

# Cycloaddition von Amino-, Phosphino- und Thionitrilen sowie Phosphinoisocyaniden an die Azido-Liganden planarer Rhodium(I)-, Iridium(I)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen: Tetrazolyl-Chelatkomplexe<sup>1)</sup>

Jürgen Erbe und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

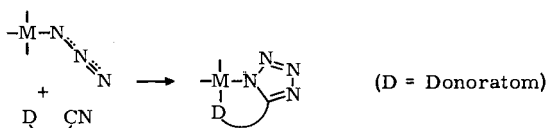
Eingegangen am 8. März 1983

Amino-, Phosphino- und Thionitrile werden an die Azidliganden planarer d<sup>8</sup>-Verbindungen von Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Rh<sup>I</sup> und Ir<sup>I</sup> unter Bildung von 5-R-Tetrazolato-Komplexen 2–8 addiert. Neuartige Chelat-Komplexe 9, 10, 12–15, 17 werden mit 2-Pyridincarbonitril, (2-Cyanoethyl)diphenylphosphan, (2-Cyanphenyl)diphenylphosphan bzw. (2-Isocyanethyl)diphenylphosphan erhalten, wobei Cycloaddition und Bindung des Pyridin-N-Atoms bzw. der Diphenylphosphinogruppe an das Metall erfolgt.

## Cycloaddition of Amino-, Phosphino-, Thionitriles, and Phosphinoisocyanides to the Azide Ligands of Planar Rhodium(I), Iridium(I), Palladium(II), and Platinum(II) Complexes: Tetrazolyl Chelate Complexes<sup>1)</sup>

Amino-, phosphino-, and thionitriles are added by 1,3-cycloaddition to the azide ligands of planar Rh<sup>I</sup>, Ir<sup>I</sup>, Pd<sup>II</sup>, and Pt<sup>II</sup> compounds to give the 5-R-tetrazolato complexes 2–8. Using 2-pyridinecarbonitrile, (2-cyanoethyl)diphenylphosphane, (2-cyanophenyl)diphenylphosphane or (2-isocyanoethyl)diphenylphosphane new chelate complexes 9, 10, 12–15, 17 have been obtained via cycloaddition and bonding of the pyridine N-atom or the diphenylphosphino group, respectively, to the metal atom.

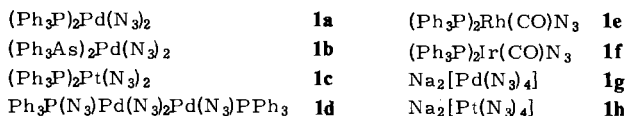
In Fortführung unserer Arbeiten über die 1,3-dipolare Cycloaddition<sup>2)</sup> von Mehrfachbindungssystemen an Azidliganden, die zu Komplexen mit heterocyclischen Liganden führt<sup>3,4)</sup>, berichten wir im folgenden über Reaktionen von Azido-Metallverbindungen mit funktionellen Nitrilen und Isocyaniden. Mit Nitrilen und Isocyaniden, die eine zusätzliche Donorgruppe enthalten, sollten nach folgendem Schema neuartige Tetrazolyl-Chelatkomplexe entstehen, z. B.



Zur Darstellung von Chelatkomplexen werden meist die „fertigen“ Chelatliganden eingesetzt. Weniger untersucht sind Komplexe, bei denen der Chelatbildner durch Re-

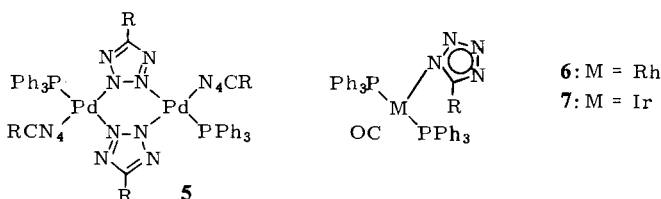
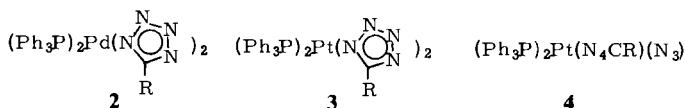
aktion am komplexgebundenen Liganden entsteht. Beispiele hierfür sind die „*ortho*-Metallierung“ am *o*-C-Atom einer Phenylgruppe von koordiniertem Triphenylphosphan oder ähnlichen Liganden<sup>5)</sup> sowie die sog. „template“-Reaktion wie die Kondensation von Aminen und Aldehyden in Gegenwart von Metallionen<sup>6)</sup>. Von Ros et al. wurden der Aufbau eines Chelatsystems durch intramolekulare Cycloaddition von  $\sigma$ -gebundenem *o*-Cyanbenzyl mit koordiniertem Azid beschrieben<sup>7)</sup>.

Als komplexe Azide werden die in früheren Arbeiten<sup>3,4)</sup> als besonders reaktionsfähig erkannten Azido-Komplexe **1a** – **h** von d<sup>8</sup>-Metall-Ionen eingesetzt.

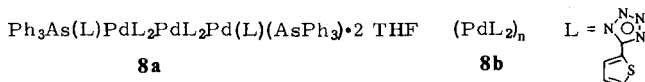


## 1. Komplexe mit einzähnigen Tetrazolato-Liganden und Tetrazolat-Brücken

Durch Umsetzung von 3-(Dimethylamino)propionitril, von substituierten 2-Aminobenzonitrilen, 2-Pyridincarbonitril, 2-(Diphenylphosphino)pyridin, Phenylthioacetoni-tril sowie 2-Thiophencarbonitril und 2-Furancarbonitril mit den Azido-Komplexen **1a**, **c** – **f** werden die 5-R-Tetrazolato-Komplexe **2** – **7** erhalten. Eine Koordination der N-,



	R		R
<b>2a</b>	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	<b>7d</b>	
<b>2b</b>		<b>3</b>	$-\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$
<b>2c</b>		<b>2d</b>	$-\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5$
<b>6a, 7a</b>		<b>2e, 4, 5,</b> <b>6c, 7c</b>	
<b>6b, 7b</b>		<b>2f</b>	



P- bzw. S-Donoren der Nitril-Komponenten unter Substitution von Phosphan und Chelatbildung tritt hier nicht auf. Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe **6a–c**, **7a–c** entsprechen in ihrer Lage denen analoger Komplexe mit Tetrazolatliganden ohne Donorsubstituenten<sup>4)</sup>, so daß eine grundsätzlich mögliche Pentakoordination unwahrscheinlich ist. Auch an die Azidbrücken von **1d** läßt sich 2-Thiophencarbonitril unter Bildung von **5** addieren. Tetrazolat-verbrückte Komplexe wie in **5** wurden schon öfter beschrieben<sup>8)</sup>. Aus der Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  (**1b**) mit 2-Thiophencarbonitril wurden  $\text{Ph}_3\text{As}$ -freie Verbindungen, eine nach Molmassebestimmungen dreikernige Verbindung **8a** und eine schwerlösliche, wohl polymer gebaute Verbindung **8b** isoliert, wobei jeweils Tetrazolatbrücken anzunehmen sind. **8b** ist wie andere Metall(II)-5-R-tetrazolate<sup>9)</sup> als Koordinationspolymeres aufzufassen.

## 2. Tetrazolato-Chelatkomplexe

Die Azidliganden von **1a** addieren 2-Pyridincarbonitril, wobei außer der Cycloaddition zum Tetrazolat auch Substitution der  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Liganden durch den Pyridinstickstoff erfolgt, die zum Chelatkomplex **9** führt.

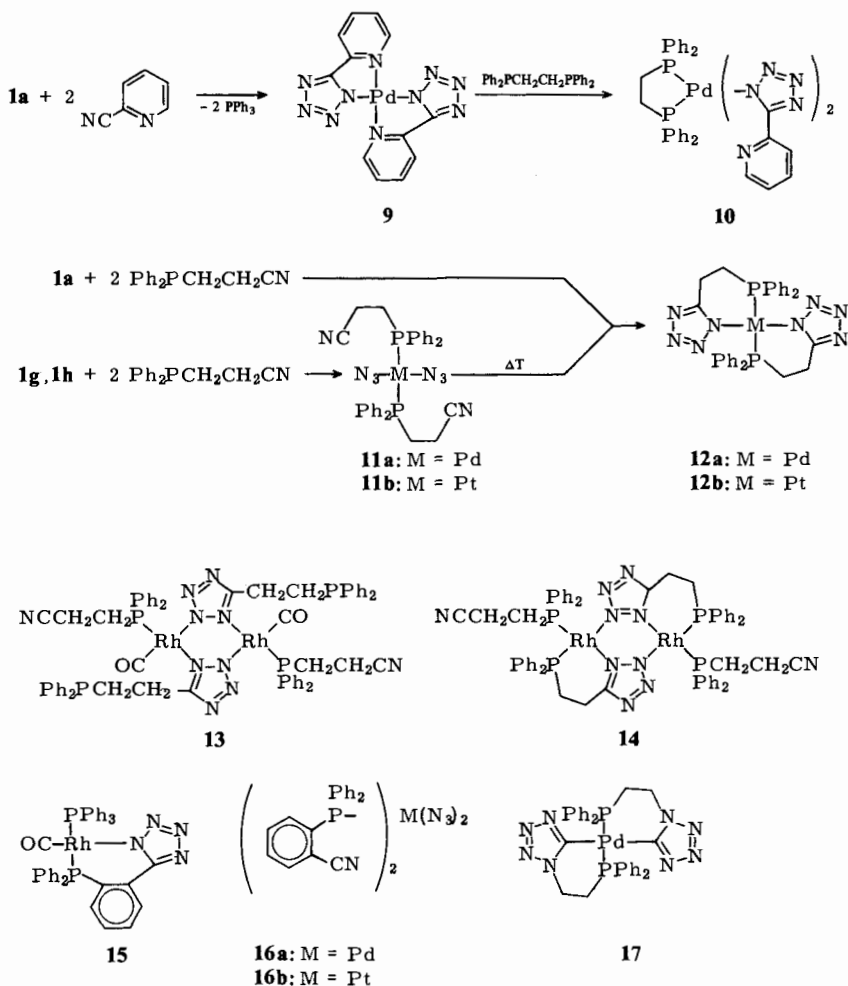
Der Chelatring in **9** läßt sich auch mit einem großen Überschuß an  $\text{Ph}_3\text{P}$  nicht öffnen; dagegen wird eine solche Ringöffnung bei der Umsetzung von **9** mit dem zweizähligen Bis(diphenylphosphino)ethan unter Bildung von **10** beobachtet.

Stabile Tetrazolato-phosphino-Chelatkomplexe **12** werden aus **1a**, **1g**, **h** mit (2-Cyanethyl)diphenylphosphan<sup>10)</sup> erhalten. Die Kombination von 5- und 6-Ringen in dem Chelatsystem der Komplexe **9**, **12** ist, wie bekannt, sterisch günstig. Bei der Umsetzung von Tetraazidopalladat und -platinat(II) (**1g**, **h**) mit (2-Cyanethyl)diphenylphosphan konnten zunächst die Diazido-Komplexe **11a**, **b** isoliert werden, die beim Erhitzen unter intramolekularer Cycloaddition die Chelatverbindungen **12a**, **b** liefern.

Die Reaktion von **1e** mit  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  ergab zwei Produkte, die nach Analyse und IR-Spektren am besten als **13** und **14** formuliert werden. (Cyanmethyl)diphenylphosphan  $\text{NCCH}_2\text{PPh}_2$ <sup>11,12)</sup> ergab mit **1a** sowie **1g** Stickstoff-arme Produkte, die kein Azid oder Tetrazolat enthielten.

Ein weiterer Chelatkomplex **15** ist durch Umsetzung von **1e** mit (2-Cyanphenyl)diphenylphosphan<sup>13)</sup> zugänglich. Die Azidoiridium(I)-Verbindung **1f** liefert dagegen das Cycloaddukt **7d** ohne Substitution von  $\text{Ph}_3\text{P}$  durch die *o*-Diphenylphosphinogruppe am Tetrazolatliganden. Mit den Tetraazido-Komplexen von  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Pt}^{\text{II}}$  und  $(2\text{-NC-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$  wurden die Diazido-Verbindungen **16a**, **b** erhalten. Intra- oder intermolekulare Cycloaddition konnte hier auch bei längerem Erwärmen nicht festgestellt werden.

Isonitrile addieren sich bei sehr milden Bedingungen an die Azidliganden unter Bildung von Metall-C-gebundenen Tetrazolen<sup>14)</sup>. So führt die Reaktion von (2-Isocyanethyl)diphenylphosphan<sup>15)</sup> mit **1a** schon nach kurzer Reaktionszeit zum farblosen Chelatkomplex **17**, einem Isomeren von **12a**. Auch bei dieser Reaktion zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Cycloaddition von Isocyaniden an Azidliganden i. allg. größer ist als die von Nitrilen oder Alkinen. Allerdings ist die Isonitrilfunktion selbst ein guter Ligand, so daß z. B. bei der Reaktion von  $(2\text{-CNC}_2\text{H}_4)\text{PPh}_2$  mit **1c**,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ <sup>16)</sup> oder  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CN})\text{N}_3$ , zwar Cycloaddition beobachtet wurde (Abnahme der In-



tensität der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande im IR-Spektrum), jedoch Substanzgemische entstanden, die auch Isocyanidliganden enthalten<sup>11)</sup>.

Der mögliche Mechanismus der Cycloaddition von Nitrilen<sup>4)</sup> und Isocyaniden<sup>14)</sup> an Azidliganden wurde vor kurzem diskutiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für großzügige Förderung, Herrn Dr. E. Leidl und den Herren O. Huß und A. Nuber für wertvolle Mitarbeit. Den Firmen BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, und Bayer AG, Leverkusen, danken wir für Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden, soweit erforderlich, in gereinigter  $N_2$ -Atmosphäre vorgenommen. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Die Ausgangskomplexe **1a**–**f** wurden aus den analogen Chlorometallverbindungen mit  $NaN_3$  bzw. aus den Tetraazidometallen  $[M(N_3)_4]^{2-}$  ( $M = Pd, Pt$ ) mit  $Ph_3P$  bzw.  $Ph_3As$  erhalten<sup>17)</sup>. **1d** wurde aus  $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  mit  $H_2O_2$  dargestellt<sup>18)</sup>. Phenylthio- und Pentafluorphenylthioacetonitril<sup>19)</sup>, (2-Cyanethyl)diphenylphosphan<sup>10)</sup> und (2-Isocyanethyl)diphenylphosphan<sup>15)</sup> wurden nach Literaturangaben erhalten. (2-Cyanphenyl)diphenylphosphan<sup>13)</sup> wurde nach folgender modifizierter Vorschrift dargestellt.

*(2-Cyanphenyl)diphenylphosphan*: Zu einer auf  $-78^\circ C$  gekühlten Lösung von 17.0 g (42.3 mmol)  $KPPH_2 \cdot 2$  Dioxan in 80 ml THF werden 5.87 g (42.7 mmol) 2-Chlorbenzonitril in 40 ml THF getropft. Während 3stdg. Rühren wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, dann das Lösungsmittel abgezogen. Nach Zugabe von 200 ml Wasser und 200 ml Toluol wird die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert, i. Vak. auf ca. 30 ml konzentriert und der nach Kühlen auf  $-35^\circ C$  erhaltene, farblose, kristalline Niederschlag abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 4.3 g (35%). – IR (KBr):  $2221\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{CN}$ ).

$C_{19}H_{14}NP$  (287.3) Ber. C 79.49 H 4.91 N 4.88 Gef. C 79.67 H 4.79 N 5.02

*Bis[5-[2-(dimethylamino)ethyl]tetrazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II) (2a)*: 500 mg (0.7 mmol)  $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  (**1a**) werden in 2 ml frisch destilliertem  $(CH_3)_2NCH_2CH_2CN$  gerührt. Im Verlauf von 6 d fällt ein elfenbeinfarbener Niederschlag aus, der abfiltriert, mit  $CH_2Cl_2$  und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 460 mg (72%).

$C_{46}H_{50}N_{10}P_2Pd$  (911.3) Ber. C 60.62 H 5.53 N 15.37 Gef. C 59.76 H 5.82 N 15.35

*Bis[5-(2-amino-5-chlorphenyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II) (2b)*: 500 mg (0.7 mmol)  $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  (**1a**) und 1.5 g (9.8 mmol) 2-Amino-5-chlorbenzonitril werden in 20 ml THF 3 d unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wird filtriert und mit THF sowie Ether gewaschen. Zur Entfernung von eingeschlossenem Azidokomplex wird 2 d in 10 ml Toluol zum Sieden erhitzt, der Feststoff filtriert, mit Toluol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 420 mg (59%).

$C_{50}H_{40}Cl_2N_{10}P_2Pd$  (1020.2) Ber. C 58.87 H 3.95 N 13.73 Gef. C 59.16 H 4.03 N 13.46

*Bis[5-(2-amino-5-nitrophenyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II) (2c)*: Zur Lösung von 500 mg (0.7 mmol)  $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  (**1a**) in 45 ml THF werden 1.5 g (9.2 mmol) 2-Amino-5-nitrobenzonitril gegeben und 8 d unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 230 mg (32%).

$C_{50}H_{40}N_{12}O_4P_2Pd \cdot 1/2\text{ CH}_2Cl_2$  (1041.3) Ber. C 55.97 H 3.81 N 15.51

Gef. C 56.17 H 4.04 N 15.04

*Bis[5-(pentafluorphenylthiomethyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II) (2d)*: 400 mg (0.56 mmol)  $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  (**1a**) werden in 20 ml THF mit 800 mg (3.35 mmol) Pentafluorphenylthioacetonitril 36 h gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 d zum Sieden erhitzt. Die rote Reaktionslösung wird auf 4 ml konzentriert und durch Etherzusatz ein Niederschlag ausgefällt, der aus  $CH_2Cl_2/n$ -Pentan umkristallisiert wird. Das farblose feinkristalline Produkt wird mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 420 mg (63%).

$C_{52}H_{34}F_{10}N_8P_2PdS_2$  (1193.4; gef. 1126, osmometr. in  $CHCl_3$ )

Ber. C 52.34 H 2.87 N 9.39

Gef. C 52.43 H 3.19 N 9.38

*Bis[5-(2-thienyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II) (2e)*: Zur Lösung von 500 mg (0.7 mmol)  $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  (**1a**) in 10 ml  $CH_2Cl_2$  wird 1.0 g (9.17 mmol) 2-Thiophencarbonitril

Chem. Ber. 116 (1983)

getropft und das Gemisch 4 d gerührt. Dann wird die Lösung auf 2 ml konzentriert und 10 ml Ether zugegeben. Es bildet sich ein feiner, farbloser Niederschlag, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 540 mg (83%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{P}_2\text{PdS}_2$  (933.3) Ber. C 59.20 H 3.89 N 12.01 Gef. C 58.35 H 4.08 N 11.86

*Bis[5-(2-furyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II)* (**2f**): 400 mg (0.56 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  (**1a**) werden in 15 ml warmem THF gelöst und 510 mg (5.5 mmol) 2-Furancarboxitril zugetropft. Nach 5 d Rühren wird die orangerote Lösung blaßgelb; der erhaltene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 390 mg (77%).

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$  (901.2; gef. 940, osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Ber. C 61.31 H 4.03 N 12.43

Gef. C 61.17 H 4.39 N 12.71

*Bis[5-(phenylthiomethyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)platin(II)* (**3**): Phenylthioacetonitril (je 200 mg; 1.34 mmol) reagierte nicht mit je 500 mg der Azidokomplexe **1a**, **c**, **e**, **f** bei den Siedetemperaturen der Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ .

Drastisches Erhitzen auf 110 °C im Autoklaven führte bei den Umsetzungen der Azidokomplexe von  $\text{Rh}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{I}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  zur Zersetzung unter Abscheidung der Metalle. Aus dem festen Rückstand der Reaktion von **1c** mit dem Nitril konnte durch Eluieren mit  $\text{CHCl}_3$  und Filtrieren der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung durch eine 1 cm hohe Kieselgurschicht zur Entfernung suspendierter Metallteilchen ein farbloses Produkt gewonnen werden, das aus  $\text{CHCl}_3$ /Ether umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. 80 mg (11%).

$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{P}_2\text{PtS}_2 \cdot \text{CHCl}_3$  (1102.2) Ber. C 52.11 H 3.71 N 9.17 Gef. C 52.89 H 3.95 N 9.03

*Azido[5-(2-thienyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)platin(II)* (**4**): 400 mg (0.5 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$  (**1c**) werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 280 mg (2.56 mmol) 2-Thiophencarbonitril 3 d gerührt. Die Lösung wird auf 2 ml konzentriert und mit Ether ein Niederschlag gefällt, der zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird: beige farbenes Kristallpulver, das noch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthält. Ausb. 310 mg (65%). — IR (KBr): 2049  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ).

$\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{P}_2\text{PtS} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (912.9) Ber. C 52.18 H 3.59 N 10.26

Gef. C 52.40 H 3.60 N 10.12

*Bistetrazolato-verbrückter Dipalladiumkomplex 5*: 250 mg (0.28 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2\text{-Pd}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)$  und 300 mg (2.75 mmol) 2-Thiophencarbonitril in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 7 d zum Sieden erhitzt; dann wird die Lösung auf 3 ml konzentriert und mit Ether ein Niederschlag gefällt, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 240 mg (64%).

$\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{N}_{16}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}_4$  (1342.1) Ber. C 50.12 H 3.15 N 16.70

Gef. C 49.58 H 3.45 N 16.34

*[5-(2-Amino-3-chlor-5-nitrophenyl)tetrazolato]carbonylbis(triphenylphosphan)rhodium(I)* (**6a**): Zu 400 mg (0.57 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1e**) in 20 ml THF werden 500 mg (2.52 mmol) 2-Amino-3-chlor-5-nitrobenzonitril gegeben und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die filtrierte Lösung wird auf 3 ml konzentriert und mit Ether gefällt; der Niederschlag wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether zweimal umkristallisiert, die rotbraunen Kristallblättchen werden mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 400 mg (78%). — IR (KBr): 1937  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu \text{CO}$ ).

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$  (895.1; gef. 896, osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Ber. C 59.04 H 3.83 N 9.39

Gef. C 58.63 H 3.89 N 9.25

*Carbonyl[5-(2-pyridyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)rhodium(I) (6b)*: 400 mg (0.58 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1e**) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 360 mg (3.45 mmol) 2-Pyridincarbonitril werden 7 h gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 2 ml konzentriert und mit Ether ein gelber Niederschlag gefällt, der abfiltriert und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 320 mg (69%). – IR (KBr):  $1966\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ );  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ :  $1991\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ).

$\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{OP}_2\text{Rh}$  (801.6; gef. 602, osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Ber. C 64.43 H 4.28 N 8.74

Gef. C 62.29 H 4.59 N 8.71

*Carbonyl[5-(2-thienyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)rhodium(I) (6c)*: 400 mg (0.57 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1e**) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden mit 320 mg (2.93 mmol) 2-Thiophencarbonitril 40 h gerührt. Die Lösung wird auf 2 ml konzentriert, durch Zugabe von Ether ein hellgelber Niederschlag gefällt, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 320 mg (70%). – IR (KBr):  $1988\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ).

$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{OP}_2\text{RhS}$  (806.7; gef. 806, osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Ber. C 62.54 H 4.12 N 6.95

Gef. C 61.19 H 4.18 N 7.01

*[5-(2-Amino-3-chlor-5-nitrophenyl)tetrazolato]carbonylbis(triphenylphosphan)iridium(I) (7a)*: 400 mg (0.51 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1f**) reagieren mit 440 mg (2.22 mmol) 2-Amino-3-chlor-5-nitrobenzonitril in 20 ml THF innerhalb von 2 d. Die filtrierte Reaktionslösung wird auf 3 ml konzentriert. Der mit Ether gefällte Niederschlag wird zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert und mehrere h i. Hochvak. getrocknet: rotbraune kristalline Blättchen, die noch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthalten. Ausb. 430 mg (82%). – IR (KBr):  $1987\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ).

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{ClIrN}_6\text{O}_3\text{P}_2 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (984.4; gef. 1070, osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Ber. C 52.05 H 3.44 N 8.18

Gef. C 52.24 H 3.50 N 8.17

*Carbonyl[5-(2-pyridyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)iridium(I) (7b)*: 400 mg (0.51 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1f**) werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (10 ml) mit 310 mg (3 mmol) 2-Pyridincarbonitril umgesetzt. Nach 2 h wird die Lösung auf 3 ml konzentriert und durch Zusatz von Ether ein hellgelbes mikrokristallines Produkt gefällt, das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 330 mg (73%). – IR (KBr):  $1962\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ); (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $1971\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ).

$\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{IrN}_5\text{OP}_2$  (890.9; gef. 835, osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Ber. C 57.97 H 3.85 N 7.86

Gef. C 57.84 H 3.76 N 7.73

*Carbonyl[5-(2-thienyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)iridium(I) (7c)*: 400 mg (0.51 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1f**) und 300 mg (2.75 mmol) 2-Thiophencarbonitril werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 d gerührt, die Lösung auf 2 ml konzentriert, mit Ether ein hellgelber Niederschlag gefällt, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 350 mg (77%). – IR (KBr):  $1976\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ).

$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{IrN}_4\text{OP}_2\text{S}$  (896.0) Ber. C 56.30 H 3.71 N 6.25 Gef. C 55.48 H 3.81 N 6.15

*Carbonyl[5-[2-(diphenylphosphino)phenyl]tetrazolato]bis(triphenylphosphan)iridium(I) (7d)*: 300 mg (0.38 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1f**) in 15 ml THF werden mit 250 mg (1.05 mmol) 2-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub> 6 d zum Sieden erhitzt. Aus der auf 2 ml konzentrierten Lösung wird mit Ether ein hellgelbes Kristallpulver gefällt, das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 320 mg (78%). – IR (KBr):  $1983\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ CO}$ ).

$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{IrN}_4\text{OP}_3$  (1074.1) Ber. C 62.62 H 4.13 N 5.22 Gef. C 61.60 H 4.68 N 5.08

Chem. Ber. 116 (1983)

*Umsetzung von Diazidobis(triphenylarsan)palladium mit 2-Thiophencarbonitril zu 8a und 8b:* 400 mg (0.5 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  (**1b**) werden in 20 ml THF mit 550 mg (5 mmol) 2-Thiophencarbonitril zum Sieden erhitzt. Nach 1 d wird der ausgefallene Niederschlag von **8b** abfiltriert, mit THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 75 mg (27%).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_8\text{PdS}_2 \cdot 2\text{THF}$  (408.7) Ber. C 39.10 H 4.01 N 20.26 Gef. C 37.78 H 2.92 N 19.79

Die Analyse ist durch weiteres Reinigen des unlöslichen Produktes nicht zu verbessern.

Aus der Mutterlauge wird durch Ausfällen mit Ether ein dreikerniger Komplex (**8a**) ausgefällt, der filtriert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 140 mg (42%).

$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{N}_{24}\text{Pd}_3\text{S}_6 \cdot 2\text{THF}$  (1838.7; gef. 1825, osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Ber. C 44.82 H 3.25 N 16.98

Gef. C 44.58 H 3.04 N 16.71

*Bis[5-(2-pyridyl)tetrazolato- $\text{N}^1, \text{N}^{\text{Py}}$ ]palladium(II) (9):* Die Lösung von 430 mg (0.6 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  (**1a**) in 30 ml THF wird mit 100 mg (1 mmol) 2-Pyridincarbonitril 2 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene, farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit THF und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Das Produkt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Ausb. 220 mg (92%).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_{10}\text{Pd}$  (398.7) Ber. C 36.15 H 2.02 N 35.13 Gef. C 36.12 H 2.06 N 35.29

*Bis[1,2-(diphenylphosphino)ethan]bis[5-(2-pyridyl)tetrazolato]palladium(II) (10):* Zur Suspension von 160 mg (0.4 mmol) **9** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 200 mg (0.5 mmol) diphos gegeben. Nach 12 h ist die Lösung gelb und klar, sie wird auf 2 ml konzentriert. Durch Zugabe von Ether fällt ein blaß-gelber Niederschlag aus, der zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 240 mg (75%).

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Pd}$  (797.1) Ber. C 57.26 H 4.05 N 17.57 Gef. C 57.50 H 3.96 N 17.43

*Bis[5-[2-(diphenylphosphino)ethyl]tetrazolato- $\text{N}^1, \text{P}$ ]palladium(II) (12a):* 400 mg (0.56 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  (**1a**) und 1.2 g (5.0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  in 10 ml THF werden 3 d zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  digeriert. Das filtrierte, farblose, feinkristalline Produkt wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 280 mg (75%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}$  (669.0) Ber. C 53.86 H 4.22 N 16.75 Gef. C 53.74 H 4.31 N 16.46

*Diazidobis[(2-cyanethyl)diphenylphosphan]palladium(II) (11a):* Die filtrierte Lösung von 460 mg (2 mmol)  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  in 30 ml Wasser wird langsam unter intensivem Rühren zur Lösung von 13 g (200 mmol)  $\text{NaN}_3$  in 40 ml Wasser getropft. Die so erhaltene braune Lösung wird zur erwärmten (60°C) Lösung von 1.2 g (5.02 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  in 100 ml Ethanol getropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Es wird noch 12 h gerührt, dann filtriert, das Produkt gründlich mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.28 g (96%). – IR (Aceton): 2041 ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 2268  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ).

*Cyclisierung von 11a zum Tetrazolatokomplex (12a):* **11a** wird in Aceton aufgenommen und unter Rückfluß erhitzt. Die IR-spektroskopische Kontrolle zeigt, daß die Reaktion des Azidoliganden zum Tetrazolat nach 4 d vollständig ist. Durch Zugabe von Ether wird ein gelbes Produkt gefällt, das nach Waschen mit Ethanol und Ether i. Hochvak. getrocknet wird. Es stimmt mit dem aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  erhaltenen Produkt überein.

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}$  (669.0) Ber. C 53.86 H 4.22 N 16.75 Gef. C 54.08 H 4.50 N 16.70

*Diazidobis[(2-cyanethyl)diphenylphosphan]platin(II) (11b):* Die wäßrige Lösung (30 ml) von 410 mg (1 mmol)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  wird unter starkem Rühren zur Lösung von 6.5 g (100 mmol)  $\text{NaN}_3$  in 30 ml Wasser langsam zugetropft und die entstandene Tetrazidoplatinat-Lösung in dünnem



Strahl zur erwärmten (60 °C) Lösung von 480 mg (2 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  in 50 ml Ethanol gegossen. Die sofort entstehende Suspension wird noch 12 h gerührt, dann der farblose feinkristalline Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 700 mg (92%). — IR (KBr): 2037, 2057  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ); 2241  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ).

*Bis*[5-[2-(diphenylphosphino)ethyl]tetrazolato- $\text{N}^1, \text{P}$ ]platin(II) (**12b**): **11b** wird in 20 ml Aceton zum Sieden erhitzt. Nach 3 d ist (nach dem IR-Spektrum) die Reaktion vollständig. Farbloses **12b** erhält man durch Ausfällen und Waschen mit Ether und Trocknen i. Hochvak.

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pt}$  (757.7) Ber. C 47.56 H 3.73 N 14.79 Gef. C 47.30 H 3.95 N 14.45

*Umsetzung von Azidocarbonylbis(triphenylphosphan)rhodium(I) (1e) mit (2-Cyanethyl)diphenylphosphan zu 13, 14*: 400 mg (0.57 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1e**) und 650 mg (2.72 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  werden in 15 ml THF 2 d zum Sieden erhitzt. Dabei fällt ein hellgelber Niederschlag von **14** aus, der abfiltriert, mit THF gewaschen, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  digeriert, wieder filtriert und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 110 mg (31%)  $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{N}_4\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_2$  (**14**). — IR (KBr): 2250  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ).

$\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{N}_{10}\text{P}_4\text{Rh}_2$  (1246.9) Ber. C 57.80 H 4.52 N 11.23 Gef. C 56.91 H 4.70 N 10.91

Aus der auf 2 ml konzentrierten Mutterlauge wird mit Ether ein hellgelbes Produkt gefällt, welches aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 130 mg (35%)  $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_4\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**13**). — IR (KBr): 1990 ( $\nu\text{CO}$ ); 2240  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ).

$\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1302.9; gef. 1365, osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Ber. C 54.52 H 4.24 N 10.09

Gef. C 53.06 H 4.67 N 10.45

*Carbonyl*[5-[2-(diphenylphosphino)phenyl]tetrazolato- $\text{N}^1, \text{P}$ ](triphenylphosphan)rhodium(I) (**15**): 400 mg (0.57 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$  (**1e**) werden mit 300 mg (1.04 mmol) 2-NCC $_6\text{H}_4\text{PPh}_2$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rückfluß erhitzt. Nach 9 d wird die Lösung auf 2 ml konzentriert, mit Ether ein hellgelber Niederschlag gefällt, der zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 300 mg (73%). — IR (KBr): 1992  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ).

$\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{OP}_2\text{Rh}$  (722.5) Ber. C 63.17 H 4.05 N 7.75 Gef. C 62.35 H 4.43 N 7.59

*Diazidobis*[(2-cyanphenyl)diphenylphosphan]palladium(II) (**16a**): Die filtrierte wäßrige Lösung (40 ml) von 250 mg (1.09 mmol)  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  wird unter Rühren zur wäßrigen Lösung (40 ml) von 13 g (200 mmol)  $\text{NaN}_3$  getropft und diese braune Lösung in dünnem Strahl zur erwärmten (60 °C) Lösung von 650 mg (2.61 mmol) 2-NCC $_6\text{H}_4\text{PPh}_2$  in 100 ml Ethanol gegossen. Die orangefarbene Suspension wird noch 12 h gerührt, dann der orangerote Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 800 mg (96%). — IR (KBr): 2021, 2040 ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ); 2232  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ).

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}$  (765.0) Ber. C 59.66 H 3.69 N 14.65 Gef. C 59.83 H 3.67 N 14.51

*Diazidobis*[(2-cyanphenyl)diphenylphosphan]platin(II) (**16b**): Aus 440 mg (1.06 mmol)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , 7.5 g (115 mmol)  $\text{NaN}_3$  und 600 mg (2.1 mmol) 2-NCC $_6\text{H}_4\text{PPh}_2$  werden, wie für **16a** beschrieben, 540 mg (60%) des gelben kristallinen Diazidokomplexes erhalten. — IR (KBr): 2037 ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 2224  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ).

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pt}$  (853.7) Ber. C 53.46 H 3.31 N 13.13 Gef. C 53.32 H 3.55 N 12.78

*Bis*[1-[2-(diphenylphosphino)ethyl]tetrazolato- $\text{C}^5, \text{P}$ ]palladium(II) (**17**): Zur Lösung von 400 mg (0.56 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  (**1a**) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird eine Lösung von 600 mg (2.09 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NC}$  getropft. Die Lösung erwärmt sich spontan, die gelbe Farbe vertieft

sich zunächst nach Rotgelb und verblaßt dann rasch; nach 2 min ist die Lösung farblos, der farblose Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 300 mg (80%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}$  (669.0) Ber. C 53.86 H 4.22 N 16.75 Gef. C 53.51 H 4.29 N 16.69

- <sup>1)</sup> LXI. Mitteilung von W. Beck und Mitarb. über Pseudohalogenometallverbindungen; LX. Mitteil.: W. P. Fehlhammer und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 546 (1983).
- <sup>2)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604, 742 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565, 633 (1963); J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).
- <sup>3)</sup> W. Beck und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. **79**, 146 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 169 (1967); W. Beck in Transition Metal Chemistry, Current Problems of General, Biological and Catalytical Relevance, Ed. A. Müller und E. Diemann, Verlag Chemie 1981; T. Kemmerich, J. H. Nelson, N. E. Takach, H. Boehme, B. Jablonski und W. Beck, Inorg. Chem. **21**, 1226 (1982), und dort zit. Lit.
- <sup>4)</sup> P. H. Kreutzer, J. Ch. Weis, H. Bock, J. Erbe und W. Beck, Chem. Ber. **116**, 2691 (1983), und dort zit. Lit.
- <sup>5)</sup> M. I. Bruce, Angew. Chem. **89**, 75 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 73 (1977).
- <sup>6)</sup> M. de S. Healy und A. I. Rest, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **21**, 1 (1978).
- <sup>7)</sup> R. Ros, J. Renaud und R. Roulet, J. Organomet. Chem. **104**, 393 (1976); R. Ros, R. Michelin, T. Boschi und R. Roulet, Inorg. Chim. Acta **35**, 43 (1979).
- <sup>8)</sup> Z. Dori und R. F. Ziolo, Chem. Rev. **73**, 247 (1973); L. Busetto, A. Palazzi und R. Ros, Inorg. Chim. Acta **13**, 233 (1975).
- <sup>9)</sup> A. D. Harris, H. B. Jonassen und R. D. Archer, Inorg. Chem. **4**, 147 (1965).
- <sup>10)</sup> G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **99**, 514 (1966).
- <sup>11)</sup> O. Dahl, Acta Chem. Scand., Teil B **30**, 799 (1976); J. Erbe, Dissertation, Univ. München 1978.
- <sup>12)</sup> P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusauso, J. Fischer, A. Mitschler und L. Ricard, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5115 (1981).
- <sup>13)</sup> D. H. Payne und H. Frye, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 73 (1972); B. N. Storhoff, D. H. Harper, I. H. Saval und J. H. Worstell, J. Organometal. Chem. **205**, 161 (1981).
- <sup>14)</sup> W. Beck, K. Burger und W. P. Fehlhammer, Chem. Ber. **104**, 1816 (1971); W. P. Fehlhammer, T. Kemmerich und W. Beck, ebenda **112**, 468 (1979).
- <sup>15)</sup> R. B. King und A. Efraty, J. Am. Chem. Soc. **93**, 564 (1971).
- <sup>16)</sup> W. Beck und K. Schorpp, Chem. Ber. **108**, 3317 (1975).
- <sup>17)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldt, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967); W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, ebenda **102**, 1976 (1969); K. Bowman und Z. Dori, Inorg. Chem. **9**, 395 (1970); D. A. Redfield, J. H. Nelson, R. A. Henry, D. W. Moore und H. B. Jonassen, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6298 (1974); G. G. Mather, G. J. N. Rapsey und A. Pidcock, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9**, 567 (1973); P. H. Kreutzer, K. T. Schorpp und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 544 (1975).
- <sup>18)</sup> W. P. Fehlhammer, W. Beck und P. Pöllmann, Chem. Ber. **102**, 3903 (1969).
- <sup>19)</sup> R. Dijkstra und H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 569 (1954).

[83/83]