

- [4] *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* **82**, 796 (1970).  
 [5] *E. Grovenstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4985 (1957); *E. Grovenstein & L. P. Williams*, *ibid.* **83**, 412, 2537 (1961); *E. Grovenstein & G. Wentworth*, *ibid.* **85**, 3305 (1963); *H. E. Zimmermann & F. J. Smentowski*, *ibid.* **79**, 5455 (1957); *H. E. Zimmerman & A. Zweig*, *ibid.* **83**, 1196 (1961).  
 [6] *P. Pfeiffer & S. Sergiewskaja*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**, 1110 (1911); *C. Weygand & R. Gabler*, *ibid.* **71**, 2476 (1938).  
 [7] *P. J. Montagne*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **42**, 506 (1923).  
 [8] *A. Higgin*, *J. chem. Soc.* **41**, 133 (1882).  
 [9] *O. Doebner*, *Liebigs Ann. Chem.* **210**, 267 (1881).  
 [10] *P. Pfeiffer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **48**, 1794 (1915).

## 21. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Platinkomplexen, I

### Interpretation der Spektren inverser Elektronentransfer- und Ligandenfeldübergänge von Platin (II)-Komplexen mit Halogenid- und Stickstoffliganden

von **M. Textor** und **W. Ludwig**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(1. XII. 71)

*Zusammenfassung.* Das Auftreten von inversen Elektronentransfer-Übergängen vom Typ  $d(M) \rightarrow \pi^*(L)$  in  $PtL_2X_2$ -Komplexen mit Liganden, die ein L-internes  $\pi$ -Elektronensystem haben, wird nachgewiesen. Eine Unterscheidung von den normalen Elektronentransferübergängen aus dem Halogenidsystem  $X \rightarrow M$  ist bei diesen Komplexen sowohl bei  $D_{2h}$ - wie bei  $C_{2v}$ -Symmetrie ausnahmslos möglich. Insbesondere wird gezeigt, dass bei dieser Verbindungsreihe eine quantitative Korrelierung der Energien von Ligandenfeld- und inversen Elektronentransferübergängen möglich ist, die eine Zuordnung der einzelnen Banden mit hohem Wahrscheinlichkeitsgrad erlaubt. Die weitaus besten Resultate der Korrelation werden erhalten für eine Zufallsentartung der  $\langle d \rangle$ -Orbitale  $xy$ ,  $xz$  und  $yz$  bei  $D_{2h}$ - bzw.  $2z^2-x^2-y^2$ ,  $xz$  und  $xy$  bei  $C_{2v}$ -Symmetrie. Nur ein einziges der in den  $d^8$ -Systemen besetzten  $\langle d \rangle$ -Orbitale ist demnach deutlich stabiler,  $2z^2-x^2-y^2$  in  $D_{2h}$  und  $x^2-y^2$  in  $C_{2v}$ , so dass jeweils nur zwei spinerlaubte Ligandenfeldbanden beobachtet werden können.

**1. Einleitung.** – Die Spektren planarer Platin(II)-Komplexe wurden unter anderem von *Chatt et al.*, *Day et al.*, *Martin et al.* und *Mason & Gray* [1] eingehend untersucht. Eine zuverlässige Interpretation der Banden ist aber als Folge beschränkter experimenteller Hinweise problematisch. Insbesondere war es bisher unmöglich, eine eindeutige Indizierung der Ligandenfeld(LF.)-Banden vorzunehmen.

Bereits *König & Schläfer* [2] wiesen darauf hin, dass Komplexe von  $Pt^{II}$  mit organischen Stickstoffliganden (L), die ein internes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen, inverse Elektronentransfer(ET.)-Übergänge des Typs  $5d(Pt) \rightarrow \pi^*(L)$  zeigen. In der vorliegenden Arbeit versuchten wir, gleichzeitig eine konsistente Interpretation der LF.- und der ET.-Banden zu erhalten und dieser in einem einfachen Modell auch eine quantitative Grundlage zu geben. Wir untersuchten dabei Komplexe des Typs *cis*- und *trans*- $PtL_2X_2$ , wobei L für Ammoniak, Piperidin, Pyridin und substituiertes Pyridin und X für die Halogenide Cl, Br und J stehen. Neben den inversen ET.- treten

auch normale ET.-Übergänge des Typs  $X \rightarrow Pt$  auf, über die wir in Teil II dieser Publikationsreihe berichten werden.

**2. Resultate.** – Es besteht kein Zweifel, dass sämtliche hier untersuchten Komplexe in Lösung als planare monomere Teilchen vorliegen. Die Tendenz, über die vorliegende vierfache Koordination hinaus weitere Liganden anzulagern, ist bei  $Pt^{II}$ -Verbindungen ausserordentlich gering. Die Reflexionsspektren, die den entsprechenden Lösungsspektren weitgehend ähnlich sind, zeigen zudem, dass auch im Festkörper keine Störung der Komplexeinheiten durch Assoziation angenommen werden darf, die bei ionischen Komplexen des Typs  $[PtL_4][PtX_4]$  vorliegt, wo auf Grund kolligativer Phänomene starke Bandenverschiebungen und teilweise auch neue Banden auftreten.

Die meisten Komplexe des Typs  $PtL_2X_2$  lösen sich für elektronenspektroskopische Untersuchungen genügend in Methylenchlorid; für Amin-Komplexe wurde Wasser, für die Piperidin- und 4-n-Pentylpyridin-Komplexe mit *trans*-Konfiguration das besonders gut geeignete Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet.

Tabelle 1. Spektrophotometrische Daten der Komplexe ohne ligandinternes  $\pi$ -Elektronensystem

<i>trans</i> -Komplexe	Ligandenfeldbanden $kK^a$ )			
Pt(Piperidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22,5 Sch (5)	26,9 (30)	32,0 (104)	37,8 (204)
Festkörper	22,0 Sch	26,0 Sch	31,0	36,0
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O		27,0 (20)	32,0 (59)	37,0 (76)
<i>cis</i> -Komplexe				
Pt(Piperidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		27,3 (75)	31,8 Sch	35,7 (400)
Festkörper		26,6	32,8 Sch	35,2
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	24,0 Sch (3)	27,4 (24)	33,3 (126)	36,8 <sup>b</sup> (65)

<sup>a</sup>) Molarer Extinktionskoeffizient in Klammern, Sch = Schulter; <sup>b</sup>) Schulter als *Gauss*-Kurve aufgelöst.

Die spektroskopischen Daten der Komplexe ohne ligandinternes  $\pi$ -Elektronensystem sind in Tabelle 1 aufgeführt, diejenigen der Komplexe mit ligandinternem  $\pi$ -Elektronensystem in Tabelle 2 (Lösungsspektren). Die Bandenlagen der Festkörperspektren bei diffuser Reflexion sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

**3. Diskussion.** – *a) Trans-Komplexe der Symmetrie  $D_{2h}$ .* Das LF.-Spektrum von *trans*-Pt(Piperidin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Fig. 1) besteht aus zwei Banden kleiner und zwei Banden mittlerer Intensität und ist demjenigen von  $K_2PtCl_4$  qualitativ sehr ähnlich. Es ist deshalb vernünftig, in Analogie zu dem von mehreren Autoren [1] eingehend untersuchten Spektrum von  $K_2PtCl_4$  die beiden ersten schwachen Banden spinverbotenen, die beiden folgenden spinerlaubten LF.-Übergängen zuzuordnen. Die Blauverschiebung der Maxima gegenüber  $K_2PtCl_4$  beträgt 5–8  $kK$ . Allgemein beobachtet man in der Reihe  $[PtL_nX_{4-n}]^{(n-2)}$  eine Verschiebung der LF.-Banden um jeweils ungefähr 3  $kK$ . In keinem Spektrum der hier untersuchten Mischkomplexe konnte eine dritte spinerlaubte LF.-Bande gefunden werden.

Tabelle 2. *Spektrophotometrische Daten der cis- und der trans-Komplexe in Lösung<sup>a)</sup>*

<i>cis</i> -Komplexe	1. E.T.	2. E.T.	3. E.T.	$\pi$ - $\pi^*$ der Pyridin-Base
Pt(4-Pentyl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in Cyclohexan	30,6 (2060)	33,4 (10100)	40,8 Sch (11300)	37,0 (9550)
in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	33,3 Sch	36,0 Sch 36,9	44,2	39,2
Pt(4-Pentyl-Py) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> in Cyclohexan	29,9 (2160)	33,3 (8390)	40,3 Sch (16000)	36,0 (8500)
in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30,8 Sch	34,2 Sch (6340)		37,3 Sch
Pt(4-Pentyl-Py) <sub>2</sub> J <sub>2</sub> in Cyclohexan	28,1 Sch (1800)	33,5 Sch (11600)	39,8 (22100)	37,4 Sch
in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28,8 (1900)			
Pt(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	32,3 Sch (1800)	35,7 (6660)	43,9 (11000)	37,0 (9350)
in Dioxan	31,8	35,2	43,5	37,0 Sch 38,8 Sch 39,7 Sch
Pt(3-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31,0 Sch (1390)	34,0 (8140)	42,0 Sch (12100)	35,3 (11400)
Pt(4-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31,7 Sch (4840)	34,1 (8260)	42,5 Sch (14800)	38,0 (10800)
Pt(3,5-Dichlor-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30,1 Sch		41,0 Sch	33,9 34,8
Pt(4-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30,8		38,0	34,7 35,6

a) Bandenlage in kK, molarer Extinktionskoeffizient in Klammern, Sch = Schulter.

Daten der cis-Komplexe in Lösung<sup>a)</sup>

<i>trans</i> -Komplexe	1. ET.	2. ET.	3. ET.	$\pi$ - $\pi$ * der Pyridin-Base
Pt(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	34,0 (5140)		41,7 (8670)	39,0 (8000)
Pt(2-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	33,3	35,7 Sch	40,0	36,5 Sch 37,4
Pt(3-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	32,9 (5660)	35,2 Sch (6170)	40,6 (8500)	36,2 Sch 37,3 Sch 37,9 (7670)
Pt(4-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	33,0 (5220)		41,1 (7620)	38,9 (7360)
Pt(3,5-Dichlor-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30,8 (3220)		41,6 Sch (9380)	34,0 34,9 35,7 (9380)
Pt(2-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	29,4 Sch (3000)	31,2 (3540)	39,2 (9450)	36,0 Sch
Pt(4-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	29,6 (6600)		38,9 (8190)	34,7 Sch 35,4 (9550)

a) Bandenlage in kK, molarer Extinktionskoeffizient in Klammern, Sch = Schulter.

Tabelle 3. Daten der Festkörperspektren bei diffuser Reflexion<sup>a)</sup>

Verbindung	LF.-Banden	1. ET.	2. ET.	3. ET. $\pi$ - $\pi^*$ (L)	
<i>trans-Komplexe</i> <sup>b)</sup>					
Pt(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(23,5) (27,4)	32,2	34,8 (35,9)	42,5	38,3
Pt(3-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(23,5) (28,1)	30,6	34,0 (34,9)	42,0	37,0
Pt(4-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(23,8) (27,8)	31,7	33,9 35,0	41,6	37,6
Pt(3, 5-Dichlor-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(23,0) (27,3)	30,1	(33,8)	38,9	34,8
Pt(4-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(22,8) (28,2)	31,8		(40,0)	35,0
Pt(Py) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	(22,2) (26,3)	31,3	34,6 (35,7)	(41,6)	37,3
Pt(Py) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	(22,6)	28,3	33,2	40,0	
<i>cis-Komplexe</i> <sup>b)</sup>					
Pt(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(22,0) (28,2)	34,5	(37,0)	(40,6)	38,7
Pt(2-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(26,3)	(33,3)	35,7	(40,0)	37,4
Pt(3-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(27,0)	(33,3)	35,1	(40,0)	38,0
Pt(4-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(22,2) (28,9)	33,3	(35,8)	(39,7)	38,4
Pt(3, 5-Dichlor-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(27,4)	(32,2)		40,3	34,7
Pt(2-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(26,8)	(29,8)	32,0	38,4	36,3
Pt(4-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		31,0		40,0	35,0
Pt(Py) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	(26,3)	33,4	(36,3)	40,0	38,4
Pt(Py) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	(23,5)	32,2		39,5	37,9

a) Bandenlagen in kK, in Klammern gesetzte Wellenzahl = Schulter; b) Py = Pyridin.

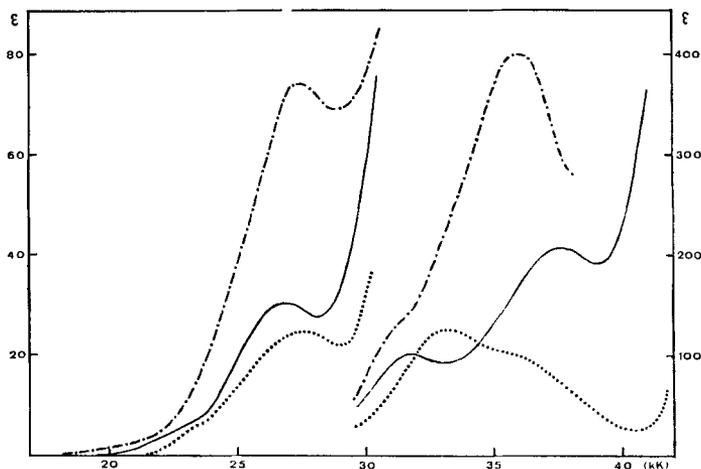
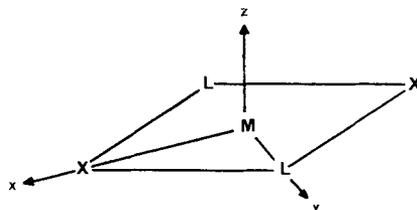


Fig. 1. Extinktionskurven

— *trans*-Pt(Piperidin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 - - - *cis*-Pt(Piperidin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 ····· *cis*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Wählt man das Koordinatensystem wie in Fig. 2, so ist  $a_g(x^2 - y^2)$  ohne Zweifel das höchste und damit unbesetzte MO mit vorwiegend  $5d$ -Charakter. Von den besetzten Orbitalen ist  $b_{3g}(yz)$  formal nichtbindend, während  $b_{2g}(xz)$  und  $b_{1g}(xz)$   $\pi$ -antibindenden Halogencharakter besitzen. Es wird heute mehrheitlich akzeptiert, dass das zur Komplexebene senkrecht stehende  $z^2$ -Orbital ( $a_g$ ) trotz der  $\sigma$ -antibindenden Ligandeneinmischung das stabilste Zentralionorbital darstellt.


 Fig. 2. Koordinatensystem der  $D_{2h}$ -Komplexe

Gruppentheoretisch erwartet man vier spinerlaubte LF.-Übergänge aus dem Grundzustand  $^1A_g$  nach  $^1B_{1g}$ ,  $^1B_{2g}$ ,  $^1B_{3g}$  und  $^1A_g$  und vier entsprechende spinverbotene Singulett-Triplett-Übergänge. Da jedoch gesamthhaft nur vier Banden beobachtet werden, fallen offenbar z. T. Übergänge zu einer Bande zusammen. In Anbetracht der Stabilität des  $z^2$ -Orbitals erwartet man  $^1A_g \rightarrow ^1A_g$  ( $z^2 \rightarrow x^2 - y^2$ ) bei 37,8 kK. Wir postulieren im weiteren, dass die verbleibenden drei Übergänge  $^1A_g \rightarrow ^1B_{1g}$ ,  $^1B_{2g}$  und  $^1B_{3g}$  zu einer Bande bei 32,0 kK Anlass geben und werden im folgenden diese Hypothese stützen. In Tabelle 4 sind die Energien der LF.-Terme unter Berücksichtigung der interelektronischen Wechselwirkung wiedergegeben.

 Tabelle 4. Anregungsenergien der Ligandenfeldübergänge für trans-Komplexe der Symmetrie  $D_{2h}$ 

$E \ ^1B_{1g}$ ( $xy \rightarrow x^2 - y^2$ )	$= \Delta_1$	$- C$
$E \ ^1B_{2g}$ ( $xz \rightarrow x^2 - y^2$ )	$= \Delta_1 + \Delta_2$	$- 3B - C$
$E \ ^1B_{3g}$ ( $yz \rightarrow x^2 - y^2$ )	$= \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$	$- 3B - C$
$E \ ^1A_g$ ( $z^2 \rightarrow x^2 - y^2$ )	$= \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$	$- 4B - C$
$E \ ^3B_{1g}$ ( $xy \rightarrow x^2 - y^2$ )	$= \Delta_1$	$- 3C$
$E \ ^3B_{2g}$ ( $xz \rightarrow x^2 - y^2$ )	$= \Delta_1 + \Delta_2$	$- 9B - 3C$
$E \ ^3B_{3g}$ ( $yz \rightarrow x^2 - y^2$ )	$= \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$	$- 9B - 3C$
$E \ ^3A_g$ ( $z^2 \rightarrow x^2 - y^2$ )	$= \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$	$- 12B - 3C$

Unter Zuhilfenahme dieser Ausdrücke und mit einem Wert von  $700 \text{ cm}^{-1}$  für den Racah-Parameter  $B$  ( $C \approx 4B$ )<sup>1)</sup> ergeben sich folgende LF.-Parameter:  $\Delta_1 = 34,8 \text{ kK}$ ;  $\Delta_2 = 2,1 \text{ kK}$ ;  $\Delta_3 = 0 \text{ kK}$ ;  $\Delta_4 = 6,5 \text{ kK}$ . Die LF.-Spektren analog gebauter planarer Kupfer-Komplexe, beispielsweise  $\text{Cu}(2,4,6\text{-Collidin})_2\text{Cl}_2$ , bestehen aus drei Banden [3]. Verschiedene Gesichtspunkte qualitativer Natur deuten auf die  $d$ -Orbitalreihenfolge  $xy > xz \approx yz > z^2$  hin mit den Parametern  $\Delta_1 = 14,9 \text{ kK}$ ;  $\Delta_2 = 1,2 \text{ kK}$ ;  $\Delta_3 = 0 \text{ kK}$ ;  $\Delta_4 = 3,1 \text{ kK}$ . Im Vergleich mit  $\text{Pt}^{\text{II}}$  zeigt sich, dass vor allem  $\Delta_1$  in der Reihe  $3d-4d-5d$  zunimmt, während die Änderung der übrigen Parameter vergleichsweise gering ist. Der Grund, weshalb bei  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen drei, bei  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexen nur 2 LF.-Banden zu beobachten sind, ist offenbar eine Folge der interelektronischen Wechselwirkung, die, innerhalb der Bandenauflösungsgenauigkeit,  $\Delta_2$  gerade zu kompensieren vermag, so dass die Übergänge aus den Orbitalen  $xy$ ,  $xz$  und  $yz$  zu einer Bande Anlass geben.

<sup>1)</sup> Dies entspricht einer Reduktion von  $B$  im freien Pt-Atom um ungefähr 25–30%. Allgemein wird in der Literatur [1] ein  $B$ -Wert von  $650\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Der Wert  $700 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der Optimierung der Korrelation von den spinerlaubten mit den spinverbotenen LF.-Banden einerseits und der Korrelation von den LF.- mit den ET.-Banden andererseits, was im folgenden gezeigt wird.

Mit Hilfe der LF.-Parameter, die aus den spinerlaubten LF.-Übergängen berechnet wurden, lassen sich die spinverbotenen voraussagen:

	ber.	exp.
${}^1A_g \rightarrow {}^3B_{2g}$	22,2 kK	22,5 kK
${}^1A_g \rightarrow {}^3B_{3g}$		
${}^1A_g \rightarrow {}^3B_{1g}$	26,4 kK	26,9 kK
${}^1A_g \rightarrow {}^3A_g$		

Die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment stützt die von uns vorgenommene Bandenzuordnung. Sie lässt im weiteren den Schluss zu, dass relativistische Effekte im  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Ion keinen spektakulären Einfluss auf die Energien der LF.-Terme haben und im wesentlichen nur die Intensitäten der spinverbotenen Banden beeinflussen.

Bei Komplexen, in denen der Ligand L ein internes  $\pi$ -Elektronensystem besitzt (Pyridin und substituierte Pyridine), sind in den Spektren jeweils nur die spinverbotenen LF.-Banden zu sehen. Der Rest des LF.-Spektrums ist von intensiven Banden mit Extinktionskoeffizienten grösser als 1000 überdeckt. Eine dieser Banden rührt vom ligandinternen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang her und ist im allgemeinen leicht durch Vergleich mit dem Spektrum der freien Base zu identifizieren. Sie besitzt zudem häufig eine charakteristische Vibrationsstruktur, deren einzelne Komponenten einen Abstand von 0,7–1,0 kK aufweisen. Die übrigen Banden sind zweifelsfrei inversen ET. des Typs  $5d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{L})$  zuzuordnen. Dabei wird ein  $5d$ -Elektron des Zentralions in das tiefste unbesetzte MO der Liganden L übergeführt. Da sowohl analoge  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - wie  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexe keine ET. gleichen Ursprungs zeigen, kommen normale ET.  $\text{L} \rightarrow \text{Pt}$  als Erklärung nicht in Betracht.

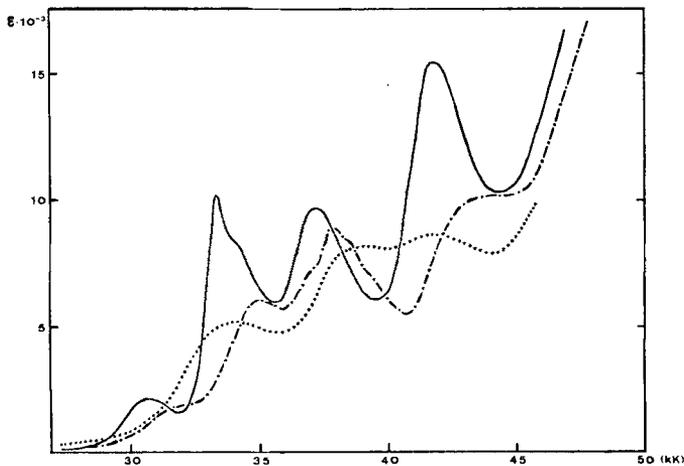


Fig. 3. Extinktionskurven

- $\text{trans-Pt}(4\text{-Pentylpyridin})_2\text{Cl}_2$  in Cyclohexan
- - -  $\text{trans-Pt}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$  in Dioxan
- .....  $\text{cis-Pt}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die am besten aufgelösten Spektren zeigen die in Cyclohexan löslichen  $\text{trans-Pt}(4\text{-Pentylpyridin})_2\text{X}_2$  (Fig. 3). Es sind durchwegs drei Hauptbanden zu erkennen,

deren jede aus zwei Teilbanden mit Abständen zwischen 0,8 und 1,0 kK besteht. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich um verschiedene Vibrationszustände des gleichen angeregten Elektronenzustandes handelt, zumal die Banden zum Teil extrem scharf sind. So beträgt die Halbwertsbreite ( $\delta$ -) der 33,4 kK-Bande von *trans*-Pt (4-Pentylpyridin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nur 0,5 kK. Solch scharfe ET.-Banden wurden aber kaum je beobachtet und sprechen deutlich für das Vorliegen von Vibrationskomponenten. In Methylenchlorid und anderen organischen Lösungsmitteln sind die Banden zudem allgemein breiter und die Feinstruktur ist nur in einigen wenigen Fällen erkennbar. In den Reflexionsspektren zeigt die mittlere der drei Banden durchwegs eine deutliche Aufspaltung. Die Ursache für die Feinstruktur der ET.-Banden und der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande ist offenbar, qualitativ wie quantitativ, sehr ähnlich und man muss annehmen, dass die

Tabelle 5. Anregungsenergien der  $M \rightarrow L$ -Elektronentransferübergänge für  $D_{2h}$ -Komplexe.

Symmetrie des Akzeptororbitals: $b_{3u}$ .	
$E (^1A_g \rightarrow ^1B_{2u}) = E_0$ ( $xy \rightarrow b_{3u}$ )	
$E (^1A_g \rightarrow ^1B_{1u}) = E_0 + \Delta_2$ ( $xz \rightarrow b_{3u}$ )	- 15 B
$E (^1A_g \rightarrow b^1A_u) = E_0 + \Delta_2 + \Delta_3$ ( $yz \rightarrow b_{3u}$ )	- 15 B
$E (^1A_g \rightarrow ^1B_{3u}) = E_0 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4 - 20B$ ( $z^2 \rightarrow b_{3u}$ )	

für die Vibrationsstruktur verantwortliche Ringschwingung der Pyridin-Molekel in den beiden Typen angeregter Zustände (ET. und  $\pi$ - $\pi^*$ ) etwa gleiche Energie besitzt.

Werden verschiedene Elektronen aus den gefüllten Metallorbitalen in ein  $\pi^*$ -MO von L gehoben, so unterscheiden sich die daraus resultierenden Terme in bezug auf die Elektronenwechselwirkung im wesentlichen nur durch die verschiedenen Metall-elektronenkonfigurationen. Die Parameterausdrücke sind in Tabelle 5 aufgeführt. Dabei ist insbesondere vorausgesetzt, dass die *Coulomb*-Energie für die Wechselwirkung eines Elektrons im  $\pi^*(L)$  mit jedem *d*-Elektron dieselbe ist und alle Austauschintegrale  $K(\pi^*, d)$  gleich sind.

Das tiefste unbesetzte  $\pi^*$ -MO von Pyridin besitzt die Symmetrie  $b_2$  in der Punktgruppe  $C_{2v}$ . Kombiniert man zwei solche MO's, so erhält man im  $D_{2h}$ -Komplex die Linearkombinationen der Symmetrie  $b_{3u}$  und  $b_{1g}$ . Dabei wurde angenommen, dass die Pyridinliganden senkrecht zur Komplexebene stehen, was wenigstens näherungsweise sicherlich richtig ist. Da die Donatororbitale für inverse ET. gerade Parität besitzen, sind nur Übergänge nach  $b_{3u}$  symmetriee erlaubt. Man hat demnach mit folgenden Termen zu rechnen:

$$\begin{aligned}
 &^1A_g \rightarrow ^1B_{3u} \quad (z^2 \rightarrow b_{3u}) \\
 &^1A_g \rightarrow ^1A_u \quad (yz \rightarrow b_{3u}) \\
 &^1A_g \rightarrow ^1B_{1u} \quad (xz \rightarrow b_{3u}) \\
 &^1A_g \rightarrow ^1B_{2u} \quad (xy \rightarrow b_{3u})
 \end{aligned}$$

Von diesen ist  $^1A_g \rightarrow ^1A_u$  symmetrieverboten und sollte neben den intensiven erlaubten Übergängen nicht zu sehen sein.

Versucht man nun eine quantitative Korrelation zwischen LF.- und inversem ET.-Spektrum zu erhalten, so ist man auf die LF.-Parameter von *trans*-Pt(Piperidin)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> angewiesen. Wie analoge Pd(II)-Komplexe zeigen, hängen die Energien der LF.-Terme jedoch nur sehr wenig von der exakten Natur der Stickstoffbasen L ab, so dass man annehmen darf, dass die oben berechneten LF.-Parameter auch für Komplexe mit ligandinternem  $\pi$ -Elektronensystem in guter Näherung Gültigkeit haben.

Unter diesen Voraussetzungen und mit Hilfe der Ausdrücke von Tabelle 5 lassen sich die Energien der inversen ET. von *trans*-Pt(4-Pentylpyridin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> berechnen ( $B = 700 \text{ cm}^{-1}$ ):

	exp.	ber.
${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$	30,6 kK	(30,6 kK)
${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$	33,8 kK	33,6 kK
${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$	41,1 kK	39,0 kK

Da in diesem einfachen Modell nur Differenzen von Übergangsenergien berechnet werden können, wurde die in Klammern gesetzte Wellenzahl der experimentell bestimmten Bandenlage angepasst.

Es zeigt sich, dass nicht nur im obigen Komplex, sondern durchwegs bei allen untersuchten Komplexen die berechnete Energie des dritten ET. um zwei bis drei kK zu tief liegt. Eine wesentlich bessere Korrelation erhält man unter der Annahme, dass in den Komplexen mit ligandinternem  $\pi$ -Elektronensystem eine Orbitalartung von *xy*, *xz* und *yz* vorliegt, was zu den Parametern  $\Delta_1 = 36,9 \text{ kK}$ ;  $\Delta_2 = \Delta_3 = 0 \text{ kK}$ ;  $\Delta_4 = 6,5 \text{ kK}$  führt. Mit Hilfe dieser Parameter erhält man folgende Werte für die ET.-Energien der *trans*-PtL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Komplexe (in kK):

L		ET. (exp.)	ET. (ber.)
4-Pentyl-Py (Cyclohexan)	I	30,6	(30,6)
	II	33,8	33,6
	III	41,1	41,1
4-Pentyl-Py (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	I	33,3	(33,3)
	II	36,5	36,3
	III	43,2	43,8
Py (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	I	32,3	(32,3)
	II	35,7	35,3
	III	43,9	42,8
3-Cl-Py (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	I	31,0	(31,0)
	II	34,0	34,0
	III	42,0	41,5
4-Cl-Py (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	I	31,7	(31,7)
	II	34,1	34,7
	III	42,5	42,2
3, 5-Dichlor-Py (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	I	30,1	(30,1)
	II	33,8	33,1
	III	41,0	40,6

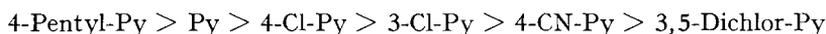
Die Banden I, II und III sind dabei den Übergängen nach  ${}^1B_{1u}$ ,  ${}^1B_{3u}$  und  ${}^1B_{2u}$  zuzuordnen. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Bandenlagen ist erstaunlich gut, berücksichtigt man die gemachten Vernachlässigungen in

den Ausdrücken für die interelektronische Wechselwirkung. Sie ist jedenfalls weit besser für die oben angenommene Bandenindizierung als für irgend eine andere, solange man den *Racah*-Parameter  $B$  innerhalb vernünftiger Grenzen variiert<sup>2)</sup>.

Obschon Änderungen des Lösungsmittels starke Bandenverschiebungen zur Folge haben, ist die quantitative Korrelation weitgehend unabhängig von der Art des Lösungsmittels. Es scheint uns dies ein weiterer Hinweis darauf zu sein, dass sämtliche beobachteten Übergänge nach dem gleichen Akzeptororbital gehen. Lügen nämlich ET. nach verschiedenen Akzeptororbitalen vor, so sollten diese nicht dieselbe Lösungsmittelabhängigkeit zeigen. Die Tatsache, dass die Annahme einer Orbitalentartung von  $xy$ ,  $xz$  und  $yz$  zu besseren Resultaten führt, lässt den Schluss zu, dass beim Übergang von den Piperidin- zu den Pyridin-Komplexen  $xy$  um etwa 2 kK stabilisiert wird, so dass in den Komplexen mit ligandinternem  $\pi$ -Elektronensystem alle drei Orbitale etwa gleiche Energie besitzen. Ein solcher Effekt ist aber qualitativ von vornherein zu erwarten.  $xy$  ist nämlich das einzige  $5d$ -Orbital, das mit  $\pi$ -Orbitalen der Pyridin-Liganden mischen kann. Wie das Spektrum der inversen ET.-Übergänge zeigt, liegen in den Pt-Komplexen die leeren  $\pi^*$ -MO von Pyridin energetisch nicht weit über den  $5d$ -Orbitalen und sind damit für eine Rückbindung des Typs  $Pt \rightarrow \pi^*(L)$  geeignet. Die damit verbundene Stabilisierung von  $xy$  ist nicht spektakulär, aber offenbar doch beobachtbar, während in den obenerwähnten Kupferkomplexen ein entsprechender Effekt wegen des grösseren Energieabstandes  $3d(Cu)-\pi^*(L)$  wohl unerheblich ist, so dass  $xy$  deutlich über  $xz$  und  $yz$  liegt.

Es gibt aber auch qualitative Hinweise auf die Richtigkeit der vorgenommenen Bandenzuordnung. Geht man von den Chloro- zu den Bromo- und Jodokomplexen über, so verschieben sich die Übergänge von  $xz$  ( ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$ ) und  $xy$  ( ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ ) beachtlich nach kleinerer Energie, während die Anregung aus dem  $z^2$ -Orbital ( ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{3u}$ ) praktisch an gleicher Stelle auftritt. Dies entspricht aber genau der Erwartung, da die beiden Orbitale  $xz$  und  $xy$   $\pi$ -antibindenden Halogencharakter besitzen und in der Reihe Cl-Br-J zunehmend energetisch angehoben werden sollten. Die Folge davon ist die beobachtete Rotverschiebung der betreffenden inversen ET.

Die Spektren der substituierten Pyridinkomplexe unterscheiden sich nicht wesentlich von dem des einfachen Pyridinkomplexes. Die inversen ET. lassen sich auch hier in analoger Weise indizieren und ebenso quantitativ innerhalb von etwa 1 kK berechnen. Die beobachteten Bandenverschiebungen sind nicht spektakulär (1–2 kK), vergleichbar etwa mit Lösungsmittelleffekten. Die Liganden L lassen sich aber, bei gleichem Lösungsmittel, in eine Reihe abnehmender Energie der inversen ET. stellen:



Erwartungsgemäss führt die Substitution mit elektronegativen Substituenten zu einer Erniedrigung, eine solche mit elektronenschiebenden Substituenten zu einer Erhöhung der Wellenzahlen für die ET.  $Pt \rightarrow L$ . Es ist dies ein weiterer Hinweis auf den inversen Charakter der untersuchten Banden.

<sup>2)</sup> Wie *Day & Sanders* [4] gezeigt haben, sollten vor allem diejenigen ET.  $M \rightarrow L$  intensiv sein, deren Polarisierung die Richtung  $M-L$  besitzt. Bei den  $D_{2h}$ -Komplexen trifft dies für den Übergang  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$  ( $y$ -polarisiert) zu, der, wie Fig. 3 zeigt, in Übereinstimmung mit der Theorie höchste Intensität aufweist.

b) *Cis-Komplexe der Symmetrie  $C_{2v}$* . Die Spektren der *cis*-PtL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Komplexe mit L = Piperidin oder Ammoniak enthalten im Bereich unterhalb 45 kK nur LF.-Banden mit Extinktionskoeffizienten, die kleiner als 300 sind. Die Absorptionsenergien der *cis*-Komplexe sind nicht sehr verschieden von denen der *trans*-Verbindungen, so dass sich eine vergleichbare Interpretation aufdrängt. Bei den beiden intensiven Banden, deren Abstand je nach der Natur des Liganden L zwischen 2,4 und 3,9 kK variiert, handelt es sich sicherlich um spinerlaubte, bei den schwachen Banden um spinverbotene LF.-Übergänge. Im Piperidinkomplex ist nur eine spinverbotene Bande zu erkennen. Die Intensitäten sind jedoch stark von der Art des Liganden L abhängig, ein Effekt, der bei den *trans*-Isomeren weit weniger ausgeprägt ist. Während im Piperidinkomplex der erste spinerlaubte Übergang nur als schwache Schulter vor dem zweiten erscheint, sind die Verhältnisse im Aminkomplex gerade umgekehrt (Fig. 1). Über diese Intensitätsunterschiede lässt sich nur Spekulatives sagen. Es ist denkbar, dass sich die beiden Komplexe in ihrer Ligandanordnung bei gleicher Symmetrie recht stark unterscheiden und in der Komplexebene beachtliche Abweichungen von einer quadratisch-planaren Konfiguration der Liganden bestehen. Dies scheint nach Jørgensen [5] auch bei Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> der Fall zu sein, dessen LF.-Spektrum nur noch aus einer Bande besteht. Offensichtlich rücken bei zunehmender Abweichung von effektiver  $D_{4h}$ -Symmetrie die besetzten *d*-Orbitale zusammen, und ein oft zu findendes Bild ist jeweils eine Bande, eventuell mit einer Schulter auf der Seite grösserer oder kleinerer Energie. Als Beispiele seien hier noch die LF.-Spektren von PtdienBr<sup>+</sup> und PtdienJ<sup>+</sup> <sup>3)</sup> aufgeführt, deren Ligandanordnung vermutlich drachenförmig ( $C_{2v}$ ) von einer quadratisch-planaren abweicht. Beide bestehen im wesentlichen aus einer spinerlaubten Bande, beim Bromokomplex ist auf der kurzwelligen Seite zusätzlich eine schwache Schulter zu erkennen.

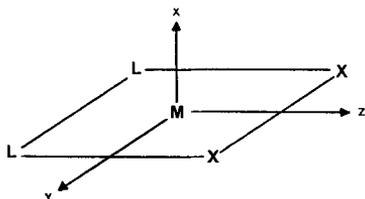


Fig. 4. Koordinatensystem der  $C_{2v}$ -Komplexe

Wählt man das Koordinatensystem wie in Fig. 4, so ist  $b_2(yz)$  stark  $\sigma$ -antibindend und mit Sicherheit das höchste *d*-Orbital.  $a_1(z^2)$  ist gemischt  $\sigma$ - $\pi$ -antibindend, während  $a_2(xy)$  und  $b_1(xz)$  rein  $\pi$ -antibindend sind und wohl nahezu gleiche Energie haben.  $a_1(x^2 - y^2)$  liegt zur Hälfte in und zur Hälfte senkrecht zur Komplexebene, ist am ehesten mit dem  $z^2$ -Orbital der *trans*-Komplexe zu vergleichen und dürfte damit das stabilste *d*-Orbital sein. Da es eine Basisfunktion der totalsymmetrischen Repräsentation darstellt, ist zudem, analog dem  $a_g(z^2)$ -Orbital in  $D_{2h}$ , eine Mischung mit  $6s(\text{Pt})$  möglich, was eine zusätzliche Stabilisierung bewirkt. Dasselbe gilt auch für  $a_1(z^2)$ , so dass auch dieses Orbital etwas tiefer liegen dürfte, als rein auf Grund des antibindenden Charakters.

<sup>3)</sup> dien = Diäthylentriamin.

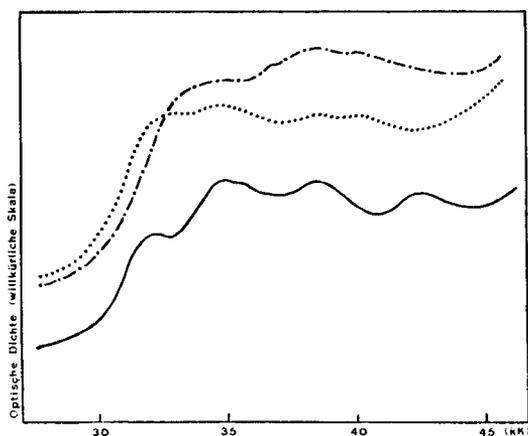
Tabelle 6. *Anregungsenergien der Ligandenfeldübergänge für cis-Komplexe der Symmetrie C<sub>2v</sub>*

$E \ ^1B_2 (z^2 \rightarrow yz)$	$=\Delta_1$	$-B - C$
$E \ ^1B_1 (xy \rightarrow yz)$	$=\Delta_1 + \Delta_2$	$-3B - C$
$E \ ^1A_2 (xz \rightarrow yz)$	$=\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$	$-3B - C$
$E \ II^1B_2 (x^2 - y^2 \rightarrow yz)$	$=\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$	$-3B - 3C$
$E \ I^3B_2 (z^2 \rightarrow yz)$	$=\Delta_1$	$-3B - 3C$
$E \ ^3B_1 (xy \rightarrow yz)$	$=\Delta_1 + \Delta_2$	$-9B - 3C$
$E \ ^3A_2 (xz \rightarrow yz)$	$=\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$	$-9B - 3C$
$E \ II^3B_2 (x^2 - y^2 \rightarrow yz)$	$=\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$	$-9B - 3C$

Wir vermuten deshalb, dass die Übergänge  $^1A_1 \rightarrow ^1B_2 (z^2 \rightarrow yz)$ ,  $^1B_1 (xy \rightarrow yz)$  und  $^1A_2 (xz \rightarrow yz)$  der längerwelligen,  $^1A_1 \rightarrow ^1B_2 (x^2 - y^2 \rightarrow yz)$  der kürzerwelligen der beiden spinerlaubten Banden zuzuordnen sind. In Tabelle 6 sind die allgemeinen Parameterausdrücke für die Energien der Singulett- und Triplett-Terme aufgeführt. Einen Hinweis auf die Richtigkeit der oben vorgeschlagenen Bandenindizierung liefert die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Energien der spinverbotenen Banden. Die Daten (in kK) beziehen sich auf *cis*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit  $B = 700 \text{ cm}^{-1}$  und  $C = 4 B$ .

	ber.	exp.
$^1A_1 \rightarrow ^3B_1$	23,5	24,0
$^1A_1 \rightarrow ^3A_2$		
$^1A_1 \rightarrow I^3B_2$	26,3	27,4
$^1A_1 \rightarrow II^3B_2$		

In den *cis*-PtL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Komplexen, in denen L ein ligandinternes π-Elektronensystem besitzt, ist, analog den *trans*-Komplexen, das LF-Spektrum grösstenteils von intensiven inversen ET. überdeckt. In sämtlichen Komplexen sind jeweils zwei solche ET. als gut aufgelöste Banden zu erkennen, während ein dritter Übergang energetisch


 Fig. 5. *Reflexionsspektren*

— *trans*-Pt(Pyridin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 - - - *cis*-Pt(Pyridin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 ···· *cis*-Pt(3-Cl-Pyridin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

zwischen diesen liegt, weniger intensiv ist und häufig nur im Reflexionsspektrum als Schulter am Fusse der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Absorption des Liganden L lokalisiert werden kann (Fig. 5). Für eine Korrelation zwischen LF.- und ET.-Spektrum ist man wiederum auf die allgemeinen Parameterausdrücke unter Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkung angewiesen. Diese sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Annahmen sind dieselben wie für die  $D_{2h}$ -Komplexe. Zur Bestimmung der Akzeptororbitale hat man, wie bei den *trans*-Komplexen, Kombinationen des tiefsten unbesetzten  $\pi^*$ -MO von Pyridin zu berücksichtigen. Diese transformieren in der Punktgruppe  $C_{2v}$  wie  $a_1$  und  $b_2$ . Da in  $C_{2v}$  kein Inversionszentrum vorhanden ist, kommen prinzipiell beide Akzeptororbitale für inverse ET. in Betracht. In *cis*-Komplexen hat man aber mit einem erheblichen Einfluss der Ligand-Ligand-Wechselwirkung zu rechnen. Diese führt zu einer Spreizung von  $a_1$  und  $b_2$ , wobei  $a_1$  energetisch günstiger zu liegen kommt. Da auch bei den *cis*-Isomeren maximal drei ET. auftreten, ist offensichtlich nur ein Akzeptororbital, nämlich  $a_1$ , involviert. Es kommen somit die Übergänge  ${}^1A_1$  nach  ${}^1B_1$  ( $xz \rightarrow$

Tabelle 7. Anregungsenergien der  $M \rightarrow L$ -Elektronentransferübergänge für  $C_{2v}$ -Komplexe  
Symmetrie des Akzeptororbitals:  $a_1$

$E ({}^1A_1 \rightarrow I^1A_1)$ ( $z^2 \rightarrow a_1$ )	$= E_0$	
$E ({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2)$ ( $xy \rightarrow a_1$ )	$= E_0 + A_2$	$- 10B$
$E ({}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1)$ ( $xz \rightarrow a_1$ )	$= E_0 + A_2 + A_3$	$- 10B$
$E ({}^1A_1 \rightarrow II^1A_1)$ ( $x^2 - y^2 \rightarrow a_1$ )	$= E_0 + A_2 + A_3 + A_4$	$- 10B$

$a_1$ ),  ${}^1A_2$  ( $xy \rightarrow a_1$ ),  ${}^1A_1$  ( $x^2 - y^2 \rightarrow a_1$ ) und  ${}^1A_1$  ( $z^2 \rightarrow a_1$ ) in Betracht. Von diesen ist  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$  symmetrieverboten. Berücksichtigt man die Parameterausdrücke von Tabelle 7 und die vorgeschlagene Indizierung des LF.-Spektrums, so ist die Reihenfolge der Terme  ${}^1B_1 < I^1A_1$  ( $x^2 - y^2 \rightarrow a_1$ )  $< II^1A_1$  ( $z^2 \rightarrow a_1$ ) klar.

Für die nachfolgende quantitative Korrelation wurde eine Entartung der Orbitale  $z^2$ ,  $xy$  und  $xz$  angenommen und der LF.-Parameter  $A_4 = 2,4$  kK aus dem Reflexionsspektrum von *cis*-Pt(Piperidin)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> herausgelesen (Bandenlage in kK):

L	ET. (exp.)	ET. (ber.)
Py	34,5	(34,5)
	37,0	36,9
	40,6	41,5
3-Cl-Py	33,3	(33,3)
	35,1	35,7
	40,0	40,3
4-Cl-py	33,0	(33,0)
	35,8	35,4
	39,7	40,0
2-CN-Py	29,8	(29,8)
	32,0	32,2
	38,4	36,8

Es ist im vornherein klar, dass bei den *cis*-Komplexen eine ebenso gute Übereinstimmung wie bei den *trans*-Isomeren nicht zu erwarten ist, da einerseits die energetische Lage des mittleren ET. nur ungenau zu bestimmen ist und andererseits, wie die LF.-Spektrn zeigen, die LF.-Parameter weit stärker mit der Natur des Liganden L variieren als in den  $D_{2h}$ -Komplexen. Die erreichte Genauigkeit der berechneten Übergangsenergien ist dennoch befriedigend und stützt wesentlich die oben vorgenommene Indizierung des LF.-Spektrums. Die  $d$ -Orbitalreihenfolge  $z^2 \approx xy \approx xz > x^2 - y^2$  darf deshalb als recht gesichert betrachtet werden. Über eventuelle Rückbindungseffekte lassen sich keine zuverlässigen Angaben machen, sie sind jedoch prinzipiell auch bei den *cis*-Komplexen zu erwarten.

Der Einfluss von Substituenten am Pyridinring auf die Energie der inversen ET. ist qualitativ gleich wie bei den *trans*-Komplexen. Die Liganden lassen sich auch hier in eine Reihe abnehmender Übergangsenergie stellen:



Die Reihenfolge ist im grossen und ganzen dieselbe wie bei den  $D_{2h}$ -Komplexen.

**4. Experimentelles.** – A. *Darstellung der Präparate* (Elementaranalysen s. Tab. 8),  $\text{Pt}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  wurden nach bekannten Vorschriften [6] unter Ausnützung des *trans*-Effektes als *cis*- und *trans*-Isomere dargestellt, ebenso die Piperidinkomplexe; für die Komplexe von substituierten Pyridinen wurde wegen der beschränkten Wasserlöslichkeit der Liganden vorzugsweise eine Wasser-Äthanol-Mischung verwendet.

Tabelle 8. *Elementaranalysen*<sup>a)</sup>

Komplex <sup>b)</sup>	C%	H%
<i>cis</i> -Pt(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28,2 (28,3)	2,5 (2,4)
Pt(2-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24,3 (24,3)	1,6 (1,6)
Pt(3-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23,9 (24,3)	1,5 (1,6)
Pt(4-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24,2 (24,3)	1,6 (1,6)
Pt(2-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30,1 (30,4)	1,9 (1,7)
Pt(4-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30,4 (30,4)	1,6 (1,7)
Pt(3,5-Dichlor-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	21,2 (21,4)	1,1 (1,1)
Pt(Piperidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26,5 (27,4)	5,3 (5,0)
Pt(Py) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	23,5 (23,4)	2,0 (2,0)
Pt(Py) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	21,0 (19,8)	1,8 (1,7)
<i>trans</i> -Pt(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28,1 (28,3)	2,4 (2,4)
Pt(4-Pentyl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	42,7 (42,5)	5,1 (5,3)
Pt(3-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23,9 (24,3)	1,5 (1,6)
Pt(4-Cl-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24,1 (24,3)	1,6 (1,6)
Pt(4-CN-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30,2 (30,4)	1,8 (1,7)
Pt(3,5-Dichlor-Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	21,3 (21,4)	1,0 (1,1)
Pt(Piperidin) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28,1 (27,4)	5,3 (5,0)
Pt(Py) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	23,0 (23,4)	2,2 (2,0)
Pt(Py) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	20,2 (19,8)	1,7 (1,7)

<sup>a)</sup> In Klammern: berechnete Werte; <sup>b)</sup> Py = Pyridin.

Die entsprechenden Bromo- und Jodokomplexe erhielt man analog aus Lösungen von  $\text{K}_2\text{PtBr}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{PtI}_4$ . Letzere liessen sich durch Umsetzen von 1 Mol  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  mit 4 Mol KX in Wasser herstellen.

Die Komplexe wurden in einer Extraktionsapparatur umkristallisiert, und zwar normalerweise aus Methylchlorid, mit Ausnahme der Aminkomplexe und der *trans*-Pt(4-Pentyl-pyridin)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Komplexe, für die 0,1N HCl bzw. Cyclohexan verwendet wurde.

*B. Spektrophotometrische Messungen.* Die Elektronenspektren wurden mit Lösungsmitteln von spektralphotometrischer Reinheit der Firmen *Fischer* und *Merck* mit dem registrierenden Spektrophotometer *Beckman* DK-2A aufgenommen. Mit demselben Gerät und dem kommerziellen Reflexionszusatz wurden die Festkörperspektren erhalten. Die Substanzen wurden dazu mit Bariumsulfat verdünnt und gegen Bariumsulfat als Weiss-Standard vermessen.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.239.69) finanziell unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. Chatt et al.*, J. chem. Soc. (A) 1958, 486; *P. Day et al.*, J. chem. Physics 42, 1973 (1965); *D. S. Martin et al.*, Inorg. Chemistry 5, 1298 (1966); *W. R. Mason & H. B. Gray*, J. Amer. chem. Soc. 90, 5721 (1968).  
 [2] *E. König & H. L. Schläfer*, Z. physik. Chemie 26, 371 (1960).  
 [3] *W. Ludwig & F. Gasser*, Helv. 52, 107 (1969).  
 [4] *P. Day & N. Sanders*, J. chem. Soc. (A) 1967, 1536.  
 [5] *I. Rasmussen & C. K. Jørgensen*, Acta chem. scand. 22, 2313 (1968).  
 [6] *Inorg. Syntheses* 7, 239, 249 (1963).

## 22. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

101. Mitteilung [1]

### Synthese der *trans*-5-Hydroxy-3-methylpenten-(2)-säure (*trans*- $\Delta^2$ -Anhydromevalonsäure)

von **W. Keller-Schierlein**, **J. Widmer** und **B. Maurer**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(30. XI. 71)

*Summary.* *trans*- $\Delta^2$ -Anhydromevalonic acid (XVII) was prepared by a *Wittig* reaction, starting from (4-tetrahydro-2-pyraniloxy)-2-butanone. On the other hand, the corresponding 4-acetoxy-2-butanone gave, under similar conditions, the cyclohexene derivative V, explainable by a twofold *Michael* addition of the *Wittig* reagent to methyl vinyl ketone, followed by an intramolecular aldol condensation.

Als Bausteine von Sideraminen und mit den Sideraminen verwandten Hydroxamsäuren aus Pilzen sind wiederholt die beiden isomeren  $\Delta^2$ -Anhydromevalonsäuren (XVII und XVIII) nachgewiesen worden. Das *cis*-Isomere XVIII kommt im Ferri-rhodin [2], im Fusigen [3] und in der Monohydroxamsäure *cis*-Fusarinin [4] vor und wird in Form seines Lactons XX von manchen Pilzen unter bestimmten Kulturbedingungen in beträchtlicher Menge in das Kulturfiltrat abgegeben [5]. Die *trans*-Säure XVII ist Baustein der Sideramine Ferrirubin [2], Coprogen [6] und Coprogen B [7], sowie der Dimerumsäure [7] und des *trans*-Fusarinins [7]. Sie kommt in geringer Menge auch als freie Säure in den Kulturen mancher Pilze vor [8].

Während die *cis*-Säure in der Form des Lactons XX und anderer Derivate schon lange als synthetische Verbindung bekannt war [9], ist die *trans*- $\Delta^2$ -Anhydromevalon-