

Konrad v. Werner und Wolfgang Beck

## Neue d<sup>8</sup>-Übergangsmetallkomplexe mit Azidbrücken<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Juni 1972)



Die azidverbrückten Kationen  $[(\text{diphos})\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{Ni}(\text{diphos})]^{2+}$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{M}\text{N}_3\text{M}(\text{CO})(\text{PPPh}_3)_2]^+$  werden aus den monomeren Azido-Komplexen  $(\text{diphos})\text{Ni}(\text{N}_3)_2$  bzw.  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$  ( $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ) mit Nitrosyl- oder Triäthyloxoniumsalzen erhalten. In den Rhodium- und Iridium(I)-Verbindungen, die auch aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$  und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]^+$   $\text{BF}_4^-$  zugänglich sind, werden zwei Übergangsmetallatome nur über eine N<sub>3</sub>-Gruppe verbunden.

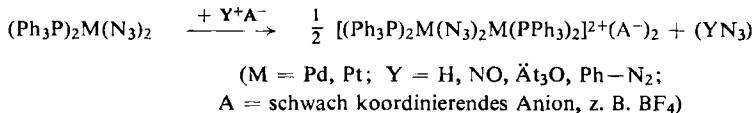
### New Azide Bridged d<sup>8</sup>-Transition Metal Complexes<sup>1)</sup>

The azide bridged cations  $[(\text{diphos})\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{Ni}(\text{diphos})]^{2+}$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{M}\text{N}_3\text{M}(\text{CO})(\text{PPPh}_3)_2]^+$  are obtained from the monomeric azido complexes  $(\text{diphos})\text{Ni}(\text{N}_3)_2$  and  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$  ( $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ) respectively with nitrosyl and triethyloxonium salts. In the rhodium- and iridium(I) compounds, accessible also from  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$  and  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})]^+$   $\text{BF}_4^-$ , 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 d<sup>8</sup>-Metallen ist eine Reihe von azidverbrückten Komplexen wie  $[\text{Me}_2\text{AuN}_3]_2$ <sup>2)</sup>,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4$ <sup>2)</sup>,  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}(\text{PPPh}_3)_2]^{2+}$ <sup>3)</sup> ( $\text{M} = \text{Pd, Pt}$ ),  $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ <sup>4)</sup>,  $[(\text{CO})_2\text{RhN}_3]_2$ <sup>5)</sup>,  $[\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{CH}_3\text{PdN}_3]_2$ <sup>6)</sup> bekannt.

Die kationischen Komplexe von Palladium und Platin(II) bilden sich durch Umsetzung der monomeren Diazido-Komplexe mit verschiedenen Lewis-Säuren<sup>3)</sup>:



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

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

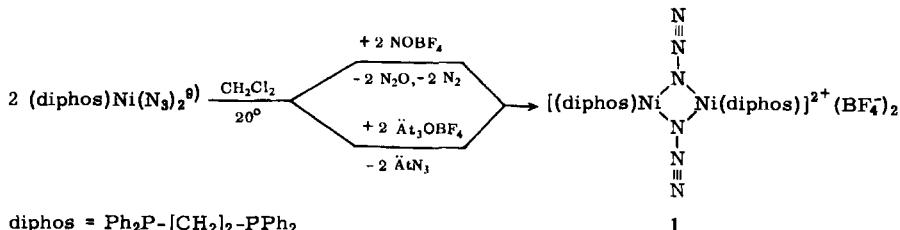
<sup>3)</sup> W. P. Fehlhammer, W. Beck und P. Pöllmann, Chem. Ber. **102**, 3903 (1969); W. Beck, P. Kreutzer und K. v. Werner, ebenda **104**, 528 (1971).

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

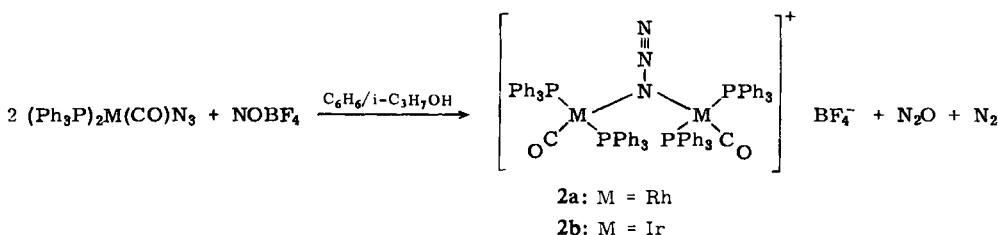
<sup>5)</sup> L. Busetto, A. Palazzi und R. Ros, Inorg. Chem. **9**, 2792 (1970).

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

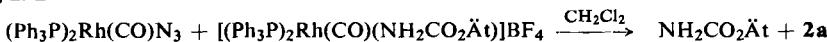
Die von *Seel*<sup>7)</sup> gefundene Nitrosylreaktion des Azidions ( $\text{NO}^+ + \text{N}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ ), die erstmals von *Taube*<sup>8)</sup> auf ein komplexes Azid angewandt wurde, eignet sich neben der partiellen Alkylierung von Azid mit Oxoniumsalzen am besten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



Entsprechend entstehen aus *trans*-Monoazido-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-rhodium und -iridium<sup>10)</sup> dimere einwertige Kationen mit nur einer Azidbrücke:

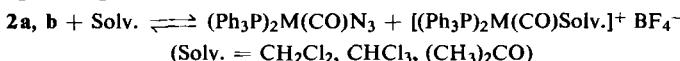


Die Bildung dieser Verbindungen kann als Lewis-Säure/Base-Reaktion gedeutet werden; durch Azidabstraktion entsteht primär das koordinativ ungesättigte Kation  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})]^+$ , das am freien Elektronenpaar des  $\alpha$ -N-Atoms eines unveränderten Azido-Komplexes angreift.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



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

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



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

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

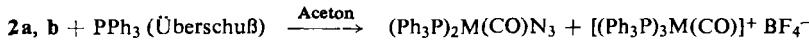
<sup>9)</sup> K. Bowman und Z. Dori, Inorg. Chem. **9**, 395 (1970).

<sup>10)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächtl, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969).

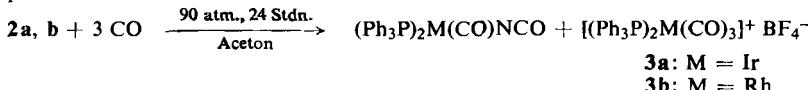
<sup>11)</sup> W. Beck und K. v. Werner, unveröffentlicht.

Dabei ist **2a** wesentlich stabiler als **2b**, wie sich IR-spektroskopisch an der Intensitätsabnahme der  $\nu_{as}N_3$  von **2** und am Auftreten der  $\nu_{as}N_3$  von  $(Ph_3P)_2M(CO)N_3$  zeigen lässt.

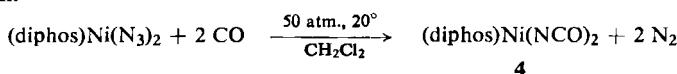
Mit „starken“ Liganden wie Triphenylphosphin und Kohlenmonoxid lassen sich die entsprechenden monomeren Komplexe isolieren:



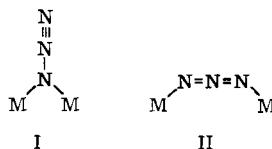
Wie erwartet, wird bei der Reaktion mit CO der Azidligand in Isocyanat umgewandelt<sup>10)</sup>; als kationischer Komplex entsteht der 5-fach koordinierte Tricarbonylkomplex<sup>12)</sup>:



Auch (diphos)Ni(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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  $\nu_{as}N_3$ -Schwingungen bei 2060–2090/cm; die entsprechenden monomeren Azidokomplexe absorbieren bei um 20–30/cm kleineren Wellenzahlen. Für  $[(N_3)_2Pd(N_3)_2Pd(N_3)_2]^{2-}$ <sup>13)</sup> und  $[(CO)_3Mn(N_3)_3Mn(CO)_3]^-$ <sup>14)</sup> 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  $[(Ph_3P)_2CuN_3]_2$ <sup>15)</sup> ( $\nu_{as}$ : 2053/cm) mit Azidbrücken entsprechend **II**.



Die Rhodium- und Iridiumverbindung **2a** und **2b** zeigen nun die  $\nu_{as}N_3$  bei unerwartet hohen Wellenzahlen (vgl. Tab. 1). Ähnlich große  $\nu_{as}N_3$ -Frequenzen wurden für  $[BCl_2N_3]_3$ ,  $[SbCl_4N_3]_2$ <sup>16)</sup> und  $[W(CO)_2ClN_3]$ <sup>17)</sup> gefunden. In den Bor- und Antimonazidverbindungen<sup>18)</sup> liegen nach Röntgenstrukturuntersuchungen ebenfalls N<sub>3</sub>-Brücken über ein N-Atom (**I**) vor.

- <sup>12)</sup> 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.
- <sup>13)</sup> L. F. Dahl und W. P. Fehlhammer, J. Amer. chem. Soc. **94**, 3377 (1972).
- <sup>14)</sup> R. Mason, G. A. Rusholme, W. Beck, H. Engelmann, K. Joos, B. Lindenberg und H. S. Smedal, Chem. Commun. **1971**, 496.
- <sup>15)</sup> 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).
- <sup>16)</sup> P. J. Paetzold, M. Gayoso und K. Dehnicke, Chem. Ber. **98**, 1173 (1965); N. Wiberg und K. H. Schmid, ebenda **100**, 741 (1967).
- <sup>17)</sup> G. Lange und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 167 (1966).
- <sup>18)</sup> U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 110 (1971); **388**, 207 (1972).

Tab. 1. IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und  $^{14}\text{N}$ -Daten (ppm) der Azidokomplexe

Verbindung	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	IR <sup>a)</sup> $\nu\text{CO}$	$\nu_s\text{N}_3$	$\text{N}\alpha$	$^{14}\text{N-NMR}$ <sup>b)</sup> $\text{N}\beta$	$\text{N}\gamma$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$	2066 sst	1962.5 sst	1340 s	+356	+117	+233
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$	2079 sst	--	1261 st	+365	+129	+192
<b>1</b>	2079 sst	--	1260 m-st	--	--	--
<b>2a</b> <sup>c)</sup>	2163 st	1975.5 sst	1280 ss	+362	+139	+252
<b>2b</b> <sup>c)</sup>	2200 st	1969.5 sst	1280 ss	--	--	--

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

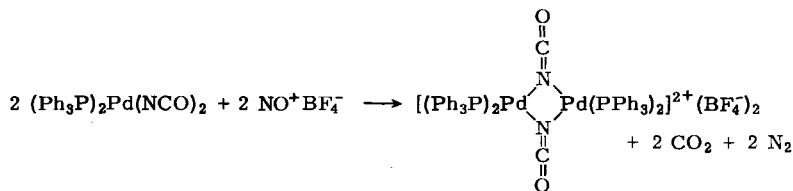
<sup>a)</sup> In Nujol, Perkin-Elmer Modell 325.

<sup>b)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , chem. Verschiebung gegen gesättigte, wäßrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung, Varian HA-100.

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

Das  $^{14}\text{N-NMR}$ -Spektrum von **2a** (Tab. 1), das *drei*  $^{14}\text{N}$ -Signale, entsprechend drei nicht äquivalenten N-Atomen<sup>19)</sup>, zeigt, weist auf die Brücke (I) hin. Die hohen  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Frequenzen in **2a** und **2b** sind möglicherweise auf einen großen M—N—M-Winkel mit  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem N-Brückenatom ähnlich wie in  $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$  (127.5°) zurückzuführen, während in  $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_3]^{2-}$  und  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{N}_3)_3]^-$  der  $\not\propto \text{M—N—M}$  103 bzw. 88° beträgt. Ein großer  $\not\propto \text{M—N—M}$  in den *diamagnetischen* **2a** und **2b** ist durchaus plausibel, da zwischen den Metallen mit 16er Elektronenschale keine Wechselwirkung anzunehmen ist. In  $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{NO})\text{IrOIr}(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ <sup>20)</sup> z. B. verkleinert die Metall-Metallbindung den  $\not\propto \text{Ir—O—Ir}$  auf 82°. Unerwartet ist das Auftreten von *einer*, allerdings sehr breiten,  $\nu\text{CO}$ -Schwingung in **2a** und **2b**. Bei der vorgeschlagenen Struktur I ist als höchste Symmetrie  $\text{C}_{2v}$  möglich, die 2  $\nu\text{CO}$  fordert. Aus sterischen Gründen werden jedoch die beiden  $\text{P}_2\text{M}(\text{CO})\text{N}$ -Ebenen gegeneinander verdreht sein ( $\text{C}_2$ -Symmetrie). Möglicherweise werden die beiden erwarteten  $\nu\text{CO}$ -Banden wegen der großen Halbwertsbreite (36/cm in  $\text{CHCl}_3$ ) im Spektrum nicht mehr getrennt.

Durch Umsetzung des monomeren Komplexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$  mit  $\text{NOBF}_4$  ist auch das Salz des isocyanat-verbrückten Kations<sup>21)</sup> zugänglich:



Als gasförmige Reaktionsprodukte entstehen hier  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  und nicht die um 86 kcal thermodynamisch instabileren Verbindungen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$ .

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

<sup>19)</sup> *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.

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

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

## Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen wurden unter Lichtausschluß, in N<sub>2</sub>-Atmosphäre und mit trockenen, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Alle beschriebenen Azido-Komplexe sind nicht explosiv.

*Di- $\mu$ -azido-bis[1.2-bis(diphenylphosphino)äthan]dinickel(II)-bis(tetrafluoroborat) (1):* Eine Lösung von 271 mg (0.5 mMol) (diphos)Ni(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>b)</sup> in 30 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Rühren mit 58.4 mg (0.5 mMol) NOBF<sub>4</sub> oder 105 mg (0.55 mMol) Ät<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> versetzt. Nach 60 Min. erhält man durch Zugabe von Äther ein gelbes, mikrokristallines Produkt. Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther. Dunkelgelbe Kristalle. Ausb. 246 mg (85%).

*$\mu$ -Azido-dicarbonyl-tetrakis(triphenylphosphinodirhodium(I)- und -diiridium(I)-tetrafluoroborat (2a und b)*

a) Je 0.5 mMol *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CO)N<sub>3</sub><sup>10)</sup> (Rh 349 mg, Ir 393.4 mg) werden in Benzol gelöst, erst 3 ccm Isopropylalkohol, dann unter Rühren 0.27 mMol (32 mg) NOBF<sub>4</sub> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther umkristallisiert wird. Hellgelbe Kristalle, die während 6 stdg. Trocknen bei 40° am Hochvak. eingeschlossenes Lösungsmittel abgeben. Ausb. 80%.

b) Zu einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von 0.5 mMol (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CO)N<sub>3</sub> werden unter Rühren 66 mg (0.35 mMol) Ät<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> gegeben. Nach 5 Stdn. (Rh) bzw. 10 Stdn. (Ir) wird auf das halbe Volumen eingeeengt und mit Äther gefällt. Umkristallisieren wie unter a). Ausb. 75%.

Tab. 2. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

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

a) In Aceton, 20°.

b) In CHCl<sub>3</sub> 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 PPh<sub>3</sub>:* Eine gesättigte Lösung von 0.25 mMol 2a bzw. 2b in Aceton wird mit 2 mMol (525 mg) PPh<sub>3</sub> versetzt. Unter orangefärbung tritt allmählich Trübung auf. Nach einigen Stdn. Stehenlassen im Kühlschrank wird das entstandene (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CO)N<sub>3</sub> abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Zugabe von Pentan orangefarbene Kristalle, die aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther umkristallisiert werden. Ausb. 90%. Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum der auf anderem Wege dargestellten Substanzen lassen sich die Produkte als [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>M(CO)]BF<sub>4</sub> identifizieren (νCO: Rh<sup>11</sup> 2010, Ir<sup>22</sup> 2000/cm).

b) *Mit Kohlenmonoxid:* 0.1 mMol 2a bzw. 2b werden in gesättigter Aceton-Lösung in einem Autoklaven 24 Stdn. unter 90 atm. CO-Druck gerührt. Das ausgefallene (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CO)NCO

<sup>22)</sup> G. R. Clark, C. A. Reed, W. R. Roper, B. W. Skelton und T. N. Waters, Chem. Commun. 1971, 758.

wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit Pentan versetzt und das so erhaltene Produkt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /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) ( $\nu_{\text{CO}}$ : **3a** 2076 s, 2020 st; **3b** 2086 s, 2038 st, 2008/cm st).

*Diisocyanato-[1,2-bis(diphenylphosphino)äthan]nickel(II)* (**4**): 270.6 mg (0.5 mMol) (di-phos) $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 2 Tage unter 50 atm. CO-Druck gerührt. Zugabe von Pentan ergibt 260 mg des Isocyanatkomplexes (96%) in Form goldgelber Nadelchen ( $\nu_{\text{asNCO}}$  2225 st, 2209 sst,  $\nu_{\text{sNCO}}$  1339/cm m).

*Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$  mit  $\text{NOBF}_4$ :* 0.5 mMol  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ , in 50 ccm äthanolfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 1 ccm Nitromethan gelöst, werden mit 58 mg (0.5 mMol)  $\text{NOBF}_4$  5 Stdn. 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Äther/Pentan. Ausb. 230 mg (60%).

*Nachweis von  $\text{CO}_2$ :* 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  $\text{NOBF}_4$  (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  $\text{CO}_2$  in einer Gasküvette auf ( $\nu_{\text{asCO}_2}$ : 2340/cm).

[193/72]