

Wolfgang Beck und Manfred Bauder

## Zur Reaktion von Hydrido-Platin(II)-Komplexen mit organischen Aziden: Amido-Komplexe<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. September 1969)

Bei der Umsetzung der Hydrido-Platinkomplexe des Typs *trans*-(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(X)H (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, NCO, N<sub>3</sub>, CN) mit organischen Aziden R'N<sub>3</sub> (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>, *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. a.) entstehen die luftstabilen monomeren Amido-Komplexe (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(X)NHR', die durch ihre IR-Spektren charakterisiert werden. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

### Reactions of Hydrido-Platinum(II) Complexes with Organic Azides: Amido Complexes<sup>1)</sup>

The reaction of the hydrido-platinum complexes (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(X)H (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, NCO, N<sub>3</sub>, CN) with organic azides R'N<sub>3</sub> (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>, *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> a. o.) afford the air stable, monomeric amido compounds (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(X)NHR', which are characterized by their infra red spectra. A possible mechanism of this reaction is discussed.

Die erstmals von *Chatt*<sup>2)</sup> beschriebenen *trans*-Hydrido-Platinkomplexe des Typs (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(X)H (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = z. B. Cl) erwiesen sich als recht reaktiv<sup>3)</sup>. Insbesondere läßt sich wegen des starken *trans*-Effekts des Hydrids der Ligand X sehr leicht gegen X' (X' = Halogenid, Pseudohalogenid, CO, PR<sub>3</sub>) austauschen. Kürzlich wurde von *Parshall*<sup>4)</sup> die Umsetzung von (Ät<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)H mit Diazoniumverbindungen RN<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> beschrieben, die als mögliche Modellreaktion für die biologische Stickstoff-Fixierung zu Azoderivaten des Typs [(Ät<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(Cl)NH=NR]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> führt.

Es erschien von Interesse, die planar gebauten Hydride des Platins(II) mit organischen Aziden umzusetzen, zumal mit der koordinativ ungesättigten isoelektronischen „Vaska-Verbindung“ (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)Cl und Acylaziden Stickstoffkomplexe erhalten wurden<sup>5)</sup>. Trialkylstannan reagiert mit organischen Aziden wie Benzoylazid unter Stickstoffabspaltung zu instabilen, organometallsubstituierten Aminen<sup>6)</sup>. Bei der Reaktion von Hydrido-Platin-

<sup>1)</sup> Vorläuf. Mitteil.: *W. Beck, M. Bauder, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl*, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 143 (1968).

<sup>2)</sup> *J. Chatt, L. A. Duncanson und B. L. Shaw*, Proc. chem. Soc. [London] **1957**, 343; *J. Chatt*, ebenda **1962**, 318.

<sup>3)</sup> *J. Chatt und B. L. Shaw*, J. chem. Soc. [London] **1962**, 5075. Vgl. auch *J. P. Candlin, K. A. Taylor und D. T. Thompson*, „Reactions of Transition-Metal-Complexes“, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1968.

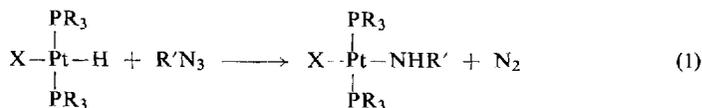
<sup>4)</sup> *G. W. Parshall*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1822 (1967).

<sup>5)</sup> *J. P. Collman, M. Kubota, F. Vastine, J. Y. Sun und J. W. Kang*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5430 (1968).

<sup>6)</sup> *M. Frankel, D. Wagner, D. Gertner und A. Zilkha*, J. organomet. Chem. **7**, 518 (1967); *H. Schumann und S. Ronecker*, Angew. Chem. **79**, 1018 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 998 (1967).

komplexen mit organischen Aziden schien eine Bildung von Stickstoffkomplexen  $[(\ddot{A}t_3P)_2Pt(N_2)NHR]^+X^-$  möglich. Ähnliche kationische Komplexe  $[(\ddot{A}t_3P)_2Pt(CO)X]^+BF_4^-$  ( $X = z. B. H, Halogen$ ) wurden kürzlich beschrieben<sup>7)</sup>.

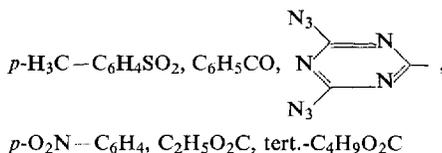
Die Hydrido-Komplexe  $(R_3P)_2Pt(X)H$  ( $X = N_3, Cl, NCO, CN$ ) reagieren mit organischen Aziden (auch in Gegenwart von Wasser) bei Raumtemperatur quantitativ unter Stickstoffabspaltung und Bildung der Amidoverbindungen, entsprechend:



$R = C_6H_5, C_2H_5;$

$R' = C_6H_5, CH_3SO_2, C_6H_5SO_2, p-CH_3CONH-C_6H_4SO_2,$

$X = Cl, CN, NCO, N_3$



In Cyanurtriazid reagiert nur eine Azidgruppe.

Die kristallinen, in Aceton nicht leitenden Amido-Komplexe  $(R_3P)_2Pt(X)NHR'$  sind mit Ausnahme der Verbindungen mit  $R' = C_6H_5$  und dem 4,6-Diazido-*s*-triazinyl-Rest (**14** und **12**), in festem Zustand luftstabil und nicht hydrolyseempfindlich. Sie werden durch die scharfe  $\nu(NH)$ -Bande bei 3220–3325/cm charakterisiert. In  $D_2O$ -haltigem Benzol oder Petroläther tauschen die Verbindungen rasch den Amidowasserstoff gegen Deuterium aus ( $\nu(NH)/\nu(ND) = 1.35$ ). Die Sulfonylverbindungen zeigen die  $\nu(SO_2)$ -Banden bei 1315 und 1136/cm sowie die  $\nu(S-N)$ -Banden im Bereich von 900–990/cm. Letztere verschieben sich bei der Deuterierung, wie auch im Tosylamin, bis zu 100/cm (vgl. Tab. 1)<sup>8)</sup>. Weitere charakteristische Frequenzen, wie z. B. die Amid I- und Amid II<sup>9)</sup>-Banden der Verbindung **10**, sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Auch die breiten Signale des Amidprotons im  $^1H$ -NMR-Spektrum stehen in Übereinstimmung mit der Formulierung der Verbindungen als Amido-Komplexe ( $\tau_{NH} \sim 8$ ). Analoge Amido-Komplexe  $(R_3P)_2Pt(X)(NHSO_2R'')$  ( $R = C_6H_5; X = N_3, OH; R'' = C_6H_5, p-H_3C-C_6H_4$ ) werden auch bei der Umsetzung von Platin(0)-Komplexen mit Sulfonylaziden in benzolischer Lösung in Gegenwart von Wasser oder in Äthanol erhalten<sup>10)</sup>.

Bei den Verbindungen **10**, **11**, **13** kann die tautomere Struktur mit einem Iminol-Anion, entsprechend  $\text{>}Pt-N=C(OH)-R''$ , die kürzlich bei der dem „Platinblau“ verwandten Verbindung  $PtCl_2[(CH_3)_3CONH][(CH_3)_3CNOH]$  festgestellt wurde<sup>11)</sup>, ausgeschlossen werden; die IR-Spektren zeigen keine  $\nu(OH)$ -Absorption.

<sup>7)</sup> H. C. Clark, K. R. Dixon und W. J. Jacobs, J. Amer. chem. Soc. **91**, 596 und 1346 (1969).

<sup>8)</sup> P. Rademacher, W. Wiegräbe und W. Lüttke, Chem. Ber. **100**, 1213 (1967).

<sup>9)</sup> L. J. Bellamy, „The Infra red Spectra of Complex Molecules“, S. 219, Methuen, London 1966.

<sup>10)</sup> W. Beck, M. Bauder, G. La Monica, S. Cenini und R. Ugo, J. chem. Soc. [London] A, im Erscheinen.

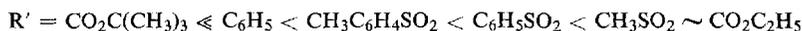
<sup>11)</sup> D. B. Brown, R. D. Burbank und M. B. Robin, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2895 (1969).

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der dargestellten Amido-Komplexe 1–15 (in Nujol und KBr)

	$\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{S}--\text{N})^{\text{a)}}$
1	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)( $\text{NH}\text{SO}_2\text{CH}_3$ )	3263 (m) 2433 (st)	1314 (m)	1129 (st) 984 (st) 868 (m)
2	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)( $\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ )	3289 (m) 2436 (s)	1314 (m)	1140 (st) 953 (m) 873 (m)
3	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)[ $\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -( <i>p</i> )]	3300 (m) 2433 (m)	1316 (m)	1139 (st) 944 (m) 877 (m)
4	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(CN)[ $\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -( <i>p</i> )] <sup>b)</sup>	3311 (m) 2464 (m)	1312 (m)	1134 (st) 962 (m) 872 (m)
5	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt( $\text{N}_3$ )[ $\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -( <i>p</i> )] <sup>c)</sup>	3273 (m)	1315 (m)	1139 (st) 948 (m)
6	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(NCO)[ $\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -( <i>p</i> )] <sup>d)</sup>	3273 (st)	1319 (m)	1138 (st) 953 (m)
7	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)[ $\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ -( <i>p</i> )] <sup>e)</sup>	3299 (m)	1311 (m)	1135 (st) 954 (m)
8	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt( $\text{N}_3$ )[ $\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ -( <i>p</i> )] <sup>f)</sup>	3305 (m)	1317 (m)	1136 (st) 948 (m)
9	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)[ $\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -( <i>p</i> )] <sup>g)</sup>	3257 (m)		
10	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)( $\text{NHCO}\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sup>h)</sup>	3317 (m)		
11	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)( $\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) <sup>i)</sup>	3239 (m) 2399 (m)		
12	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)[ $\text{NHC}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_2$ ] <sup>k)</sup>	3228 (m)		
13	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)( $\text{NHCO}_2\text{tBu}$ ) <sup>l)</sup>	3241 (m)		
14	( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)( $\text{NHC}_6\text{H}_5$ )	3305 (m)		
15	( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(Cl)[ $\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -( <i>p</i> )]	3324 (s) 2442 (s)	1319 (m)	1143 (st) 898 (st) 853 (st)

a) Undeuterierte/deuterierte Verbindung. b)  $\nu(\text{CN})$  2128/cm (st). c)  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  2053/cm (st). d)  $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$  2252/cm (st),  $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$  1346/cm (st). e)  $\nu(\text{CO})$  1690/cm (st). f)  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  2051 (st),  $\nu(\text{CO})$  1690/cm (st). g)  $\nu(\text{NO}_2)$  1602/cm (st). h)  $\nu(\text{CO})$  1596 (st), Amid II 1563/cm (st). i)  $\nu(\text{CO})$  1675/cm (st). k)  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  2144/cm (m). l)  $\nu(\text{CO})$  1661/cm (st).

Die gemäß (1) verlaufende Reaktion läßt sich IR-spektroskopisch bequem anhand der Intensitätsabnahme der  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Bande des Azids und der  $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ -Bande des Hydrids sowie am Auftreten einer  $\nu(\text{NH})$ -Bande verfolgen. An Hand der Stickstoffentwicklung wurde für die eingesetzten Azide  $\text{R}'\text{N}_3$  folgende Reaktivitätsabstufung qualitativ festgestellt:



Das Bis(triäthylphosphin)-platinhydrid ( $\text{Ät}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>Pt(X)H reagiert dabei wesentlich rascher als die entsprechende Triphenylphosphin-Verbindung. Bei der Umsetzung mit Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{R}' = \text{H}$ ) bildet sich nicht der erwartete Amido-Komplex ( $\text{Ät}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>Pt(Cl)NH<sub>2</sub>. Mit wäßriger  $\text{HN}_3$ -Lösung findet dagegen ein Austausch des Chlorids gegen Azid statt<sup>12)</sup>. Wie schon die Existenz eines Hydridoazido-Komplexes des Platins vermuten läßt, führen die Umsetzungen der Hydrido-Komplexe mit phosphinhaltigen Metallaziden [( $\text{R}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>Pd( $\text{N}_3$ )<sub>2</sub>, ( $\text{R}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>Pt( $\text{N}_3$ )<sub>2</sub>;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ] nicht zu NH-verbrückten Verbindungen. Komplexe mit Amido-Brücken, wie z. B. [ $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NH}_2$ ]<sub>2</sub><sup>13)</sup>, [ $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NHR}$ ]<sub>2</sub><sup>14)</sup> und [( $\text{Ph}_3\text{P}$ )<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>( $\text{NH}_2$ )<sub>2</sub>]<sup>2+</sup><sup>15)</sup> sind schon länger bekannt, während bisher nur wenige Übergangsmetallverbindungen mit einzähligen *Amido-Liganden* beschrieben wurden.

Im Gegensatz zu dem bei der Reaktion von Tributylstannan mit Benzoylazid angenommenen Radikal-Mechanismus<sup>6)</sup> scheint bei der Umsetzung von ( $\text{R}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>Pt(X)H

12) W. Beck und K. Feldl, Z. Naturforsch. **21b**, 588 (1966).

13) V. Frey, W. Hieber und O. S. Mills, Z. Naturforsch. **23b**, 105 (1968).

14) M. Dekker und G. R. Knox, Chem. Commun. **1967**, 1243.

15) G. C. Dobinson, R. Mason, G. B. Robertson, R. Ugo, F. Conti, D. Morelli, S. Cenini und F. Bonati, Chem. Commun. **1967**, 739.



## Beschreibung der Versuche

Die eingesetzten organischen Azide<sup>21)</sup> — mit Ausnahme von tert.-Butyl-azidoformiat, das von Peninsular Chem. Research, Inc., Gainesville, Florida, USA, bezogen wurde — und die bei den Reaktionen verwendeten phosphinhaltigen Hydrido-Komplexe von Platin<sup>3)</sup>, Iridium<sup>19)</sup>, Ruthenium<sup>18)</sup> und Kobalt<sup>20)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Amido-Komplexe:* 1–2 mMol des betreffenden Hydrido-Komplexes in 20–30 ccm Benzol werden mit äquimolaren Mengen des organischen Azids versetzt. Nachdem die Stickstoff-Entwicklung weitgehend abgeklungen ist (je nach der Reaktivität des eingesetzten Azids  $\frac{1}{2}$ –28 Stdn.), wird noch etwa 2 Stdn. magnetisch gerührt, dann das Benzol vollkommen abgezogen, der Rückstand, der öfter als Öl anfällt, mit warmem

Tab. 2. Analysenwerte und Schmelzpunkte der Amido-Komplexe

	Schmp.	Summenformel	Analyse			Mol.-Gew.
			C	H	N	
1	91°	C <sub>13</sub> H <sub>34</sub> ClNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 27.83	6.11	2.50	561.0
			Gef. 31.30	6.26	2.64	—
2	174–175° (Zers.)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> ClNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 34.70	5.83	2.25	623.0
			Gef. 36.43	5.83	2.38	—
3	160–161°	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> ClNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 35.82	6.01	2.20 <sup>a)</sup>	637.0
			Gef. 35.69	6.07	2.18	—
4	138°	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 38.27	6.10	4.46	627.6
			Gef. 38.20	5.95	4.41	—
5	128–129°	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 35.45	5.95	8.73	643.6
			Gef. 35.23	5.89	8.77	—
6	140–141°	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 37.32	5.95	4.35	643.6
			Gef. 37.14	5.86	4.41	—
7	206–207°	C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 35.28	5.77	4.11	680.8
			Gef. 35.43	5.56	4.23	—
8	196–197° (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 34.95	5.72	10.20	687.4
			Gef. 34.94	5.70	9.87	—
9	210° (Zers.)	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	Ber. 35.79	5.84	4.64	604.0
			Gef. 35.96	5.85	4.59	—
10	104–105°	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> ClNOP <sub>2</sub> Pt	Ber. 38.88	6.18	2.39 <sup>b)</sup>	587.0
			Gef. 39.29	6.09	2.33	620 <sup>d)</sup>
11	69°	C <sub>15</sub> H <sub>36</sub> ClNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	Ber. 32.46	6.54	2.52	554.9
			Gef. 32.42	6.65	2.59	—
12	168–169° (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>10</sub> P <sub>2</sub> Pt	Ber. 27.97	4.85	21.75	644.0
			Gef. 28.32	4.81	21.93	—
13	109°	C <sub>17</sub> H <sub>40</sub> ClNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	Ber. 35.10	6.87	2.41	582.9
			Gef. 35.10	6.97	2.49	578 <sup>d)</sup>
14	105–106°	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> ClNP <sub>2</sub> Pt	Ber. 38.67	6.49	2.51 <sup>c)</sup>	559.0
			Gef. 41.84	6.47	2.41	—
15	220–222° (Zers.)	C <sub>43</sub> H <sub>38</sub> ClNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> PtS	Ber. 55.81	4.14	1.51	925.3
			Gef. 54.13	4.16	1.34	—

a) Pt ber. 30.62, gef. 28.5; Cl ber. 5.56, gef. 6.09.

b) Pt ber. 33.24, gef. 32.5; Cl ber. 6.04, gef. 6.01.

c) Pt ber. 34.90, gef. 32.5; Cl ber. 6.34, gef. 6.04.

d) Osmometrisch in CHCl<sub>3</sub> und kryoskopisch in Benzol.

<sup>21)</sup> C. Grundmann in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. X/3, S. 777–836, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

Petroläther gewaschen und aus Benzol bzw. Methylenchlorid/Petroläther (40–80°) umkristallisiert. Hierbei werden die *Amido-Komplexe* als kristalline Verbindungen erhalten (Tab. 2).

*Chloro-methansulfonylamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (1): 0.7 g (1.5 mMol) Hydrido-Komplex  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(Cl)H$  in 20 ccm Benzol werden mit 0.18 g (1.5 mMol)  $CH_3SO_2N_3$  versetzt. Reaktionszeit 1 Stde.; aus Benzol/Petroläther lange farblose Nadeln.

*Chloro-benzolsulfonylamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (2): 0.6 g (1.3 mMol) Hydrido-Komplex  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(Cl)H$  in 20 ccm Benzol werden mit 0.24 g (1.3 mMol)  $C_6H_5SO_2N_3$  versetzt. Reaktionszeit 3 Stdn.; aus Benzol/Petroläther verfilzte, farblose Nadeln.

*Chloro-p-toluolsulfonylamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (3): Aus 0.5 g (1.1 mMol)  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(Cl)H$  in 25–30 ccm Benzol mit 0.21 g (1.1 mMol) *Tosylazid*, Reaktionszeit 5 Stdn.; aus heißem Äther oder aus Methylenchlorid/Petroläther farblose, verfilzte Nadeln.

*Cyano-p-toluolsulfonylamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (4): 0.46 g (1.0 mMol)  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(CN)H$  in 30 ccm Benzol werden mit 0.2 g (1.0 mMol) *Tosylazid* umgesetzt, Reaktionszeit 5 Stdn.; aus Benzol/Petroläther farblose Nadeln.

*Azido-p-toluolsulfonylamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (5): Hergestellt analog 4 aus  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(N_3)H$ ; farbloses mikrokristallines Pulver.

*Isocyanato-p-toluolsulfonylamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (6): Hergestellt analog 4 aus  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(NCO)H$ ; farblose Würfel.

*Chloro-(p-acetamino-benzolsulfonylamido)-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (7): 0.56 g (1.2 mMol)  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(Cl)H$  in 35 ccm Benzol werden mit 0.31 g (1.3 mMol)  $p-CH_3CONH-C_6H_4SO_2N_3$  versetzt, wobei heftige Gasentwicklung eintritt. Nach 20 Min. wird auf 50–60° erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein feiner Niederschlag; aus Methylenchlorid/Petroläther farblose, seidenglanzende Nadeln.

*Azido-(p-acetamino-benzolsulfonylamido)-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (8): Analog 7 aus  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(N_3)H$ , leicht gelbe, lichtempfindliche Prismen.

*Chloro-(p-nitro-anilido)-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (9): 0.94 g (2.0 mMol) Hydrido-Komplex  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(Cl)H$  werden mit 0.32 g (2.0 mMol)  $p-N_3-C_6H_4NO_2$  in 35 ccm Benzol umgesetzt. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung rasch dunkelbraun. Nach 45 Min. wird durch eine G4-Fritte filtriert, das Benzol bis zur Trockne abgezogen und der rotbraune Rückstand mehrmals mit Petroläther gewaschen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther ergibt analysenreine dunkelrote, prächtig grün opalisierende Nadeln.

*Chloro-benzamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (10): Aus 0.47 g (1.0 mMol) Hydrido-Komplex  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(Cl)H$  in 30 ccm Benzol mit 0.15 g (1.0 mMol)  $C_6H_5CON_3$  in 10 ccm Benzol. Reaktionszeit 6 Stdn., aus heißem Petroläther verfilzte, farblose Nadeln.

*Chloro-äthoxycarbonylamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (11): Aus 0.47 g (1.0 mMol)  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(Cl)H$  in 15 ccm Benzol mit 0.12 g (1.0 mMol)  $N_3CO_2C_2H_5$  in 5 ccm Benzol, Reaktionszeit 5 Stdn.; aus heißem Petroläther farblose Nadeln.

*Chloro-[4.6-diazido-s-triazinyl-(2)-amido]-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (12): Eine Lösung von 0.23 g (0.5 mMol)  $(\dot{A}t_3P)_2Pt(Cl)H$  in 15 ccm Benzol wird mit 0.03 g (0.2 mMol) *Cyanur-triazid* in 10 ccm Benzol umgesetzt (Vorsicht!). Nach 30 Min. scheidet sich ein feinkristalliner Niederschlag ab. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch etwa 2 Stdn. und erhält aus Benzol/Petroläther mikrokristalline Nadeln, die sich unter Lichteinwirkung rasch gelb färben.

*Chloro-tert.-butyloxycarbonylamido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (**13**): 0.24 g (0.5 mMol)  $(\text{Ät}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{H}$  in 20 ccm Benzol werden mit 0.07 g (0.5 mMol) *tert.-Butyl-azidoformiat* 3 Stdn. auf 50° erwärmt. Aus heißem Petroläther farblose Blättchen.

*Chloro-anilido-bis(triäthylphosphin)-platin(II)* (**14**): Aus 0.94 g (2.0 mMol)  $(\text{Ät}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{H}$  in 15 ccm Benzol (oder THF) mit 0.24 g (2.0 mMol) *Phenylazid* in 5 ccm Benzol (bzw. THF), Reaktionsdauer 28 Stdn.; aus heißem Petroläther gelbe, lichtempfindliche Nadeln.

*Chloro-p-toluolsulfonylamido-bis(triphenylphosphin)-platin(II)* (**15**): 0.76 g (1.0 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{H}$  in 30 ccm Benzol werden mit 0.2 g (1.0 mMol) *Tosylazid* 25 Stdn. umgesetzt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther liefert ein schwachgelbes, mikrokristallines Pulver.

[358/69]