⁷⁾. Das Platinatom ist planar koordiniert (größte Abweichung 6.2 pm für P2).

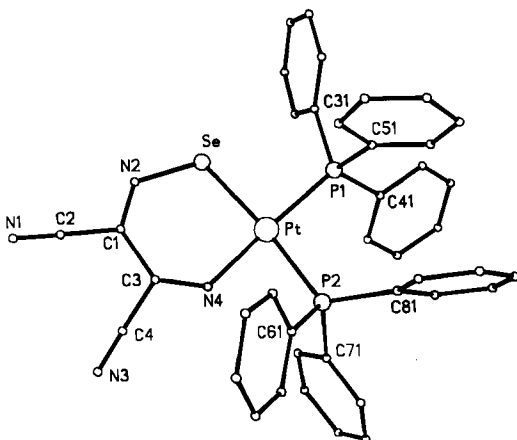


Abb. 1. Molekülstruktur von (Ph₃P)₂PtC₄N₄Se · (THF-Solvat) im Kristall **3**

Das Ligandgerüst Se–N₂–C₁–C₃–N₄ ist ebenfalls planar (größte Abweichung 4.5 pm für C₃); das Pt-Atom weicht jedoch um 39 pm aus dieser Ebene ab.

Der Winkel zwischen beiden Ebenen-Normalen beträgt 16.6°. Die Pt–Se-Bindungslänge von 238.6 pm liegt zwischen den beim Phenoselenazin-Komplex Cl₂PtSe₂C₂₄H₁₈N₂¹⁸⁾ gefundenen Werten von 237.6 und 240.0 pm.

Beachtenswert ist der Längenunterschied der beiden Platin-Phosphor-Bindungen: Die Pt–P2-Bindungslänge (P2 *trans* zu Se) beträgt 234.3 pm, während für die Pt–P1-Bindung (P1 *cis* zu Se) nur 227.5 pm festgestellt wurde. Dieser Effekt wurde bei **1** nicht beobachtet; die beiden Platin-Phosphor-Bindungen sind dort gleich lang.

Die Bindungswinkel um das Platinatom weisen auf eine leichte Verzerrung der quadratisch-planaren Struktur hin; sie sind mit den bei **1** bestimmten Werten vergleichbar. Auffällig ist in beiden Strukturen der kleine N4–Pt–P2-Winkel (79.3° in **3**; 78.4° in **1**).

Bei dem im Vergleich zur idealisierten quadratisch-planaren Struktur aufgeweiteten P1–Pt–P2-Winkel (97.4°) spielt wahrscheinlich die gegenseitige Abstößung der Phenylringe beider Triphenylphosphangruppen eine Rolle (C82...C42: 339 pm; C85...C55: 343 pm).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Niedersachsen danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker AM 250 und WP 80 SY. – MS: Finnigan MAT 8230. – IR: Perkin-Elmer 180 und 325. – Elementaranalysen und Molmassebestimmungen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Ausgangsverbindungen: (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0)¹⁹⁾, 3,4-Bis(2,2,2-trifluor-ethoxy)-1-selena-2,5-diaza-2,4-cyclopentadien (**4**)¹⁴⁾ und 1,1-Bis(triphenylphosphan)-1-platina-2-thia-4,6-diaza-3,5-cyclohexadien-3,5-dicarbonitril⁷⁾ (**1**).

Die bisher nicht veröffentlichten ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren von **1** werden mitgeteilt: ¹³C-NMR ([D₈]THF): $\delta = 146.8; 140.4, 127.3, 118.2, 129-136$ (m, Ph). – ³¹P-NMR ([D₈]THF): $\delta = 12.2$ (²J_{P-P} = 34.4 Hz), 17.9; ¹⁹⁵Pt-Satelliten: $\delta = -1.3, 1.0, 25.7, 34.7$; ¹J_{P_A-Pt} = 3405.5 Hz, ¹J_{P_B-Pt} = 2733.3 Hz.

1-Selena-2,5-diaza-2,4-cyclopentadien-3,4-dicarbonitril (2): Zu einer Suspension von 1.06 g (10.0 mmol) 2,3-Diiminosuccinonitril in 20 ml Dichlormethan werden entweder 1.66 g (10.0 mmol) Seleninylchlorid (a) oder 2.29 g (10.0 mmol) Diselendichlorid (b) gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und sublimiert anschließend aus dem Rückstand bei 60°C/0.013 mbar ein farbloses, kristallines Produkt. Ausb.: (a) 1.25 g (6.8 mmol, 68%); (b) 1.04 g (5.7 mmol, 57%). Schmp. 92°C. – IR (KBr/Nujol): 2240 m, 1310 st, 1130 m, 780 m, 720 st, 590 cm⁻¹ s. – FI-MS: *m/z* = 184 (M⁺, 100%). – EI-MS: *m/z* = 184 (M⁺, 25%), 132 ((M – (CN)₂)⁺, 55%), 80 (Se⁺, 100%). – Raman: 2242 st, 1472 m, 1464 m, 1368 st, 1308 s, 780 st, 718 m, 546 m, 400 cm⁻¹ m. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 139.4$ (s, N=C); 111.6 (s, N≡C). – ¹⁴N-NMR (CDCl₃): $\delta = 17.7$ (s, br.), –104.1 (s, br.).

C₄N₄Se (183.0) Ber. N 30.61 Se 43.14 Gef. N 30.6 Se 43.0

1,1-Bis(triphenylphosphan)-1-platina-2-selena-3,6-diaza-3,5-cyclohexadien-4,5-dicarbonitril (3): 0.94 g (1.3 mmol) (Ph₃P)₂Pt(C₂H₄) in 25 ml Toluol werden zu einer Lösung von 0.23 g (1.3 mmol) **2** in 10 ml Toluol getropft. Die Lösung nimmt sofort eine orangefarbene Farbe an, und nach wenigen min fällt ein feinkristalliner Niederschlag aus. Dieser wird nach 12 h Rühren der Lösung abfiltriert, mit 10 ml Toluol und 20 ml *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.99 g (1.0 mmol, 84%). Zers.-P. 220°C. Durch Umkristallisieren aus THF

oder CH_2Cl_2 erhält man rotbraune Kristalle. — IR (KBr/Nujol): 2218 s, 1550 s, 1500 s, 1480 m, 1445 st, 1310 s, 1155 s, 1100 st, 1000 s, 740 st, 730 m, 690 st, 540 st, 525 st, 515 cm^{-1} m. — FD-MS: $m/z = 823$ ((M - Se)⁺, 0.5%), 628 ((M - PtSe)⁺, 5%), 342 (Ph_3PSe^+ , 20%), 262 (Ph_3P^+ , 100%). — ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 137.8, 136.7, 117.1, 114.8; 128-134.5$ (m, Ph). — ³¹P-NMR (CDCl_3): $\delta = 15.2, 13.6; {}^2J_{\text{P-P}} = 32$ Hz; ¹⁹⁵Pt-Satelliten: $\delta = 29.6, 27.9, 0.7, -0.8; {}^1J_{\text{P-A-Pt}} = 2926.8$ Hz, ¹ $J_{\text{P-B-Pt}} = 2913.6$ Hz.

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{PtSe}$ (902.7) Ber. Se 8.65 Gef. Se 8.65

Molmasse 949 (osmometr. in CHCl_3)

1,1-Bis(triphenylphosphan)-4,5-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-1-platina-2-selena-3,6-diaza-3,5-cyclohexadien (5): Zu einer Lösung von 0.31 g (0.9 mmol) 4 in 15 ml Toluol wird während 30 min eine Lösung von 0.7 g (0.9 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 30 ml Toluol getropft. Nach 10 h Rühren engt man die Lösung auf 1/10 des ursprünglichen Volumens ein und filtriert den ausgefallenen Feststoff ab. Umkristallisieren aus THF ergibt gelbe Kristalle, die bei ihrer Isolierung unter Abgabe eingelagerter Lösungsmittelmoleküle pulverisieren. Man erhält 0.62 g (0.6 mmol, 65%) hellgelbes 5. Zers.-P. 242°C. — IR (KBr/Nujol): 1648 m, 1598 m, 1480 m, 1440 m, 1270 st, 1215 st, 1155 st, 1095 st, 1075 sch, 970 m, 960 m, 740 m, 704 m, 693 st, 547 m, 530 cm^{-1} m. — FD-MS: $m/z = 1048$ (M⁺, 100%), 262 (Ph_3P^+ , 49%). — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.08$ (q, CH_2 , ³ $J_{\text{HF}} = 9.3$ Hz), 4.45 (q, CH_2 , ³ $J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz), 7.0–7.6 (m, Ph). — ¹⁹F-NMR (CDCl_3): $\delta = -74.02$ (t, CF_3 , ³ $J_{\text{FH}} = 8.8$ Hz), -74.07 (t, CF_3 , ³ $J_{\text{FH}} = 9.3$ Hz). — ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 59.04$ (q, CH_2 , ² $J_{\text{CF}} = 34.6$ Hz), 61.17 (q, CH_2 , ² $J_{\text{CF}} = 35.5$ Hz), 123.9 (q, CF_3 , ¹ $J_{\text{CF}} = 277$ Hz), 124.2 (q, CF_3 , ¹ $J_{\text{CF}} = 277$ Hz), 127–134 (m, Ph), 137.9 (s, C=N), 146.1 (s, C=N). — ³¹P-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 17.5, 18.0; {}^2J_{\text{P-P}} = 30.3$ Hz; ¹⁹⁵Pt-Satelliten: $\delta = 2.6, 4.2, 31.7, 32.5; {}^1J_{\text{P-A-Pt}} = 3022.4$ Hz; ¹ $J_{\text{P-B-Pt}} = 2780.5$ Hz.

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{PtSe}$ (1048.7) Ber. N 2.67 Se 7.45 Gef. N 2.4 Se 6.4

Molmasse 992 (osmometr. in CHCl_3)

4-Chlor-5-[(4-chlor-5H-1,2,3-dithiazol-5-yliden)amino]-1,1-bis(triphenylphosphan)-1-platina-2-thia-3,6-diaza-3,5-cyclohexadien (7): Zu 1.54 g (2.0 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 30 ml Toluol wird bei Raumtemp. eine Lösung von 0.56 g (2.0 mmol) 6 langsam zugetropft. Man rührt anschließend 1 h bei ca. 50°C, läßt abkühlen und filtriert von wenig ausgefallenem Niederschlag ab. Die goldgelbe Lösung wird auf 1/10 des Volumens eingengt, das gelbe Produkt abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.4 g (1.4 mmol, 71%). Zers.-P. 142°C. — IR (KBr/Nujol): 1550 st, 1510 st, 1480 m, 1440 m, 1275 m, 1095 st, 820 st, 755 m, 750 sch, 740 m, 730 m, 695 st, 540 st, 525 st, 510 st, 495 cm^{-1} m. — Raman: 1550 m, 1516 st, 1362 m, 1330 m, 1136 st, 1092 s, 1002 m, 760 s, 616 s, 542 s, 454 m, 332 s, 164 cm^{-1} s. — FD-MS: $m/z = 696$ ((M - Ph_3PS)⁺, 22%), 294 (Ph_3Ps^+ , 100%), 270 (($\text{C}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_3$)⁺, 18%), 262 (Ph_3P^+ , 10%). — ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 162.2, 147.9, 127-138$ (m, Ph). — ³¹P-NMR (CDCl_3): $\delta = 16.7, 22.1; {}^2J_{\text{P-P}} = 29.7$ Hz; ¹⁹⁵Pt-Satelliten: $\delta = 4.4, 5.9, 28.9, 38.2; {}^1J_{\text{P-A-Pt}} = 3273.7$ Hz; ¹ $J_{\text{P-B-Pt}} = 2470.9$ Hz. — ¹⁹⁵Pt-NMR (CDCl_3): $\delta = 53$ (d), 114.1 (d).

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{PtS}_3$ (990.8) Ber. C 48.49 H 3.05 Cl 7.17 N 5.65 S 9.71

Gef. C 52.3 H 3.7 Cl 6.7 N 5.4 S 7.6

Molmasse 818 (osmometr. in CHCl_3)

Röntgenstrukturanalyse von 3

Ein $0.35 \times 0.33 \times 0.27$ mm großer rotbrauner Kristall wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung untersucht.

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{u}		\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{u}
Pt	998(1)	1230(1)	3169(1)	28(1)*	C(53)	3558(11)	4147(9)	2567(7)	69(5)*
Se	2423(1)	302(1)	4198(1)	44(1)*	C(54)	2892(14)	5162(9)	2467(7)	76(5)*
P(1)	538(2)	2630(2)	4017(2)	32(1)*	C(55)	1491(12)	5450(8)	2809(7)	65(5)*
P(2)	-168(2)	2009(2)	1993(2)	34(1)*	C(56)	731(10)	4704(7)	3290(6)	47(4)*
N(2)	3481(7)	-825(5)	3661(5)	46(3)*	C(61)	962(8)	1681(6)	923(6)	38(3)*
N(1)	5151(9)	-2786(7)	2407(7)	76(4)*	C(62)	2329(9)	1765(8)	793(6)	54(4)*
N(4)	1332(6)	34(5)	2368(5)	37(3)*	C(63)	3257(11)	1530(10)	-8(8)	76(5)*
N(3)	2219(11)	-2047(8)	1148(8)	102(5)*	C(64)	2763(11)	1155(9)	-694(7)	71(5)*
C(1)	3348(8)	-1169(6)	2921(6)	35(3)*	C(65)	1429(11)	1057(9)	-585(7)	70(5)*
C(2)	4353(9)	-2081(7)	2630(7)	49(4)*	C(66)	532(11)	1291(8)	219(7)	60(4)*
C(3)	2277(8)	-789(6)	2348(6)	40(3)*	C(71)	-1815(8)	1557(6)	2039(6)	37(3)*
C(4)	2273(10)	-1499(7)	1664(7)	55(4)*	C(72)	-2691(8)	1986(7)	1441(7)	50(4)*
C(31)	1149(7)	2458(6)	5099(5)	33(3)*	C(73)	-3994(9)	1692(8)	1541(7)	62(4)*
C(32)	510(8)	1816(7)	5813(6)	41(3)*	C(74)	-4408(9)	977(8)	2187(7)	56(4)*
C(33)	860(9)	1726(7)	6651(6)	46(3)*	C(75)	-3538(9)	516(7)	2792(7)	54(4)*
C(34)	1858(10)	2221(8)	6831(7)	55(4)*	C(76)	-2225(8)	804(7)	2708(7)	46(4)*
C(35)	2486(11)	2844(10)	6146(8)	75(5)*	C(81)	-693(8)	3430(6)	1851(6)	37(3)*
C(36)	2139(10)	2967(8)	5288(7)	56(4)*	C(82)	-1971(9)	3889(7)	2307(6)	47(3)*
C(41)	-1310(8)	3118(7)	4434(6)	43(3)*	C(83)	-2411(11)	4964(7)	2194(7)	63(4)*
C(42)	-2274(8)	2518(7)	4361(6)	50(4)*	C(84)	-1578(11)	5561(8)	1622(7)	70(5)*
C(43)	-3682(9)	2813(9)	4737(7)	60(4)*	C(85)	-295(12)	5121(8)	1160(7)	69(5)*
C(44)	-4086(10)	3700(9)	5188(7)	66(4)*	C(86)	165(11)	4049(7)	1259(7)	54(4)*
C(45)	-3127(10)	4285(8)	5291(7)	61(4)*	X(1)	3821(18)	5416(14)	-115(12)	139(9)*
C(46)	-1746(9)	3995(7)	4919(6)	49(4)*	X(2)	4292(20)	4313(14)	-31(14)	133(10)*
C(51)	1370(8)	3680(6)	3407(5)	36(3)*	X(3)	4645(23)	5992(15)	-293(16)	159(11)*
C(52)	2789(9)	3402(8)	3031(6)	52(4)*					

* Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 4. Wichtige Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in 3

Pt-Se	238.6(1)	Se-Pt-P(1)	89.5(1)	Se-Pt-P(2)	171.7(1)
Pt-P(2)	234.3(2)	P(1)-Pt-P(2)	97.4(1)	Se-Pt-N(4)	93.9(2)
Se-N(2)	181.1(7)	P(1)-Pt-N(4)	176.6(2)	P(2)-Pt-N(4)	79.3(2)
P(1)-C(41)	183.2(7)	Pt-Se-N(2)	108.3(3)	Pt-P(1)-C(31)	117.4(3)
P(2)-C(61)	181.1(8)	Pt-P(1)-C(41)	115.8(3)	C(31)-P(1)-C(41)	98.8(4)
P(2)-C(81)	184.0(8)	Pt-P(1)-C(51)	110.7(3)	Pt-P(1)-C(51)	103.2(4)
N(1)-C(2)	113.2(12)	C(41)-P(1)-C(51)	109.7(4)	Pt-P(2)-C(61)	107.8(3)
N(3)-C(4)	112.8(16)	Pt-P(2)-C(71)	112.9(3)	C(61)-P(2)-C(71)	108.3(4)
C(1)-C(3)	148.2(12)	Pt-P(2)-C(81)	121.2(3)	C(61)-P(2)-C(81)	103.9(4)
Pt-P(1)	227.5(2)	C(71)-P(2)-C(81)	101.9(4)	Se-N(2)-C(1)	126.4(6)
Pt-N(4)	202.0(7)	Pt-N(4)-C(3)	128.3(6)	N(2)-C(1)-C(2)	115.2(8)
P(1)-C(31)	182.4(9)	N(2)-C(1)-C(3)	128.9(7)	C(2)-C(1)-C(3)	115.8(8)
P(1)-C(51)	180.9(9)	N(1)-C(2)-C(1)	179.0(12)	N(4)-C(3)-C(1)	131.3(8)
P(2)-C(71)	182.8(9)	N(4)-C(3)-C(4)	115.1(8)	C(1)-C(3)-C(4)	113.5(7)
N(2)-C(1)	128.5(12)	N(3)-C(4)-C(3)	177.5(10)		
N(4)-C(3)	128.9(9)				
C(1)-C(2)	145.2(11)				
C(3)-C(4)	146.2(14)				

3 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 993.0(2)$, $b = 1311.9(2)$, $c = 1503.7(2)$ pm, $\alpha = 83.74(2)$, $\beta = 78.44(2)$, $\gamma = 79.14(2)^\circ$, $V = 1.8797 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.673 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 4.85 \text{ mm}^{-1}$.

Aus 7021 Intensitätsmessungen (Profile-Fitting-Methode)²⁰ ergaben sich 6607 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe, von denen 5148 mit $F > 4\sigma(F)$ für alle Berechnungen (mit dem Programmsystem SHELXTL) verwendet wurden.

Die Struktur wurde mit Hilfe der Schweratommethode gelöst und anisotrop für alle Nichtwasserstoffatome bzw. mit einem „riding“-Modell für die Phenylwasserstoffatome verfeinert.

Ein über dem Symmetriezentrum $1/2, 1/2, 0$ ungeordnetes THF-Molekül (Atome X1–X3) wurde berücksichtigt. Der endgültige R -Wert beträgt 0.051 ($R_w = 0.043$; Gewichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00025 F^2$). Verfeinerte Parameter sind in Tab. 3, Bindungslängen und -winkel in Tab. 4 zusammengestellt²¹.

- ¹⁾ ^{1a)} R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 711 (1982). — ^{1b)} F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96**, 85 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 89 (1984).
- ²⁾ M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani und U. Belluco, *J. Organomet. Chem.* **46**, C29 (1972).
- ³⁾ R. Schlopper, J. A. Ibers, M. Lenarda und M. Graziani, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6893 (1974).
- ⁴⁾ M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani und U. Belluco, *J. Organomet. Chem.* **65**, 407 (1974).
- ⁵⁾ J. Rajaram und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 829 (1978).
- ⁶⁾ M. Di Vaira, M. Peruzzini und P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 291.
- ⁷⁾ H. W. Roesky, H. Hofmann, P. G. Jones und G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **96**, 971 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 971 (1984).
- ⁸⁾ H. W. Roesky, J. Anhaus, H.-G. Schmidt, G. M. Sheldrick und M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1207; J. Anhaus, Z. A. Siddiqi, J. Schimkowiak, H. W. Roesky und H. Lueken, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 1722 (1984).
- ⁹⁾ C. G. Marcellus, R. T. Oakley, A. W. Cordes und W. T. Pennington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1451.
- ¹⁰⁾ A. R. Amundsen und E. W. Stern, in *Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology*, Third Edition, Vol. 18, S. 254, Wiley Interscience, New York 1982.
- ¹¹⁾ E. Bersanetti und A. Pasini, *Inorg. Chim. Acta* **93**, 167 (1984).
- ¹²⁾ I. A. Belen'kaya, V. E. Vigneich und S. A. Andronati, *Pharm. Chem. J.* **16**, 1311 (1982).
- ¹³⁾ O. W. Webster, D. R. Hartter, R. W. Begland, W. A. Sheppard und A. Cairncross, *J. Org. Chem.* **37**, 4133 (1972).
- ¹⁴⁾ H. W. Roesky und H. Hofmann, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 1315 (1984).
- ¹⁵⁾ H. W. Roesky, K. Keller und J. W. Bats, *Angew. Chem.* **95**, 904 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 881 (1983).
- ¹⁶⁾ H. W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, Th. Gries, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- ¹⁷⁾ S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti und G. La Monica, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 355.
- ¹⁸⁾ A. R. Siedle, M. C. Etter, M. E. Jones, G. Filipovich, H. E. Mishmash und W. Bahmet, *Inorg. Chem.* **21**, 2624 (1982).
- ¹⁹⁾ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1907, Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- ²⁰⁾ W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A* **37**, 22 (1981).
- ²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51516, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[109/85]