

N-Isocyandialkylamin-Komplexe des Bors, Rhodiums, Palladiums, Platins und Kupfers

Wolf Peter Fehlhammer^{*1}, Robert Metzner und Wilfried Sperber

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

Eingegangen am 4. November 1993

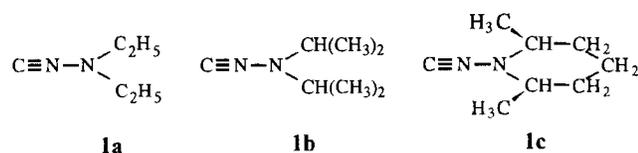
Key Words: *N*-Isocyanodialkylamines / *N*-Isocyanide metal complexes / Homoleptic complexes / Stabilization by coordination / N–N Bond cleavage

Metal Complexes of Functional Isocyanides, XXIII^[1]. – *N*-Isocyanodialkylamine Complexes of Boron, Rhodium, Palladium, Platinum, and Copper

The *N*-isocyanodialkylamines CNNEt_2 , CNNiPr_2 , and $\text{CNNCH(Me)(CH}_2)_3\text{CHMe}$ (**1a–c**) react with triphenylboron, various transition metal halides, and mono- and dinuclear chloro complexes by addition, substitution, bridge cleavage and reduction to give the complexes $\text{Ph}_3\text{BCNNR}_2$ (**2b, c**), $[\text{MX}_2(\text{CNNR}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Pd, Pt; X} = \text{Cl, Br, I}$) (**3–7**), $[\text{M}(\text{Cl})(\text{CNNR}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (**8, 9**), *cis*- and *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CNNR}_2)_2(\text{PR}'_3)]$ ($\text{R}' = \text{Et, Ph}$) (**10–12**), $[\text{Rh}(\text{CNNR}_2)_4]\text{Cl}$ (**15b, c**) and

$[\text{Cu}(\text{CNNR}_2)_4]\text{ClO}_4$ (**16b, c**). The complexes $[\text{PdX}_2(\text{CNNR}_2)(\text{PPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) (**13c, 14c**) have been obtained by substitution of an *N*-isocyanide ligand in **3c** and **4c**, respectively, with PPh_3 . The structural assignments are made on the basis of IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N) and mass spectrometry as well as of an X-ray structure analysis of $[\text{PdI}_2(\text{CNNiPr}_2)_2]$ (**5b**).

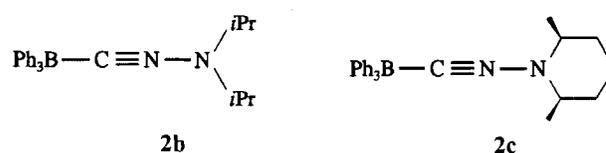
Kürzlich haben wir einige übergangsmetallorganische Carbonyl- und Aren-Komplexe der Bredereckschen *N*-Isocyandialkylamine vorgestellt^[2,3]. Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Frage der Stabilisierung der thermolabilen Spezies „am Metall“, wie wir sie für diverse andere funktionelle Isocyanide und insbesondere den äußerst instabilen Grundkörper der *N*-Isocyanide, „Isodiazomethan“ ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{NH}_2$), bereits positiv beantwortet hatten^[4–7]. Gleichzeitig wurden damit die Voraussetzungen für Reaktivitätsstudien an dieser weitgehend unbeachtet gebliebenen Substanzklasse und ihren Metallverbindungen geschaffen, die u.a. als CN^+ - (L_nMCN^+)-Quellen oder $(\text{L}_n\text{M})\text{CNN}$ -Bausteine für (metallorganische) Heterocyclensynthesen von Nutzen sein sollten^[8]. Dem gleichen Zweck dienen die nun im folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Koordination der *N*-Isocyandialkylamine **1a–c** an Triphenylbor und eine Reihe von Halogenokomplexen von Metallen der Gruppen 9–11 in mittleren Oxidationsstufen.



Ergebnisse und Diskussion

1. *N*-Isocyandialkylamin-Triphenylbor-Addukte

Die Adduktbildung zwischen BPh_3 und *N*-Isocyanid ist selbst in der Kälte von merklicher Zersetzung begleitet, so daß sich eine rasche Aufarbeitung der Ansätze empfiehlt. Im Unterschied zu den früher beschriebenen Metallcarbonylverbindungen der *N*-Isocyanide, z.B. $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNNR}_2$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$), eignen sich Triphenylbor-Komplexe offensichtlich nicht zu deren Stabilisierung. (*N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin)triphenylbor (**2c**) ist zwar wie *N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin selbst unter Kühlung ($< +10^\circ\text{C}$) unbegrenzt haltbar, jedoch zersetzt sich der *N*-Isocyandiisopropylamin-Komplex **2b** bereits bei -18°C merklich. Ein Triphenylbor-Addukt des in dieser Reihe thermolabilsten *N*-Isocyandiethylamins konnte auch bei wesentlich tieferen Temperaturen nicht erhalten werden.



Auffallendster Koordinationseffekt ist ein Frequenzanstieg der $\nu(\text{CN})$ -Banden um ca. 135 cm^{-1} , wie er in ähnlicher Größenordnung auch an *C*-Isocyanid-Bor-Addukten zu beobachten ist (Tab. 1)^[9,10]. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der stabileren Verbindung **2c** (Tab. 2) zeigen neben

^[*] Neue Adresse: Deutsches Museum, Museumsinsel 1, D-80538 München.

den Signalen des Komplexes auch Signale der Edukte, so daß davon auszugehen ist, daß die Verbindung in Lösung teilweise dissoziiert. Im Massenspektrum von (*N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin)triphenylbor (**2c**) treten neben dem Molekülpeak Massenlinien für das Ion BPh_3^+ und das 2,6-Dimethylpiperidyl-Fragment, nicht jedoch für das intakte *N*-Isocyanid auf (Exp. Teil).

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] der *N*-Isocyanidalkylamin-Komplexe **2b–16c**^[a]

	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{MX})/\text{Sonstige}$
2b	3079m, 3040m, 2999m, 2973s, 2932m, 2865m	2228w	705vs, 737s $\delta(\text{BPh-H})$
2c	3081m, 3039m, 2998m, 2975m, 2936s, 2859m	2231w	708vs, 739s $\delta(\text{BPh-H})$
3b	2980vs, 2934m, 2876m	2218w	340s, 309m
3c	2978s, 2936s, 2870m	2203w ^[b,c]	343s, 332sh
4a	2974s, 2927m,b, 2865w,b	2199w ^[b,d]	262w
4b	2993sh, 2978s, 2937m, 2893m, 2878m	2211w	266
4c	2978m, 2939s, 2910sh, 2862m	2199w ^[b,e]	263s
5a	2978s, 2970s, 2938m, 2864w	2193w-m ^[b,f]	
5b	2974s, 2926w, 2886m, 2870sh	2194w	
5c	2976st, 2940m, 2860s	2192m	
6c	2994sh, 2946s, 2865m	2222m-s	
7a	2971s, 2928m, 2869w	2197m	
7b	2971s, 2927m, 2885s	2197m	273w
7c	2968m, 2934s, 2857m	2194m	
8a	3051w, 2976w, 2927w	2195w	1049vs,b $\nu(\text{BF}_4)$
8b	3049w, 2981s, 2933w	2193w	1051vs,b $\nu(\text{BF}_4)$
8c	3049w, 2933m, 2857sh	2198w	1044vs,b $\nu(\text{BF}_4)$
9a	3052m, 2979m, 2933w, 2873w	2205m	1051vs,b $\nu(\text{BF}_4)$, 344w
9b	3051m, 2982s, 2929w, 2876s	2206m	1052vs,b $\nu(\text{BF}_4)$, 342w
9c	3052m, 2975m, 2935s, 2860m-s	2206w,b	1055vs,b $\nu(\text{BF}_4)$, 340w
10b	2970vs, 2934m, 2877m-s	2190m-s, 2166sh	333m, 288m
10c	2974m, 2960m, 2947m, 2980s, 2918s, 2872m, 2858sh	2215m	333m, 289m-s
11b	2988sh, 2974v, 2937m, 2911w, 2878w	2200w	341vs
12c	3053w, 2967m, 2937s, 2858m	2210m-s	341m, 303m-s
13c	3057w, 2970w, 2925m, 2857w	2188w ^[b,g]	289s(?)
14c	3065sh, 3042w, 2972m, 2933m, 2862m-s	2214w, 2200sh	262w
15b	2962s, 2933m, 2874sh	2148vs	
15c	2985s, 2945m, 2865s	2151vs	
16b	2982s, 2935m, 2860m	2146m-s ^[b,h]	1085vs $\nu(\text{ClO}_4)$
16c	2971m, 2931s, 2860m	2127m	1091vs $\nu(\text{ClO}_4)$

^[a] KBr. — ^[b] In CHCl_3 . — ^[c] 2213. — ^[d] 2207. — ^[e] 2212. — ^[f] 2200. — ^[g] 2141. — ^[h] 2208.

2. Palladium- und Platin-Komplexe

Sämtliche Dihalogenobis(*N*-isocyanidalkylamin)palladium- und -platin-Komplexe **3–7** lassen sich im Prinzip aus

Tab. 2. Ausgewählte ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2b–16c** (δ -Werte, J -Werte [Hz], Solvens CDCl_3 , int. Standard CHCl_3)

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
2c	7.25, m, 15H, 3.06 (CH, m, 2H), 1.66 (CH ₂ , m, 4H), 1.36 (CH ₂ , m, 2H), 1.24 (CH ₃ , d, 6H)	150.0, 134.2, 127.2, 125.1 (C _{Ph}), (CN) ^[a] , 61.3 (CH), 30.8 (CH ₂), 23.5 (CH ₂), 20.3 (CH ₃)
3b	3.36 (CH, sept, 4H), 1.30 (CH ₃ , d, 24H)	100.4 (CN), 53.4 (CH), 19.1 (CH ₃)
5b	3.46 (CH, sept, 4H), 1.34 (CH ₃ , d, 24H)	101.4 (CN), 54.4 (CH), 19.1 (CH ₃)
7a	3.10 (CH ₂ , q, 8H), 1.34 (CH ₃ , t, 12H)	100.4 (CN), 52.1 (CH ₂), 11.3 (CH ₃)
7b	3.44 (CH, sept, 4H), 1.32 (CH ₃ , d, 4H)	100.6 (+ ^{195}Pt -Satelliten, CN, $^1J_{\text{PtC}} = 1348$), 54.3 (CH), 19.2 (CH ₃)
8a	7.48 (Ph-H, m, 30H), 2.12 (CH ₂ , q, 4H), 0.56 (CH ₃ , t, 6H)	134.2 (C _{Ph} , t, $^2J_{\text{PC}} = 6$), 132.0 (C _{Ph}), 128.9 (C _{Ph} , t, $^3J_{\text{PC}} = 6$), 127.0 (C _{Ph} , t, $^1J_{\text{PC}} = 31$), 104.7 (CN), 50.0 (CH ₂), 11.1 (CH ₃)
8b	7.40 (Ph-H, m, 30H), 2.64 (CH, sept, 2H), 0.46 (CH ₃ , d, 12H)	134.1 (C _{Ph} , t, $^2J_{\text{PC}} = 5$), 132.0 (C _{Ph}), 128.7 (C _{Ph} , t, $^3J_{\text{PC}} = 6$), 127.1 (C _{Ph} , t, $^1J_{\text{PC}} = 30$), 104.4 (CN), 53.1 (CH), 18.6 (CH ₃)
8c	7.50 (Ph-H, m, 30H), 2.13 (CH, m, 2H), 1.38 (CH ₂ , m, 4H), 0.70 (CH ₂ , m, 2H), 0.56 (CH ₃ , d, 6H)	134.2 (C _{Ph} , t, $^2J_{\text{PC}} = 6$), 131.9 (C _{Ph}), 129.0 (C _{Ph} , t, $^3J_{\text{PC}} = 6$), 127.0 (C _{Ph} , t, $^1J_{\text{PC}} = 29$), 105.3 (CN), 60.1 (CH), 30.9 (CH ₂), 22.2 (CH ₂), 18.9 (CH ₃)
9a	7.54 (Ph-H, m, 30H), 2.28 (CH ₂ , q, 4H), 0.56 (CH ₃ , t, 6H)	134.1 (C _{Ph} , t, $^2J_{\text{PC}} = 6$), 132.2 (C _{Ph}), 128.9 (C _{Ph} , t, $^3J_{\text{PC}} = 5$), 127.7 (C _{Ph} , t, $^1J_{\text{PC}} = 26$), (CN) ^[a] , 49.8 (CH ₂), 10.9 (CH ₃)
9b	7.48 (Ph-H, m, 30H), 2.62 (CH, sept, 2H), 0.50 (CH ₃ , d, 12H)	134.3 (C _{Ph} , t, $^2J_{\text{PC}} = 6$), 132.0 (C _{Ph}), 129.3 (C _{Ph} , t, $^3J_{\text{PC}} = 5$), 128.0 (C _{Ph} , t, $^1J_{\text{PC}} = 31$), (CN) ^[a] , 52.1 (CH), 17.8 (CH ₃)
9c	7.50 (Ph-H, m, 30H), 2.13 (CH, m, 2H), 1.38 (CH ₂ , m, 4H), 0.70 (CH ₂ , m, 2H), 0.56 (CH ₃ , d, 6H)	134.3 (C _{Ph} , t, $^2J_{\text{PC}} = 6$), 132.0 (C _{Ph}), 129.3 (C _{Ph} , t, $^3J_{\text{PC}} = 6$), 128.0 (C _{Ph} , t, $^1J_{\text{PC}} = 31$), (CN) ^[a] , 60.1 (CH), 30.9 (CH ₂), 22.2 (CH ₂), 18.9 (CH ₃)
16c	2.92 (CH, m, 8H), 1.72 (CH ₂ , m, 16H), 1.36 (CH ₂ , m, 8H), 1.12 (CH ₃ , d, 24H)	(CN) ^[a] , 60.3 (CH), 30.1 (CH ₂), 23.0 (CH ₂), 19.2 (CH ₃)

^[a] Nicht gefunden.

dem jeweiligen Metallhalogenid und *N*-Isocyanid herstellen, allerdings mit sehr unterschiedlichem Erfolg. So verlaufen die heterogenen Reaktionen mit suspendierten Metalliodiden glatt und in sehr guten Ausbeuten, mit den Bromiden jedoch schon weniger eindeutig, und zur Synthese der Dichlorokomplexe greift man besser zu Ausgangskomplexen mit leicht substituierbaren Liganden wie $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$ oder $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$, die eine homogene Reaktionsführung erlauben.

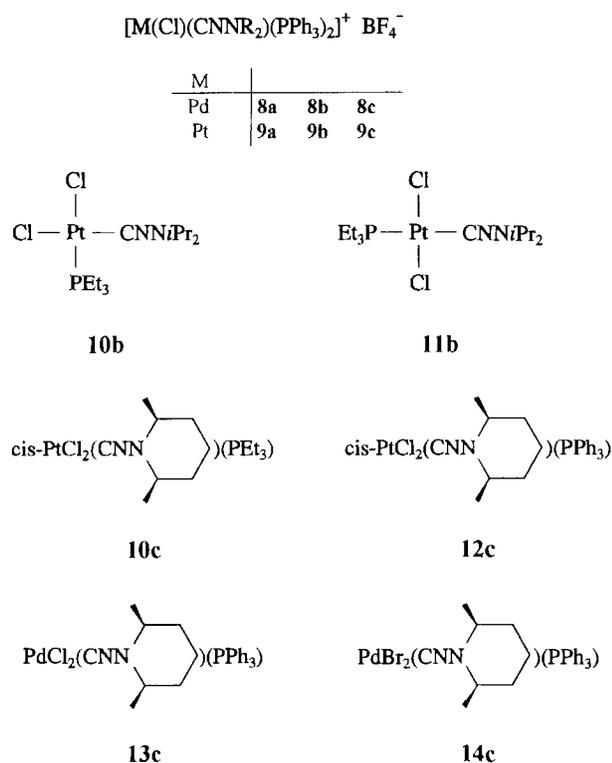


X =	M = Pd		M = Pt	
	3b	3c	6c	
Br	4a	4c		
I	5a	5c	7a	7c

Die sich in Gegenwart fester Metallchloride abspielenden Nebenreaktionen sind offenbar um ein Vielfaches schneller als die Zersetzungsreaktionen der reinen *N*-Isocyanamine^[3] und wohl ähnlich schnell wie die heterogen verlaufende

Komplexbildung. Um welche Reaktionen es sich dabei handelt, zeigt die Einwirkung von festem Platinchlorid auf eine verdünnte Lösung von *N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin in Tetrahydrofuran. Nach einem Tag kristallisiert eine metallfreie Verbindung aus, die sich im IR-Spektrum durch sehr langwellige, breite und stark strukturierte NH-Absorptionen als Ammoniumsalz (Dehydro-2,6-dimethylpiperidinium-chlorid?) zu erkennen gibt; mit der N–N-Spaltung einer geht offenbar ein Cyanid/Chlorid-Austausch im Metallsalz-Bodenkörper (siehe auch weiter unten). Analoge Zerfallsprodukte, nämlich Cyano(ammin)-Komplexe, hatte bereits E. Müller beobachtet, als er versuchte, Isodiazomethan aus verdünnten etherischen Lösungen an Cobalt(II)- und Nickel(II)-halogeniden zu stabilisieren^[11].

Sehr viel problemloser gestaltet sich die Herstellung der kationischen Komplexe **8** und **9** durch Spaltung der Chlorbrücken in $[M(\mu\text{-Cl})(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ ($M = Pd, Pt$) mit *N*-Isocyanid. Die gelben Palladium- und weißen Platin-Komplexe fallen so praktisch quantitativ an. Letztere sind eindeutig *trans*-konfiguriert. Dies wird zum einen durch die Abwesenheit der für *cis*-Pt(PPh₃)₂-Komplexe charakteristischen IR-Bande^[12] um 550 cm⁻¹, zum anderen durch die laut ³¹P-NMR-Spektrum äquivalenten Phosphoratome in **9a** belegt (Exp. Teil)^[13].



trans-Konfiguration ist nach den IR-Spektren auch den Dihalogenobis(*N*-isocyanid)palladium- und -platin-Komplexen zuzuschreiben (Tab. 1). Lediglich bei den Dichlorobis(*N*-isocyanid)palladium-Spezies **3b** und **3c** werden je zwei $\nu(\text{PdCl})$ -Banden beobachtet und damit *cis*-Konfiguration oder das Vorliegen eines *cis/trans*-Isomergemisches wahrscheinlich gemacht.

Neutrale (*N*-Isocyanamin)(phosphan)platin-Komplexe (**10–12**) lassen sich

(a) aus den Chloro-verbrückten Zweikernkomplexen *trans*-[Pt($\mu\text{-Cl}$)(Cl)PEt₃]₂ und *trans*-[Pt($\mu\text{-Cl}$)(Cl)PPh₃]₂^[14] sowie

(b) aus dem einkernigen [PtCl₂(PPh₃)₂]

durch Umsetzung mit etwas mehr als der stöchiometrischen Menge *N*-Isocyanid gewinnen. Aus [PtCl₂(PEt₃)₂] und **1b** entsteht dabei ein Gemisch aus farblosem *cis*-[PtCl₂(CNN*i*Pr₂)PEt₃] (**10b**) und gelbem *trans*-[PtCl₂(CNN*i*Pr₂)PEt₃] (**11b**), das sich durch fraktionierte Kristallisation leicht trennen läßt. Der in unpolaren Lösungsmitteln lösliche *trans*-Komplex **11b** kann durch eintägiges Erhitzen unter Rückfluß in Ether quantitativ in den darin unlöslichen *cis*-Komplex **10b** übergeführt werden, was einmal mehr den enormen Stabilitätzuwachs des an Übergangsmetalle koordinierten *N*-Isocyanids unterstreicht. Mit *N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin (**1c**) erhält man nur das *cis*-Produkt **10c**. Einziges Reaktionsprodukt von **1c** mit [PtCl₂(PPh₃)₂]₂ ist ebenfalls das *cis*-Isomer **12c**, das wie **10b** und **10c**, jedoch im Unterschied zu **11b**, im IR-Spektrum zwei Pt–Cl-Valenzschwingungen aufweist.

Bei Umsetzung (b) scheidet sich aus der Reaktionslösung überraschend zuerst eine kleine Menge [PtCl(CN)(PPh₃)₂] ab, d.h. hier konkurriert wieder die metallinduzierte N–N-Spaltung mit der *N*-Isocyanidkomplex-Bildung (vgl. oben). Formal findet diese „Desaminierung“ der *N*-Isocyanidalkylamine im Vorstadium der Komplexbildung^[15] ihre Entsprechung in der erstmals von Treichel et al. beobachteten Dealkylierung verschiedener *C*-Isocyanide in Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexen^[16]. In sämtlichen Fällen dürfte die hohe Bildungstendenz stabiler Cyanoplatin-Komplexspezies für die Spaltung der C–N- bzw. N–N-Einfachbindung in den Isocyaniden verantwortlich sein.

Durch Substitution eines *N*-Isocyanid-Liganden mit Triphenylphosphan lassen sich die Diisocyanidkomplexe **3c** und **4c** nahezu quantitativ in die gemischten Dichloro- und Dibromo(*N*-isocyanamin)(phosphan)palladium(II)-Komplexe **13c** und **14c** überführen. Die entsprechenden Diiodokomplexe sind jedoch auf diese Weise nicht zugänglich bzw. unterliegen offenbar einer Disproportionierung; jedenfalls ergab die Umsetzung von **5c** mit einem Äquivalent PPh₃ nur eine 1:1-Mischung aus **5c** und [PdI₂(PPh₃)₂].

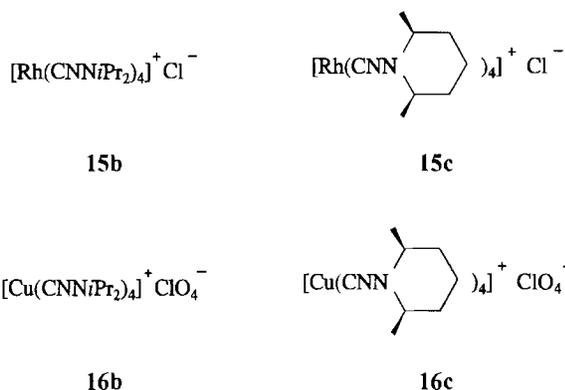
Soweit ¹³C-NMR-Resonanzen der *N*-Isocyanfunktion überhaupt auszumachen waren, fallen sie in den schmalen Bereich zwischen $\delta = 100$ und 105. An **7b** konnten wir nach langer Meßzeit sogar die ¹⁹⁵Pt/¹³CNNR₂-Kopplungskonstante ermitteln – direkter Beweis für die Metall–C-Bindung in den hier beschriebenen Komplexen (Tab. 2).

Vom *N*-Isocyanid **1b** [pur, ext. Standard MeNO₂; $\delta = -210.0$ (C≡N–N<), -259.6 (C≡N–N<)] und zwei seiner Komplexverbindungen (**5b**, **7b**) wurden erstmals die ¹⁵N-NMR-Lösungs- bzw. -Festkörperspektren gemessen und trotz relativ kurzer Meßzeiten bemerkenswert scharfe Peaks erhalten (Exp. Teil). Die Koordinationsverschiebungen der Isocyan- und Amino-N-Atome von +15.1 (23.7) bzw. +9.8 (11.0) entsprechen in ihrer Abstufung der Erwartung. Der

noch immer deutliche $\Delta\delta$ -Effekt am vom Koordinationsort entfernteren Aminostickstoff korrespondiert mit dem 0.36-eV-Shift der $n_{N(\text{Amino})}$ -PE-Bande zu höheren Ionisierungsenergien, wie er sich beim Übergang von **1b** zu $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNiPr}_2]$ ergibt^[2]. Was allerdings überrascht, ist die beispielsweise im Vergleich zu Hydrazonen [$\delta \approx -30$ ($\ll \text{C}=\text{N}-\text{N}\ll$), -280 ($\gg \text{C}=\text{N}-\text{N}\gg$)] geringe Differenz der ^{15}N -NMR-chemischen Verschiebungen der beiden Stickstoffatome im komplexgebundenen wie im freien *N*-Isocyanid.

3. Homoleptische *N*-Isocyanidalkylamin-Komplexe von Rhodium(I) und Kupfer(I)

Dimeres Dicarboxylchlororhodium reagiert mit vier Äquivalenten *N*-Isocyanidalkylamin unter vollständiger CO- und Cl^- -Substitution zu den salzartigen Tetrakis(*N*-isocyanidalkylamin)rhodium(I)-Komplexen **15**, die sich als gelbe, mikrokristalline Feststoffe aus der Lösung abscheiden.



Zur Herstellung der farblosen, stabilen Tetrakis(*N*-isocyanidalkylamin)kupfer(I)-perchlorate **16** geht man von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser/Aceton aus. Beim Zutropfen des *N*-Isocyanammins werden nacheinander blaue, grüne und gelbe Farbstufen durchlaufen, bis sich schließlich ein farbloses Öl abscheidet, aus dem durch Umfällen in Aceton/Wasser analysenreine Produkte erhalten werden.

Kupfer(II)-Verbindungen gegenüber verhalten sich die *N*-Isocyanide demnach wie Reduktionsmittel und gleichen darin ihren *C*-Analoge, wiewohl von diesen auch Kupfer(II)-Komplexe existieren^[17,18]. Dagegen entfalten sie HI oder PhSH gegenüber die Oxidationskraft von Chloraminen^[3b].

Die IR-Spektren beider Typen homoleptischer *N*-Isocyanid-Komplexe zeigen ungewöhnlich intensitätsstarke $\nu(\text{CN})$ -Banden, die um 35–60 Wellenzahlen über denen in **1b** und **1c** liegen (Tab. 1). Im FAB-Massenspektrum von **16c** wird zwar kein Molekülpeak gefunden, dafür tauchen jedoch Massenslinien für die Ionen CuL_3^+ und CuL_2^+ auf.

4. Kristall- und Molekülstruktur von **5b**

Bedingt durch die spezielle Lage des Palladiumatoms auf einem kristallographischen Symmetriezentrum und $\text{C}-\text{Pd}-\text{I}$ -Bindungswinkel nahe 90° ist für die unmittelbare Metallumgebung fast eine (pseudo)quadratisch-planare

Koordinationsgeometrie erreicht. Den $\text{Pd}-\text{I}$ - und $\text{Pd}-\text{C}$ -Abständen von 2.590(9) bzw. 1.949(5) Å kommt eindeutig Einfachbindungscharakter zu, in letzterem Falle freilich mehr auf der kürzeren Seite. Die $\text{Pd}-\text{C}1-\text{N}1-\text{N}2$ -Gruppierung ist mit $\text{Pd}-\text{C}1-\text{N}1$ 177.8(9) und $\text{C}1-\text{N}1-\text{N}2$ 175.4(10)° annähernd linear, wobei es überrascht, wie ähnlich diese Werte entsprechenden Winkeln im *N*-Isocyanid-Ruthenium-Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{CNNiPr}_2)(\eta\text{-TMB})]$ (TMB = 1,2,4,5-Tetramethylbenzol) sind^[2]. Dies gilt in gleichem Maße für die typische CN-Dreifachbindungslänge $\text{C}1-\text{N}1$ von 1.141(12) Å wie die kurze $\text{N}(\text{sp})-\text{N}(\text{sp}^3)$ -Einfachbindungslänge zwischen $\text{N}1$ und $\text{N}2$ von nur 1.361(11) Å^[19]. Abmessungen sehr ähnlicher Größenordnung wurden auch an anderen *N*-Isocyanid-Metallkomplexen – $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNH}_2$ ^[20], $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNNPPH}_3$ ^[20] – ermittelt. Wieder ist die Aminogruppe pyramidal gebaut; „Beste Ebenen“-Rechnungen ergaben einen Abstand des apicalen Aminostickstoffatoms von der Ebene durch die drei direkt angebondenen Atome von 0.39(1) Å.

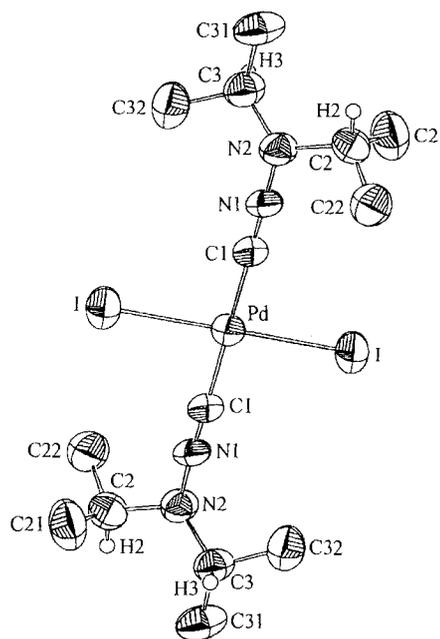


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **5b**; Bindungslängen [Å]: $\text{Pd}-\text{I}$ 2.590(1), $\text{Pd}-\text{C}(1)$ 1.945(9), $\text{C}(1)-\text{N}(1)$ 1.141(12), $\text{N}(1)-\text{N}(2)$ 1.361(11), $\text{N}(2)-\text{C}(3)$ 1.487(13), $\text{N}(2)-\text{C}(2)$ 1.501(13); Bindungswinkel [°]: $\text{I}-\text{Pd}-\text{C}(1)$ 89.1(8), $\text{I}-\text{Pd}-\text{C}(1')$ 90.9(8), $\text{Pd}-\text{C}(1)-\text{N}(1)$ 177.8(9), $\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2)$ 175.4(10), $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(2)$ 109.2(8), $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(3)$ 111.3(7), $\text{C}(2)-\text{N}(2)-\text{C}(3)$ 118.6(8)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ für die großzügige finanzielle Förderung unserer Arbeiten. Herrn Prof. Dr. J. Fuchs gilt unser Dank für die Messung der Reflexintensitäten. Herrn Prof. Dr. H.-H. Limbach und Herrn Dipl.-Chem. H. Benedict für die ^{15}N -NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Argon und in getrockneten, argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die *N*-Isocyanide CNNR_2 ^[3] (**1a–c**) und die Ausgangskomplexe $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ^[21], $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$ ^[22], $[\text{PdCl}_2(\text{NCPh})_2]$ ^[22], $[\text{M}(\mu\text{-Cl})$

(PPh_3)₂(BF_4)₂ (M = Pd, Pt)^[22], [$\text{PtCl}_2\text{PEt}_3$]₂^[22], [$\text{PtCl}_2\text{PPh}_3$]₂^[22] und *cis*-[$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$]^[22] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. – IR: Beckman IR 4220 und Perkin-Elmer 983. – NMR: Bruker AM 270, AMX 500 und MSL 500 sowie Jeol FX 90Q. – MS: Varian CH 5 und Finnigan Mat 711 (Anregungsenergie jeweils 80 eV). – Elementaranalysen: CHN-Rapid. – Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Gallenkamp Melting Point Apparat oder Büchi Modell 510.

1. *N*-Isocyanidalkylamin-Triphenylbor-Addukte (**2b**, **c**): Eine Lösung von 0.73 g (3.00 mmol) BPh_3 in 30 ml Dichlormethan wird auf 0°C abgekühlt, mit der äquimolaren Menge *N*-Isocyanid **1b**, **c** versetzt und 2 h unter Kühlung gerührt. Anschließend wird die rote Lösung mit kaltem Petrolether versetzt, das sich abscheidende Produkt unter Kühlung abgefrittet und bei –30°C aus Dichlormethan/Hexan umgefällt. – MS, *m/z* (%): **2c**: 380 (2) [M^+], 242 (15) [$\text{M} - \text{L}^+$], 112 (21) [$\text{L} - \text{CN}^+$].

Über Ausbeuten, Analysen, Farben und Schmelzpunkte gibt Tab. 3 Auskunft. Die Molmassen wurden größtenteils massenspektrometrisch ermittelt (Exp. Teil).

2. *Dichlorobis*(*N*-isocyanidalkylamin)palladium(II) (**3b**, **c**): Eine Lösung von 0.52 g (2.00 mmol) [$\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$] oder 0.77 g (2.00 mmol) [$\text{PdCl}_2(\text{NCPPh})_2$] in 30 ml Benzol wird mit 4.00 mmol *N*-Isocyanid versetzt und 2 h gerührt. Überschichten der Reaktionslösung mit Ether/Petrolether führt zur Abscheidung des mikrokristallinen Produkts.

3. *Dibromobis*(*N*-isocyanidalkylamin)palladium(II) (**4a–c**): Eine Suspension von 0.53 g (2.00 mmol) PdBr_2 in 20 ml Benzol wird mit 3.90 mmol *N*-Isocyanid versetzt. Der *N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin-Komplex **4c** fällt in Form von tiefgelben Kristallen analysenrein aus der Benzolphase aus. Im Falle der anderen Komplexe hinterbleibt nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein rotes Öl, das mehrmals mit Ether (**4a**) oder Petrolether (**4b**) extrahiert wird. Einengen und Ausfrieren ergibt ein gelbes bzw. grünelbes Pulver.

4. *Diiodobis*(*N*-isocyanidalkylamin)palladium(II) und -platin(II) (**5a–c**, **7a–c**): Eine Suspension von 2.00 mmol PdI_2 bzw. PtI_2 in 40 ml Dichlormethan wird mit 3.90 mmol *N*-Isocyanidalkylamin versetzt und 3 h gerührt. Die hellrote Lösung wird zur Entfernung von überschüssigem Metalliodid über Filtercellulose filtriert, auf ca. 20 ml eingeeengt und mit Hexan überschichtet. Bei –18°C fallen die Verbindungen als orangefarbene (**5a–c**) oder gelbe (**7a–c**) Kristalle an. – MS, *m/z* (%): **5b**: 612 (24) [M^+], 485 (11) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 358 (9) [$\text{M}^+ - 2 \text{I}$], 126 (37) [L^+]; – **5c**: 636 (27) [M^+], 509 (12) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 382 (9) [$\text{M}^+ - 2 \text{I}$], 138 (41) [L^+]; – **7a**: 645 (100) [M^+], 518 (12) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 391 (12) [$\text{M}^+ - 2 \text{I}$], 98 (63) [L^+]; – **7b**: 701 (31) [M^+], 574 (7) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 447 (3) [$\text{M}^+ - 2 \text{I}$], 126 (2) [L^+]; – **7c**: 725 (29) [M^+], 598 (3) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 112 (100) [$\text{L}^+ - \text{CN}$]. – ¹⁵N-NMR (fest, ext. Standard MeNO_2): **5b**: $\delta = -186.3$ ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}\langle$), -248.6 ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}\langle$); **7b**: $\delta = -194.9$ ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}\langle$), -249.8 ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}\langle$).

5. *Dichlorobis*(*N*-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)platin(II) (**6c**): 0.35 g (1.32 mmol) PtCl_2 in 20 ml THF werden mit 0.45 g (3.26 mmol) *N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin versetzt. Aus der nach einiger Zeit schwach gelb gewordenen Lösung scheidet sich im Verlauf eines Tages Dehydro-2,6-dimethylpiperidinium-chlorid (?) in farblosen Kristallen ab. Das nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene schmutzigweiße Öl wird mehrere Male mit warmem Benzol extrahiert. Bei Raumtemp. scheiden sich farblose Kristalle ab.

6. *Chloro*(*N*-isocyanidalkylamin)*bis*(triphenylphosphan)palladium(II)- und -platin(II)-tetrafluorborat (**8a–c**, **9a–c**): Eine Lösung von 2.00 mmol [$\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2(\text{BF}_4)_2$] (M = Pd, Pt) in 40

Tab. 3. Analysen, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen **2b–16c**

	Summenformel (Molmasse)	Farbe	Analysendaten Gef. (Ber.)			Schmp [°C]	Ausb [%]
			%C	%H	%N		
2b	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BN}_2$ (368.33)	farblos	81.49	8.09	7.79	43	73
			81.52	7.94	7.61	(Zers.)	
2c	$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BN}_2$ (380.34)	farblos	82.26	7.49	7.31	56	89
			82.11	7.69	7.37	(Zers.)	
3b	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (429.73)	blaußgelb	39.82	6.89	12.61	106	[a]
			39.13	6.57	13.04		
3c	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (453.75)	hellgelb	42.96	6.17	11.92	165	[a]
			42.35	6.22	12.35		
4a	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (462.52)	gelb	27.53	4.52	11.72	87	[a]
			25.97	4.36	12.11		
4b	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (518.63)	grünelb	32.61	5.29	10.78	122–124	[a]
			32.42	5.44	10.80		
4c	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (542.65)	gelb	35.47	5.15	9.95	185–187	[a]
			35.41	5.20	10.32		
5a	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (556.52)	orange	22.86	3.51	9.82	134	[a]
			21.58	3.62	10.07		
5b	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (612.63)	orange	27.40	4.60	8.67	174	92
			27.45	4.61	9.15		
5c	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (636.65)	orange	29.85	4.80	8.20	206	95
			30.19	4.43	8.80	(Zers.)	
6c	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pt}$ (542.41)	gelb- orange	34.84	4.97	9.44	[a]	[a]
			35.43	5.20	10.33		
7a	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{N}_4\text{Pt}$ (645.18)	gelb	18.58	3.23	8.08	163	89
			18.62	3.12	8.68		
7b	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_4\text{Pt}$ (701.29)	gelb	23.95	3.94	7.81	184	94
			23.98	4.02	7.99		
7c	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_4\text{Pt}$ (725.31)	gelb	26.57	3.76	7.50	193	93
			26.50	3.89	7.72		
8a	$\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{BClF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (851.41)	farblos	57.32	4.85	3.16	173	88
			57.84	4.74	3.29		
8b	$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{BClF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (879.46)	farblos	58.52	4.82	2.74	186	ca. 90
			58.73	5.04	3.19		
8c	$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{BClF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (891.47)	farblos	58.71	5.74	3.33	182	ca. 90
			59.28	4.97	3.14	(Zers.)	
9a	$\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{BClF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (940.07)	farblos	52.44	4.97	3.11	196	86
			52.38	4.29	2.98	(Zers.)	
9b	$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{BClF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (968.12)	farblos	53.67	4.65	2.72	203	91
			53.35	4.58	2.89	(Zers.)	
9c	$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{BClF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (980.13)	farblos	53.23	4.64	3.09	[a]	[a]
			53.92	4.52	2.86		
10b	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPt}$ (510.35)	farblos	30.33	4.97	5.40	111	[a]
			30.60	5.73	5.79		
10c	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPt}$ (522.36)	farblos	31.73	4.96	5.03	89	[a]
			32.19	5.60	5.36		
11b	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPt}$ (510.35)	gelb	30.91	5.41	5.64	76	ca. 90
			30.60	5.73	5.79		
12c	$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPt}$ (666.49)	farblos	46.96	4.23	4.14	[a]	ca. 90
			46.86	4.39	4.20		
13c	$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPd}$ (577.83)	hellgelb	53.24	4.84	4.66	180	98
			54.04	5.06	4.85		
14c	$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PPd}$ (666.73)	gelb	47.58	4.58	3.71	[a]	96
			46.84	4.38	4.40		
15b	$\text{C}_{22}\text{H}_{56}\text{ClIN}_8\text{Rh}$ (643.16)	hellgelb	50.22	8.83	17.94	48–50	[a]
			52.29	8.78	17.42		
15c	$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{ClIN}_8\text{Rh}$ (691.21)	hellgelb	54.45	7.99	15.74	124	[a]
			55.61	8.17	16.21		
16b	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{ClCuN}_8\text{O}_4$ (667.80)	farblos	49.29	8.64	16.69	155–156	40
			50.36	8.85	16.78		
16c	$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{ClCuN}_8\text{O}_4$ (715.85)	farblos	53.54	7.75	15.15	143	32
			53.69	7.89	15.65		

[a] Nicht bestimmt.

ml Dichlormethan wird mit 4.10 mmol *N*-Isocyanid versetzt und 5 h gerührt. Das Produkt wird mit Ether ausgefällt und abfiltriert.

Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether ergibt die farblosen analysenreinen Verbindungen. – MS pos-FAB, *m/z* (%): **8b**: 793 (8) [$M^+ - BF_4$], 632 (3) [$M^+ - BF_4 - L - Cl$]; – **8c**: 803 (13) [$M^+ - BF_4$], 632 (3) [$M^+ - BF_4 - L - Cl$], 138 (7) [L^+]; – **9a**: 853 (100) [$M^+ - BF_4$]. – ^{31}P -NMR (ext. Standard H_3PO_4) ($CDCl_3$): $\delta = 18.2$ (s + ^{195}Pt -Satelliten bei 48.7 und -12.5 , $^1J_{PtP} = 1329$ Hz).

7. *cis*- und *trans*-Dichloro(*N*-isocyanidiisopropylamin)(triethylphosphan)platin(II) (**10b**, **11b**): Zu einer Suspension von 0.77 g (1.00 mmol) $[PtCl_2(PEt_3)_2]$ in 10 ml Chloroform werden 0.29 g (2.30 mmol) frisch destilliertes *N*-Isocyanidiisopropylamin getropft, worauf sofort eine klare Lösung entsteht, welche weitere 12 h gerührt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein orangefarbenes Öl zurück, das mit Ether verrieben wird. Hierbei geht ein Großteil der Substanz in Lösung. Der Rückstand (**10b**) wird aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Nach Einengen der Etherlösung kristallisiert der *trans*-Komplex (**11b**) in Form gelber Nadeln. Umkristallisieren aus siedendem Petrolether ergibt die analysenreine Verbindung.

Die Isomerisierung des *trans*-Komplexes (**11b**) zum *cis*-Komplex (**10b**) gelingt durch eintägiges Erhitzen unter Rückfluß in Ether. Die gelbe Etherlösung verblaßt langsam und scheidet einen weißen Niederschlag (**10b**) aus.

8. *cis*-Dichloro(*N*-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)(triethylphosphan)platin(II) (**10c**): Herstellung analog 7. Geringe Mengen einer gelben Verunreinigung lassen sich durch Behandeln des zunächst angefallenen Öls mit Ether/Petrolether (1:1) herauslösen. Beim Ankratzen des Öls entsteht ein weißes Pulver.

9. *cis*-Dichloro(*N*-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)(triphenylphosphan)platin(II) (**12c**): – a) Zu 0.71 g (1.34 mmol) $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ in 15 ml Chloroform werden 0.37 g (2.68 mmol) *N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin getropft. Die sofort entstehende gelborangefarbene Lösung hinterläßt nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. eine grauweiße Festsubstanz. Umkristallisation aus Aceton/Wasser und anschließend aus Benzol liefert ein reinweißes Produkt. – b) Eine Lösung von 2.00 g (2.53 mmol) $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ in 10 ml Dichlormethan wird nach und nach mit einem geringen Überschuß an *N*-Isocyanid (1:2.1) versetzt und 12 h gerührt. Dann wird das entstandene $[Pt(Cl)CN(PPh_3)_2]$ abgetrennt und das Filtrat mit Ether versetzt. Der entstehende kristalline Brei wird abfiltriert, gründlich mit Ether gewaschen und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisieren aus Benzol liefert das gewünschte Produkt.

10. Dihalogeno(*N*-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)(triphenylphosphan)palladium(II) (**13c**, **14c**): Eine Lösung von 1.00 mmol des jeweiligen *N*-Isocyanid-Komplexes (**3c** und **4c**) in 10 ml Chloroform wird mit einer Etherlösung von 0.26 g (1.00 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Nach kurzer Zeit ist ein deutlicher Isocyanid-Geruch wahrnehmbar. Nach 2 h wird die Lösung auf die Hälfte eingengt und das Produkt mit Ether gefällt, Ausb. fast quantitativ.

11. *Tetrakis*(*N*-isocyanodialkylamin)rhodium(I)-chlorid (**15b**, **15c**): Eine Lösung von 0.30 g (0.77 mmol) $[RhCl(CO)_2]$ in 10 ml Benzol wird unter starkem Rühren langsam mit 3.0 mmol *N*-Isocyanid versetzt. Starkes Gasen zeigt den Beginn der Austauschreaktion an. Die zunächst rote Farbe schlägt nach Gelb um, gleichzeitig fällt ein hellgelber kristalliner Niederschlag aus. Man setzt noch einen Tropfen Isocyanid zu und rührt weiter, bis die Gasentwicklung vollständig abgeklungen ist. Der Niederschlag wird abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet. Den Verbindungen haftet noch etwas *N*-Isocyanid an, Umkristallisationsversuche aus Dichlormethan/Ether scheiterten aber an der Zersetzlichkeit der Verbindungen.

Tab. 4. Kristall- und Meßdaten von **5b**

Summenformel: $C_{14}H_{28}I_2N_4Pd$; Molmasse 612.63 g/mol; Kristallhabitus: orangefarbene Nadeln, Kristallabmessungen: $0.15 \times 0.18 \times 0.35$ mm; Raumgruppe: $P2_1/c$; $Z = 4$; $a = 8.806(9)$, $b = 8.311(2)$, $c = 14.870(2)$ Å; $\beta = 98.88(2)^\circ$; $V = 1073.7$ Å ³ ; $d_{ber.} = 3.78$ g cm ⁻³ ; $\mu(Mo K_{\alpha}) = 76.30$; Absorptionskorrektur: $0.785 \leq A \leq 1.225$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$; Scan-Modus: ω -scan; Gesamtzahl unabhängiger Reflexe: 1876; beobachtete Reflexe: $[I \geq 2\sigma(I)]$: 1670; 97 verfeinerte Parameter; max. Restelektronendichte: 0.919 e/Å ³ ; max. Parameterveränderung beim letzten Verfeinerungszyklus (Bruchteil der Standardabweichung): 0.128

12. *Tetrakis*(*N*-isocyanodialkylamin)kupfer(I)-perchlorat (**16b**, **16c**): 0.37 g (1.00 mmol) $Cu(ClO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ werden in einer Mischung aus 10 ml Ethanol und 10 ml Ether gelöst und mit 4.00 mmol *N*-Isocyanid versetzt. Die ursprünglich blaue Lösung wird rasch dunkelolivgrün und trüb; nach 2 d ist sie über rote und gelbbraune Farbstufen hellgelb und klar geworden. Auf Zusatz von Ether/Petrolether scheidet sich ein gelbes Öl ab, das aus Aceton/Wasser umkristallisiert wird. Es entstehen farblose Kristalle. – MS pos-FAB, *m/z* (%): **16c**: 477 (10) [$M^+ - ClO_4 - L$], 339 (100) [$M^+ - ClO_4 - 2 L$].

13. Röntgenstrukturanalyse von **5b**^[23]: Geeignete Einkristalle wurden aus Dichlormethan/*n*-Hexan bei $-18^\circ C$ erhalten. Weissenberg-Filmaufnahmen ergaben monokline Symmetrie mit den Reflexionsbedingungen $h0l$: $l = 2n$, $0k0$: $k = 2n$ und $00l$: $l = 2n$. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 4) und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer ($Mo-K_{\alpha}$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden und sukzessiver Differenz-Fourier-Synthesen (XTAL 3.0^[24]) gelöst, die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimierung der Funktion $\sum w(F_o - F_c)^2$ mit Einheitsgewichten. Absorptionskorrektur (DIFABS) und Mitverfeinerung der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren führten schließlich zu einem Übereinstimmungsfaktor von 5.5% ($R_w = 0.053$).

[1] XXII. Mitteilung: R. Kunz, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 331–333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 330–332.

[2] W. P. Fehlhammer, R. Metzner, R. Kunz, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 321–327.

[3] [3a] H. Bredereck, B. Föhlisch, K. Walz, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *686*, 92. – [3b] H. Bredereck, B. Föhlisch, K. Walz, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *688*, 93.

[4] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, B. Olgemöller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 369.

[5] G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 184.

[6] B. Weinberger, F. Degel, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 51.

[7] W. P. Fehlhammer, P. Buraças, K. Bartel, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 707.

[8] W. P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Univ. München, **1976**.

[9] [9a] J. Casanova, jr., R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 405. – [9b] J. Casanova, jr., H. R. Kiefer, D. Kuwada, A. H. Boulton, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 703.

[10] [10a] H. Hoffmeister, Dissertation, Freie Univ. Berlin, **1989**. – [10b] W. P. Fehlhammer, H. Hoffmeister, H. Stolzenberg, B. Boyadjiev, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 419.

[11] E. Müller, R. Beutler, B. Zeeh, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 72.

[12] S. H. Mastin, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1003.

[13] Siehe: P. S. Pregosin, R. W. Kunz, ^{31}P - and ^{13}C -NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1979**.

[14] Die Stereochemie dieser Komplexe wird exakter mit $af-[PtCl_2(PEt_3)_2]$ bezeichnet; Deutscher Zentralausschuß für Chemie, *Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie. Deutsche Ausgabe*, VCH, Weinheim, **1976**.

[15] Einmal gebildet, zeigen die analysenreinen *N*-Isocyanid-Komplexe unter gleichen Bedingungen keinerlei Tendenz zu dieser

- Art Zersetzung; jedoch sind Desaminierungen Hauptfragmentierungsprozesse im Massenspektrometer: Lit.^[2]
- [16] [16a] P. M. Treichel, R. W. Hess, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1626. – [16b] B. Crociani, M. Nicolini, R. L. Richards, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 53. – [16c] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley-Interscience, New York, **1965**.
- [18] R. W. Stephany, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, *89*, 303.
- [19] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. III, Kynoch Press, Birmingham, **1962**.
- [20] H. Stolzenberg, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, **1983**.
- [21] J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 211.
- [22] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57788, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [24] S. R. Hall, J. M. Stewart, XTAL 3.0, University of Australia and University of Maryland.

[363/93]