

## Ein einfacher Weg zu Dithiocarbimidato-Platin(II)-Komplexen

Rudolf Schierl und Wolfgang Beck \*

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

Eingegangen am 7. Oktober 1981

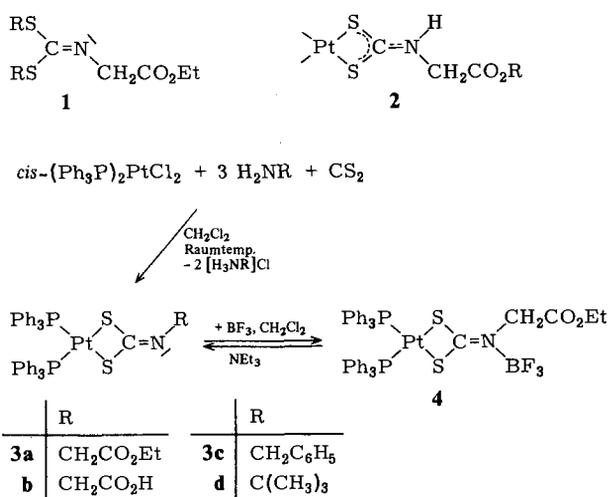
### A Simple Route to Dithiocarbimidato Platinum(II) Complexes

Dithiocarbimidato complexes **3** are formed by reaction of *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> with primary amines in the presence of CS<sub>2</sub>. BF<sub>3</sub> can be added to the lone pair of the N-atom in **3a**. The IR and NMR data are reported.

Aus *N*-[Bis(alkylthio)methylen]glycinstern **1** lassen sich durch Alkylierung an der  $\alpha$ -Methylen-Gruppe höhere  $\alpha$ -Aminosäuren aufbauen<sup>1)</sup>. Wir untersuchten vor kurzem Dithiocarbamat-Komplexe **2** von Nickel, Palladium und Platin(II) mit  $\alpha$ -Aminosäuren als Aminkomponenten<sup>2,3)</sup>. Im folgenden berichten wir über die Darstellung und Eigenschaften einiger (Dithiocarbimidato)platin(II)-Verbindungen (**3**).

Dithiocarbimidato-Komplexe sind bisher vor allem mit stark elektronenziehenden Substituenten (z. B.  $M \leftarrow S \rightarrow C = N(CN)$ ) bekannt<sup>4)</sup>. *N*-Phenyldithiocarbimidato-Metallverbindungen wurden meist ausgehend von Phenylisothiocyanat erhalten<sup>5)</sup>. Ein anionischer (*N*-Phenyldithiocarbimidato)platin(II)-Komplex wurde durch Protonenabstraktion aus Dithiocarbamat dargestellt<sup>6)</sup>.

Die Komplexe **3a–d** entstehen durch Umsetzung von *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> mit Glycin, Glycinethylester oder primären Aminen und Schwefelkohlenstoff. Die Bildung der Verbindungen **3** mit dem zweizähligen Dithiocarbimidat-Dianion wird durch den Chelateffekt begünstigt.



Charakteristische IR- und NMR-Daten von **3a–d** sind in Tab. 1–3 zusammengefaßt. Die  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande von **3** bei ca.  $1550\text{ cm}^{-1}$  ist gegenüber (Dithiocarbamato)platin(II)-Komplexen um ca.  $50\text{ cm}^{-1}$  nach größeren Wellenzahlen verschoben, entsprechend einem größeren Doppelbindungsanteil<sup>7)</sup> im Dithiocarbimidatliganden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a–c** erscheint das Signal der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen wie erwartet als Singulett, während in Komplexen mit Dithiocarbamatliganden  $^{\ominus}\text{S}_2\text{CN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$  dieses Signal durch die Kopplung mit dem NH-Proton als Dublett auftritt<sup>2)</sup>. Bei Raumtemperatur ist die Rotation um die  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung in **3a–d** gehindert; daher sind die beiden P-Atome nicht äquivalent, und es wird im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein typisches AB-Muster mit zwei Dubletts gefunden. Die Werte für  $J_{195\text{Pt-}^{31}\text{P}}$  und  $J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}}$  sind typisch für *cis*-Bis(phosphan)-Komplexe. Ebenso ist auch die starke Intensität der  $\delta(\text{PC}_3)$ -IR-Bande bei  $550\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für eine *cis*-Anordnung der beiden  $\text{Ph}_3\text{P-Li}$ -liganden<sup>8)</sup>.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen **3** und **4** (fest in KBr)

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$
<b>3a</b>	1748 s	1552 s	930 m/618 m	420 w/395 w
<b>3b</b>	1762 s	1580 s	931 m/619 m	420 w
<b>3c</b>	–	1551 s	930 m/615 m	422 w/392 w
<b>3d</b>	–	1558 s	922 m/618 m	420 w/380 w
<b>4</b>	1736 s	1553 s	928 m/618 m	420 w/394 w

s = stark, m = mittel, w = schwach

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (ppm) der Verbindungen **3** und **4** (in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>a)</sup>

	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$ (Ester)	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$ (Ester)
<b>3a</b>	7.14–7.54 m	4.24 s	4.13 q	–	1.21 t
<b>3b</b> <sup>b)</sup>	7.23–7.48 m	3.98 s	–	–	–
<b>3c</b>	7.00–7.21 m	4.41 s	–	–	–
<b>3d</b>	7.20–7.45 m	–	–	1.40 s	–
<b>4</b>	7.18–7.49 m	4.22 d	4.14 q	–	1.21 t

<sup>a)</sup> Bezogen auf  $\text{CHCl}_3$  als internen Standard. – <sup>b)</sup> Das Säureproton erscheint als breites Signal bei 6.38 ppm; mit  $\text{D}_2\text{O}$  erfolgt sofort H/D-Austausch.

Tab. 3.  $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3a**, **d** und **4** (in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>a)</sup>

	$\delta P_A$ ppm	$\delta P_B$ ppm	$J_{195\text{Pt-}^{31}\text{P}_A}$ Hz	$J_{195\text{Pt-}^{31}\text{P}_B}$ Hz	$J_{^{31}\text{P}_A\text{-}^{31}\text{P}_B}$ Hz
<b>3a</b>	16.03	16.56	3228	3292	22
<b>3d</b>	16.69	17.23	3205	3168	24
<b>4</b>	15.42	15.42	3274	3274	–

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externem Standard.

**3a** bildet mit  $\text{BF}_3$  ein Addukt **4**;  $\text{BF}_3$  kann durchaus mit  $\text{NEt}_3$  wieder abgespalten werden.

Aufgrund der NMR-Daten (Singulett für die beiden P-Atome; Dublett für die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen) erfolgt die Addition von  $\text{BF}_3$  an dem „harten“ N-Atom von **3a**. Die Lage des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals von **4** bei  $-0.97$  ppm (in  $\text{CDCl}_3$ , bezogen auf  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) spricht ebenfalls für ein B-N-Addukt<sup>9</sup>). Eine breite intensive IR-Bande von **4** bei  $1054\text{ cm}^{-1}$  (fest in KBr) ist der  $\nu\text{BF}_3$ -Schwingung zuzuordnen. Eine Schulter bei  $715\text{ cm}^{-1}$  kann der  $\nu\text{B}-\text{N}$ -Schwingung zugewiesen werden<sup>10</sup>).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Stickstoff mit getrockneten und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325. – NMR-Spektren: Varian A 60, FT 80 und Bruker WP 200.

*[N-[(Ethoxycarbonyl)methyl]dithiocarbimidato}bis(triphenylphosphan)platin(II) (3a)*: Zu 0.33 ml (3.0 mmol) Glycineäthylester in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Rühren 0.08 ml (1.4 mmol)  $\text{CS}_2$  getropft. Kurz darauf werden 0.790 g (1.0 mmol) *cis*-( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) $_2$ PtCl $_2$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Nach 15 d Rühren bei Raumtemp. wird das entstandene Hydrochlorid abgefrittet und das weiße Produkt mit Ether ausgefällt. Man wäscht mit Ether und trocknet i. Hochvak. Umkristallisieren aus Chloroform. Ausb. 0.36–0.54 g (40–60%).

$\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$  (896.7) Ber. C 54.91 H 4.16 N 1.56 S 7.15  
Gef. C 54.28 H 4.37 N 1.69 S 7.09

*[N-(Carboxymethyl)dithiocarbimidato}bis(triphenylphosphan)platin(II) (3b)*: Zu 0.790 g (1.0 mmol) *cis*-( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) $_2$ PtCl $_2$  in 15 ml Methanol werden unter Rühren nacheinander 0.075 g (1.0 mmol) Glycin, 0.08 ml (1.3 mmol)  $\text{CS}_2$  und 0.28 ml (2.0 mmol)  $\text{NEt}_3$  gegeben. Nach 8 d Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Der Rückstand wird kurz mit Wasser gerührt, abgefrittet und mit Wasser, Methanol und Ether gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. Ausb. 0.40 g (45%).

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{P}_2\text{PtS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (886.8) Ber. C 52.82 H 3.98 N 1.58 S 7.23  
Gef. C 52.98 H 4.03 N 1.77 S 6.98

Die Anwesenheit von Wasser in **3b** läßt sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen ( $\delta = 2.18$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

*(N-Benzyl)dithiocarbimidato}bis(triphenylphosphan)platin(II) (3c)*: Analog der Vorschrift für **3a**. Ausb. 0.59 g (65%).

$\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{NP}_2\text{PtS}_2$  (900.8) Ber. C 58.66 H 4.14 N 1.55 Gef. C 58.01 H 4.81 N 1.51

*(N-tert-Butyldithiocarbimidato}bis(triphenylphosphan)platin(II) (3d)*: Analog der Vorschrift für **3a**. Ausb. 0.44 g (48%).

$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{NP}_2\text{PtS}_2 \cdot 0.5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$  (909.2) Ber. C 54.81 H 4.43 N 1.54  
Gef. C 54.17 H 4.45 N 1.35

*[N-[(Ethoxycarbonyl)methyl]-N-(trifluorboran)dithiocarbimidato}bis(triphenylphosphan)platin(II) (4)*: Die Lösung von 350 mg (2.3 mmol)  $\text{BF}_3$ -Etherat in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird auf  $-23^\circ\text{C}$  abgekühlt. 700 mg (0.78 mmol) **3a** werden portionsweise unter starkem Rühren zugegeben. Nach langsamer Temperaturerhöhung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von etwas Ether

fällt nach wenigen min das farblose Produkt aus. Man wäscht mit Ether und trocknet i. Hochvak. Ausb. 0.65 g (85%).

$C_{41}H_{37}BF_3NO_2P_2PtS_2$  (964.5) Ber. C 51.04 H 3.87 N 1.45 Gef. C 50.92 H 4.12 N 1.48

Die Abspaltung von  $BF_3$  erfolgt durch 3stündiges Rühren mit der äquimolaren Menge  $NEt_3$  in  $CH_2Cl_2$ .

- 1) D. Hoppe, *Angew. Chem.* **87**, 450 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 426 (1975).
- 2) W. Beck, M. Girth, M. Castillo und H. Zippel, *Chem. Ber.* **111**, 1246 (1978).
- 3) S. Wajda und K. Drabant, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **25**, 963 (1977).
- 4) G. Gattow und W. Behrendt, *Topics in Sulfur Chem.*, Vol. 2, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977; D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **11**, 233 (1970).
- 5) D. H. M. W. Thewissen und H. L. M. Van Gaal, *J. Organomet. Chem.* **172**, 69 (1979); F. L. Bowden, R. Giles und R. N. Hazeldine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 578; R. O. Harris, J. Powell, A. Walker und P. V. Yanoff, *J. Organomet. Chem.* **141**, 217 (1977); D. J. Miller und M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4925 (1980).
- 6) H. L. M. Van Gaal, J. W. Diesveld, F. W. Pijpers und J. G. M. van den Linden, *Inorg. Chem.* **18**, 3251 (1979).
- 7) K. Nakamoto, J. Fujita, R. A. Condrate und Y. Morimoto, *J. Chem. Phys.* **39**, 423 (1963); Lakshimi, P. B. Rao und U. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 354.
- 8) S. H. Mastin, *Inorg. Chem.* **13**, 1003 (1974).
- 9) H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, S. 320, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1978.
- 10) W. Sawodny und J. Goubeau, *Z. Phys. Chem.* **44**, 227 (1965).

[355/81]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünewald), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).