

Reaktionen von *N*-Isocyandialkylamin-Metallkomplexen mit sekundären Aminen

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 3. Dezember 1993

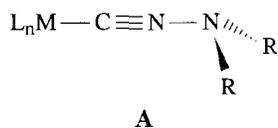
Key Words: *N*-Isocyandialkylamine complexes / Cyanamide complexes / Guanidine complexes / Reactions at the coordinated ligand / N–N bond breakage

Metal Complexes of Functional Isocyanides, XXIV^[1]. – Reactions of *N*-Isocyanodialkylamine Complexes with Secondary Amines

Reactions of pentacarbonyl(*N*-isocyanodialkylamine) group 6-metal complexes $[M(CO)_5CNRR_2]$ [$M = Cr, W$; $R = Et, iPr$; $2R = -(MeCH(CH_2)_3CHMe)-$] with secondary amines proceed with cleavage of the N–N bond and C→N migration of the metal to give the corresponding *N*-cyanamide complexes $[M(CO)_5NCNR'_2]$ (**1a–2g**) [$R' = Me, Et, nPr, nBu$; $2R' = -(CH_2)_4-, -(CH_2)_5-, -(CH_2)_2O(CH_2)_2-$]. However, when

diiodobis(*N*-isocyanodialkylamine)platinum(II) was allowed to react with an excess of the amine amine(guanidine)platinum(II) complexes $[PtI_2(HNR'_2)\{HN=C(NR'_2)_2\}]$ (**3a–c**) [$R' = Et$; $2R' = -(CH_2)_5-, -(CH_2)_2O(CH_2)_2-$] were obtained. Structural assignments are made on the basis of IR, NMR (1H , ^{13}C), and mass spectroscopy as well as of an X-ray structure analysis of *trans*- $[PtI_2(HNEt_2)\{HN=C(NEt_2)_2\}]$ (**3a**).

Kürzlich stellten wir die ersten *N*-Isocyandialkylamin-Komplexe (**A**) vor^[1,2]. Während Stöchiometrie und Strukturen denen von *C*-Isocyaniden entsprechen, frappt der immense Stabilitätswachst, den die thermolabilen *N*-Isocyanide bei Metallkoordination erfahren. Damit war der Weg frei für Untersuchungen zur Chemie dieser Liganden. Die wohl bekannteste Reaktion von *C*-Isocyanidkomplexen ist die mit Aminen zu *N,N'*-Diaminocarbenkomplexen^[3]. Es war zu prüfen, ob die *N*-Isocyandialkylamine auch hierin ihren *C*-Analoge folgten oder ob es ausgelöst durch eine mögliche N–N-Bindungsspaltung zu alternativen Reaktionsweisen kommen würde. Hier berichten wir über Umsetzungen von *N*-Isocyanidkomplexen mit sekundären Aminen.



Ergebnisse und Diskussion

1. Pentacarbonyl(cyanamid)-Komplexe der Gruppe-6-Metalle

Läßt man auf Pentacarbonyl(*N*-isocyandialkylamin)-chrom oder -wolfram überschüssiges sekundäres Amin einwirken, so entstehen rasch intensiv gelbe Lösungen, aus denen kristalline gelbe Feststoffe isoliert werden können. Im

Unterschied zu den bei den Umsetzungen mit primären Aminen erhaltenen und auch hier erwarteten (!) Amino(hydrazino)carben-Komplexen^[4] weisen jedoch die neuen Verbindungen **1a–2g** im IR-Spektrum keine $\nu(NH)$ -Banden auf; vielmehr erscheint eine Bande im Bereich von 2260 cm^{-1} , die möglicherweise einer Nitril-Valenzschwingung zuzuschreiben ist. Auch stellten wir fest, daß aus den Umsetzungen *verschiedener* *N*-Isocyanid-Komplexe mit dem *gleichen* Amin stets das *gleiche* Produkt resultierte. Schließlich ergaben die NMR- sowie die analytischen Daten zweifelsfrei, daß die entstandenen Nitril-Komplexe nicht mehr die Alkylreste des ursprünglichen *N*-Isocyandialkylamin-Liganden, sondern die des eingesetzten sekundären Amins enthielten, so daß wir von einem Reaktionsverlauf entsprechend Gl. (1) ausgehen können. Danach erfolgt wie im Fall der primären Amine zunächst die übliche nucleophile Addition zum Amino(hydrazino)carben-Komplex^[4], an die sich jedoch eine N–N-Bindungsspaltung gefolgt oder begleitet von einer Wanderung des Metalls an das Nitren-Stickstoffatom anschließt.

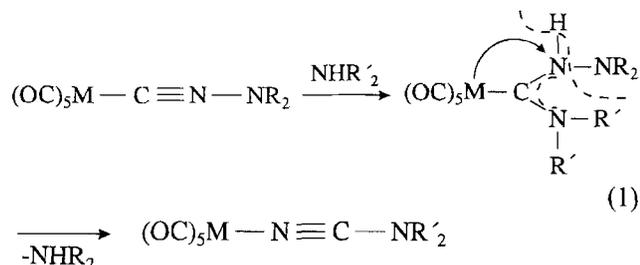
Diese dem Curtius-Abbau analoge Reaktionsbeschreibung wird durch weitere Beobachtungen gestützt: Verfolgt man die Reaktion IR-spektroskopisch, so treten nach sehr kurzen Reaktionszeiten Banden auf, die von Amino(hydrazino)carben-Komplexen stammen können. Bei längeren Reaktionszeiten und hohem Aminüberschuß finden sich im Rohprodukt IR-Banden, die wir nichtkoordiniertem Cyanamid zuordnen können (vgl. dazu 2.). Mit sterisch anspruchsvollen Dialkylaminen wie Diisopropylamin, Dicyclohexylamin oder 2,6-Dimethylpiperidin erfolgt keine

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

Reaktion. Modellbetrachtungen lehren, daß für diese Amine die Gruppenhäufung in der postulierten Carbenkomplex-Zwischenstufe so hoch ist, daß dieser Weg nicht gangbar ist. Umgekehrt reagieren die sterisch anspruchsloseren Amine Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin glatt zu den entsprechenden Cyanamiden.



R' =	Me	Et	nPr	nBu	2R' =	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -
Cr	1a	1b	1c	1d		1e	1f	1g
W	2a	2b	2c	2d		2e	2f	2g



Spaltungen von N-N-Bindungen in Nachbarschaft zu einer Metall-Kohlenstoff-Bindung mit anschließender Umlagerung zu Metall-N-koordinierten Produktkomplexen sind in der metallorganischen Chemie relativ häufig anzutreffende Reaktionssequenzen. Aus Metallcarbonylen und Stickstoffquellen wie Azid oder Hydrazin^[5,6], aber auch umgekehrt aus komplexgebundenem Azid und CO entstehen so Isocyanatokomplexe^[7], wahrscheinlich sogar über den gleichen Übergangszustand^[8]. Die größte Ähnlichkeit mit dem hier beschriebenen Reaktionsverhalten koordinierter N-Isocyanide besitzt zweifellos die Umwandlung des Aminocarbon-Komplexes [Cr(CO)₅CN(Et)₂]⁺ mittels N₃⁻ in den Cyanamidkomplex [Cr(CO)₅N≡C-NEt₂], von dem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt^[9]. Mit Hydrazinen lassen sich auch spezielle Carben- in Nitrilliganden überführen^[10], und eine weitere besondere Verwandtschaft besteht zu den erst kürzlich gefundenen Reaktionen zwischen Metallo-Nitrilyliden der Gruppe-6-Metalle und Aryldiazoniumsalzen, die u. a. zu Cyanamidin-Komplexen [M(CO)₅{N≡C-N=C(CO₂Et)-NHAr}] führen^[11]. Übrigens können selbst N=N-Doppelbindungen mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen bereits unter sehr milden Bedingungen gespalten werden; da man heute annimmt, daß die enzymatische Reduktion von molekularem Stickstoff über Diimin-Zwischenstufen verläuft, sind solche Prozesse auch von biologischem Interesse^[12].

Einige der hier beschriebenen Cyanamid-Komplexe wurden erstmals 1966 auf direktem Weg dargestellt und untersucht^[13].

Ausgewählte IR-Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt, die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren enthält Tab. 2. In den Massenspektren dominieren jeweils die Moleküllinie, die Linien der durch sukzessiven CO-Austritt gebildeten Fragmente und die Masselinie L⁺ des intakten Liganden (Experimenteller Teil). „Komplementäre“ Schiffbasen-Kom-

plexfragmente (wie in den Massenspektren der zugrundeliegenden Isocyanamin-Komplexe^[2]) wurden jedoch nicht beobachtet.

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten [cm⁻¹] der Dialkylcyanamid-Komplexe 1a–2g

	v(CH)	v(NC)	v(CO)	Phase
1a	2937w	2268m	2072m, 1927vs, 1895s, 1878s	KBr
1b	2986w, 2938w, 2908w	2260m	2071m, 1932vs, 1891s	KBr
1c	2973m, 2937w, 2865w	2263m	2072m, 1939vs, 1892s	KBr
1d	2963m, 2943w, 2892w	2261m	2074m, 1940vs, 1894s	KBr
1e	2992w, 2962w, 2937w, 2901w	2262m, 2262w	2075m, 1940vs, 2072w, 1948w, 1940vs, 1895sh,w	KBr, CHCl ₃
1f	2963m, 2937w, 2860m	2261m	2072m, 1938vs, 1890s	KBr
1g	2978w, 2927w, 2908sh, 2860m	2259m	2070m, 1939vs, 1892s	KBr
2a	2934w	2262m	2073m, 1921vs, 1869s	KBr
		2265	2075m, 1978w, 1934vs, 1890sh	CH ₂ Cl ₂
2b	2984w, 2940w, 2901w	2260m	2077m, 1940vs, 1908vs	KBr
		2256w	2074m, 1982w, 1950m, 1937vs, 1915s	Cyclohexan
2c	2974m, 2939w, 2865w	2261m	2074, 1940vs, 1902s	KBr
2d	2963m, 2943w, 2892w	2259m	2071m, 1939vs, 1907s	KBr
2e	2290w, 2960w, 2930w, 2900w	2260m, 2258w	2076m, 1927vs, 2072w, 1982w, 1937vs, 1928s, 1914m	KBr, Cyclohexan
2f	2959m, 2934w, 2863m	2260m-s, 2258w	2073m, 1935vs, 1875s, 2074m, 1983w, 1939vs, 1917s	KBr, n-Hexan
2g	2980w, 2928w, 2906sh, 2863m	2260m-s	2068m, 1918vs	KBr

2. Amin(guanidin)platin(II)-Komplexe

Verschiedene Diiodobis(N-isocyanidialkylamin)platin(II)-Spezies ergeben mit Diethylamin in großem Überschuß wiederum unabhängig vom speziellen N-Isocyanidliganden ein und dasselbe Reaktionsprodukt (3a). Weitere stabile gelb-orange Verbindungen 3b, c entstehen mit Piperidin und Morpholin mit 20–30% Ausbeute.

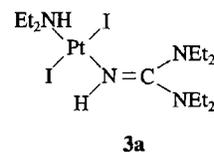
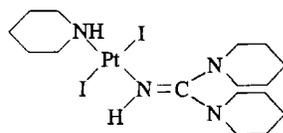
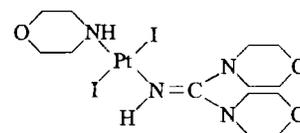
Die IR-Spektren dieser Komplexe weisen Banden um 3380–3330 und 3190–3170 cm⁻¹ auf, die v(NH)-Schwingungen zugeordnet werden können. Ein sich von hier aus bis ca. 1600 cm⁻¹ erstreckendes „Fenster“ macht deutlich, daß im Molekül keine C≡N- oder N≡C-Dreifachbindungen vorhanden sind. Zwei starke Banden bei etwa 1570 und 1520 cm⁻¹ sprechen für einen N,N,N',N'-Tetraalkylguani-

Tab. 2. Ausgewählte ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1a–2g** (δ -Werte, Solvens CDCl_3 , int. Standard CHCl_3)

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
1a	2.94 (CH_3 , s, 6H)	217.8 (CO_{trans}), 215.1 (CO_{cis}), 125.6 (NC), 38.8 (CH_3)
1b	3.04 (CH_2 , q, 4H), 1.16 (CH_3 , t, 6H)	219.9 (CO_{trans}), 215.2 (CO_{cis}), 125.3 (CN), 46.1 (CH_2), 12.9 (CH_3)
1c	3.00 (NCH_2 , t, 4H), 1.32 (CH_2 , sext, 4H), 1.10 (CH_3 , t, 6H)	220.1 (CO_{trans}), 215.1 (CO_{cis}), 124.9 (NC), 54.1 (NCH_2), 21.6 (CH_2), 10.8 (CH_3)
1d	2.94 (NCH_2 , t, 4H), 1.33 (CH_2 , m, 4H), 1.05 (CH_2 , m, 4H), 0.97 (CH_3 , t, 6H)	220.6 (CO_{trans}), 215.4 (CO_{cis}), 125.9 (NC), 52.1 (NCH_2), 34.2 (CH_2), 20.1 (CH_2), 13.8 (CH_3)
1e	3.08 (NCH_2 , m, 4H), 1.63 (CH_2 , m, 4H)	220.9 (CO_{trans}), 215.3 (CO_{cis}), 125.9 (NC), 49.7 (NCH_2), 23.1 (CH_2)
1f	3.10 (NCH_2 , m, 4H), 1.65 (CH_2 , m, 6H)	220.2 (CO_{trans}), 215.7 (CO_{cis}), 125.3 (NC), 49.2 (NCH_2), 27.3 (CH_2), 23.4 (CH_2)
1g	3.72 (OCH_2 , dt, 4H), 3.24 (NCH_2 , dt, 4H)	220.6 (CO_{trans}), 215.9 (CO_{cis}), 125.8 (NC), 67.2 (OCH_2), 48.4 (NCH_2)
2a	2.92 (CH_3 , s, 6H)	200.8 (CO_{trans}), 196.6 (s + ^{183}W -Satelliten, CO_{cis} ; $^1J_{\text{WC}} = 125$ Hz), 123.8 (NC), 35.9 (CH_3)
2b	3.04 (CH_2 , q, 4H), 1.16 (CH_3 , t, 6H)	200.4 (CO_{trans}), 196.4 (s + ^{183}W -Satelliten, CO_{cis} ; $^1J_{\text{WC}} = 118$ Hz), 124.0 (NC), 46.2 (CH_2), 13.2 (CH_3)
2c	2.98 (NCH_2 , t, 4H), 1.32 (CH_2 , sext, 4H), 1.08 (CH_3 , t, 6H)	200.7 (CO_{trans}), 196.6 (s + ^{183}W -Satelliten, CO_{cis} ; $^1J_{\text{WC}} = 122$ Hz), 123.4 (NC), 54.0 (NCH_2), 21.4 (CH_2), 10.5 (CH_3)
2d	2.96 (NCH_2 , t, 4H), 1.34 (CH_2 , m, 4H), 1.02 (CH_2 , m, 4H), 0.94 (CH_3 , t, 6H)	200.6 (CO_{trans}), 196.5 (s + ^{183}W -Satelliten, CO_{cis} ; $^1J_{\text{WC}} = 119$ Hz), 123.9 (NC), 52.5 (NCH_2), 34.3 (CH_2), 20.0 (CH_2), 13.7 (CH_3)
2f	3.08 (NCH_2 , m, 4H), 1.62 (CH_2 , m, 6H)	200.8 (CO_{trans}), 196.8 (s + ^{183}W -Satelliten, CO_{cis} ; $^1J_{\text{WC}} = 120$ Hz), 49.2 (NCH_2), 27.3 (CH_2), 23.4 (CH_2)

din-Liganden, der sich durch nucleophile Addition von überschüssigem Amin an intermediär entstandenes, *Platin(II)-aktiviertes* Cyanamid gebildet hat^[14]. Während der hochsymmetrische Guanidinium-Grundkörper $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ selbst nur eine IR-aktive CN-Valenzschwingung aufweist [$\nu_3(\text{E}')$: 1640 cm^{-1}], sind für Moleküle der weniger symmetrischen Form ZXY_2 (X = Zentralatom, hier C), wie sie die Komplexe **3** und die Guanidin-Liganden in **3** darstellen, solche Bandenaufspaltungen typisch^[15]. In Verbindung **3c** tritt zusätzlich eine schwache Bande bei 1709 cm^{-1} auf, die einem eingelagerten Aceton zugeordnet wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum von (Diethylamin)diiodo- (N,N,N',N') -tetraethylguanidin)platin(II) (**3a**) geben die Guanidin-Ethylgruppen Anlaß zu zwei Triplets und zwei Quartetts, die vermutlich aus ihren unterschiedlichen *exo*- und *endo*-Positionen resultieren; ein Methyl-Triplett stammt

**3a****3b****3c**

vom Aminliganden. Die Methylenprotonen am quartären Stickstoff des koordiniertenamins sind diastereotop und treten deshalb als zwei Multipletts in Resonanz. Das ^{13}C -NMR-Signal des zentralen Guanidin-Kohlenstoffatoms erscheint bei $\delta = 166.4$ (Experimenteller Teil).

In den Massenspektren der Verbindungen wird jeweils der Molekülpeak beobachtet, gefolgt von der Abspaltung zweier Moleküle HI und anschließender Amin-Abspaltung. Die Massenslinie des freien Guanidin-Liganden erscheint mit schwacher Intensität.

3. Kristall- und Molekülstruktur von **3a**

Im Kristallverband liegen diskrete Amin(guanidin)platin-Komplexmoleküle vor, von denen eines in Abb. 1 gezeichnet ist. Die Koordinationsgeometrie des zentralen Platin-Atoms ist in guter Näherung pseudoquadratisch-planar. Die I–Pt–N-Winkel liegen zwischen 89 und 93° , die größte Abweichung von der „besten Ebene“ N1, I1, N2, I2, Pt beträgt $0.07(1)$ Å. Die beiden *trans*-ständigen Iodoliganden haben zum Platin-Atom identische Abstände, die beiden Pt–N-Bindungslängen unterscheiden sich dagegen deutlich voneinander: Während die Bindungslänge zwischen dem Platin-Zentrum und dem pyramidalen Aminstickstoff N2 – er steht nach „Beste-Ebenen-Rechnungen“ $0.46(1)$ Å über der Ebene C2, C3, Pt – $2.092(9)$ Å beträgt, ist der Pt–N1-Abstand mit $2.007(9)$ Å merklich kürzer, was mit dem hohen sp^2 -Anteil am Hybridisierungszustand von N1 zu erklären ist. Die Umgebung von C1 ist bei einem mittleren Atomabstand von der Ebene N1, N3, N4, C1 von nur $0.004(1)$ Å praktisch planar. Die C1–N-Abstände liegen zwischen 1.32 und 1.36 Å; wegen der hohen Standardabweichung sind sie nicht signifikant verschieden. Auch an anderen röntgenstrukturanalytisch untersuchten Guanidinylligandenverbindungen wurden praktisch gleich lange CN-Bindungen gefunden, was im Einklang mit den gängigen Mesomerievorstellungen steht^[16,17]. Dazu paßt auch die weitgehende Einebnung der Umgebungen der Stickstoffatome N3 und N4: Sie befinden sich nur $0.17(1)$ bzw. $0.03(1)$ Å über den Ebenen, die aus den angebondenen Nichtwasserstoffatomen C1, C4, C5 bzw. C1, C6, C7 gebildet werden. Diese beiden Ebenen bilden mit der Guanidinium-Hauptebene Interplanarwinkel von 39.2 und 29.8° .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthese und

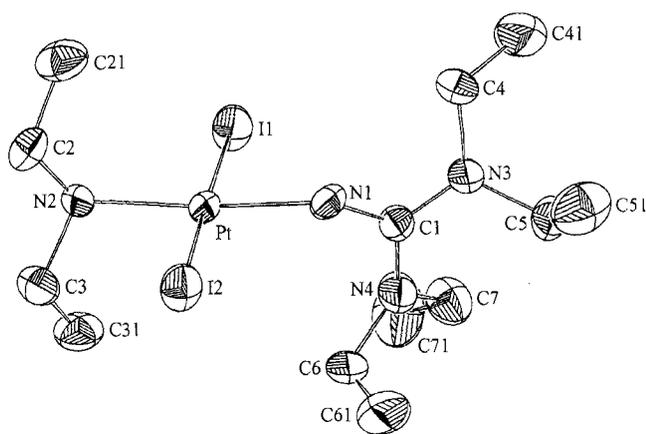


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen von **3a**; Bindungslängen [Å]: Pt–I(1) 2.597(2), Pt–I(2) 2.597(2), Pt–N(1) 2.006(9), Pt–N(2) 2.095(9), N(1)–C(1) 1.32(1), C(1)–N(3) 1.36(1), C(1)–N(4) 1.35(2); Bindungswinkel [°]: I(1)–Pt–N(1) 89.4(3), I(1)–Pt–N(2) 88.5(2), I(2)–Pt–N(1) 89.0(3), I(2)–Pt–N(2) 93.1(2), Pt–N(1)–C(1) 132.7(9), N(1)–C(1)–N(3) 121.0(10), N(1)–C(1)–N(4) 120.8(9), N(3)–C(1)–N(4) 118.3(9)

Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ für die großzügige finanzielle Förderung unserer Arbeiten sowie Herrn Prof. Dr. J. Fuchs für die Durchführung der Röntgenstrukturmessung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Argon und in getrockneten, argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die *N*-Isocyanid-Komplexe $M(\text{CO})_5\text{CNR}_2^{[2]}$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) und $\text{PtI}_2(\text{CN-NR}_2)_2^{[1]}$ [$R = \text{Et}, i\text{Pr}$; $2R = -\{\text{MeCH}(\text{CH}_2)_3\text{CHMe}-\}$] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

IR: Beckman IR 4220 und Perkin-Elmer 983. – NMR: Bruker AM 270. – MS: Varian CH 5 und Finnigan Mat 711 (Anregungsenergie jeweils 80 eV). – Elementaranalysen: CHN-Rapid. – Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Gallenkamp Melting Point Apparatus oder Büchi Modell 510.

1. *Pentacarbonyl(dimethylcyanamid)chrom(0)* (**1a**) und *-wolf-ram(0)* (**2a**): In eine auf -78°C gekühlte Suspension von 2.00 mmol $[\text{M}(\text{CO})_5\text{CNR}_2]$ in 20 ml Pentan wird überschüssiges Dimethylamin einkondensiert. Dann wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei der Ausgangskomplex in Lösung geht und vollständig reagiert. Nach 10 min wird die intensiv gelbe Lösung eingengt, die entstandenen Kristalle werden abgesaugt und mit wenig kaltem *n*-Heptan nachgewaschen. Die analysereinen Verbindungen fallen mit 80–90% Ausbeute an und können aus Ethanol/Wasser umkristallisiert werden. – MS, m/z (%): **1a**: 262 (81) $[\text{M}^+]$, 234 (59) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 206 (64) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 178 (89) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 150 (100) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO}]$, 122 (38) $[\text{M}^+ - 5 \text{CO}]$, 70 (48) $[\text{L}^+]$. – **2a**: 394 (81) $[\text{M}^+]$, 366 (17) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 338 (65) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 310 (100) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 282 (84) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO}]$, 254 (88) $[\text{M}^+ - 5 \text{CO}]$, 69 (35) $[\text{L}^+ - \text{H}]$.

Über Ausbeuten, Analysen, Farben und Schmelzpunkte gibt Tab. 3 Auskunft; die Molekülmassen wurden größtenteils massenspektroskopisch ermittelt (Exp. Teil).

2. *Pentacarbonyl(dialkylcyanamid)chrom(0)* (**1b–g**) und *-wolf-ram(0)* (**2b–g**): Eine Lösung von 2.00 mmol des jeweiligenamins versetzt und 2 h gerührt. Danach wird auf etwa 5 ml eingengt; die entstandenen Kristalle werden abgesaugt und mit wenig Pentan gewaschen. Etwaige ölige Produkte werden in Ethanol aufgenommen und mit

Tab. 3. Analysen, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen **1a–3c** (^[a] Analysenwerte für ein Addukt mit 1/2 Molekül Aceton berechnet)

	Summenformel (Molmasse)	Farbe	Analysendaten Gef. (Ber.)			Zers.-P. [°C]	Ausb. [%]
			%C	%H	%N		
1a	$\text{C}_8\text{H}_6\text{CrN}_2\text{O}_5$ (262.14)	gelb	36.45 (36.65)	2.24 (2.31)	10.48 (10.69)	84	78
1b	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_5$ (290.20)	gelb	41.31 (41.39)	3.32 (3.47)	9.57 (9.65)	75	59
1c	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_5$ (318.25)	gelb	45.18 (45.29)	4.61 (4.43)	8.72 (8.80)	87	53
1d	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_5$ (346.30)	gelb	48.21 (48.56)	5.18 (5.24)	8.29 (8.09)	76	42
1e	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_5$ (288.18)	gelb	41.85 (41.68)	2.79 (2.80)	9.64 (9.72)	135–138	50
1f	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_5$ (302.21)	gelb	43.81 (43.72)	3.45 (3.34)	9.33 (9.27)	93	50
1g	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_6$ (304.18)	gelb	39.58 (39.49)	2.72 (2.65)	9.23 (9.21)	111–113	50
2a	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (394.00)	gelb	24.82 (24.39)	1.83 (1.53)	7.18 (7.11)	102	85
2b	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (422.05)	hellgelb	28.31 (28.46)	2.33 (2.39)	6.66 (6.64)	84–86	66
2c	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (450.11)	gelb	31.79 (32.02)	3.26 (3.14)	5.98 (6.22)	93	46
2d	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (478.16)	gelb	35.08 (35.17)	3.67 (3.79)	5.81 (5.86)	87	38
2e	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (420.03)	gelb	29.60 (28.60)	2.18 (1.92)	6.79 (6.67)	100	~50
2f	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (434.06)	gelb	30.79 (30.44)	2.24 (2.32)	6.55 (6.45)	144	~50
2g	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (436.03)	gelb	28.11 (27.55)	1.99 (1.85)	6.33 (6.42)	119	~50
3a	$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{N}_4\text{Pt}$ (693.31)	orange	22.60 (22.52)	4.44 (4.65)	7.96 (8.08)	82	64
3b	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{N}_4\text{Pt}$ (729.35)	orange	27.29 (26.35)	4.18 (4.42)	7.57 (7.68)	152	37
3c^[a]	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{Pt}$ (735.26)	orange	22.94 (22.79)	3.47 (3.82)	7.05 (7.33)	158	68

wenig Wasser gefällt. – MS, m/z (%): **1c**: 318 (73) $[\text{M}^+]$, 290 (62) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 262 (58) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 234 (81) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 206 (100) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO}]$, 178 (42) $[\text{M}^+ - 5 \text{CO}]$, 126 (54) $[\text{L}^+]$. – **1d**: 346 (68) $[\text{M}^+]$, 318 (67) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 290 (68) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 262 (100) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 234 (81) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO}]$, 206 (36) $[\text{M}^+ - 5 \text{CO}]$. – **2c**: 450 (100) $[\text{M}^+]$, 422 (32) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 394 (50) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 366 (58) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 338 (35) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO}]$, 310 (12) $[\text{M}^+ - 5 \text{CO}]$, 125 (54) $[\text{L}^+ - \text{H}]$. – **2d**: 478 (67) $[\text{M}^+]$, 450 (43) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 422 (52) $[\text{M}^+ - 2 \text{CO}]$, 394 (63) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$, 366 (39) $[\text{M}^+ - 4 \text{CO}]$, 338 (23) $[\text{M}^+ - 5 \text{CO}]$, 154 (38) $[\text{L}^+]$.

3. (*Dialkylamindiido(N,N,N',N'-tetraalkylguanidin)platin(II)*) (**3a–c**): 2.00 mmol $[\text{PtI}_2(\text{CNR}_2)_2]$ werden mit 10 ml des jeweiligenamins versetzt und 12 h gerührt. Anschließend wird das überschüssige Amin i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet. Umkristallisieren aus heißem *n*-Hexan (**3a, b**) oder Aceton/ H_2O ergibt die gelborangefarbenen analysereinen Substanzen. – IR (KBr): **3a**: $\tilde{\nu} = 3374 \text{ m}, 3178 \text{ m cm}^{-1}$ (NH), 2972 m, 2925 w, 2867 w (CH), 1561 s, 1512 s ($\text{C}\equiv\text{N}$). – **3b**: 3375 m, 3189 m (NH), 2976 w, 2927 s, 2846 m (CH), 1560 s, 1523 s ($\text{C}\equiv\text{N}$). – **3c**: 3332 m, 3177 m (NH), 2957 m, 2893 w, 2893 m (CH), 1709 w ($\text{C}=\text{O}$), 1578 s, br., 1521 s ($\text{C}\equiv\text{N}$). – ^1H NMR: **3a** (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (t, 6H, Me), 1.2 (t, 6H, Me), 1.48 (t, 6H, Me), 2.74 (m, 2H, HNCH_2), 3.08 (q, 4H, CH_2), 3.28 (m, 2H, HNCH_2),

3.66 (s, br, 1 H, NH), 3.70 (s, br, 1 H, NH), 3.92 (q, 4 H, CH₂). – **3c**: [D₆]Aceton: 3.92 (m, 4 H, OCH₂), 3.78 (m, 4 H, OCH₃), 3.64–3.50 (m, 12 H, OCH₂; NCH₂), 3.24 (m, 4 H, NCH₂), 2.84 (s, 1 H, NH), 2.80 (s, 1 H, NH), 2.05 (s, 3 H, CH₃). – ¹³C NMR: **3a** (CDCl₃): δ = 12.8 (s, Me), 13.3 (s, Me), 14.9 (s, Me), 42.6 (s, CH₂), 42.9 (s, CH₂), 52.0 (s, HNCH₂), 166.4 (s, N=C). – **3c**: 68.6 (OCH₂), 67.0 (OCH₂), 66.6 (OCH₂), 54.8 (NCH₂), 49.8 (NCH₂), 49.1 (NCH₂). – MS, *m/z* (%): **3a**: 693 (41) [M⁺], 437 (59) [M⁺ – 2 HI], 364 (13) [M⁺ – 2 HI – HNEt₂]. – **3b**: 729 (5) [M⁺], 473 (6) [M⁺ – 2 HI]. – **3c**: 735 (1) [M⁺], 607 (2) [M⁺ – HI], 480 (3) [M⁺ – HI – I], 392 (1) [M⁺ – 2 HI – HNR₂].

Tab. 4. Kristall- und Meßdaten von **3a**

Summenformel: C ₁₃ H ₃₂ I ₂ N ₄ Pt; Molmasse 693.31 g/mol; Kristallhabitus: orangefarbene Nadeln; Kristallabmessungen: 0.68 × 0.18 × 0.08 mm; Raumgruppe: P2 ₁ /n; Z = 4; a = 14.34(1), b = 7.724(3), c = 20.10(1) Å; β = 107.11(4)°; V = 2128.25 Å ³ ; d _{ber} = 2.159 g cm ⁻³ ; μ(Mo K _α) = 98.29 cm ⁻¹ ; Absorptionskorrektur: 0.726 ≤ A ≤ 1.611; 4° ≤ 2θ ≤ 50°; Scan-Modus: ω-scan; Gesamtzahl unabhängiger Reflexe: 3750; beobachtete Reflexe: [I ≥ 2 σ(I)]: 2800, 181 verfeinerte Parameter, max. Restelektronendichte: 1.476 e/Å ³ ; max. Parameterveränderung beim letzten Verfeinerungszyklus (Bruchteil der Standardabweichung): 0.827
--

4. Röntgenstrukturanalyse von **3a**^[18]: Geeignete Einkristalle wurden aus *n*-Hexan bei –18°C erhalten. Weissenberg-Filmaufnahmen ergaben monokline Symmetrie mit den Reflexionsbedingungen *h0l*: *h* + *l* = 2*n*, *h00*: *h* = 2*n*, *0k0*: *k* = 2*n* und *00l*: *l* = 2*n*. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 4) und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden und sukzessiver Differenz-Fourier-Synthesen (XTAL 3.0^[19]) gelöst, die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimierung der Funktion Σw · (|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] XXIII. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 631–637.

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

- [3] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 21.
- [4] [4a] W. P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Universität München, **1976**. – [4b] W. P. Fehlhammer, R. Metzner, P. Luger, Z. Dauter, in Vorbereitung.
- [5] [5a] W. Beck, H. S. Smedal, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *6*, 249. – [5b] W. Beck, H. Werner, H. Engelmann, H. S. Smedal, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2143. – [5c] W. Beck, H. Werner, H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 331.
- [6] R. J. Angelici, L. Busetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3197.
- [7] [7a] W. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 169. – [7b] W. Beck, M. Bauder, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, H. Schächl, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 143.
- [8] W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 143.
- [9] [9a] E. O. Fischer, W. Kleine, U. Schubert, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, C40. – [9b] U. Schubert, D. Neugebauer, P. Friedrich, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1978**, *34*, 2293.
- [10] [10a] E. O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 963. – [10b] J. A. Connor, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 329.
- [11] U. Eckert, C. Robl, W. P. Fehlhammer, *Organometallics* **1993**, *12*, 3241.
- [12] G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 514.
- [13] H. Bock, H. tom Dieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 9.
- [14] [14a] Nucleophile Additionen an Nitril- und Cyanamidkomplexe sind einschließlich ihrer kinetischen Aspekte gut untersucht, z.B.: R. P. Houghton, *Metal Complexes in Organic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1979**, S. 181f.; N. E. Dixon, D. P. Fairlie, W. G. Jackson, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4038. – [14b] Neueste präparative Arbeiten zu diesem Thema sind: R. A. Michelin, R. Bertani, M. Mozzon, G. Bombieri, F. Benetollo, R. J. Angelici, *Organometallics* **1991**, *10*, 1751; A. Michelin, R. Bertani, M. Mozzon, G. Bombieri, F. Benetollo, R. J. Angelici, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 959.
- [15] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, **1978**.
- [16] G. P. Jones, P. J. Pauling, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1979**, *9*, 273.
- [17] I. L. Karle, J. Karle, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 835.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57887, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] S. R. Hall, J. M. Stewart, XTAL 3.0, University of Australia and University of Maryland.

[388/93]