

Pseudoelementverbindungen. XI. [1]**Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten von Cyanamidonitrat
[NO₂NCN]⁻**

L. Jäger*, C. Tretner, H. Hartung und M. Biedermann

Halle/Saale, Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1997.

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Es werden mit dem ionischen, potentiell ambidenten Liganden Cyanamidonitrat Komplexe der Typen [MX(PPh₃)₃], [MX(PPh₃)₂]₂ (M = Cu^I, Ag^I) sowie *trans*-[Pt(H)X(PPh₃)₂] (X⁻ = [NO₂NCN]⁻) vorgestellt. Die Verbindungen wurden ¹H-NMR-, ³¹P-NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Für [Cu(NO₂NCN)(PPh₃)₂]₂ und [Ag(NO₂NCN)(PPh₃)₂]₂ liegen Kristallstrukturanalysen vor.

Cyanamidonitrat wird in den Komplexen [MX(PPh₃)₃] und *trans*-[Pt(H)X(PPh₃)₂] einzähnig über das endständige N-Atom der Nitrilgruppe koordiniert. In den dimeren Komplexen [MX(PPh₃)₂]₂ liegt das Anion als zweizähniger Brückenligand vor. Überraschend werden beide koordinativen Bindungen über die Stickstoffatome der NCN-Gruppe ausgebildet.

Pseudoelement Compounds. XI. [1]**Investigations on the Coordination Behaviour of Cyanamidonitrate [NO₂NCN]⁻**

Abstract. With the ionic, potentially ambidentate ligand cyanamidonitrate complexes of the types [MX(PPh₃)₃], [MX(PPh₃)₂]₂ (M = Cu^I, Ag^I) and *trans*-[Pt(H)X(PPh₃)₂] (X⁻ = [NO₂NCN]⁻) are introduced. The new compounds are characterized by ¹H NMR, ³¹P NMR, and IR spectroscopy. The crystal structures of [Cu(NO₂NCN)(PPh₃)₂]₂ and [Ag(NO₂NCN)(PPh₃)₂]₂ are reported.

In the complexes [MX(PPh₃)₃] and *trans*-[Pt(H)X(PPh₃)₂]

cyanamidonitrate is unidentately coordinated through the nitrile group end-on. In the dimeric complexes [MX(PPh₃)₂]₂ the anion acts bidentately as a bridging ligand. Surprisingly, both coordinative bonds are formed through nitrogen atoms of the NCN group.

Keywords: Pseudoelement compounds; cyanamidonitrate; copper(I); silver(I); platinum(II); crystal structure

Einleitung

In der Vergangenheit wurde für Cyanamide des Typs [XNCN]⁻ ein differenziertes Koordinationsverhalten in Abhängigkeit von den Substituenten X (X = Ar, CN, C(O)R, P(O)R₂, P(S)R₂, P(NCNR)₂, SO₂R) hinsichtlich dominierender Donatoratome und der Zähigkeit

nachgewiesen. So tritt das Pseudohalogenid [N(CN)₂]⁻ (X = CN) bevorzugt als Brückenligand auf, wobei sowohl bei Ein- [2] als auch bei Zweizähnigkeit [3] ausschließlich terminale N-Atome an den Bindungen beteiligt werden. Die Bevorzugung des endständigen Stickstoffatoms gilt bei Einzähnigkeit offensichtlich für fast alle Spezies dieses Typs. Lediglich [Ph₂P(S)NCN]⁻ koordiniert ausgeprägt weiche Bindungspartner über das Schwefelatom [4]. Während Cyanamidophosphinat bevorzugt einzähnig auftritt, bilden NCN-modifizierte Carboxylate (X = C(O)R [5]) sowie Sulfonate (X = SO₂R [6, 7]) Komplexe, in denen diese Liganden in zweizähniger Brückenfunktion unter zusätzlicher

* Korrespondenzadresse:

Dr. L. Jäger
Fachbereich Chemie
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg
D-06099 Halle/Saale

Einbeziehung eines Sauerstoffatoms als Donator auftreten. Für Arylcyanamide $[\text{ArNCN}]^-$ ist neben Ebenfalls Zweizähnigkeit nachgewiesen. Hier werden Komplexe beschrieben, in denen der Stickstoff der Nitrilgruppe als Brückenkopffatom oder die NCN-Gruppe als 1,3-Brücke auftritt [8].

Unlängst haben wir Cyanamidonitrat in die Betrachtungen einbezogen und hier zunächst Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{Sn}-\text{NCN}-\text{NO}_2$ dargestellt [9]. Wie die Kristallstrukturanalyse des Me_3Sn -Vertreters ergab, ist in diesen Verbindungen $[\text{NO}_2\text{NCN}]^-$ neben dem Cyan- auch mit dem Amid-N-Atom an der Koordination beteiligt. Es verknüpft als zweizähniger Brückenligand jeweils zwei Sn-Atome miteinander, so daß eine polymere Kettenstruktur ausgebildet wird. Im Gegensatz dazu fungiert Cyanamidonitrat in dem Koordinationspolymeren $[\text{Cu}(\text{NO}_2\text{NCN})_2(\text{iz})_2]$ als 1,5-Brückenligand mit Bindungen über das terminale N- und ein O-Atom [11].

Ergebnisse und Diskussion

Die Bindungsverhältnisse im Cyanamidonitrat $[\text{NO}_2\text{NCN}]^-$ (**1**) lassen sich durch die mesomeren Grenzstrukturen **1a–1c** beschreiben. Das Röntgenphotoelektronenspektrum von $\text{K}[\text{NO}_2\text{NCN}]$ zeigt drei Signale bei 399,5, 400,8 und 406,8 eV [10]. Durch Vergleich insbesondere mit Dicyanamid wurde dem terminalen Stickstoffatom die höchste Elektronendichte zugeordnet. Die Gegenüberstellung der IR-Spektren von Nitrat (KNO_3 $\nu_3 = 1370 \text{ cm}^{-1}$ [12]) und Cyanamidonitrat ($\text{K}[\text{NO}_2\text{NCN}]$ $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1441 \text{ cm}^{-1}$) zeigt, daß mit Einführung der NCN-Gruppe in dieses Ion die NO-Bindungsordnung ansteigt, so daß den Grenzstrukturen **1a** und **1b** (Abb. 1) ein stärkeres Gewicht beigemessen werden kann. Für koordinative Bindungen stehen damit neben Sauerstoff die beiden N-Atome der NCN-Gruppe zur Verfügung. Bei Einzähnigkeit sollte in Abhängigkeit vom Metallion die Bindung über eines der terminalen Atome erfolgen. Bei Zweizähnigkeit sind ebenfalls mehrere Bindungsarten denkbar: Chelatfunktion (ONO) und Brückenfunktion (ONO, NCN, NCNNO).

Wir haben mit dem Liganden **1** Komplexe mit Kupfer(I), Silber(I) und Platin(II) dargestellt und diese mit homologen Nitratkomplexen verglichen. Während für Aussagen zur Bindungsart von **1** in den Komplexen $[\text{MX}(\text{PPh}_3)_n]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$) insbesondere Schwingungsspektren aussagekräftig sind, können für $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{H})\text{X}(\text{PPh}_3)_2]$ zusätzlich Protonenspektren herangezogen werden.

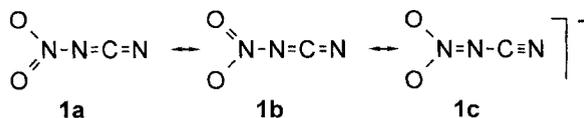
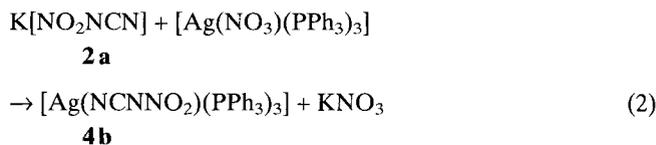
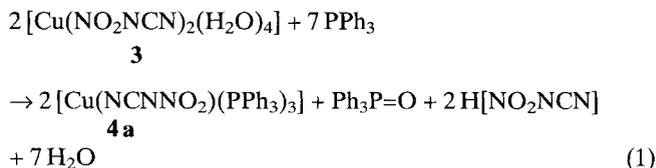
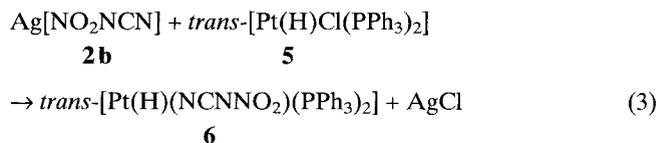


Abb. 1 Mesomere Grenzstrukturen für Cyanamidonitrat

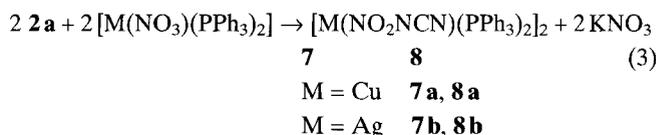
Zunächst haben wir Komplexe von Kupfer(I) und Silber(I) mit **1** in einzähniger Funktion dargestellt. Kupfer(II)-nitrat wird durch Triphenylphosphan zu $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ reduziert [13]. Gemäß Gl. (1) beobachtet man analog eine Reduktion von Kupfer(II)-cyanamidonitrat-4-hydrat. Für die Synthese des homologen Silberkomplexes haben wir $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ mit $\text{K}[\text{NO}_2\text{NCN}]$ umgesetzt und Nitrat gegen **1** ausgetauscht.



Setzt man $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ mit Silbercyanamidonitrat in siedendem Methylenchlorid um, kann man **6** aus der Reaktionslösung isolieren.



Zur Darstellung von Komplexen mit **1** in zweizähniger Funktion bringt man $[\text{M}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}$) mit Kaliumcyanamidonitrat zur Reaktion.



Die Bindungsart des potentiell ambidenten Liganden **1** kann man zunächst auf der Grundlage der IR-Spektren diskutieren. Charakteristische Valenzschwingungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Im Bereich der Schwingung $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ zeigt der Vergleich der Spektren des Kaliumsalzes **2a** und der abgeleiteten Koor-

Tabelle 1 Charakteristische IR-Daten von Cyanamidonitrat-Derivaten [$\text{cm}^{-1}/\text{KBr}$]

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
2a	2196 st	1440 st	1288 sst
2b	2196 sst	1440 st	1290 sst
3	2231 m, 2185 st	1448 st	1285 sst
4a	2180 sst	1465 st	1257 sst
4b	2171 sst	1456 st	1262 sst
6	2199 st	1476 st	1256 sst
8a	2178 sst	1464 st	1257 sst
8b	2184 sst	1467 st	1262 sst

dinationsverbindungen **4**, **6** und **8** keine signifikanten und für die Bindungsart bezeichnenden Änderungen. Während man für **6** praktisch keine Verschiebung feststellen kann, werden unabhängig von der Zähigkeit des Liganden bei den Komplexen **4** und **8** diese Absorptionen leicht nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Eindeutig mit der Koordination verbunden ist die stärkere Differenzierung der Schwingungen ν_{as} und $\nu_s(\text{NO}_2)$, wobei erstere bis zu 36 cm^{-1} nach höheren und letztere um bis zu 32 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben wird. Ihre Lage stimmt gut überein mit der der entsprechenden Schwingungen für einzähnig koordiniertes Nitrat [12], so daß die NO_2 -Gruppe in keinem Fall in die Koordination einbezogen ist. Vergleicht man die IR-Spektren von $\text{Me}_3\text{Sn-NCN-NO}_2$ (2197 sst , 1445 sst , 1293 st cm^{-1}) und von **8** miteinander, so sind sie im Bereich der charakteristischen Schwingungen von **1** ähnlich; eine 1,3-Brückenfunktion der NCN-Gruppe ist daher wahrscheinlich.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** weist für das Hydrid-H-Atom eine chemische Verschiebung von $\delta = -16,62\text{ ppm}$ (CDCl_3) aus. Der Vergleich mit anderen Komplexen des Typs $\text{trans-[Pt(H)X(PPh}_3)_2]$ [$^1\text{H-NMR}$ (ppm/CDCl_3) δ für $\text{X} = \text{Cl}$ $-16,27$; $\text{X} = \text{NCN-CN}$ $-16,7$; $\text{X} = \text{NCO}$ $-16,7$] [6, 14] charakterisiert den Liganden eindeutig als über das terminale N-Atom gebunden. Wie die folgende Reihe für $\text{trans-[Pt(H)X(PEt}_3)_2]$ zeigt, kann man bei diesen Verbindungen anhand der

chemischen Verschiebungen deutlich zwischen N- und O-Donatorliganden unterscheiden: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{ppm/C}_6\text{H}_6$) δ für $\text{X} = \text{Cl}$ $-16,9$; $\text{X} = \text{I}$ $-5,5$; $\text{X} = \text{NO}_2$ $-19,7$; $\text{X} = \text{ONO}_2$ $-23,8$ [14].

Kristallstrukturanalyse von **8a** und **8b**

Die im Kristall vorliegenden Molekülstrukturen von **8a** und **8b** sind mit den verwendeten Atombezeichnungen in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tab. 2 entnommen werden.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen bestätigen und erweitern die auf der Grundlage spektroskopischer Daten getroffenen Strukturangaben. **8a** und **8b** sind zwar im kristallographischen Sinne nicht isotyp; sie kristallisieren in unterschiedlichen Raumgruppen und lösungsmittelfrei (**8a**) bzw. als CHCl_3 -Solvat (**8b**). Sie weisen aber die prinzipiell gleiche Molekülstruktur auf. Diese ist dadurch charakterisiert, daß jeweils zwei Metallatome über zwei NCN-Gruppen doppelt miteinander verbrückt sind. Auf diese Weise entstehen unter Ausbildung von $\text{M}(\text{NCN})_2\text{M}$ -Achtringen zentrosymmetrische Dimere. Die Koordinationssphäre jedes Metallatoms wird durch zwei PPh_3 -Liganden vervollständigt. Die stärksten Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie weisen die Winkel P-M-P [mit $123,52(2)^\circ$ in **8a** und $124,18(4)^\circ$ in **8b**] und N1-M-N2 a [$88,82(7)$ bzw.

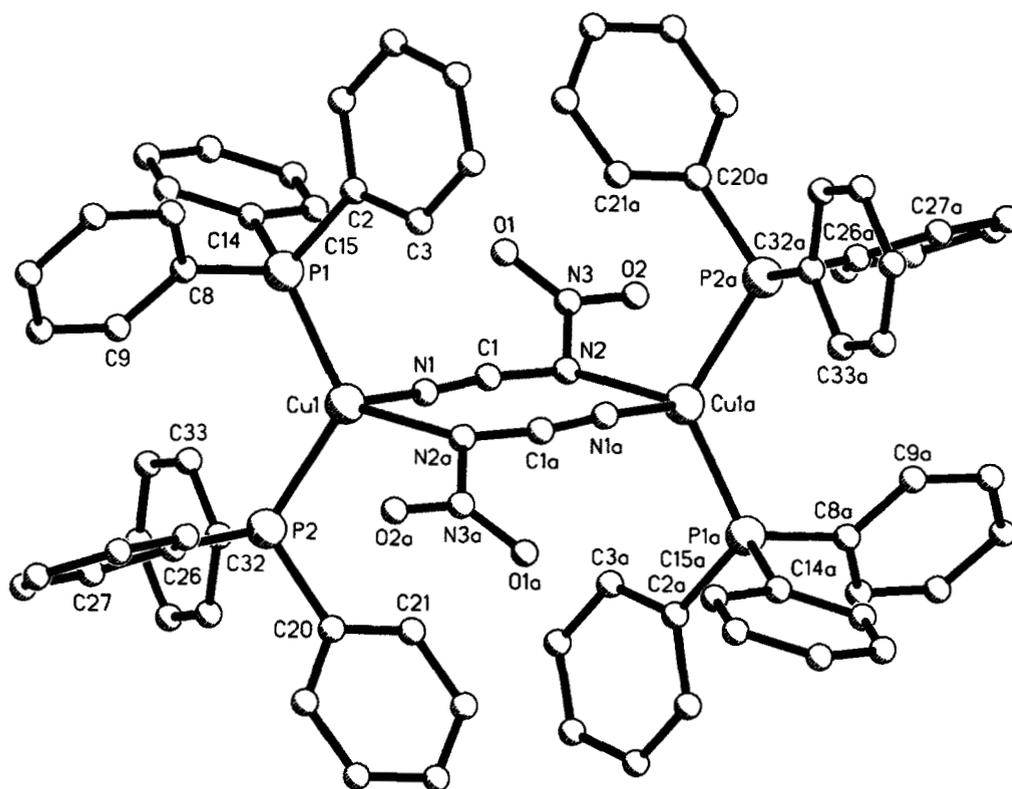


Abb. 2 Molekülstruktur von **8a**

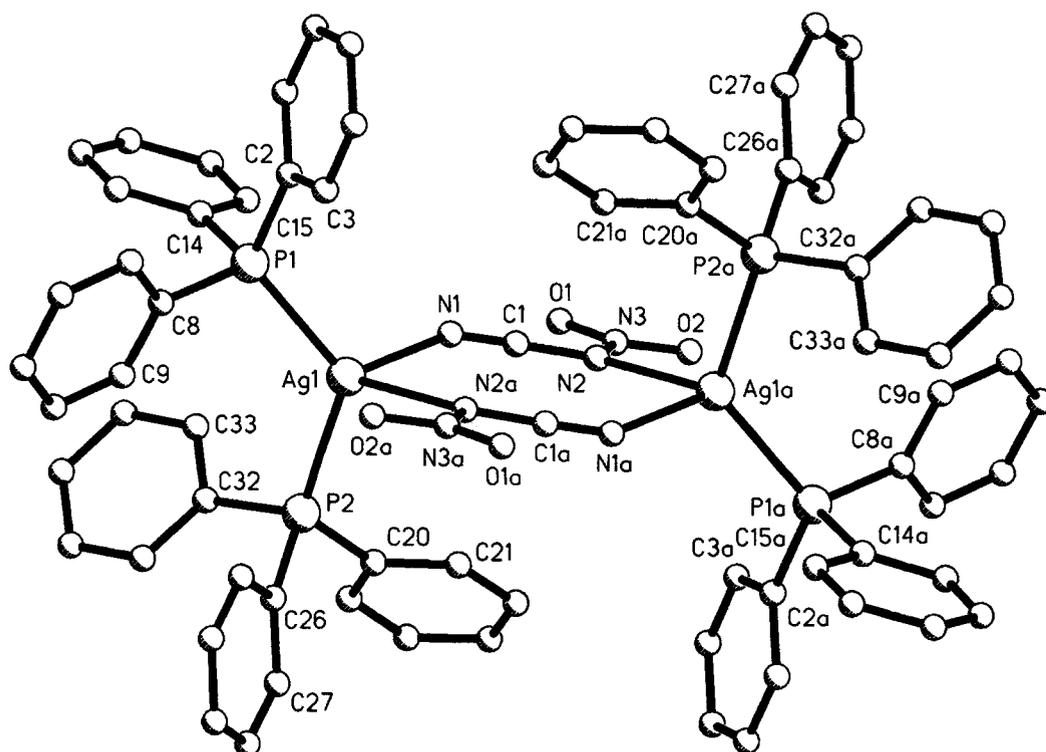


Abb. 3 Molekülstruktur von **8b**

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **8a** und **8b**

Atome	8a (M = Cu)	8b · CHCl ₃ (M = Ag)
M–N1	2,066(2)	2,416(4)
M–N2a ¹⁾	2,204(2)	2,400(4)
M–P1	2,261(1)	2,448(1)
M–P2	2,268(1)	2,474(1)
N1–C1	1,148(3)	1,138(6)
N2–C1	1,328(3)	1,332(6)
N2–N3	1,375(2)	1,332(5)
N3–O1	1,220(3)	1,225(5)
N3–O2	1,218(3)	1,233(5)
P1–M–P2	123,52(2)	124,18(4)
P1–M–N1	108,57(5)	113,32(12)
P1–M–N2a ¹⁾	116,29(5)	120,15(10)
P2–M–N1	106,97(6)	100,66(13)
P2–M–N2a ¹⁾	106,79(5)	104,90(11)
N1–M–N2a ¹⁾	88,82(7)	85,43(14)
M–N1–C1	155,8(2)	146,6(4)
M–N2a ¹⁾ –C1a ¹⁾	117,9(1)	131,4(3)
M–N2a ¹⁾ –N3a ¹⁾	121,2(1)	115,2(3)
N1–C1–N2	172,2(2)	171,2(5)
C1–N2–N3	111,5(2)	113,0(4)
N2–N3–O1	120,3(2)	120,7(4)
N2–N3–O2	115,2(2)	116,0(4)
O1–N3–O2	124,5(2)	123,3(4)

¹⁾ Symmetrieoperator für äquivalente Atome: a = –x, –y, –z + 1 (**8a**); –x, –y, –z (**8b**)

85,4(1)°] auf. Die beiden Cu–P- [2,261(1) und 2,268(1) Å] und Ag–P-Abstände [2,448(1) und 2,474(1) Å] unterscheiden sich jeweils nur geringfügig voneinander und liegen im Bereich der entsprechenden Erfahrungswerte [2,252(44) Å für Cu–PPh₃, 2,419(46) Å für Ag–PPh₃] [16]. Der Cyanamidonitrat-Ligand ist in den beiden Verbindungen weitgehend planar, die maximalen Abweichungen von den berechneten Ausgleichsebenen betragen lediglich 0,063(2) Å in **8a** und 0,031(4) Å in **8b** (jeweils für das Atom N2). Für die Achtringe sind die Abweichungen von der Planarität etwas größer und in **8b** stärker als in **8a** ausgeprägt [0,153(5) Å gegenüber 0,105(2) Å jeweils für N1]. Die NO₂-Gruppe ist in den beiden Verbindungen in unterschiedlichem Maße (in **8b** kaum, in **8a** stärker) von der Achtringebene abgewinkelt, was aus den Abb. 1 und 2 zu ersehen ist und in den Torsionswinkeln N1–Cu–N2 a–N3 a = –136,1(2)° und N1–Ag–N2 a–N3 a = 168,4(3)° zum Ausdruck kommt.

Im bereits eingangs dieser Arbeit genannten N-Trimethylstannyl-N'-nitro-carbodiimid [Me₃Sn–NCN–NO₂]_∞ als erster strukturell abgesicherter Koordinationsverbindung mit dem Cyanamidonitrat-Liganden [9] sind die Sn-Atome über jeweils nur eine NCN-Brücke miteinander zu Polymerketten verknüpft. Dabei unterscheiden sich die Abstände des Sn-Atoms zum Cyano- und Amido-N-Atom nur geringfügig voneinander [2,384(3) bzw. 2,404(2) Å]. Für die Verbindungen **8a** und **8b** mit NCN-Doppelbrücken wird hinsichtlich der Metall-N-Abstände ein

unterschiedliches Verhalten beobachtet. Während in **8b** keine signifikante Differenz vorliegt [Ag–N1 = 2,416(4) Å, Ag–N2 a = 2,400(4) Å], ist in **8a** ein Unterschied klar erkennbar [Cu–N1 = 2,066(2) Å, Cu–N2 a = 2,204(2) Å]. Eine wesentlich geringere aber noch signifikante Differenz wurde in dem völlig strukturanalogen p-Tosylcyanamid-Komplex [Cu(NCNC₆H₄Me-4)(PPh₃)₂]₂ mit Cu–N1 = 2,045(2) Å und Cu–N2 = 2,095(2) Å gefunden [17]. Recht beträchtliche Unterschiede treten dagegen in zwei ionischen Cyanganidin-Komplexen [Cu{μ-NCNC(NH₂)₂}[NCNC(NH₂)₂]₂]A · 2 H₂O mit A = SO₄ (Cu–N1 = 1,868(9) bzw. 1,883(9) Å, Cu–N2 = 2,25(1) bzw. 2,250(9) Å und A = S₂O₆ (Cu–N1 = 1,874(4) Å, Cu–N2 = 2,246(4) Å) mit trigonal-planar koordiniertem Kupfer(I) auf [18]. Der Cyanamidnitrat-Ligand weist für **8a** und **8b** wie auch für die bereits genannte Sn-Verbindung [9] weitgehend übereinstimmende Bindungslängen auf. Deutliche Unterschiede werden lediglich für N2–N3 mit 1,375(2) Å (**8a**) und 1,332(5) Å (**8b**) bzw. 1,384(3) Å [9] beobachtet. Auch die Bindungswinkel differieren wenig und in keinem Fall um mehr als 2°. Ein Vergleich mit Standardbindungslängen [19] und eine entsprechende Diskussion der Bindungsordnungen für den Cyanamidnitrat-Liganden führt zu den gleichen Ergebnissen wie für Me₃Sn–NCN–NO₂ in [9] ausgeführt.

Für eine vergleichende Betrachtung sind schließlich auch noch die Strukturen der entsprechenden Metallkomplexe [M(NO₃)(PPh₃)₂] (M = Cu^I, Ag^I) von Interesse. In der monomeren Verbindung [Cu(NO₃)(PPh₃)₂] fungiert [NO₃][–] als zweizähliger Chelatligand [20]. Gegenüber Silber(I) zeigt das Nitrat-Ion dagegen Koordinationsambidenz. In [Ag(NO₃)(PPh₃)₂] [21] und in dem Benzolsolvat [Ag(NO₃)(PPh₃)₂] · C₆H₆ [22] tritt [NO₃][–] in Analogie zum Cu^I-Komplex als Chelatligand auf. In einer weiteren Variante liegt dagegen ein dimerer Komplex [Ag(NO₃)(PPh₃)₂]₂ mit doppelter Verbrückung über je ein O-Atom der beiden NO₃-Liganden vor [23].

Experimentelles

Die NMR-Spektren sind mit einem WP 200 (¹H, ¹³C, Referenz TMS) bzw. AC 80 (³¹P, Referenz H₃PO₄ 85%ig) und die IR-Spektren mit einem Mattson 5000 FT-IR-Spektrometer aufgenommen worden. Kalium- (**2a**), Silber- (**2b**) [24], Kupfer(II)-cyanamidnitrat-4-hydrat (**3**) [24] sowie Bis(triphenylphosphan)kupfer(I)nitrat **7a** [13] und *trans*-Hydridochlorobis(triphenylphosphan)platin(II) **5** [25] wurden wie beschrieben dargestellt. Für Bis- (**7b**) und Tris(triphenylphosphan)silbernitrat wurden bekannte Synthesen durch Verwendung von Silbernitrat bzw. Triphenylphosphan modifiziert [26, 27].

Angaben zu den Röntgenkristallstrukturanalysen können Tab. 3 entnommen werden. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur auf einem Stoe-STADI4-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71073$ Å) im ω - θ -Scan-Modus durchgeführt. Eine empirische Absorp-

Tabelle 3 Kristalldaten und Angaben zur Röntgenkristallstrukturanalyse von **8a** und **8b**

	8a	8b · CHCl ₃
Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ N ₃ O ₂ P ₂ Cu	C ₃₈ H ₃₁ Cl ₃ N ₃ O ₂ P ₂ Ag
Molmasse [g · mol ⁻¹]	674,12	837,82
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P1	P2 ₁ /c
Gitterparameter		
a [Å]	11,075(2)	13,0889(1)
b [Å]	12,527(2)	14,781(2)
c [Å]	13,882(3)	20,490(2)
α [°]	68,826(11)	90,0
β [°]	82,903(10)	103,687(8)
γ [°]	69,004(7)	90,0
Zellvolumen [Å ³]	1676,6(6)	3851,6(7)
Z	2	4
F(000)	696	1696
Dichte (berechnet) [g · cm ⁻³]	1,335	1,445
Kristallgröße [mm]	0,42 × 0,30 × 0,27	0,45 × 0,30 × 0,25
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0,784	0,851
min./max. Transmissionskoeffizienten	0,6445/0,7301	0,6251/0,7120
Meßbereich [°]	3,14 ≤ 2 θ ≤ 56,0	3,20 ≤ 2 θ ≤ 50,0
Bereich von h, k, l	-14/14, -16/16, -18/18	-15/15, -17/17, -24/24
Reflexe, gemessen	16185	13566
symmetrie-unabhängig beobachtet [I > 2 σ (I)]	8101	6793
verfeinerte Parameter	406	445
max. Δ/σ (letzter Zyklus)	0,001	0,000
Wichtungskoeffizienten a/b ¹⁾	0,0459/0,2036	0,0633/0,0000
$\Delta\rho$ (max.) [e · Å ⁻³]	0,253	0,591
R1, wR2, S [I > 2 σ (I)]	0,0360, 0,0826, 1,115	0,0456, 0,0998, 1,128
R1, wR2, S (alle Daten)	0,0759, 0,0935, 0,999	0,1043, 0,1174, 0,984

$$^1) w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \text{ mit } P = \frac{1}{3} (F_o^2 + 2F_c^2)$$

tionskorrektur erfolgte auf der Basis von ψ -Scans. Beide Strukturen haben wir nach der Schweratommethode gelöst (SHELXS-86 [28]) und mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix) auf F² verfeinert (SHELXL-93 [29]). Dabei erhielten die Nicht-H-Atome anisotrope, die unter geometrischen Gesichtspunkten eingeführten und nach dem Reitermodell behandelten H-Atome isotrope Auslenkungsparameter. Zur Darstellung der Molekülstrukturen in den Abb. 2 und 3 wurde das Programm XP/PC [30] verwendet.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hin-

terlegungsnummern CSD-405556 (**8a**) und CSD-405557 (**8b**) angefordert werden.

[Cu(NCNO₂)(PPh₃)₃], (**4a**): Zu einer Lösung von 1,3 g (5 mmol) Triphenylphosphan in 25 ml heißem Ethanol werden 0,3 g **3** (1 mmol) als Feststoff in Portionen zugegeben. Das Kupfer(II)-Salz löst sich langsam unter Bildung einer klaren, farblosen Lösung. Zum Ende der Reaktion fällt ein farbloser Feststoff aus. Nach Vereinigung der Reaktanten wird 5 min unter Rückfluß erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. **4a** wird abfiltriert, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Farbloser Feststoff, Ausbeute 0,9 g (99%), Fp 172–173 °C.
¹³C-NMR (ppm/CDCl₃), δ = 120,2 (s), CN; 132,2 (d), P–C₁, ¹J(³¹P–¹³C) = 23,1 Hz; 133,7 (d), C_{2,6}, ²J(³¹P–¹³C) = 16,2 Hz; 128,8 (d), C_{3,5}, ³J(³¹P–¹³C) = 9,2 Hz; 130,0 (s), C₄.

³¹P-NMR (ppm/CHCl₃/D₂O-Kap.), δ = 0,1 (s).
 C₅₅H₄₅CuN₃O₂P₃, M ber. 936,45; C 70,44 (ber. 70,54); H 4,92 (4,84); N 4,76 (4,49)%.

[Ag(NCNO₂)(PPh₃)₃], (**4b**): 1,91 g (2 mmol) [Ag(NO₃)(PPh₃)₃] werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit 0,25 g **2a** (2 mmol) in 20 ml Methanol gerührt. Nach dreistündigem Rühren filtriert man und engt das Filtrat i. V. ein. Der Feststoff wird mit Methanol gewaschen, in wenig Chloroform aufgenommen und mit n-Pentan bis zur Eintrübung versetzt. Nach Abkühlung auf 0 °C fällt **4b** innerhalb von 12 h aus. Die Substanz wird abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Farbloser Feststoff, Ausbeute 1,59 g (81%), Fp 188–190 °C.
¹³C-NMR (ppm/CDCl₃), δ = 120,5 (s), CN; 132,6 (d) P–C₁, ¹J(³¹P–¹³C) = 24,7 Hz; 133,6 (d), C_{2,6}, ²J(³¹P–¹³C) = 14,6 Hz; 128,4 (d) C_{3,5}, ³J(³¹P–¹³C) = 8,5 Hz; 129,6 (s), C₄.

³¹P-NMR (ppm/CHCl₃/D₂O-Kap.), δ = 6,17 (s).
 C₅₅H₄₅AgN₃O₂P₃, M ber. 980,77; C 66,87 (ber. 67,35); H 4,42 (4,62); N 4,14 (4,28)%.

trans-[Pt(H)(NCNO₂)(PPh₃)₂], (**6**): 0,7 g **5** (0,92 mmol) und 0,18 g (0,93 mmol) **2b** werden in 40 ml CH₂Cl₂ zusammengegeben und 24 h am Rückfluß unter Lichtausschluß erhitzt. Anschließend wird vom entstandenen Silberchlorid abfiltriert und **6**, das mit einem Äquivalent Methylenchlorid kristallisiert, durch Zugabe von n-Pentan gefällt. Die Substanz wird abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Farbloser Feststoff, Ausbeute 0,7 g (96%), Fp 184–185 °C unter Zersetzung.

¹H-NMR (ppm/CDCl₃), δ = –16,62 (t), ¹J(¹⁹⁵Pt–¹H) = 1080 Hz, ²J(³¹P–¹H) = 25,4 Hz (1 H), 7,24–7,63 ppm (m), (8H, Aromat).

¹³C-NMR (ppm/CDCl₃), δ = 116,1 (s), CN; 130,7 (dd), P–C₁, ¹J(³¹P–¹³C) = 28,7 Hz; 128,8 (dd), C_{2,6}, ²J(³¹P–¹³C) = 6,8 Hz; 134,1 (dd), C_{3,5}, ³J(³¹P–¹³C) = 5,5 Hz; 131,2 (s), C₄.

³¹P-NMR (ppm/CHCl₃/D₂O-Kap.), δ = 26,98 (s), ¹J(¹⁹⁵Pt–³¹P) = 2951 Hz.

C₃₈H₃₃Cl₂N₃O₂P₂Pt: M ber. 891,63; C 51,37 (ber. 51,19); H 4,01 (3,73); N 4,54 (4,71)%.

[Cu(NO₂NCN)(PPh₃)₂]₂, (**8a**): 0,25 g **2a** (2 mmol) werden in 10 ml Ethanol gelöst und zu einer Lösung von 0,65 g **7a** (1 mmol) in 15 ml CHCl₃ gegeben. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß auf dem Wasserbad, filtriert die Lösung und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Man wäscht den Feststoff mit 15 ml Ethanol, nimmt ihn in 20 ml Chloroform auf und setzt bis zur Trübung n-Pentan zu. Nach Abkühlung auf 0 °C fällt

8a innerhalb von 12 h aus. Die Substanz wird abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Zur Darstellung von Einkristallen stellt man von **8a** eine gesättigte Lösung in CHCl₃ her und überschichtet diese in einem Reagenzglas mit dem vierfachen Volumen an Petrol-ether.

Farbloser Feststoff, Ausbeute 0,61 g (91%), Fp 173–174 °C.
¹³C-NMR (ppm/CDCl₃), δ = 120,6 (s), CN; 132,0 (d), P–C₁, ¹J(³¹P–¹³C) = 30,1 Hz; 133,6 (d) C_{2,6}, ²J(³¹P–¹³C) = 14,6 Hz; 128,6 (d), C_{3,5}, ³J(³¹P–¹³C) = 9,2 Hz; 129,9 (s), C₄.

³¹P-NMR (ppm/CHCl₃/D₂O-Kap.), δ = –0,95 (s).
 C₃₇H₃₀CuN₃O₂P₂, M ber. 674,16; C 65,33 (ber. 65,92); H 4,57 (4,48); N 5,94 (6,23)%.

[Ag(NO₂NCN)(PPh₃)₂]₂, **8b**: 1,38 g **7a** (2 mmol) werden in 15 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0,25 g **2a** (2 mmol) in 20 ml Methanol versetzt. Nach dreistündigem Rühren filtriert man und engt das Filtrat im Vakuum ein. Der Feststoff wird mit 15 ml Methanol gewaschen, in 20 ml Chloroform aufgenommen. Man versetzt die Lösung mit n-Pentan bis zur Eintrübung. Nach Abkühlung auf 0 °C kristallisiert **8b** mit einem Äquivalent Chloroform innerhalb von 12 h aus. Die Substanz wird abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Zur Darstellung von Einkristallen stellt man von **8b** eine gesättigte Lösung in CHCl₃ her und überschichtet diese in einem Reagenzglas mit dem vierfachen Volumen an Petrol-ether.

Farbloser Feststoff, Ausbeute 1,62 g (97%), Fp 161 °C.
¹³C-NMR (ppm/CDCl₃), δ = 118,5 (s), CN; 130,9 (d), P–C₁, ¹J(³¹P–¹³C) = 31,0 Hz; 133,7 (d), C_{2,6}, ²J(³¹P–¹³C) = 16,2 Hz; 129,1 (d), C_{3,5}, ³J(³¹P–¹³C) = 9,2 Hz; 130,6 (s), C₄.

³¹P-NMR (ppm/CHCl₃/D₂O-Kap.), δ = 11,13 (s).
 C₃₈H₃₁AgCl₃N₃O₂P₂, M ber. 837,85; C 55,39 (ber. 54,47); H 3,88 (3,73); N 5,03 (5,01)%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für die großzügige Förderung.

Literatur

- [1] X. Mitt.: L. Jäger, C. Tretner, H. Hartung, M. Biedermann, *Chem. Ber.* **1997**, im Druck.
- [2] I. Potočňák, M. Dunaj-Jurčo, D. Mikloš, M. Kabešová, L. Jäger, *Acta Crystallogr.* **1995**, C 51, 600.
- [3] A. A. Kapshuk, V. V. Skopenko, *Koord. Khim.* **1986**, 12, 380.
- [4] E. Fritsch, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, H. Köhler, L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 617, 110.
- [5] L. Jäger, O. Gravenhorst, H. Hartung, U. Baumeister, Publikation in Vorbereitung.
- [6] L. Jäger, B. Freude, H. Stoeckli-Evans, M. Hvastijová, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1241.
- [7] J. Kožišek, H. Köhler, B. Freude, *Acta Crystallogr.* **1992**, C 48, 368.
- [8] H. J. Gysling, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 242.
- [9] L. Jäger, C. Tretner, H. Hartung, M. Biedermann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, im Druck.
- [10] L. Jäger, H.-D. Schädler, U. Grobe, H. Köhler, V. I. Nefedov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 617, 123.

- [11] J. Kožisek, J. Garcia Diaz, M. Hvastijová, L. Jäger, *Acta Crystallogr.* **1997**, C 53, im Druck.
- [12] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1986**, S. 256.
- [13] H. J. Gysling, G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 242.
- [14] L. Jäger, K. Sünkel, Publikation in Vorbereitung.
- [15] J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5075.
- [16] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S 1.
- [17] E. W. Ainscough, E. N. Baker, M. L. Brader, A. M. Brodie, S. L. Ingham, J. M. Waters, J. V. Hanna, P. C. Healy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1243.
- [18] M. J. Begley, P. Hubberstey, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 957.
- [19] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1987**, S. 56.
- [20] G. G. Messmer, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2750.
- [21] C. S. W. Harker, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr.* **1989**, C 45, 1815.
- [22] P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1965.
- [23] P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1993**, C 49, 1148.
- [24] S. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2302.
- [25] J. C. Bailar, H. Itami, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1618.
- [26] E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6386.
- [27] D. V. Sanghani, P. J. Smith, D. W. Allen, B. F. Taylor, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 203.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr.* **1990**, A 46, 467.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for the crystal structure refinement*, Universität Göttingen, **1993**.
- [30] XP/PC, *Molecular graphics program package for display and analysis of stereochemical data*, Version 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1990**.