

Wolfgang Beck, Wolf Peter Fehlhammer, Peter Pöllmann und Hans Schächl

Bildung von Isocyanato-Komplexen aus komplexen Metallaziden und Kohlenmonoxid¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. Dezember 1968)

Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von $L_2Pd(N_3)_2$ ($L =$ Phosphin, Amin), $[(C_6H_5)_3P]_2MN_3$ ($M = Cu^I, Ag^I$), $(C_6H_5)_3PAuN_3$, $[(C_6H_5)_3P]_3MN_3$ ($M = Au^I, Rh^I$), $[(C_6H_5)_3P]_4Rh_2(N_3)_2$ und $[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)N_3$ werden beschrieben. Die Palladium-, Gold-, Rhodium- und Iridiumverbindungen reagieren in Chloroform- oder Benzollösung mit Kohlenmonoxid unter Bildung der entsprechenden Isocyanato-Komplexe. Auch die dimere Verbindung $[(C_6H_5)_3PPd(N_3)_2]_2$ bildet mit CO einen Komplex $[(C_6H_5)_3PPd(NCO)_2]_2$, der vermutlich Isocyanat-Brücken enthält. Der Mechanismus dieser Reaktionen wird aufgrund orientierender kinetischer Untersuchungen diskutiert.

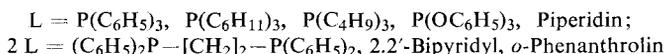
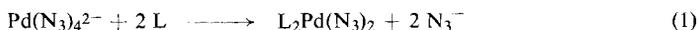
Die Umsetzung der Metallhexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit dem Azid-Ion verläuft nicht unter Substitution von CO durch Azid²⁾; vielmehr entstehen die Isocyanato-pentacarbonylmetallate $[(CO)_5MNCO]^-$ ($M = Cr, Mo, W$)²⁾.

Es war naheliegend zu prüfen, ob auch die komplex gebundene Azidgruppe mit freiem CO unter Bildung von Isocyanat reagiert. Wie bereits kurz berichtet, reagieren die phosphinhaltigen, planaren d^8 -Komplexe $[(C_6H_5)_3P]_2M(N_3)_2$ ($M = Pd, Pt$), $[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)N_3$ und $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$ tatsächlich unter Bildung der entsprechenden Isocyanato-Verbindungen^{3,4)}.

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung einer Reihe von phosphin- und aminhaltigen Metallaziden und deren Umsetzungen mit Kohlenmonoxid beschrieben. Anhand orientierender kinetischer Messungen — am Beispiel der Reaktion von Verbindungen des Typs $L_2Pd(N_3)_2$ mit CO — wird versucht, einen Einblick in den Mechanismus dieser Reaktionen zu erhalten.

Darstellung von phosphin- und aminhaltigen Azido-Komplexen

Die planar gebauten Verbindungen $L_2Pd(N_3)_2$ bilden sich durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von Tetraazidopalladat mit dem betreffenden Phosphin oder Amin in praktisch quantitativer Ausbeute gemäß (1).



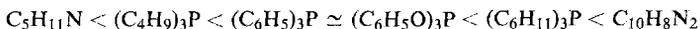
¹⁾ XXVII. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXVI. Mitteil.: W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und R. S. Tobias, *Inorganica Chimica Acta* **2**, 467 (1968).

²⁾ W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H. S. Smedal, *Angew. Chem.* **78**, 267 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 253 (1966); *Chem. Ber.* **101**, 2143 (1968).

³⁾ W. Beck und W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **79**, 146 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 169 (1967).

⁴⁾ W. Beck, M. Bauder, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, *Inorg. nuclear chem. Letters* **4**, 143 (1968).

Einige dieser Verbindungen wurden bereits beschrieben⁵⁾. Die gelben bis orange-farbenen Neutralkomplexe sind nicht explosiv, ihre thermische Stabilität nimmt in der Reihe

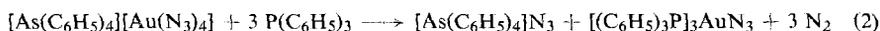


zu. Während die Verbindungen mit $L = P(C_6H_5)_3$ und $P(C_6H_{11})_3$ aufgrund von Molekulargewichtsbestimmungen und Dipolmomentsmessungen in Benzollösung monomer und in der *trans*-Form vorliegen, wurde für die Triphenylphosphit- und Tris-(butylphosphin)-Verbindung ein Dipolmoment von jeweils $\mu = 2.5$ D gefunden.

Die Komplexe $(C_5H_{11}N)_2Pd(N_3)_2$ und $[(C_6H_5O)_3P]_2Pd(N_3)_2$ zeigen in Chloroformlösung neben der intensiven antisymmetrischen Azid-Valenzschwingung bei ca. 2040/cm noch eine Schulter bei 2080/cm (vgl. exp. Teil). Vermutlich liegt bei diesen Verbindungen in Lösung ein Gemisch von monomerem $L_2Pd(N_3)_2$ und dimerem $L_2Pd_2(N_3)_4$ vor, das unter Abspaltung von L entsteht. Mit $L = P(C_6H_5)_3$ konnte die dimere Verbindung $[(C_6H_5)_3P]_2Pd_2(N_3)_4$ durch Erhitzen von $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ in Tetralin isoliert werden¹⁾. Für die endlichen Dipolmomente könnte jedoch auch eine *trans-cis*-Isomerisierung verantwortlich sein.

Die Verbindungen mit den zweizähligen Liganden *o*-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridyl sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, THF, Petroläther schwerlöslich, lösen sich jedoch in Dimethylsulfoxid.

Die Monoazidokomplexe $[(C_6H_5)_3P]_2CuN_3$, $(C_6H_5)_3PAuN_3$, $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$ und $[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)N_3$ bilden sich durch doppelte Umsetzung der entsprechenden Chlorokomplexe mit NaN_3 bzw. LiN_3 . Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform zeigen den monomeren Bau der diamagnetischen Verbindung $[(C_6H_5)_3P]_2CuN_3$, die nach Leitfähigkeitsmessungen in Chloroform nicht in Ionen dissoziiert und vermutlich trigonal planar gebaut ist⁶⁾. Der entsprechende Komplex des Silbers, $[(C_6H_5)_3P]_2AgN_3$, wird durch Auflösen von trockenem Silberazid in einer benzolischen Lösung von Triphenylphosphin erhalten. Wie die analoge Fulminatoverbindung $[(C_6H_5)_3P]_2AgCNO$ ⁷⁾ löst sich auch das Azid nur noch unvollständig in Benzol. Vermutlich bilden sich unter Abspaltung von $P(C_6H_5)_3$ polymere Produkte. Wie alle Gold(I)-Verbindungen des Typs $RAuPR'_3$ ⁸⁾ ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$) ist auch der Komplex $(C_6H_5)_3PAuN_3$ monomer und farblos. Dem Goldatom kommt hier die für Gold(I) typische Koordinationszahl zwei zu. Ein Azido-gold(I)-Komplex mit drei Triphenylphosphinliganden bildet sich aus $[As(C_6H_5)_4][Au(N_3)_4]$ ⁵⁾ durch Umsetzung mit $P(C_6H_5)_3$ in der Schmelze gemäß der Redoxreaktion (2).



Daneben entsteht auch eine farblose Verbindung, die im IR-Spektrum eine breite Bande bei 1255 (m—st) sowie Schultern bei 1275 und 1290/cm aufweist (Phosphinimin-Komplex?).

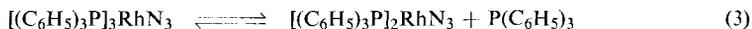
⁵⁾ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).

⁶⁾ Vgl. hierzu die analogen Silberverbindungen $(R_3P)_2AgJ$, R. C. Cass, G. E. Coates und R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4007.

⁷⁾ W. Beck und E. Schuierer, Z. anorg. allg. Chem. **347**, 304 (1966).

⁸⁾ G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. 2, Methuen, London 1968.

Die Rhodium-Verbindung $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$ dissoziiert wie die analogen Halogen-Verbindungen⁹⁾ in Lösung unter Abspaltung von Triphenylphosphin gemäß (3).



Nach Molekulargewichtsbestimmungen ist die Dissoziation in Benzollösung praktisch vollständig. Beim Erhitzen einer konzentrierten Lösung von $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$ in Benzol wird unter Abspaltung von $P(C_6H_5)_3$ die schwerlösliche Verbindung $\{[(C_6H_5)_3P]_2RhN_3\}_2$ erhalten, die vermutlich wie das analoge $\{[(C_6H_5)_3P]_2RhCl\}_2$ dimer gebaut ist. Bemerkenswert ist hier die niedrige Lage der antisymmetrischen Azidbrücken-Valenzschwingung bei 2050/cm (fest in KBr), die sich somit hinsichtlich ihrer Lage nicht von der $\nu_{as}N_3$ -Bande endständiger Azidgruppen unterscheidet. Allgemein läßt sich nach unseren bisherigen Erfahrungen feststellen, daß die Azidgruppe wie die Halogenide und die Pseudohalogenide SCN^- , SR^- leicht Brücken zwischen zwei Metallatomen ausbildet.

Die IR-Absorptionen im Bereich von 50–3000/cm einiger triphenylphosphinhaltiger Metallazide sowie deren Zuordnung sind in Tab. 1 aufgeführt.

Umsetzung von Azido-Metallkomplexen mit CO

Speziell die Triphenylphosphinverbindung $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ reagiert unter überraschend milden Bedingungen (1 at CO, Raumtemp., Lösung in $CHCl_3$) quantitativ gemäß (4)



zur entsprechenden Isocyanatoverbindung $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(NCO)_2$, die sich als identisch mit dem aus $[Pd(NCO)_4]^{2-}$ und $P(C_6H_5)_3$ erhaltenen Komplex erwies. Nach der hohen Lage der $\nu_{as}NCO$ -Bande sind alle erhaltenen NCO-Komplexe als Isocyanatoverbindungen zu formulieren. Ausgehend von NCO^- wurde vor kurzem eine Reihe von Isocyanatoverbindungen $ML_2(NCO)_2$ ($M = Pd, Pt$; L z. B. NH_3 , Pyridin, $As(C_6H_5)_3$) dargestellt¹⁰⁾. Bei einigen komplexen Aziden wie $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_3)_2$, $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$, $[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)N_3$ und $(C_6H_5)_3PAuN_3$ ist zur raschen und vollständigen Umwandlung in die Isocyanatoverbindungen CO-Druck notwendig (vgl. exp. Teil). Bemerkenswert ist, daß das Lösungsmittel die Geschwindigkeit der Reaktion erheblich beeinflußt. So erfolgt die Umsetzung von $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ mit CO in Chloroform wesentlich schneller (Halbwertszeit ≈ 3 Min.) als in Methylenechlorid und Aceton*).

Die orangefarbene Lösung von $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$ färbt sich beim Einleiten von CO augenblicklich gelb; im IR-Spektrum tritt sofort eine CO-Bande bei 1989/cm auf. Demnach bildet sich zunächst analog wie bei der Umsetzung von $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ ⁹⁾ mit CO die Verbindung $[(C_6H_5)_3P]_2Rh(CO)N_3$; in einem zweiten langsameren Schritt

* *Ann. b. d. Korr.* (28. 4. 1969): In Alkoholen reagiert $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_3)_2$ mit CO unter Bildung von $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(NCO)(CO_2R)$ (R z. B. C_2H_5 , CH_3); *R. Ugo*, persönliche Mitteilung. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

⁹⁾ *J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson*, *J. chem. Soc. [London] A* **1966**, 1711; *M. A. Bennett und P. A. Longstaff*, *Chem. and Ind.* **1965**, 846.

¹⁰⁾ *A. H. Norbury und A. I. P. Sinha*, *J. chem. Soc. [London] A* **1968**, 1598.

Tab. 1. IR-Absorptionen [cm^{-1}] triphenylphosphinhaltiger Azido-Metallkomplexe (fest in Nujol und in KBr)^{a)}

Zuordnung	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CuN}_3$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{AgN}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuN}_3$ ^{b)}	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhN}_3$
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	2054 sst, 2000 s	2041 sst	2057 sst	2040 sst
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	1266 ss	1277 ss	1277 m – st	1274 ss
$\gamma, \delta\text{N}_3$	546 ss	556 s	551 ss	591, 568 ss
$\nu\text{M} - \text{N}$		445 st	441 st	339 s – m
$\gamma, \delta\text{MNN}$	222 ss	221 s	219 m	239, 231 s
$\nu\text{M} - \text{P}?$	150 s, 130 ss	134 st (bb)	150 s (b)	152 s
$\gamma, \delta \begin{matrix} \text{NMN} \\ \text{NMP} \end{matrix}$	96 s	94 ss (b)	99 s	99 ss
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	637 m, 530 (sch), 513 sst, 432, 422 m, 264 ss (b), 180 m	631, 620 m, 526, 507 sst, 432, 396 s, 257 m (b), 119, 74 s	628 m, 522, 492 sst, 428 m, 418, 253 s, 178 s, 117 ss	636, 545 m, 525 sst, 518, 495 (sch), 457, 430, 413 m, 179 (sch), 110 ss

^{a)} Die Triphenylphosphin-Banden oberhalb $700/\text{cm}$ sind nicht aufgeführt.

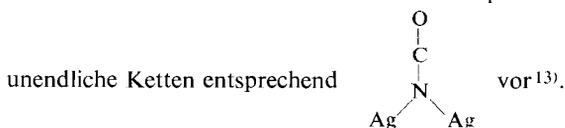
^{b)} In KBr findet Austausch von N_3^- gegen Br^- (Bildung von KN_3) statt.

erfolgt dann die Umwandlung der Azidgruppe zum Isocyanat. Im IR-Spektrum tritt die νCO -Bande von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$ in CHCl_3 ($1987/\text{cm}$) bei höheren Wellenzahlen auf als in Benzol ($1979/\text{cm}$), so daß für den Komplex *trans*-Konfiguration anzunehmen ist¹¹⁾.

Bei der Umsetzung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ mit CO wird der Gold(I)-Komplex $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{NCO})_2]$ erhalten (vgl. Tab. 2).

Lediglich IR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß auch das komplex gebundene Azid in den Verbindungen $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$ mit CO in CH_2Cl_2 unter Bildung von Isocyanat reagiert. Dabei läßt sich feststellen, daß die Azidbrücken in $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ deutlich langsamer reagieren als die endständigen Azidliganden. Dies wird auch beim Einleiten von CO in eine CH_2Cl_2 -Lösung von *trans-symm.* $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PPd}(\text{N}_3)_2]^{11)}$, das ebenfalls Azidbrücken enthält, beobachtet (vgl. Abbild. 1). In diesen Komplexen lassen sich somit eindeutig zwei nach ihrem reaktiven Verhalten verschiedenartige Azidgruppen unterscheiden, was als zusätzlicher Beweis für das Vorliegen von Azidbrücken gewertet werden kann. Der ockerfarbene Isocyanatokomplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PPd}(\text{NCO})_2]_2$, der im festen Zustand wohl dimer vorliegt, ist in Lösung labil; Molekulargewichtsbestimmungen zeigen zu niedrige Werte, was auf eine Aufspaltung der Isocyanat-Brücken in Lösung hindeutet. Bei Zugabe von 2 Mol Triphenylphosphin zur dimeren Verbindung wird wieder das schwach gelbe monomere $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ erhalten.

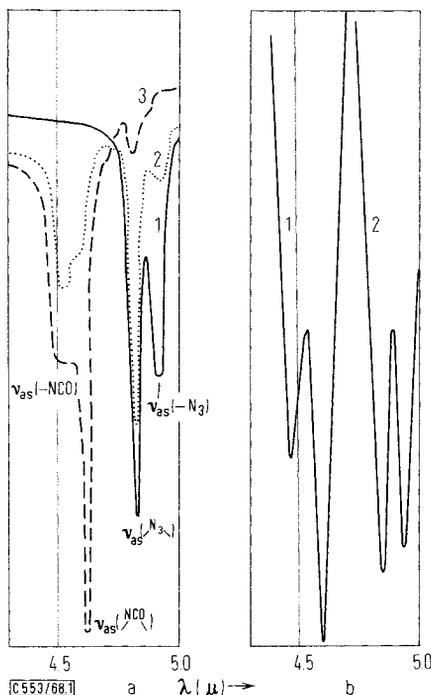
Diskrete Moleküle mit NCO-Brücken wurden bisher unseres Wissens nicht beschrieben; für eine Verbindung $\text{CoL}_2(\text{NCO})_2$ ($\text{L} = 4\text{-Cyan-pyridin}$) wurde eine polymer-oktaedrische Struktur mit NCO-Brücken postuliert¹²⁾; im Silberisocyanat liegen



¹¹⁾ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Arnold, London 1967.

¹²⁾ H. C. A. King, E. Körös und S. M. Nelson, Nature [London] **196**, 572 (1962).

¹³⁾ D. Britton und J. D. Dunitz, Acta crystallogr. [London] **18**, 424 (1965).



Abbild. 1a. IR-Banden einer Reaktionslösung von $[(C_6H_5)_3PPd(N_3)_2]_2$ und CO in CH_2Cl_2 nach verschiedenen Reaktionszeiten. Probe 1: $[(C_6H_5)_3PPd(N_3)_2]_2$, 2: nach 20 Min., 3: nach 50 Min.

1b. IR-Banden von $[(C_6H_5)_3PPd(NCO)_2]_2$ (1) und $[(C_6H_5)_3PPd(N_3)_2]_2$ (fest in KBr)

Die Cyanat-Brücke unterscheidet sich somit wesentlich von der Thiocyanat-Brücke. In letzterem Fall liegt stets eine $M-S-C\equiv N-M$ -Gruppierung vor, die aufgrund der hohen $\nu_{as}NCS$ -Bande IR-spektroskopisch leicht erkannt werden kann¹⁴⁾. Nach dem IR-spektroskopisch untersuchten Reaktionsverlauf (vgl. Abbild. 1) ist die antisymmetrische NCO-Valenzschwingung der NCO-Brücke der längerwelligen

Absorption zuzuschreiben, was möglicherweise auf eine $M-\overset{O}{\parallel}C-N-M$ -Brücke hinweist.

Die Tatsache, daß beim Einpressen von CO (200 at, 20°) in eine wäßrige Natriumazidlösung kein Cyanat entsteht, macht den katalytischen Einfluß des Übergangsmetalls auf die Reaktion $M-N_3 + CO \longrightarrow M-NCO + N_2$ deutlich. Dagegen gelingt diese Umsetzung in Gegenwart katalytischer Mengen von Palladium(II)-salzen sowie von Palladium-Metall, was auch neuere Untersuchungen von Collman und Mitarbb.¹⁵⁾ bestätigen. In diesem Zusammenhang erscheint bemerkenswert, daß

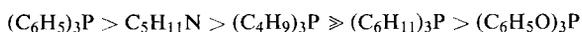
¹⁴⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorgan. Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966.

¹⁵⁾ J. P. Collman, M. Kubota und J. W. Hosking, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4809 (1967).

IR-spektroskopische Untersuchungen an thermisch vorbehandelten KBr-Preßlingen, die mit KN_3 dotiert waren, eine Reaktion des Azid-Ions mit eingelagertem CO_2 im Sinne $\text{N}_3^- + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{NCO}^- + \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ wahrscheinlich machen¹⁶⁾. Beim Pressen von NaN_3 in KBr in Gegenwart von CO-Gas (auch mit CuCl und Palladiummohr als Katalysatoren) konnten wir allerdings keine Bildung von Cyanat beobachten. Wie sich aus einer Reihe von Versuchen ergab, reagieren die organischen Azide $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ und $p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur – auch unter Bestrahlung mit UV-Licht – nicht mit Kohlenmonoxid; lediglich bei der Umsetzung von Tosylazid in Äthanol mit Palladium(II)-nitrat als Katalysator werden neue Banden bei 3227 (νNH) und 1748/ cm ($\nu\text{C}=\text{O}$) gefunden, die für ein Urethanderivat ($\text{TosNHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) sprechen, das aus Isocyanat und Äthanol entstanden sein kann. Die Umwandlung von organischen Aziden in Isocyanate ist jedoch bei höheren Temperaturen und hohem CO-Druck (250–300 at) möglich¹⁷⁾. Bereits früher wurde festgestellt, daß Stickstoffwasserstoffsäure¹⁸⁾ sowie auch Chloramin¹⁹⁾ mit CO bei höheren Temperaturen unter Bildung von HNCO reagieren.

Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Messungen an der Reaktion $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2 + \text{CO}$ wurden in Chloroform durchgeführt. CO war stets in großem Überschuß vorhanden, so daß die Bedingungen für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung gegeben waren. Die Änderung der Konzentration des Azido-Komplexes während der Reaktion wurde durch Messung der Intensitätsabnahme der antisymmetrischen N_3 -Valenzschwingung bestimmt (vgl. z. B. Abbild. 1). Unter den angewandten Versuchsbedingungen (Rühren der Chloroformlösung unter CO-Atmosphäre, 720 Torr, 18°) ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur des Liganden L (vgl. Tab. 4). Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung nehmen in der Reihe



ab.

Bei der Triphenylphosphinverbindung mit einer Halbwertszeit von 3.4 Min. ist somit die Reaktion in $1/2$ Stde. praktisch vollständig. Dagegen erfolgt die Bildung der Isocyanatoverbindung aus $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ auch bei höheren Temperaturen nur sehr langsam; bei $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ konnte unter den angegebenen Bedingungen (vgl. exp. Teil) keine Reaktion mit CO festgestellt werden.

Orientierende Messungen ergaben ferner für die Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ eine deutliche Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung vom CO-Partialdruck (vgl. Tab. 4). Der CO-Partialdruck wurde durch Mischen des Gases mit Stickstoff variiert. Die Verwendung von Argon anstelle von N_2 hatte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Ordnung der Reaktion, die nach der Halbwertszeitmethode ermittelt wurde, ergab sich ein Wert von 2.2. Wegen der

¹⁶⁾ T. Theophanides und G. C. Turrell, Spectrochim. Acta **23A**, 1927 (1967).

¹⁷⁾ R. P. Bennett und W. B. Hardy, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3295 (1968).

¹⁸⁾ F. O. Rice und M. Frearno, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5529 (1951).

¹⁹⁾ J. Jander und J. Fischer, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 14, 37 (1961).

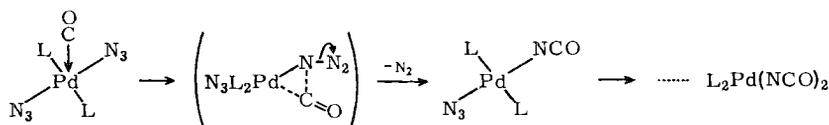
geringen Löslichkeit von Kohlenmonoxid in Chloroform²⁰⁾ muß hierbei allerdings vorausgesetzt werden, daß sich das Gleichgewicht $\text{CO}_{\text{gasf.}}/\text{CO}_{\text{gelöst}}$ so rasch einstellt, daß dieser Vorgang nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Nach unseren bisherigen Untersuchungen reagieren bevorzugt planare d^8 -Komplexe (vgl. Tab. 2) sowie auch $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuN}_3$ unter Bildung von Isocyanat. So konnte beim Einleiten von CO in die Lösung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$ keine Bildung von

Tab. 2. Reaktionsprodukte der Umsetzung komplexer Metallazide mit Kohlenmonoxid

Azido-Komplex	Reaktionsprodukt
$\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}, \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3,$ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$)	$\text{L}_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PPd}(\text{N}_3)_2]_2$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PPd}(\text{NCO})_2]_2$
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Pd}(\text{NCO})_4]$
$\text{N}_3^-(\text{Pd-Metall}, \text{Pd}^{2+})$	NCO^-
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhN}_3$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCO}$
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Au}(\text{NCO})_2]$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuN}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuNCO}$

Isocyanat beobachtet werden; auch $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CuN}_3$ reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit CO; dagegen setzen sich beide Komplexe rasch mit CS_2 um^{4,*}). Der Hexaazidokomplex von Zinn(IV)⁵⁾ reagiert unter CO-Druck nur zu etwa 70% zum Isocyanat. Wir schlagen für die Reaktion der planar gebauten Komplexe mit CO folgenden Mechanismus²¹⁾ vor, der mit den kinetischen Daten vereinbar ist:



Danach wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt CO an das Zentralmetallion addiert, wobei eine Erhöhung der Koordinationszahl eintritt. Planare d^8 -Komplexe von Rhodium(I), Iridium(I) gehen bekanntlich leicht Additionsreaktionen ein²²⁾. Zudem findet auch die beobachtete Zunahme der Reaktivität in Richtung $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P} < (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P} < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ihre Erklärung, da mit zunehmender Basizität der Liganden die Elektronendichte am Metall erhöht und daher der nucleophile Angriff

*) *Anm. b. d. Korr.* (28. 4. 1969): Die Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CuN}_3$ mit CS_2 ⁴⁾ wurde inzwischen auch von R. F. Ziolo und Z. Dori (J. Amer. chem. Soc. **90**, 6560 (1968)) mitgeteilt.

²⁰⁾ H. Stephen und T. Stephen, Solubilities of inorganic and organic compounds, Vol. 1, Pergamon Press, London 1963.

²¹⁾ Dieser Mechanismus ist auch für die Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ mit CO anzunehmen, L. Vaska, persönl. Mitteil.

²²⁾ L. Vaska und J. W. Diluzio, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2784 (1961); **84**, 679 (1962); **88**, 5325 (1966); J. P. Collman und W. R. Roper, ebenda **88**, 3504 (1966).

des CO erschwert wird²³). Nicht im Einklang mit der Basizität des Liganden L steht die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Triphenylphosphit- und der Piperidin-Verbindung. Gerade bei einem bimolekularen Reaktionsverlauf werden jedoch auch sterische Effekte die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Der als Zwischenstufe anzunehmende gemischte Azido-isocyanato-Komplex $L_2Pd(N_3)NCO$ läßt sich IR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Anhand der kinetischen Daten läßt sich nicht ausschließen, daß Kohlenmonoxid direkt an der Azido-Gruppe angreift, wie dies bei der Reaktion organischer Azide mit Phosphinen erfolgt²⁴). Doch spricht die Tatsache, daß speziell planare Komplexe, die als koordinativ ungesättigt aufgefaßt werden können, besonders leicht reagieren, für den oben skizzierten Mechanismus.

Weitere eingehende kinetische Untersuchungen der Reaktionen von verschiedenen komplexen Metallaziden mit CO werden zur Zeit durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Professor Dr. E. O. Fischer gilt unser Dank für die Unterstützung durch Institutsmittel, Herrn Professor Dr. H. Werner, Zürich, für wertvolle Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden in N_2 -Atmosphäre und, soweit notwendig, in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

1. *Darstellung der Verbindungen des Typs $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = \text{Piperidin}, P(OC_6H_5)_3, P(C_6H_{11})_3, P(C_4H_9)_3, 2L = 2,2\text{'-Bipyridyl}$):* 500 mg (2.2 mMol) *Palladium(II)-nitrat* in 50 ccm Wasser werden unter ständigem Umschütteln in eine Lösung von 700 mg (10.8 mMol) NaN_3 in 100 ccm Wasser getropft. Es ist unbedingt zu beachten, daß $Pd(NO_3)_2$ in überschüss. wäbr. NaN_3 -Lösung gelöst wird; andernfalls fällt zunächst das äußerst explosive $Pd(N_3)_2$ an. Die dunkelbraune, klare (!) Lösung von $[Pd(N_3)_4]^{2-}$ wird mit folgenden Liganden etwa 5 Min. geschüttelt:

- 355 mg (4.2 mMol) *Piperidin* (flüssig);
- 1300 mg (4.2 mMol) $P(OC_6H_5)_3$ in 10 ccm Petroläther;
- 1250 mg (4.5 mMol) $P(C_6H_{11})_3$ in 100 ccm Aceton;
- 430 mg (2.1 mMol) $P(C_4H_9)_3$ (flüssig);
- 341 mg (2.2 mMol) *2,2'-Bipyridyl* in 50 ccm Äthanol.

Die erhaltenen gelben Fällungen werden mit Wasser und Petroläther gewaschen, aus Aceton/Wasser bzw. Dimethylsulfoxid/Wasser (Bipyridylverbindung) umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. meist $>80\%$. Mit Ausnahme des Bipyridyl-Komplexes lösen sich die Verbindungen gut in Aceton, Chloroform und Benzol; sie zeigen in $CHCl_3$ keine meßbare Leitfähigkeit. Festes $[(C_6H_5O)_3P]_2Pd(N_3)_2$ verfärbt sich an der Luft von Gelb über Orange nach Tiefbraun und wird gleichzeitig klebrig. Molekulargewichtsbestimmungen an dieser Verbindung in Benzol zeigen während der Messungen einen Gang nach höheren Werten.

IR: L = Piperidin, $\nu_{as}N_3$: 2066 (sch), 2020 sst (in $CHCl_3$); 2020 sst (KBr), ν_sN_3 : 1300/cm st (KBr); L = $P(OC_6H_5)_3$, $\nu_{as}N_3$: 2083 st (Sch), 2045 sst (in $CHCl_3$); 2058 sst (KBr), ν_sN_3 :

²³ Zur Änderung der Elektronendichte am Zentralatom in Abhängigkeit vom Phosphinliganden vgl. auch W. Strohmeier und T. Onoda, Z. Naturforsch. **23b**, 1377 (1968).

²⁴ L. Horner und A. Gross, Liebigs Ann. Chem. **591**, 117 (1955); H. Bock und M. Schnöller, Chem. Ber. **102**, 38 (1969).

1282/cm st (KBr); L = $(C_6H_{11})_3P$, $\nu_{as}N_3$: 2037 sst (in $CHCl_3$); 2020 sst (KBr), ν_sN_3 : 1298/cm st (KBr); L = $P(n-C_4H_9)_3$, $\nu_{as}N_3$: 2028 sst (in $CHCl_3$); 2033 sst (Nujol), ν_sN_3 : 1282/cm st (Nujol); L = 2,2'-Bipyridyl, $\nu_{as}N_3$: 2053 sst, ν_sN_3 : 1300/cm st (KBr).

2. *Azido-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)*: Zu einer Lösung von 5,0 g (19,1 mMol) *Triphenylphosphin* in Äthanol wird eine äthanol. Lösung von 1,0 g (6 mMol) *Kupfer(II)-chlorid* gegeben, wobei Reduktion von Cu^{II} zu Cu^I erfolgt. Es fällt eine weiße Substanz aus, die mit heißem Äthanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Durch Schütteln der Methylenchlorid-Lösung dieser Verbindung mit überschüss. *Natriumazid* unter N_2 , Filtrieren vom $NaN_3/NaCl$ -Gemisch und Zugabe von Petroläther (40–80°) wird $[(C_6H_5)_3P]_2CuN_3$ erhalten (Tab. 3), das in Chloroform leicht löslich und nach 1H -NMR-Messungen in $CHCl_3$ diamagnetisch ist.

3. *Azido-bis(triphenylphosphin)-silber(I)*: 100 mg (0,7 mMol) aus NaN_3 und $AgNO_3$ frisch bereitetes *Silberazid* werden zuerst mit Aceton, dann mit Benzol gewaschen und in einer Polyäthylenflasche in etwa 25 ccm Benzol suspendiert. Dazu gibt man eine benzol. Lösung von 0,8 g (3 mMol) *Triphenylphosphin* und schüttelt, bis sich das AgN_3 löst. Mit Petroläther (40–80°) läßt sich eine farblose kristalline Substanz fällen, die sich nur mehr unvollständig in Benzol oder Chloroform löst (Tab. 3).

4. *Azido-triphenylphosphin-gold(I)*: Von dem aus 5,0 g (19,1 mMol) *Triphenylphosphin* und 3,0 g (7,3 mMol) *Tetrachlorogoldsäure* in Äthanol dargestellten $[(C_6H_5)_3P]AuCl$ werden 300 mg (0,6 mMol) in 20 ccm einer klaren, äthanol. *Lithiumazid*-Lösung (1,2 g, 24 mMol) suspendiert und 4–6 Stdn. geschüttelt. Das in Äthanol unlösliche $(C_6H_5)_3PAuN_3$ wird abfiltriert und mit Äthanol gewaschen, um anhaftendes Lithiumsalz zu entfernen. Die so erhaltene lichtempfindliche Verbindung ist in Benzol sowie in Methylenchlorid löslich (Tab. 3).

5. *Azido-tris(triphenylphosphin)-gold(I)*

a) In eine *Triphenylphosphin*-Schmelze (ca. 2 g $P(C_6H_5)_3$) werden bei 110° portionsweise 0,5 g $[As(C_6H_5)_4][Au(N_3)_4]^{5-}$ (0,67 mMol) eingetragen (N_2 -Atmosphäre). Hierbei beobachtet man ein heftiges Aufbrausen der Schmelze sowie augenblickliche Lösung und Entfärbung des roten Komplexes; es wird ein farbloser Schmelzfluß erhalten. Nach Erkalten wird dieser mit viel Petroläther und Äther längere Zeit digeriert und auf der Fritte gewaschen. Aus Aceton/Äther farblose filzige Kristalle (Tab. 3). Bei längerer Reaktionsdauer zeigt das IR-Spektrum der isolierten Substanz die Anwesenheit eines Nebenproduktes (Phosphinimin-Komplex?).

IR (KBr): 1999 sst ($\nu_{as}N_3$); 1264/cm s (ν_sN_3).

b) 0,3 g (0,6 mMol) $(C_6H_5)_3PAuN_3$ in 20 ccm Aceton werden mit 1,2 g $P(C_6H_5)_3$ (4,6 mMol) versetzt. Die Lösung wird eingeeengt, bis die ersten farblosen Kristalle ausfallen. Dann läßt man 4–5 Stdn. bei etwa –20° stehen, filtriert ab und wäscht mit Äther.

6. *Azido-tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)*: 0,3 g (0,3 mMol) festes *Chloro-tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)*⁹⁾ werden unter N_2 zu einer äthanol. *Lithiumazid*-Lösung (1,2 g, 24,5 mMol) gegeben. Die Suspension wird so lange geschüttelt, bis sich die ursprünglich tiefrote Farbe des Chlorokomplexes nach Orangerot geändert hat. Das $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$ wird nun abfiltriert, mit 15 ccm absol. Äthanol sowie mit 5 ccm absol. Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Tab. 3). Die rote Lösung in Benzol färbt sich an der Luft rasch tiefbraun (Bildung eines O_2 -Komplexes, vgl. l. c.⁹⁾).

Bei der heterogenen Umsetzung von $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ mit NaN_3 in Chloroform wird dagegen ein phosphinärmeres Produkt erhalten.

7. *Di- μ -azido-tetrakis(triphenylphosphin)-dirhodium(I)*: Eine konzentrierte Lösung von $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$ in absol. N_2 -gesättigtem Benzol wird 1–2 Stdn. in N_2 -Atmosphäre unter

Rückfluß erhitzt. Es scheidet sich rosafarbenes $[(C_6H_5)_3P]_4Rh_2(N_3)_2$ ab, das abfiltriert und mit etwas N_2 -gesättigtem Äthanol gewaschen wird (Tab. 3). Die luftempfindliche Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und im Gegensatz zu der monomeren Rhodium(I)-Verbindung selbst unter N_2 nicht lange haltbar. An Luft konnte IR-spektroskopisch die Bildung von Triphenylphosphinoxid (1185/cm m^{-1}) nachgewiesen werden (vgl. die analoge Reaktion von $[(C_6H_5)_3P]_4Rh_2Cl_2^{(9)}$).

IR (KBr): 2050 sst, 2035 (sch) ($\nu_{as}N_3$); 1256/cm m^{-1} (ν_sN_3).

8. *Azido-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)*: 0,6 g (0,8 mMol) *Chloro-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)*²²⁾ werden unter N_2 in einem Gemisch von 70 ccm THF und 15 ccm absol. Äthanol mit 2,5 g (38,5 mMol) festem NaN_3 versetzt. Die Suspension wird dann unter Lichtausschluß 8 Stdn. geschüttelt, vom $NaN_3/NaCl$ -Rückstand filtriert und das klare Filtrat i. Wasserstrahlvak. bei etwa 40° auf ungefähr $1/10$ seines ursprünglichen Volumens eingeeengt. Es fallen gelbe Kristalle, die von der verbliebenen, braun gewordenen Restlösung abfiltriert und mit 10 ccm absol. Äthanol gewaschen werden. Die Substanz wird i. Hochvak. getrocknet.

IR (KBr): 2070 sst ($\nu_{as}N_3$), 1342 s (ν_sN_3), 1953/cm sst (ν_{CO}).

9. *Diisocyanato-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)*: Durch eine etwa $2 \cdot 10^{-2} m$ $CHCl_3$ -Lösung von 0,3 g $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2^{(5)}$ (0,42 mMol) wird bei Raumtemp. $1/2$ Stde. ein rascher CO -Strom geleitet (1 at). Hierbei wird die Lösung hellgelb; zugleich bildet sich ein feinkristalliner gelber Niederschlag. Durch Einengen der Lösung i. Wasserstrahlvak. wird der *Isocyanato-Komplex* in quantitativer Ausb. erhalten. Reinigung durch Umkristallisieren aus $CHCl_3$ /Petroläther.

IR (KBr): 2218 sst ($\nu_{as}NCO$), 1347/cm m^{-1} (ν_sNCO).

Die gleiche Verbindung wird auch durch Auflösen von *Palladium(II)-nitrat* in einer wäßr. $KNCO$ -Lösung (Molverhältnis ca. 1:10), Fällern mit $P(C_6H_5)_3$ (geringer Überschuß) in Äthanol und Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther erhalten²⁵⁾.

10. *Diisocyanato-bis(triphenylphosphin)-platin(II)*: 0,4 g $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_3)_2^{(5)}$ (0,5 mMol) werden in 20 ccm $CHCl_3$ gelöst und in einem 250-ccm-Autoklaven über Nacht einem CO -Druck von 200 at ausgesetzt (Raumtemp.!). Isolierung und Reinigung wie unter 9. (Tab. 3).

IR (KBr): 2234 sst ($\nu_{as}NCO$), 1313/cm m^{-1} (ν_sNCO).

11. *Tetraphenylarsonium-diisocyanato-aurat(I)*: Durch eine siedende Lösung von 300 mg $[As(C_6H_5)_4][Au(N_3)_4]^{(5)}$ in etwa 40 ccm $CH_2Cl_2/CHCl_3$ (1:1) wird 10 Stdn. unter Rühren *Kohlenmonoxid* geleitet. Vom Gasstrom mitgerissenes Lösungsmittel wird des öfteren wieder ersetzt, um eine Konzentrationsfällung zu verhindern. Schließlich ist die ursprünglich rote Lösung schmutzig gelb bis farblos geworden; beim Abkühlen setzt sich eine dunkle pulvrige Substanz (Gold) ab. Nach Filtrieren wird mit Äther gefällt und aus CH_2Cl_2 /Petroläther umkristallisiert. Farblose schuppenförmige Kristalle (Ausb. ca. 25%) (Tab. 3).

IR (KBr): 2251 sst, 2179 (sch) ($\nu_{as}NCO$), 1355/cm m^{-1} (ν_sNCO).

12. *Isocyanato-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-rhodium(I) und -iridium(I) sowie Isocyanato-triphenylphosphin-gold(I)*: Je 0,3–0,4 g der entsprechenden *Azidoverbindung* werden unter Stickstoff in 15–20 ccm Benzol gelöst und in einem Glaseinsatzrohr in einen Handautoklaven (Fa. Roth, Karlsruhe) gebracht. Nach Aufpressen von 30 at *Kohlenmonoxid* wird der Autoklav in einem Wasserbad einige Stdn. auf 75–85° erhitzt und dann bei Raumtemp. 20–60 Stdn. stehengelassen. Die Isocyanatoverbindungen von Rhodium(I) und Iridium(I) werden durch Einengen der benzol. Lösung i. Vak. bei 40° kristallin erhalten und mit Äthanol gewaschen. Die Gold(I)-Verbindung wird mit Äthanol gefällt (Tab. 3).

²⁵⁾ K. Feldl, Dissertat., Techn. Hochschule München 1966.

Tab. 3. Analysen und Schmelzpunkte der unter 1.–13. dargestellten phosphin- und aminhaltigen Metallazide und -isocyanate

Verbindung	Farbe	Ber. Gef.	C	H	N	Metall	Mol.-Gew.	Schmp.	Dipolmoment
$C_{10}H_8N_2Pd(N_3)_2$	gelb	34.65 34.81	2.32 2.25	32.33 31.00	30.69 31.0	346.6	254° (Zers.)		
$(C_5H_{11}N)_2Pd(N_3)_2$	gelb	33.29 33.32	6.14 6.30	31.06 30.35	29.49 29.89	360.8	154° (Zers.)		
$[(C_6H_5O)_3P]_2Pd(N_3)_2$	gelb	53.39 54.09	3.72 4.04	10.36 10.89	13.12 12.8	811.1	69°	2.5 Da ^{a)}	
$[(C_6H_{11})_3P]_2Pd(N_3)_2$	grünlichgelb	57.55 57.15	8.85 8.84	11.18 11.01	14.16 14.4	751.3 782 ^{b)}	202° (Zers.)	0.6 Da ^{a)}	
$[(C_4H_9)_3P]_2Pd(N_3)_2$	gelb	48.44 48.75	9.15 9.33	14.12 13.73	17.88 17.9	595.1 563 ^{b)}	65° (bei 164° Zers.)	2.5 Da ^{a)}	
$[(C_6H_5)_3P]_2CuN_3$	farblos	68.61 68.66	4.80 4.97	6.67 6.92	10.08 9.7	630.2 638 ^{c)}	186°		
$[(C_6H_5)_3P]_2AgN_3$	farblos	64.11 63.39	4.48 4.54	6.25 6.23	15.99 16.4	674.5	228° (Zers.)		
$[(C_6H_5)_3PAuN_3]$	farblos	43.13 42.94	3.01 2.87	8.39 7.58	39.30 39.6	501.3 522 ^{b)}	192°		
$[(C_6H_5)_3P]_3AuN_3$	farblos	63.22 62.83	4.43 4.51	4.09 4.56	19.20 18.85	1025.9	163°		
$[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$	orange	69.61 68.86	4.86 5.08	4.51 4.51	11.05 11.3	931.7 471 ^{b,d)}	104° (Zers.)		
$[(C_6H_5)_3P]_3Rh_2(N_3)_2$	rosa	64.59 64.19	4.52 4.85	6.28 6.15	—	1339.0	146° (ab 90° Braunfärbung)		
$[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)N_3$	gelb	56.47 56.27	3.84 3.66	5.34 5.33	—	786.8	267° (Zers.) (ab 180° Braunfärbung)		
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(NCO)_2$	hellgelb	63.83 63.81	4.22 4.34	3.92 3.62	14.88 14.85	715.0	216° (Zers.)		
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd_2(NCO)_4$	ockerfarb.	53.06 52.08	3.34 3.46	6.19 6.68	23.50 24.8	905.5	197° (Zers.)		
$[(C_6H_5)_3P]_2Pt(NCO)_2$	blaußgelb	56.79 56.57	3.76 4.18	3.48 3.73	24.28 23.9	803.7	230° (Zers.)		
$(C_6H_5)_3PAuNCO$	farblos	45.53 45.31	3.01 3.21	2.79 2.54	—	501.3 516 ^{b)}	204°		
$[(C_6H_5)_3P]_3Rh(CO)NCO$	gelb	65.44 65.47	4.34 4.41	2.01 2.27	—	697.5 686 ^{b)}	205° (Zers.)		
$[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)NCO$	gelb	58.01 56.55	3.84 3.73	1.78 1.88	—	786.8	120° (Zers.)		
$[As(C_6H_5)_4][Au(NCO)_2]$	farblos	47.00 46.53	3.04 3.30	4.21 4.23	29.65 29.2	1664.4	—		

a) Gemessen in Benzol.

b) Osmometr. in Benzol.

c) Osmometr. in Chloroform.

d) Vgl. Text.

IR (KBr): $[(C_6H_5)_3P]_2Rh(CO)NCO$ 2239 sst ($\nu_{as}NCO$), 1340 m–st (ν_sNCO), 1989/cm sst (νCO); $[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)NCO$ 2240 sst ($\nu_{as}NCO$), 1353 s–m (ν_sNCO), 1957/cm sst (νCO); $(C_6H_5)_3PAuNCO$ 2201 sst ($\nu_{as}NCO$), 1353/cm s (ν_sNCO).

13. *Di- μ -isocyanato-diisocyanato-bis(triphenylphosphin)-dipalladium(II)*: Durch eine mit Eis/Kochsalzmischung gekühlte Lösung von 250 mg (0.28 mMol) $[(C_6H_5)_3P]_2Pd_2(N_3)_4$ ¹⁾ in ca. 40 ccm Methylenchlorid wird trockenes CO geleitet (ca. 0.5 ccm CO/Sek.). Nach 10 Min. wird die ursprünglich tiefrote Lösung merklich heller, nach weiteren 10 Min. ockerfarben. Obwohl noch geringe Mengen von Azid vorhanden sind (IR), wird die Reaktion nach etwa 40 Min. abgebrochen, da sich die Lösung infolge Palladium-Abscheidung trübt. Um gelöstes CO möglichst rasch zu entfernen, wird das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Dann wird in Methylenchlorid aufgenommen, über Zellulose filtriert und mit Äther/Petroläther gefällt: ockergelbe mikrokristalline Substanz, die sich nur in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ löst. Ausb. ca.

40% (Tab. 3). Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 zeigen keinen konstanten Wert. Die Molekulargewichte nahmen im Lauf von 2 Std. kontinuierlich von 830 auf 620 ab.

IR (KBr): 2231 st, 2173 sst ($\nu_{\text{as}}\text{NCO}$); 1352, 1334/cm m ($\nu_{\text{s}}\text{NCO}$).

14. Versuch zur Umsetzung von Tetraphenylarsonium-hexaazidostannat(IV) mit Kohlenmonoxid: Auf 0.8 g $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{5)}$ (0.7 mMol) in 10 cm CH_2Cl_2 wurde im Autoklaven CO aufgepreßt (300 at, 20°, Reaktionsdauer 48 Stdn.). Das Reaktionsprodukt enthält nach dem IR-Spektrum ca. 70% Isocyanat ($\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ 2190/cm sst).

Kinetische Messungen

Jeweils 0.15–0.5 mMol $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in 20 cm Chloroform wurden in einem 750-ccm-Dreihalskolben mit getrocknetem (konz. Schwefelsäure) CO bzw. mit einem Gemisch CO/N₂ oder CO/Ar bei Atmosphärendruck umgesetzt. Da bei der Reaktion im selben Maße Stickstoff entsteht wie Kohlenmonoxid verbraucht wird, tritt auch keine Druckänderung ein. CO war stets in ca. 30–100fachem Überschuß vorhanden, so daß, bezogen auf den Azidokomplex, die Bedingungen pseudo-erster Ordnung erfüllt waren. Während der Messung wurde die Lösung mit einem Magnetrührer konstanter Geschwindigkeit gerührt. Der Dreihalskolben war mit einem Glasrohr versehen, durch das Proben von ca. 0.3 cm nach jeweils 2 bis 5 Min. Reaktionszeit entnommen werden konnten. Während der Entnahme wurde mit CO bzw. CO/N₂ gespült. Die IR-Spektren der Lösungen wurden sofort in einer NaCl-Flüssigkeitsküvette mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Mod. 21 (LiF-Prisma), im Bereich von 4.5–5.1 μ registriert und die Maximalextinktionen der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande bestimmt. Alle Umsetzungen wurden IR-spektroskopisch bis zum vollständigen Ablauf verfolgt. Zur Prüfung auf quantitativen und eindeutigen Ablauf der Reaktion wurde an einer Probe das verbrauchte CO gasanalytisch bestimmt: 218 mg $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ergaben nach der Reaktion 13.0 cm N₂ (ber. 13.7 cm, reduziert auf Normalbedingungen). Ferner zeigen äquivalente Mengen von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ (dargestellt aus $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, KNCO und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) und dem Reaktionsprodukt von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2 + \text{CO}$ eine nach Extinktion und Wellenzahl übereinstimmende IR-Bande bei 2217/cm (in CHCl_3). Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wurde für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ bestätigt gefunden. Auf eine Angabe der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung wurde verzichtet. Mit Ausnahme der Piperidin-Verbindung wurde stets lineare Abhängigkeit von $\log E_t$ gegen t gefunden (E_t = Maximalextinktion der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande zur Zeit t) (Tab. 4).

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ($k_{\text{beob.}}$) der Reaktion $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2 + 2 \text{CO} \longrightarrow \text{L}_2\text{Pd}(\text{NCO})_2 + 2 \text{N}_2$ in CHCl_3 bei 18°

Ligand	p_{CO} [Torr] ^{a)}	$\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ [mMol/l]	$k_{\text{beob.}}$ [sec ⁻¹]
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	720	15	$3.34 \cdot 10^{-3}$
	450	15	$1.73 \cdot 10^{-3}$
	380	15	$1.52 \cdot 10^{-3}$
	180	15	$0.60 \cdot 10^{-3}$
	720	7.5	$3.55 \cdot 10^{-3}$
	720	20	$2.88 \cdot 10^{-3}$
	720	25	$2.78 \cdot 10^{-3}$
Piperidin	720	15	ca. $1.7 \cdot 10^{-3}$
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	720	15	$1.08 \cdot 10^{-3}$

^{a)} Der Partialdruck der CHCl_3 -Lösung wurde nicht berücksichtigt.