

Konrad v. Werner und Wolfgang Beck

Neue d⁸-Übergangsmetallkomplexe mit Azidbrücken¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Juni 1972)

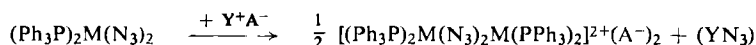
Die azidverbrückten Kationen [(diphos)Ni(N₃)₂Ni(diphos)]²⁺, [(Ph₃P)₂(CO)MN₃M(CO)(PPh₃)₂]⁺ werden aus den monomeren Azido-Komplexen (diphos)Ni(N₃)₂ bzw. (Ph₃P)₂M(CO)N₃ (M = Rh, Ir) mit Nitrosyl- oder Triäthylloxoniumsalzen erhalten. In den Rhodium- und Iridium(I)-Verbindungen, die auch aus (Ph₃P)₂M(CO)N₃ und [(Ph₃P)₂M(CO)(NH₂CO₂Ät)]⁺ BF₄⁻ zugänglich sind, werden zwei Übergangsmetallatome nur über eine N₃-Gruppe verbunden.

New Azide Bridged d⁸-Transition Metal Complexes¹⁾

The azide bridged cations [(diphos)Ni(N₃)₂Ni(diphos)]²⁺, [(Ph₃P)₂(CO)MN₃M(CO)(PPh₃)₂]⁺ are obtained from the monomeric azido complexes (diphos)Ni(N₃)₂ and (Ph₃P)₂M(CO)N₃ (M = Rh, Ir) respectively with nitrosyl and triethylloxonium salts. In the rhodium- and iridium(I) compounds, accessible also from (Ph₃P)₂M(CO)N₃ and [(Ph₃P)₂M(CO)(NH₂CO₂Et)]⁺ BF₄⁻, two transition metal atoms are bridged by only one azide ligand.

Unter den Pseudohalogeniden zeichnet sich das Azid-Ion als brückenbildender Ligand aus. Insbesondere mit d⁸-Metallen ist eine Reihe von azidverbrückten Komplexen wie [Me₂AuN₃]₂²⁾, (Ph₃P)₂Pd₂(N₃)₄²⁾, [(Ph₃P)₂M(N₃)₂M(PPh₃)₂]^{2+ 3)} (M = Pd, Pt), [Pd₂(N₃)₆]^{2- 4)}, [(CO)₂RhN₃]₂⁵⁾, [π-C₃H₄CH₃PdN₃]₂⁶⁾ bekannt.

Die kationischen Komplexe von Palladium und Platin(II) bilden sich durch Umsetzung der monomeren Diazido-Komplexe mit verschiedenen Lewis-Säuren³⁾:



(M = Pd, Pt; Y = H, NO, Ät₃O, Ph-N₂;

A = schwach koordinierendes Anion, z. B. BF₄)

¹⁾ XXXVIII. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXXVII. Mitteil.: M. Schaal und W. Beck, *Angew. Chem.* **84**, 584 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 527 (1972).

²⁾ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und R. S. Tobias, *Inorg. chim. Acta* [Padova] **2**, 467 (1968).

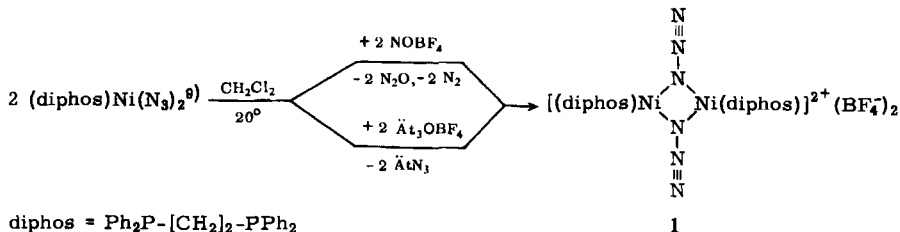
³⁾ W. P. Fehlhammer, W. Beck und P. Pöllmann, *Chem. Ber.* **102**, 3903 (1969); W. Beck, P. Kreutzer und K. v. Werner, *ebenda* **104**, 528 (1971).

⁴⁾ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.* **100**, 2335 (1969).

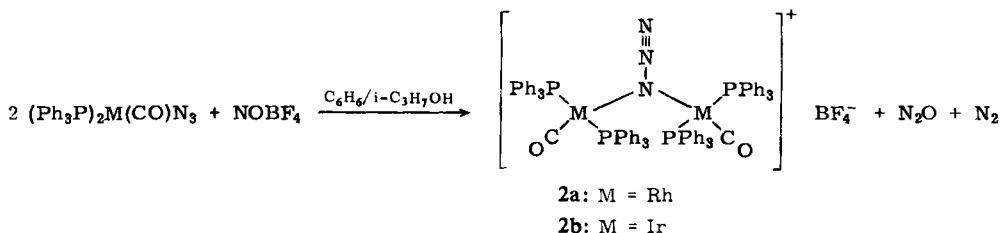
⁵⁾ L. Busetto, A. Palazzi und R. Ros, *Inorg. Chem.* **9**, 2792 (1970).

⁶⁾ B. L. Shaw und G. Shaw, *J. chem. Soc. [London]* **A 1971**, 3533.

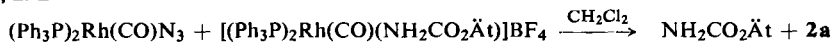
Die von *Seel*⁷⁾ gefundene Nitrosylreaktion des Azidions ($\text{NO}^+ + \text{N}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$), die erstmals von *Taube*⁸⁾ auf ein komplexes Azid angewandt wurde, eignet sich neben der partiellen Alkylierung von Azid mit Oxoniumsalzen am besten zur Darstellung dieser Verbindungen. So lassen sich nun auch isoelektronische, zweikernige d⁸-Komplexe von Nickel(II), Rhodium(I) und Iridium(I) gewinnen.



Entsprechend entstehen aus *trans*-Monoazido-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-rhodium und -iridium¹⁰⁾ dimere einwertige Kationen mit nur einer Azidbrücke:

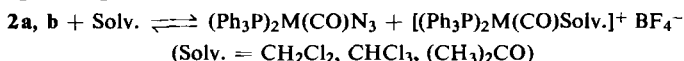


Die Bildung dieser Verbindungen kann als Lewis-Säure/Base-Reaktion gedeutet werden; durch Azidabstraktion entsteht primär das koordinativ ungesättigte Kation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M(CO)}]^+$, das am freien Elektronenpaar des α -N-Atoms eines unveränderten Azido-Komplexes angreift. In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus erhielten wir **2a** auch durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh(CO)N}_3$ mit kationischen Komplexen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh(CO)L}]^+$ (L = $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Ät}$, PPh_3 ¹¹⁾), in denen L leicht zu substituieren ist, z. B.



Versuche, in analoger Reaktion aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh(CO)(NH}_2\text{CO}_2\text{Ät)}]^+$ mit $(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ einen „gemischten“ azidverbrückten Komplex wie z. B. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{RhN}_3(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{N}_3\text{Rh(CO)(PPh}_3)_2]^{2+}$ zu erhalten, führten zu den homogenen Verbindungen **2a** und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$.

In Lösungen von **2a** und **2b** in polaren organischen Solventien wird die $\text{M}-\text{N}_3-\text{M}$ -Brücke gespalten, gemäß



⁷⁾ F. Seel und J. Nogradi, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 311 (1951); F. Seel, Angew. Chem. **68**, 272 (1956).

⁸⁾ R. B. Jordan, A. M. Sargeson und H. Taube, Inorg. Chem. **5**, 1091 (1966).

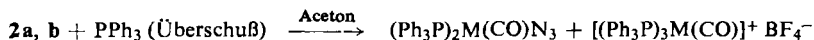
⁹⁾ K. Bowman und Z. Dori, Inorg. Chem. **9**, 395 (1970).

¹⁰⁾ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969).

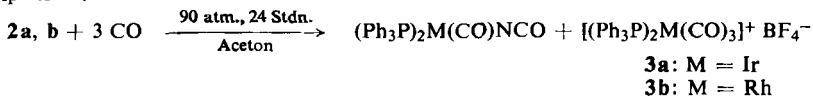
¹¹⁾ W. Beck und K. v. Werner, unveröffentlicht.

Dabei ist **2a** wesentlich stabiler als **2b**, wie sich IR-spektroskopisch an der Intensitätsabnahme der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ von **2** und am Auftreten der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ zeigen läßt.

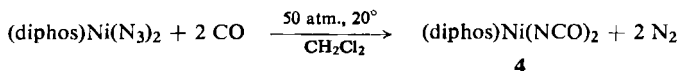
Mit „starken“ Liganden wie Triphenylphosphin und Kohlenmonoxid lassen sich die entsprechenden monomeren Komplexe isolieren:



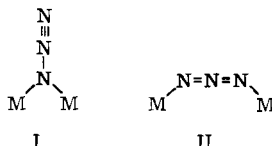
Wie erwartet, wird bei der Reaktion mit CO der Azidligand in Isocyanat umgewandelt¹⁰⁾; als kationischer Komplex entsteht der 5-fach koordinierte Tricarbonylkomplex¹²⁾:



Auch $(\text{diphos})\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ läßt sich mit CO in die entsprechende Isocyanatverbindung überführen.



Von besonderem Interesse ist die Struktur von **2a** und **2b**. Übergangsmetallkomplexe mit zwei oder drei Azidbrücken zwischen zwei Metallatomen zeigen die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingungen bei 2060–2090/cm; die entsprechenden monomeren Azidokomplexe absorbieren bei um 20–30/cm kleineren Wellenzahlen. Für $[(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ ¹³⁾ und $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{N}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ ¹⁴⁾ ist die N-Diazonium-Brücke (I) durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Eine Verknüpfung durch ein gemeinsames N-Atom ist auch bei den übrigen Komplexen sowie bei **1** anzunehmen. Eine Ausnahme bildet $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuN}_3]_2$ ¹⁵⁾ (ν_{as} : 2053/cm) mit Azidbrücken entsprechend II.



Die Rhodium- und Iridiumverbindung **2a** und **2b** zeigen nun die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ bei unerwartet hohen Wellenzahlen (vgl. Tab. 1). Ähnlich große $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Frequenzen wurden für $[\text{BCl}_2\text{N}_3]_3$, $[\text{SbCl}_4\text{N}_3]_2$ ¹⁶⁾ und $[\text{W}(\text{CO})_2\text{ClN}_3]$ ¹⁷⁾ gefunden. In den Bor- und Antimonazidverbindungen¹⁸⁾ liegen nach Röntgenstrukturuntersuchungen ebenfalls N_3 -Brücken über ein N-Atom (I) vor.

¹²⁾ L. Malatesta, G. Caglio und M. Angoletta, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6974; M. J. Church, M. J. Mays, R. N. F. Simpson und F. P. Stefanini, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 2909.

¹³⁾ L. F. Dahl und W. P. Fehlhammer, J. Amer. chem. Soc. **94**, 3377 (1972).

¹⁴⁾ R. Mason, G. A. Rusholme, W. Beck, H. Engelmann, K. Joos, B. Lindenberg und H. S. Smedal, Chem. Commun. **1971**, 496.

¹⁵⁾ R. F. Ziolo, A. P. Gaughan, Z. Dori, G. G. Pierpont und R. Eisenberg, J. Amer. chem. Soc. **92**, 738 (1970); Inorg. Chem. **10**, 1289 (1971).

¹⁶⁾ P. J. Paetzold, M. Gayoso und K. Dehnicke, Chem. Ber. **98**, 1173 (1965); N. Wiberg und K. H. Schmid, ebenda **100**, 741 (1967).

¹⁷⁾ G. Lange und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 167 (1966).

¹⁸⁾ U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 110 (1971); **388**, 207 (1972).

Tab. 1. IR-Absorptionen (cm⁻¹) und ¹⁴N-Daten (ppm) der Azidokomplexe

Verbindung	ν _{as} N ₃	IR ^{a)}		N ^α	¹⁴ N-NMR ^{b)}	
		νCO	ν _s N ₃		N ^β	N ^γ
(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO)N ₃	2066 sst	1962.5 sst	1340 s	+356	+117	+233
[(Ph ₃ P) ₂ PdN ₃] ₂ (BF ₄) ₂	2079 sst	—	1261 st	+365	+129	+192
1	2079 sst	—	1260 m—st	—	—	—
2a^{c)}	2163 st	1975.5 sst	1280 ss	+362	+139	+252
2b^{c)}	2200 st	1969.5 sst	1280 ss	—	—	—

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

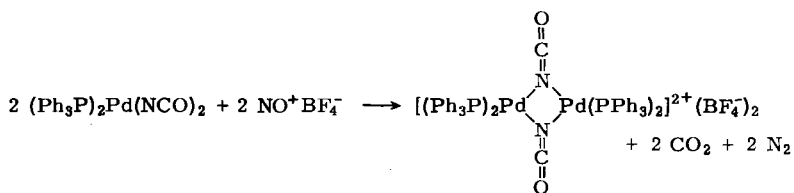
a) In Nujol, Perkin-Elmer Modell 325.

b) In CH₂Cl₂, chem. Verschiebung gegen gesättigte, wäßrige NaNO₃-Lösung, Varian HA-100.

c) Raman- und ESCA-Spektren von **2a**, **b** ließen sich nicht erhalten, da unter den Meßbedingungen Zersetzung eintritt.

Das ¹⁴N-NMR-Spektrum von **2a** (Tab. 1), das *drei* ¹⁴N-Signale, entsprechend drei nicht äquivalenten N-Atomen¹⁹⁾, zeigt, weist auf die Brücke (**1**) hin. Die hohen ν_{as}N₃-Frequenzen in **2a** und **2b** sind möglicherweise auf einen großen M—N—M-Winkel mit sp²-hybridisiertem N-Brückenatom ähnlich wie in (BCl₂N₃)₃ (127.5°) zurückzuführen, während in [Pd₂(N₃)₆]²⁻ und [Mn₂(CO)₆(N₃)₃]⁻ der ∠ M—N—M 103 bzw. 88° beträgt. Ein großer ∠ M—N—M in den *diamagnetischen* **2a** und **2b** ist durchaus plausibel, da zwischen den Metallen mit 16er Elektronenschale keine Wechselwirkung anzunehmen ist. In (Ph₃P)(NO)IrOIr(NO)(PPh₃)²⁰⁾ z. B. verkleinert die Metall-Metallbindung den ∠ Ir—O—Ir auf 82°. Unerwartet ist das Auftreten von *einer*, allerdings sehr breiten, νCO-Schwingung in **2a** und **2b**. Bei der vorgeschlagenen Struktur **1** ist als höchste Symmetrie C_{2v} möglich, die 2 νCO fordert. Aus sterischen Gründen werden jedoch die beiden P₂M(CO)N-Ebenen gegeneinander verdreht sein (C₂-Symmetrie). Möglicherweise werden die beiden erwarteten νCO-Banden wegen der großen Halbwertsbreite (36/cm in CHCl₃) im Spektrum nicht mehr getrennt.

Durch Umsetzung des monomeren Komplexes (Ph₃P)₂Pd(NCO)₂ mit NOBF₄ ist auch das Salz des isocyanat-verbrückten Kations²¹⁾ zugänglich:



Als gasförmige Reaktionsprodukte entstehen hier CO₂ und N₂ und nicht die um 86 kcal thermodynamisch instabileren Verbindungen N₂O und CO.

Fräulein *E. Schmidt* danken wir für experimentelle Mitarbeit, Herrn Dipl.-Chem. *B. Wrackmeyer* für die Messung und Auswertung der ¹⁴N-Spektren. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

¹⁹⁾ *W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, H. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt* und *D. B. Sowerby*, J. chem. Soc. [London] Dalton **1972**, 245.

²⁰⁾ *P. Carty, A. Walker, M. Mathew* und *G. J. Palenik*, Chem. Commun. **1969**, 1374.

²¹⁾ *W. Beck* und *K. v. Werner*, Chem. Ber. **104**, 2901 (1971).

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen wurden unter Lichtausschluß, in N₂-Atmosphäre und mit trockenen, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Alle beschriebenen Azido-Komplexe sind *nicht* explosiv.

Di-μ-azido-bis[1.2-bis(diphenylphosphino)äthan]dinickel(II)-bis(tetrafluoroborat) (1): Eine Lösung von 271 mg (0.5 mMol) (diphos)Ni(N₃)₂⁹⁾ in 30 ccm CH₂Cl₂ wird unter Rühren mit 58.4 mg (0.5 mMol) NOBF₄ oder 105 mg (0.55 mMol) Ät₃OBF₄ versetzt. Nach 60 Min. erhält man durch Zugabe von Äther ein gelbes, mikrokristallines Produkt. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Äther. Dunkelgelbe Kristalle. Ausb. 246 mg (85%).

μ-Azido-dicarbonyl-tetrakis(triphenylphosphin)dirhodium(I)- und -diiridium(I)-tetrafluoroborat (2a und b)

a) Je 0.5 mMol *trans*-(Ph₃P)₂M(CO)N₃¹⁰⁾ (Rh 349 mg, Ir 393.4 mg) werden in Benzol gelöst, erst 3 ccm Isopropylalkohol, dann unter Rühren 0.27 mMol (32 mg) NOBF₄ zugegeben. Die Lösung trübt sich unter Gasentwicklung. Nach 10 Min. fügt man 10 ccm Pentan hinzu und läßt 1 Stde. bei 0° stehen. Filtrieren ergibt ein gelbes Pulver, das aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert wird. Hellgelbe Kristalle, die während 6stdg. Trocknen bei 40° am Hochvak. eingeschlossenes Lösungsmittel abgeben. Ausb. 80%.

b) Zu einer CH₂Cl₂-Lösung von 0.5 mMol (Ph₃P)₂M(CO)N₃ werden unter Rühren 66 mg (0.35 mMol) Ät₃OBF₄ gegeben. Nach 5 Stdn. (Rh) bzw. 10 Stdn. (Ir) wird auf das halbe Volumen eingengt und mit Äther gefällt. Umkristallisieren wie unter a). Ausb. 75%.

Tab. 2. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse			Schmp. (Zers.)	Molare Leitfähigkeit ^{a)} (Ω ⁻¹ cm ² Mol ⁻¹)
			C	H	N		
1	NiC ₅₂ H ₄₈ N ₆ P ₄ (BF ₄) ₂	1171.9	Ber. 53.29 Gef. 50.61	4.13 4.30	7.17 7.13	228–230°	251
2a	Rh ₂ C ₇₄ H ₆₀ N ₃ O ₂ P ₄]BF ₄	1439.8	Ber. 61.73 Gef. 62.27	4.30 4.26	2.92 2.94	166–170°	144
		1440 b)					
2b	Ir ₂ C ₇₄ H ₆₀ N ₃ O ₂ P ₄]BF ₄ c)	1618.4	Ber. 54.92 Gef. 54.90	3.74 3.96	2.60 2.56	157–158°	145
3a	IrC ₃₉ H ₃₀ O ₃ P ₂]BF ₄	887.4	Ber. 52.78 Gef. 51.29	3.42 3.62	— —	—	—
4	NiC ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ P ₂	541.2	Ber. 62.14 Gef. 60.72	4.48 4.51	5.18 4.97	—	—

a) In Aceton, 20°.

b) In CHCl₃ unmittelbar nach Auflösen der Substanz; nach 60 Min. findet man 1340.

c) Ber./Gef.: B 0.67/0.73; F 4.70/4.61; P 7.66/6.24; Ir 23.75/22.37.

Spaltung der verbrückten Azide 2a und b

a) *Mit PPh₃*: Eine gesättigte Lösung von 0.25 mMol 2a bzw. 2b in Aceton wird mit 2 mMol (525 mg) PPh₃ versetzt. Unter Orangefärbung tritt allmählich Trübung auf. Nach einigen Stdn. Stehenlassen im Kühlschrank wird das entstandene (Ph₃P)₂M(CO)N₃ abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Zugabe von Pentan orangefarbene Kristalle, die aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert werden. Ausb. 90%. Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum der auf anderem Wege dargestellten Substanzen lassen sich die Produkte als [(Ph₃P)₃M(CO)]BF₄ identifizieren (νCO: Rh¹¹⁾ 2010, Ir²²⁾ 2000/cm).

b) *Mit Kohlenmonoxid*: 0.1 mMol 2a bzw. 2b werden in gesättigter Aceton-Lösung in einem Autoklaven 24 Stdn. unter 90atm. CO-Druck gerührt. Das ausgefallene (Ph₃P)₂M(CO)NCO

²²⁾ G. R. Clark, C. A. Reed, W. R. Roper, B. W. Skelton and T. N. Waters, Chem. Commun. 1971, 758.

wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit Pentan versetzt und das so erhaltene Produkt aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Farblose Kristalle von $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})_3\}\text{BF}_4^{12)}$ (**3a**: M = Ir; **3b**: M = Rh) (ν_{CO} : **3a** 2076 s, 2020 st, 2002 st; **3b** 2086 s, 2038 st, 2008/cm st).

Diisocyanato-[1.2-bis(diphenylphosphino)äthan]nickel(II) (**4**): 270.6 mg (0.5 mMol) (diphos)Ni(N₃)₂ in CH_2Cl_2 werden 2 Tage unter 50 atm. CO-Druck gerührt. Zugabe von Pentan ergibt 260 mg des Isocyanatkomplexes (96%) in Form goldgelber Nadelchen (ν_{asNCO} 2225 st, 2209 sst, ν_{sNCO} 1339/cm m).

Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ mit NOBF_4 : 0.5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$, in 50 ccm äthanolfreiem CH_2Cl_2 und 1 ccm Nitromethan gelöst, werden mit 58 mg (0.5 mMol) NOBF_4 5 Std. gerührt. Durch Zugabe von Äther läßt sich blaßgelbes $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{BF}_4)_2$ fällen. Umfällen aus CH_2Cl_2 /Äther/Pentan. Ausb. 230 mg (60%).

Nachweis von CO_2 : In ein kleines Schlenk-Kölbchen, das mit einem Magnetrührer versehen ist, werden 0.25 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$, 10 ccm trockenes Nitromethan sowie 0.3 mMol NOBF_4 (eingeschmolzen in ein dünnwandiges Glasröhrchen) gebracht. Durch mehrmaliges Einfrieren/Abpumpen/Auftauen wird entgast und durch Zerschlagen des Röhrchens mittels des Magneten die Reaktion in Gang gesetzt. Nach 10 Min. fängt man das entstandene CO_2 in einer Gasküvette auf (ν_{asCO_2} : 2340/cm).

[193/72]