

Cycloaddition von Amino-, Phosphino- und Thionitrilen sowie Phosphinoisocyaniden an die Azido-Liganden planarer Rhodium(I)-, Iridium(I)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen: Tetrazolyl-Chelatkoplexe¹⁾

Jürgen Erbe und Wolfgang Beck*

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

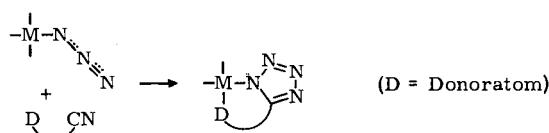
Eingegangen am 8. März 1983

Amino-, Phosphino- und Thionitrile werden an die Azidliganden planarer d⁸-Verbindungen von Pd^{II}, Pt^{II}, Rh^I und Ir^I unter Bildung von 5-R-Tetrazolato-Komplexen **2 – 8** addiert. Neuartige Chelat-Komplexe **9, 10, 12 – 15, 17** werden mit 2-Pyridincarbonitril, (2-Cyanethyl)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 Complexes¹⁾

Amino-, phosphino-, and thionitriles are added by 1,3-cycloaddition to the azide ligands of planar Rh^I, Ir^I, Pd^{II}, and Pt^{II} 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.

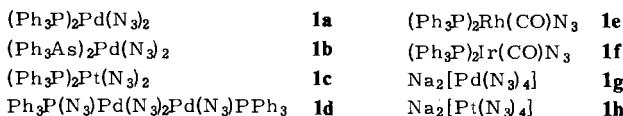
In Fortführung unserer Arbeiten über die 1,3-dipolare Cycloaddition²⁾ von Mehrfachbindungssystemen an Azidliganden, die zu Komplexen mit heterocyclischen Liganden führt^{3,4)}, berichten wir im folgenden über Reaktionen von Azido-Metallverbindungen mit funktionellen Nitrilen und Isocyaniden. Mit Nitrilen und Isocyaniden, die eine zusätzliche Donorgruppe enthalten, sollten nach folgendem Schema neuartige Tetrazolyl-Chelatkoplexe entstehen, z. B.



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

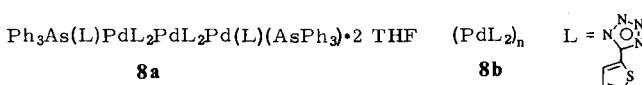
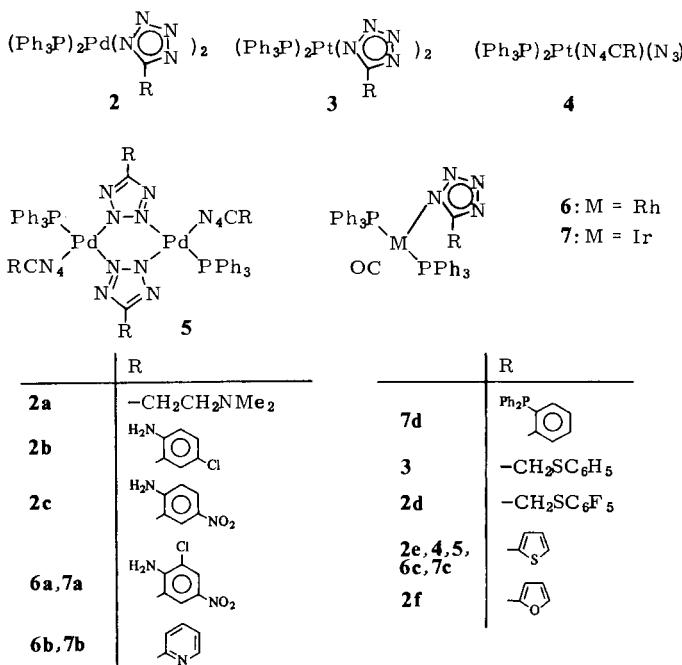
aktion am komplexgebundenen Liganden entsteht. Beispiele hierfür sind die „*ortho*-Metallierung“ am *o*-C-Atom einer Phenylgruppe von koordiniertem Triphenylphosphoran oder ähnlichen Liganden⁵⁾ sowie die sog. „template“-Reaktion wie die Kondensation von Aminen und Aldehyden in Gegenwart von Metallionen⁶⁾. Von Ros et al. wurden der Aufbau eines Chelatsystems durch intramolekulare Cycloaddition von σ -gebundenem *o*-Cyanbenzyl mit koordiniertem Azid beschrieben⁷⁾.

Als komplexe Azide werden die in früheren Arbeiten^{3,4)} als besonders reaktionsfähig erkannten Azido-Komplexe **1a – h** von d⁸-Metall-Ionen eingesetzt.



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

Durch Umsetzung von 3-(Dimethylamino)propiononitril, von substituierten 2-Aminobenzonitrilen, 2-Pyridincarbonitril, 2-(Diphenylphosphino)pyridin, Phenylthioacetonitril 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-,



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 – e**, **7a – e** entsprechen in ihrer Lage denen analoger Komplexe mit Tetrazolatliganden ohne Donorsubstituenten⁴⁾, 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 beschrieben⁸⁾. Aus der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (**1b**) mit 2-Thiophencarbonitril wurden Ph_3As -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-tetrazolate⁹⁾ als Koordinationspolymeres aufzufassen.

2. Tetrazolato-Chelatkomplexe

Die Azidliganden von **1a** addieren 2-Pyridincarbonitril, wobei außer der Cycloaddition zum Tetrazolat auch Substitution der Ph_3P -Liganden durch den Pyridinstickstoff erfolgt, die zum Chelatkomplex **9** führt.

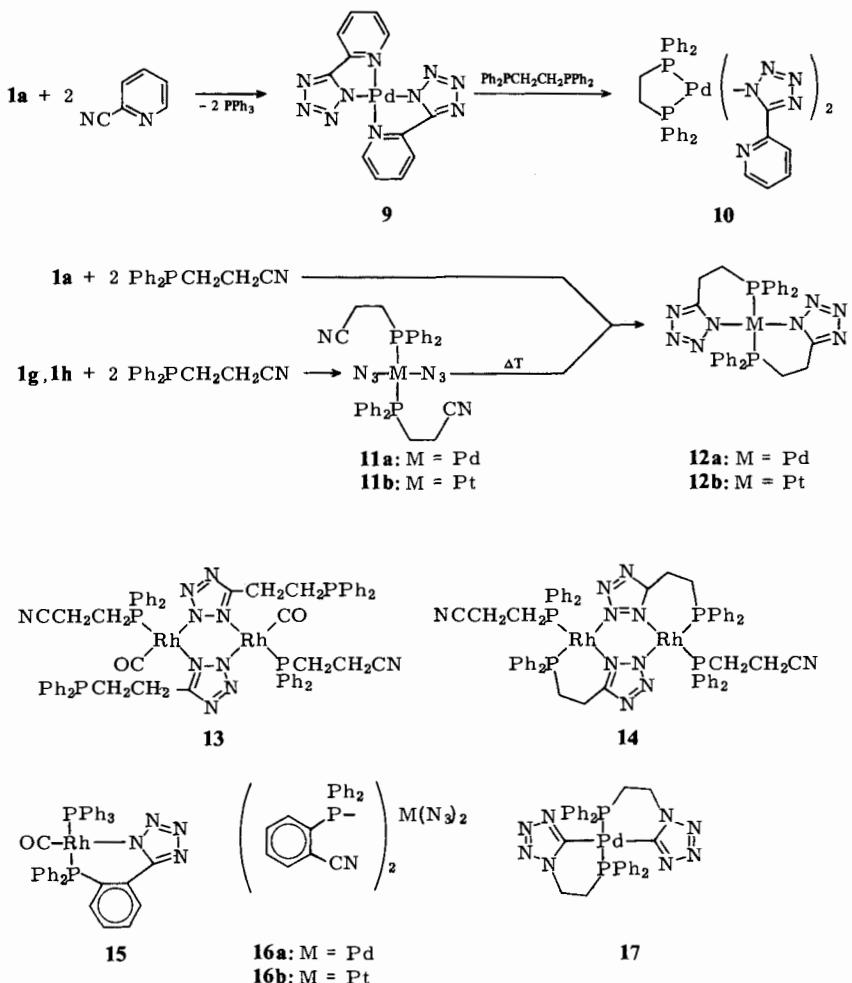
Der Chelatring in **9** läßt sich auch mit einem großen Überschuß an Ph_3P nicht öffnen; dagegen wird eine solche Ringöffnung bei der Umsetzung von **9** mit dem zweizähnigen Bis(diphenylphosphino)ethan unter Bildung von **10** beobachtet.

Stabile Tetrazolato-phosphino-Chelatkomplexe **12** werden aus **1a**, **1g**, **h** mit (2-Cyanethyl)diphenylphosphan¹⁰⁾ 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 $\text{NCCH}_2\text{PPh}_2$ ^{11,12)} 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)diphenylphosphan¹³⁾ zugänglich. Die Azidoiridium(I)-Verbindung **1f** liefert dagegen das Cycloaddukt **7d** ohne Substitution von Ph_3P durch die *o*-Diphenylphosphinogruppe am Tetrazolatliganden. Mit den Tetraazido-Komplexen von Pd^{II} und Pt^{II} und (2-NC-C₆H₄)PPh₂ 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 Tetrazolen¹⁴⁾. So führt die Reaktion von (2-Isocyanethyl)diphenylphosphan¹⁵⁾ 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 Isonitrifunktion selbst ein guter Ligand, so daß z. B. bei der Reaktion von (2-CNC₂H₄)PPh₂ mit **1c**, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ ¹⁶⁾ 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 $\nu_{as} N_3$ -Bande im IR-Spektrum), jedoch Substanzgemische entstanden, die auch Isocyanidliganden enthalten¹¹⁾.

Der mögliche Mechanismus der Cycloaddition von Nitrilen⁴⁾ und Isocyaniden¹⁴⁾ an Azidliganden wurde vor kurzem diskutiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für großzügige Förderung, Herrn Dr. E. Leid 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 erhalten¹⁷⁾. **1d** wurde aus $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ mit H_2O_2 dargestellt¹⁸⁾. Phenylthio- und Pentafluorphenylthioacetonitril¹⁹⁾, (2-Cyanethyl)diphenylphosphoran¹⁰⁾ und (2-Isocyanethyl)diphenylphosphoran¹⁵⁾ wurden nach Literaturangaben erhalten. (2-Cyanphenyl)diphenylphosphoran¹³⁾ wurde nach folgender modifizierter Vorschrift dargestellt.

(2-Cyanphenyl)diphenylphosphoran: 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. Röhren 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 cm^{-1} (vCN).

$C_{19}H_{14}NP$ (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(triphenylphosphoran)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(triphenylphosphoran)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(triphenylphosphoran)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%).

$C_{50}H_{40}N_{12}O_4P_2Pd \cdot 1/2 CH_2Cl_2$ (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(triphenylphosphoran)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(triphenylphosphoran)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

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 CH_2Cl_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(triphenylphosphoran)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-Furancarbonitril zugetropft. Nach 5 d Rühren wird die orangefarbene Lösung blaßgelb; der erhaltene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen, aus CH_2Cl_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 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(triphenylphosphoran)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 CH_2Cl_2 und CHCl_3 .

Drastisches Erhitzen auf 110°C im Autoklaven führte bei den Umsetzungen der Azidokomplexe von Rh^I, Ir^I, Pd^{II} zur Zersetzung unter Abscheidung der Metalle. Aus dem festen Rückstand der Reaktion von 1c mit dem Nitril konnte durch Eluieren mit CHCl_3 und Filtrieren der CHCl_3 -Lösung durch eine 1 cm hohe Kieselgurschicht zur Entfernung suspendierter Metallteilchen ein farbloses Produkt gewonnen werden, das aus 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(triphenylphosphoran)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 CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird: beigefärbenes Kristallpulver, das noch CH_2Cl_2 enthält. Ausb. 310 mg (65%). – IR (KBr): 2049 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 CH_2Cl_2 werden 7 d zum Sieden erhitzt; dann wird die Lösung auf 3 ml konzentriert und mit Ether ein Niederschlag gefällt, der aus CH_2Cl_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

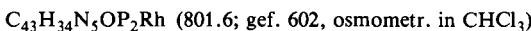
[5-(2-Amino-3-chlor-5-nitrophenyl)tetrazolato]carbonylbis(triphenylphosphoran)rhodium(I) (6a): Zu 400 mg (0.57 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ (1e) in 20 ml THF werden 500 mg (2.52 mmol) 2-Amino-3-chlor-5-nitrobenzonitril gegeben und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die filtrierte Lösung wird auf 3 ml konzentriert und mit Ether gefällt; der Niederschlag wird aus CH_2Cl_2 /Ether zweimal umkristallisiert, die rotbraunen Kristallblättchen werden mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 400 mg (78%). – IR (KBr): 1937 cm^{-1} (νCO).

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (895.1; gef. 896, osmometr. in 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 CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 320 mg (69%). – IR (KBr): 1966 cm^{-1} (v CO); (CH_2Cl_2): 1991 cm^{-1} (v CO).



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 CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 320 mg (70%). – IR (KBr): 1988 cm^{-1} (v CO).



Ber. C 62.54 H 4.12 N 6.95

Gef. C 61.19 H 4.18 N 7.01

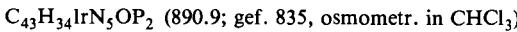
[5-(2-Amino-3-chlor-5-nitrophenyl)tetrazolato]carbonylbis(triphenylphosphan)iridium(I) (7a): 400 mg (0.51 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ (1f) reagieren mit 440 mg (2.22 mmol) 2-Amino-3-chlor-5-nitrobenzonitril in 20 ml THF innerhalb von 2 d. Die filtrierte Reaktionslösung wird auf 3 ml konzentriert. Der mit Ether gefällte Niederschlag wird zweimal aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert und mehrere h i. Hochvak. getrocknet: rotbraune kristalline Blättchen, die noch CH_2Cl_2 enthalten. Ausb. 430 mg (82%). – IR (KBr): 1987 cm^{-1} (v CO).



Ber. C 52.05 H 3.44 N 8.18

Gef. C 52.24 H 3.50 N 8.17

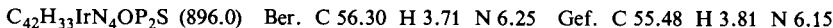
Carbonyl[5-(2-pyridyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)iridium(I) (7b): 400 mg (0.51 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ (1f) werden in CH_2Cl_2 -Lösung (10 ml) mit 310 mg (3 mmol) 2-Pyridincarbonitril umgesetzt. Nach 2 h wird die Lösung auf 3 ml konzentriert und durch Zusatz von Ether ein hellgelbes mikrokristallines Produkt gefällt, das aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 330 mg (73%). – IR (KBr): 1962 cm^{-1} (v CO); (in CH_2Cl_2): 1971 cm^{-1} (v CO).



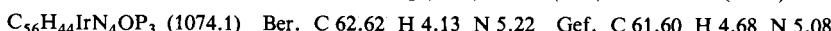
Ber. C 57.97 H 3.85 N 7.86

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 CH_2Cl_2 1 d gerührt, die Lösung auf 2 ml konzentriert, mit Ether ein hellgelber Niederschlag gefällt, der aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 350 mg (77%). – IR (KBr): 1976 cm^{-1} (v CO).



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-NCC₆H₄PPh₂ 6 d zum Sieden erhitzt. Aus der auf 2 ml konzentrierten Lösung wird mit Ether ein hellgelbes Kristallpulver gefällt, das aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 320 mg (78%). – IR (KBr): 1983 cm^{-1} (v CO).



*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 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- N^1,N^{P_2}]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 CH_2Cl_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 blaßgelber Niederschlag aus, der zweimal aus CH_2Cl_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- N^1,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 CH_2Cl_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)diphenylphosphoran]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) 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 cm^{-1} (v CN).

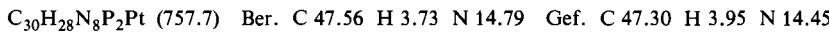
*Cyclisierung von **11a** zum Tetrazolatokomplex (**12a**):* **11a** wird in Aceton aufgenommen und unter Rückfluß erhitzt. Die IR-spektroskopische Kontrolle zeigt, daß die Reaktion des Azidoliganden zum Tetrazolat nach 4 d vollständig ist. Durch Zugabe von Ether wird ein gelbes Produkt gefällt, das 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

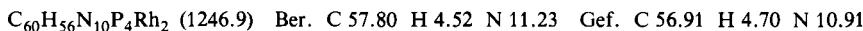
*Diazidobis[(2-cyanethyl)diphenylphosphoran]platin(II) (**11b**):* Die wäßrige Lösung (30 ml) von 410 mg (1 mmol) K_2PtCl_4 wird unter starkem Rühren zur Lösung von 6.5 g (100 mmol) NaN_3 in 30 ml Wasser langsam zugetropft und die entstandene Tetrazidoplatinat-Lösung in dünnem

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 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$); 2241 cm^{-1} (νCN).

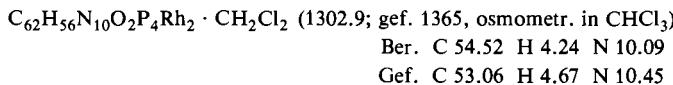
Bis{5-[2-(diphenylphosphino)ethyl]tetrazolato- N^1,P }platin(II) (12b): 11b wird in 20 ml Aceton zum Sieden erhitzt. Nach 3 d ist (nach dem IR-Spektrum) die Reaktion vollständig. Farbloses 12b erhält man durch Ausfällen und Waschen mit Ether und Trocknen i. Hochvak.



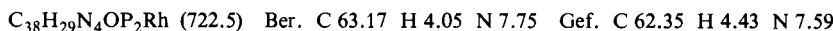
Umsetzung von Azidocarbonylbis(triphenylphosphoran)rhodium(I) (1e) mit (2-Cyanethyl)diphenylphosphoran zu 13, 14: 400 mg (0.57 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ (1e) und 650 mg (2.72 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ werden in 15 ml THF 2 d zum Sieden erhitzt. Dabei fällt ein hellgelber Niederschlag von 14 aus, der abfiltriert, mit THF gewaschen, in CH_2Cl_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 cm^{-1} (νCN).



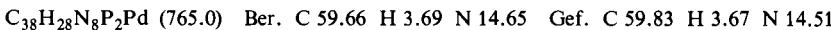
Aus der auf 2 ml konzentrierten Mutterlauge wird mit Ether ein hellgelbes Produkt gefällt, welches aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 130 mg (35%) $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_4\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (13). – IR (KBr): 1990 (νCO); 2240 cm^{-1} (νCN).



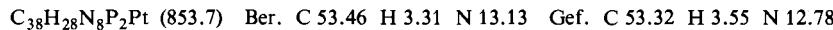
Carbonyl[5-[2-(diphenylphosphino)phenyl]tetrazolato- N^1,P](triphenylphosphoran)rhodium(I) (15): 400 mg (0.57 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ (1e) werden mit 300 mg (1.04 mmol) 2-NCC₆H₄PPh₂ in 15 ml CH_2Cl_2 unter Rückfluß erhitzt. Nach 9 d wird die Lösung auf 2 ml konzentriert, mit Ether ein hellgelber Niederschlag gefällt, der zweimal aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 300 mg (73%). – IR (KBr): 1992 cm^{-1} (νCO).



Diazidobis[(2-cyanphenyl)diphenylphosphoran]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) NaN_3 getropft und diese braune Lösung in dünnem Strahl zur erwärmten (60°C) Lösung von 650 mg (2.61 mmol) 2-NCC₆H₄PPh₂ in 100 ml Ethanol gegossen. Die orangefarbene Suspension wird noch 12 h gerührt, dann der orangefarbene 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 cm^{-1} (νCN).

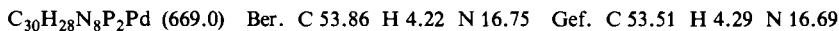


Diazidobis[(2-cyanphenyl)diphenylphosphoran]platin(II) (16b): Aus 440 mg (1.06 mmol) K_2PtCl_4 , 7.5 g (115 mmol) NaN_3 und 600 mg (2.1 mmol) 2-NCC₆H₄PPh₂ werden, wie für 16a beschrieben, 540 mg (60%) des gelben kristallinen Diazidokomplexes erhalten. – IR (KBr): 2037 ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 2224 cm^{-1} (νCN).



Bis{1-[2-(diphenylphosphino)ethyl]tetrazolato- C^5,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 CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 300 mg (80%).



- 1) LXI. Mitteilung von *W. Beck* und Mitarb. über Pseudohalogenometallverbindungen; LX. Mitteil.: *W. P. Fehlhammer* und *W. Beck*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **38**, 546 (1983).
- 2) *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604, 742 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565, 633 (1963); *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
- 3) *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.
- 4) *P. H. Kreutzer*, *J. Ch. Weis*, *H. Bock*, *J. Erbe* und *W. Beck*, *Chem. Ber.* **116**, 2691 (1983), und dort zit. Lit.
- 5) *M. I. Bruce*, *Angew. Chem.* **89**, 75 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 73 (1977).
- 6) *M. de S. Healy* und *A. I. Rest*, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **21**, 1 (1978).
- 7) *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).
- 8) *Z. Dori* und *R. F. Ziolo*, *Chem. Rev.* **73**, 247 (1973); *L. Busetto*, *A. Palazzi* und *R. Ros*, *Inorg. Chim. Acta* **13**, 233 (1975).
- 9) *A. D. Harris*, *H. B. Jonassen* und *R. D. Archer*, *Inorg. Chem.* **4**, 147 (1965).
- 10) *G. P. Schiemenz*, *Chem. Ber.* **99**, 514 (1966).
- 11) *O. Dahl*, *Acta Chem. Scand.*, Teil B **30**, 799 (1976); *J. Erbe*, *Dissertation*, Univ. München 1978.
- 12) *P. Braunstein*, *D. Matt*, *Y. Dusausoy*, *J. Fischer*, *A. Mitschler* und *L. Ricard*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5115 (1981).
- 13) *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).
- 14) *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).
- 15) *R. B. King* und *A. Efraty*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 564 (1971).
- 16) *W. Beck* und *K. Schorpp*, *Chem. Ber.* **108**, 3317 (1975).
- 17) *W. Beck*, *W. P. Fehlhammer*, *P. Pöllmann*, *E. Schuierer* und *K. Feldl*, *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).
- 18) *W. P. Fehlhammer*, *W. Beck* und *P. Pöllmann*, *Chem. Ber.* **102**, 3903 (1969).
- 19) *R. Dijkstra* und *H. J. Backer*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **73**, 569 (1954).

[83/83]