

Wolfgang Beck, Wolf Peter Fehlhammer, Henning Bock und Manfred Bauder

Zur Reaktion von Azido-Metallverbindungen: Tetrazolato-Metallkomplexe¹⁾

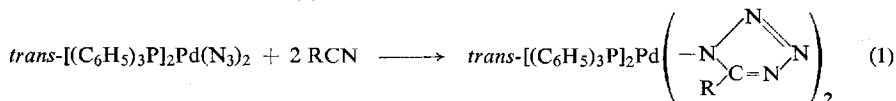
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 16. Mai 1969)

Die Cycloaddition von Nitrilen RCN (R = CF₃, CH₃, COCH₃, CH₂CO₂CH₃, –[CH₂]_n–CN (n = 1, 2, 4), C₆H₅, COC₆H₅, *o*-C₆H₄CN, *m*-C₅H₄N, –CH=CH₂) an die komplexgebundene Azidgruppe in [(C₆H₅)₃P]₂Pd(N₃)₂ erfolgt bereits unter sehr milden Bedingungen und führt zur Bildung der thermisch recht stabilen *trans*-Bis(tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-Komplexe [(C₆H₅)₃P]₂Pd(N₄CR)₂. Mit HX (X = Cl, N₃) in Alkohol lassen sich hieraus die neutralen 5-substituierten Tetrazole abspalten. {CH₂[P(C₆H₅)₂]₂}-Ru(N₄CCF₃)₂ und [(C₆H₅)₃P]₂Cu(N₄CCF₃) entstehen bei der Reaktion der entsprechenden Azidokomplexe mit CF₃CN, die wie die Verbindungen Pd(N₄CCF₃)₂, Pt(N₄CCF₃)₂, [(C₆H₅)₃P]₂Pd(N₄CCF₃)₂ und [(C₆H₅)₃P]₂Pt(N₄CCF₃)₂ auch aus den entsprechenden Chlorokomplexen bzw. Metallsalzen und Na[CF₃CN₄] zugänglich sind. Die IR-Spektren im Bereich von 4000–700/cm werden mitgeteilt.

Die komplexgebundene Azidgruppe erwies sich in einer Reihe von Übergangsmetall-Azidverbindungen als sehr reaktiv^{2,3)}. So setzen sich beispielsweise Azidokomplexe des Palladiums(II) schon bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Kohlenmonoxid zu den entsprechenden Isocyanatoverbindungen um²⁾. Azidokomplexe reagieren auch – ähnlich wie organische Azide oder Stickstoffwasserstoffsäure – im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition⁴⁾ mit Dipolarophilen wie CS₂ und CF₃CN unter Bildung von komplexgebundenen Fünfringheterocyclen²⁾. Triorganylsilylazide addieren Acetylenverbindungen zu silylsubstituierten Triazolen⁵⁾. Es erschien von Interesse, die Reaktion komplexer Metallazide mit Nitrilen näher zu untersuchen.

Durch Umsetzung einer Methylenchloridlösung von [(C₆H₅)₃P]₂Pd(N₃)₂ mit Nitrilen RCN konnte gemäß (1)



¹⁾ XXIX. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXVIII. Mitteil.: H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, Inorg. chim. Acta 3, 331 (1969).

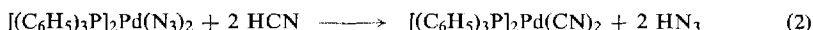
²⁾ W. Beck und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. 79, 146 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 169 (1967); W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Chem. Ber. 102, 1976 (1969).

³⁾ W. Beck, M. Bauder, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 143 (1968).

⁴⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963).

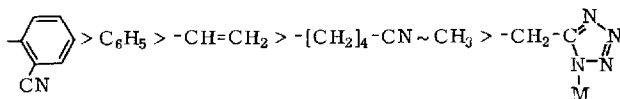
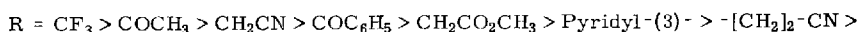
⁵⁾ L. Birkofer und P. Wegner, Chem. Ber. 99, 2512 (1966); J. S. Thayer, Organometal. Chem. Rev. 1, 157 (1966).

eine Reihe neuer Bis(tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-Komplexe mit Pd–N-Bindung dargestellt werden. Dagegen führt die Umsetzung von $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ mit Blausäure (R = H) nicht zum komplexgebundenen Tetrazol-Grundkörper, sondern nach (2) zum entsprechenden Cyanokomplex, der auch direkt aus



$[(C_6H_5)_3P]_2PdBr_2$ und AgCN in Chloroform zugänglich ist⁶⁾. Der Reaktionsverlauf kann IR-spektroskopisch bequem anhand der Intensitätsabnahme der antisymmetrischen N_3 -Valenzschwingung des gelösten Komplexes verfolgt werden; die auf diese Weise qualitativ ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten in CH_2Cl_2 ergaben folgende Reaktivitätsabstufung der eingesetzten Nitrilkomponente (M = Metall):

Tab. 1. Reaktivitätsreihe der Nitrilkomponente R–CN bei der Addition gemäß Gleichung (1)



Stark elektronenziehende Gruppen R (–I-oder/und –M-Effekt), wie die Trifluormethyl-, Acetyl-, Cyan- oder Methoxycarbonyl-Gruppe, erhöhen die Reaktivität der betreffenden Nitrilkomponente beträchtlich (vgl. Tab. 1). So läßt sich beispielsweise die relativ geringe Reaktionsfähigkeit des Benzonitrils durch Einführung eines elektronegativen Heteroatoms in den Ring (3-Cyan-pyridin) oder durch geeignete Substitution (Phthalodinitril) wesentlich steigern. Die beobachtete Reaktivitätsabstufung in der Reihe $NC-CH_2-CN > NC-[CH_2]_2-CN > NC-[CH_2]_4-CN$ erklärt sich aus dem mit zunehmender Entfernung rasch abnehmenden –I-Effekt der zweiten Cyangruppe. Es wird auch verständlich, warum bei einem reaktiven ω -Dinitril wie Malodinitril oder Succinodinitril jeweils nur eine Cyangruppe zum Tetrazolring reagiert: die negative Partialladung des Tetrazolatliganden wirkt auf die zweite Nitrilgruppe wie ein stark elektronenschiebender Rest. Der gleiche Einfluß des Restes R der Nitrilkomponente auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei der Umsetzung von Nitrilen mit kovalenten Aziden RN_3 ⁷⁾, HN_3 ⁸⁾ sowie mit dem Azid-Ion (NH_4N_3 , LiN_3) festgestellt⁹⁾. So wächst die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion *p*-substituierter Benzonitrile mit dem Azid-Ion eindeutig mit der Elektronegativität des Substituenten, entsprechend der Hammettschen σ -Funktion⁹⁾. Besonders auffallend ist, daß die Cycloaddition einer Reihe von Nitrilen an die komplexgebundene Azidgruppe in $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ bei sehr milden Reaktionsbedingungen (0–80°) erfolgt, während organische Azide nur mit den elektronenarmen Perfluoralkylcyaniden⁷⁾ bzw. Cyanameisensäureester⁴⁾ reagieren und Tetrazolsynthesen aus HN_3 ⁸⁾ zum Teil extreme Reaktionsbedingungen erfordern.

⁶⁾ K. Feldt, Dissertation, Techn. Hochschule München 1966.

⁷⁾ W. R. Carpenter, J. org. Chemistry **27**, 2085 (1962).

⁸⁾ J. S. Mihina und R. M. Herbst, J. org. Chemistry **15**, 1082 (1950).

⁹⁾ W. G. Finnegan, R. A. Henry und R. Lofquist, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3908 (1958).

5-Substituierte Tetrazole werden jedoch durch die Umsetzungen von $\text{LiN}_3^{10)}$, $\text{Al}(\text{N}_3)_3^{11)}$, NR_4N_3 und $\text{NaN}_3^9)$ in polaren Lösungsmitteln in guten Ausbeuten erhalten. Von *Kröhnke* und *Sander*¹²⁾ wurde 5-Phenyl-tetrazol aus Benzonitril und dem Azidokomplex des Eisens(III) $\text{Na}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{N}_3)_6]$ in hohen Ausbeuten erhalten.

Die leichte Bildung der *Tetrazolatomkomplexe* läßt sich durch eine primär erfolgende Addition des Nitrils an das Palladium des planaren $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ -Komplexes erklären. Durch Ausbildung einer σ -Donorbindung $\text{Pd} \leftarrow \text{N} \equiv \text{CR}$ kann das Nitril¹³⁾ aktiviert werden, analog der Aktivierung durch Protonen oder Lewis-Säuren (BF_3)⁹⁾. Der Reaktionsablauf wird zudem durch die *cis*-Stellung des Nitrils zum Azidliganden sterisch begünstigt. Ein Reaktionsablauf über HN_3 als Zwischenstufe, wie es in protonenaktiven Lösungsmitteln (z. B. CHCl_3) denkbar wäre, kann ausgeschlossen werden, da die Reaktion auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol bzw. in der entsprechenden Nitrilkomponente als Lösungsmittel ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, CH_3CN) unter gleichen Bedingungen abläuft.

Für die farblosen bis blaßgelben, meist in gut ausgebildeten Kristallen anfallenden Tetrazolatomkomplexe sind prinzipiell zwei Isomere möglich, die sich von den beiden tautomeren Formen des 5-substituierten Tetrazols herleiten. IR-Spektroskopisch kann



nicht entschieden werden, ob die Bindung des Tetrazolkerns an das Zentralmetall über N^1 oder N^2 erfolgt. Möglicherweise liegen auch beide Isomeren nebeneinander vor*).

Dipolmomentmessungen an $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ in Benzol sprechen für eine *trans*-Stellung der Tetrazolatliganden. Sämtliche dargestellten Bis(tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-Komplexe sind thermisch sehr stabil (Zers.-P. um 200°). Beim vorsichtigen trockenen Erhitzen bis zum Zersetzungspunkt tritt in fast allen Fällen kurzzeitig eine intensive Rotfärbung auf. Bei der langsamen Zersetzung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ (238°) erfolgt — wie gaschromatographisch nachgewiesen wurde — Rückbildung des Benzonitrils; der Azidokomplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (Zers.-P. 173°) ist jedoch bei dieser Temperatur nicht mehr stabil¹⁴⁾. Ähnlich verläuft die Thermolyse von 5-Trimethylsilylamino-2-trimethylsilyl-tetrazol, die zu Trimethylsilylazid führt¹⁵⁾. Analyse und Molekulargewicht des Reaktionsproduktes aus Adipinsäuredinitril und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (bei 80° in Benzol) deuten

* *Ann. b. d. Korrr.* (26. 8. 1969): Nach einer von *R. Mason*, University of Sheffield, durchgeführten Röntgenstrukturanalyse ist bei dem *trans*-Komplex mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ der Tetrazolkern über N^2 an das Palladium gebunden. Durch das Auftreten dieses Isomeren (2.5-substituiertes Tetrazol) wird der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus gestützt; bei der Cycloaddition von organischen Aziden und Nitrilen werden ausschließlich 1.5-Derivate erhalten^{4,7)}.

10) *R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf*, Chem. Ber. **93**, 2106 (1960).

11) *E. Wiberg und H. Michaud*, Z. Naturforsch. **9b**, 495 (1954); *H. Behringer und K. Kohl*, Chem. Ber. **89**, 2648 (1956).

12) *F. Kröhnke und B. Sander*, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 66 (1964).

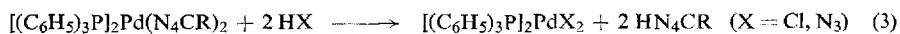
13) Versuche zur Umsetzung von Nitril-Komplexen mit dem Azid-Ion sind im Gang.

14) Im Gegensatz zu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ sind die Tetrazolato-Komplexe gegen CO (20° , 1 at) jedoch stabil.

15) *L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter*, Angew. Chem. **74**, 293 (1962).

auf das Vorliegen eines dimeren Komplexes $[(C_6H_5)_3PPd(N_4C-[CH_2]_4-CN)_2]_2$, der vermutlich Tetrazolat-Brücken enthält. Bei Zusatz von überschüssigem Triphenylphosphin wird dagegen der monomere Komplex $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4C-[CH_2]_4-CN)_2$ sofort in kristalliner Form erhalten. Offensichtlich spaltet der monomere Tetrazolatokomplex bereits beim Erhitzen in Benzol ein Triphenylphosphinmolekül ab. Die Ausgangsverbindung $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ läßt sich durch kurzzeitiges Erhitzen auf 100° in Tetralin dimerisieren¹⁶. Erwärmen von $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CC_6H_5)_2$ in Tetralin führt zur Bildung unlöslicher farbloser Produkte, die möglicherweise polymer gebaut sind¹⁷ und nicht weiter untersucht wurden.

Die komplexgebundenen Tetrazole lassen sich ohne weiteres gemäß



mit verdünnter äthanolischer HCl-Lösung abspalten. Durch Abfiltrieren des schwerlöslichen Chlorokomplexes und Abziehen des Alkohols wird das entsprechende 5-substituierte Tetrazol praktisch analysenrein erhalten. Auch kurzzeitiges Schütteln einer Suspension von $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CR)_2$ mit einer äthanolischen Lösung von LiN_3 (ca. äquimolekulare Mengen) und nachfolgendes Ansäuern der Alkoholphase führt zum freien Tetrazol. Im letzteren Fall wird direkt $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ zurückerhalten. Die zu 5-substituierten Tetrazolen führende Gesamtreaktion läßt sich somit als Cycloaddition von Nitrilen an HN_3 auffassen, die lediglich durch $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ katalysiert wird.

Orientierende Versuche ergaben, daß aus NaN_3 und Benzonitril in THF/ H_2O (bei 80°) in Gegenwart katalytischer Mengen von $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ oder $Pd(NO_3)_2$ 5-Phenyl-tetrazol entsteht. Ohne Zusatz eines Katalysators bildet sich unter den gleichen Bedingungen kein Tetrazol.

Auch die Komplexe *trans*- $\{CH_2[P(C_6H_5)_2]_2\}_2Ru(N_3)_2$ (vgl. experimenteller Teil) und $[(C_6H_5)_3P]_2CuN_3^{2,3)}$ reagieren mit CF_3CN unter Bildung der entsprechenden Tetrazolatokomplexe $\{CH_2[P(C_6H_5)_2]_2\}_2Ru(N_4CCF_3)_2$ und $[(C_6H_5)_3P]_2Cu(N_4CCF_3)$. $[(C_6H_5)_3P]_2CuN_3$ setzt sich auch mit einigen anderen reaktionsfähigen Nitrilen wie Malodinitril oder Benzonitril leicht um; die Tetrazolatokomplexe konnten jedoch nicht völlig analysenrein erhalten werden.

Auffallend ist, daß selbst bei längerem Einwirken des sehr reaktiven Trifluoracetonitrils auf Methylenechloridlösungen von $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_3)_2$ und $[As(C_6H_5)_4][Au(N_3)_4]$ keine Reaktion erfolgt. Auch *trans*- $\{C_2H_4[P(C_6H_5)_2]_2\}_2Ru(N_3)_2$ bildet mit CF_3CN nicht den entsprechenden Tetrazolatokomplex, wofür wohl sterische Gründe¹⁸ verantwortlich sind, während $[(C_6H_5)_3P]_3RhN_3$ ein Produkt ergibt, das im IR-Spektrum neben der unveränderten $\nu_{as}N_3$ -Bande noch Absorptionen der CF_3 -Gruppe zeigt. Die Tetrazolatokomplexe $[(C_6H_5)_3P]_3Rh(N_4CCF_3)$ und $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_4CCF_3)_2$ werden jedoch auf *direktem* Weg aus den entsprechenden Chlorokomplexen mit Natrium-5-trifluormethyl-tetrazolat¹⁹ in Wasser oder Alkohol erhalten. Die auf gleiche Weise zugänglichen Verbindungen $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CCF_3)_2$, $\{CH_2[P(C_6H_5)_2]_2\}_2$ -

¹⁶ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und R. S. Tobias, Inorg. chim. Acta **2**, 467 (1968).

¹⁷ Beim Behandeln mit Triphenylphosphin in CH_2Cl_2 bildet sich nicht der lösliche monomere Komplex zurück.

¹⁸ So läßt sich z. B. in $\{C_2H_4[P(C_6H_5)_2]_2\}_2RuCl_2$ Chlorid nicht gegen Azid austauschen; vgl. J. Chatt und R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] **1961**, 896.

¹⁹ W. P. Norris, J. org. Chemistry **27**, 3248 (1962).

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Tetrazolato-Metallkomplexen

Verbindung	Ringschwingungen	Sonstige Absorptionen
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}_3)_2^a$	1360 s ² , 1197 sch, 1174, 1129 m, 1060, 985, 724 s	1507 st ($\nu\text{C}-\text{CF}_3$), 1242, 1191 st, 1182 m, 1168, 1156, 1143 st (νCF_3), 746 st (δCF_3)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$	1401, 1312 s, 1040, 1024, 757 st	1743 sst (νCO)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	1195 sch, 1112 m, 813, 757 st? 730, 723 m	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$	1474 m, 1032 s, 1020 sch, 988, 705 m	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	1379, 1131 s, 788 m?	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}_2\text{CN})_2$	1470 st, 1182 sch, 803 m	2257 s (νCN)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-[\text{CH}_2]_2-\text{CN})_2$	1178 m, 1066 s, 1016 sch, 785 s	2240 s (νCN)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-[\text{CH}_2]_4-\text{CN})_2$	1160, 1119 s	2251 s (νCN)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_4-\text{CN}-(o))_2$	1453 m, 1421 st, 1140 s	2233 m (νCN)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2$	1178, 1143 m, 1075, 959 s	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCOCH}_3)_2$	1460 st, 1399, 1133 m, 1092 sch, 960 st	1694 (νCO)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCOC}_6\text{H}_5)_2$	1136 s, 921 sst?, 810 s	1650 sst (νCO)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{N}_4\text{CCF}_3)$	1051 m, 1026 st	1508 st ($\nu\text{C}-\text{CF}_3$), 1231, 1194, 1170 st, 1153 s, 1143 st (νCF_3), 745 st (δCF_3)
$\{\text{CH}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\}_3\text{Ru}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$	1043 m, 1028 st	1510 st ($\nu\text{C}-\text{CF}_3$), 1232, 1195, 1161, 1135 st (νCF_3), 749 st (δCF_3)
$\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$	1415 st, 1072 st, 1053 sch, 1028 st, 772 sch	1522 st ($\nu\text{C}-\text{CF}_3$), 1230—1162 sst (νCF_3), 760 st (δCF_3)
$\text{Pt}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$	1415 m, 1079 s, 1051, 1036 st, 777 m	1518 st ($\nu\text{C}-\text{CF}_3$), 1190—1142 sst (νCF_3), 750 st (δCF_3)
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{N}_4\text{CCF}_3)$	1042 m, 1029 st	1506 m ($\nu\text{C}-\text{CF}_3$), 1195 st, 1136 st (νCF_3), 749 st (δCF_3)

a) Ph = C_6H_5

$\text{Ru}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}(\text{N}_4\text{CCF}_3)$ sind nach Analyse, IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt identisch mit den Produkten aus der Umsetzung der entsprechenden Azidokomplexe mit CF_3CN .

Einige Tetrazolatokomplexe mit dem 5-Trifluormethyl-tetrazolat-Anion wie $\text{Fe}(\text{C}_2\text{N}_4\text{F}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_4\text{F}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{N}_4\text{F}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_4\text{F}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden bereits früher beschrieben²⁰⁾. Die Eisenverbindung wurde zunächst als ein dem Ferrocen analoger π -Komplex aufgefaßt²¹⁾; nach neueren Arbeiten liegt jedoch eine polymer oktaedrische Struktur mit Metall-N-Bindungen vor^{22,23)}. Auch die einfachen Salze $\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$ und $\text{Pt}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$, die wir aus $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ bzw. K_2PtCl_4 und $\text{Na}[\text{N}_4\text{CCF}_3]$ erhielten, sind wahrscheinlich polymer gebaut. In Gegenwart von Triphenylphosphin entstehen die phosphinhaltigen Verbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cu}(\text{N}_4\text{CCF}_3)$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$.

Die IR-Spektren der Verbindungen des Typs $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CR})_2$ zeigen im Bereich von 4000–700/cm neben den Absorptionen von Triphenylphosphin und dem Rest R die Tetrazolat-Ringschwingungen, die in Anlehnung an die Arbeiten von Garber et al.²⁴⁾, Jonassen et al.²⁰⁾ und Holm et al.²⁰⁾ identifiziert wurden. Im Gegensatz zu der hohen Intensität der Banden von Natriumtetrazolat²⁰⁾ oder von einfachen Salzen wie $\text{Cu}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist die Intensität der entsprechenden Ringschwingungen bei den Tetrazolatokomplexen gering (infolge der starken Verdünnung durch die Phosphinliganden); sie werden häufig von den intensiven Phenylschwingungen verdeckt. Die Verschiebung charakteristischer Frequenzen beim Übergang vom Nitril zum Tetrazolatliganden entspricht der Erwartung: So erscheinen die CO-Valenzschwingungen der in 5-Stellung acylierten Tetrazolatliganden bei kleineren Wellenzahlen ($\text{Pd}-(\text{N}_4\text{CCOCH}_3)$: 1694/cm; $\text{Pd}-(\text{N}_4\text{CCOC}_6\text{H}_5)$: 1650/cm, vgl. Tab. 2) als die νCO -Frequenzen der entsprechenden α -Ketonitrile (CH_3COCN : 1726/cm; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCN}$: 1680/cm).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden in trockener N_2 -Atmosphäre und in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

1) Darstellung der Verbindungen des Typs $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CR})_2$: 350 mg (0.5 mmol) *trans*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden in 30–50 ccm Methylenchlorid bzw. in etwa 100 ccm Benzol gelöst und mit einem 3–6fachen Überschuß des entsprechenden Nitrils versetzt (vgl. Tab. 3). Die Reaktionszeiten bei Raumtemp. betragen 30 Min. bis 3 Wochen. Nachdem die ursprünglich orangefarbene Lösung blaßgelb bis farblos geworden ist, wird etwas eingeeengt und das Reaktionsprodukt mit einem Gemisch aus Äther und Petroläther vorsichtig

²⁰⁾ H. B. Jonassen, J. D. Terry und A. D. Harris, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 1239 (1963); vgl. auch R. D. Holm und P. L. Donnelly, J. inorg. nuclear Chem. **28**, 1887 (1966).

²¹⁾ A. D. Harris, R. H. Herber, H. B. Jonassen und G. K. Wertheim, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2927 (1963).

²²⁾ A. D. Harris, H. B. Jonassen und R. D. Archer, Inorg. Chem. **4**, 147 (1965).

²³⁾ Auch die von F. Seel erst kürzlich beschriebenen Eisen- und Kobalt-Derivate von Pyrazol, Imidazol und 1,2,4-Triazol sind keine Aza-Homologen des Ferrocens, sondern Koordinationspolymere. F. Seel und V. Sperber, Angew. Chem. **80**, 38 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 70 (1968); F. Seel und J. Rodrian, J. organometal. Chem. **16**, 479 (1969).

²⁴⁾ L. L. Garber, L. B. Sims und C. H. Brubaker, jr., J. Amer. chem. Soc. **90**, 2518 (1968).

Tab. 3. Darstellung und Eigenschaften von *trans*-Bis(tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-Komplexen

Eingesetztes Nitril	Molverhältnis Nitril/ [(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ Pd(N ₃) ₂	Lösungs- mittel	Reaktions- bedingungen	Farbe und Schmp. der Reaktionsprodukte
Acetonitril	25	C ₆ H ₆	80°, 20 Stdn.	schwachgelb
Acrylnitril	8	CH ₂ Cl ₂	20°, 6 Tage	farblos
Cyanessigsäure-methylester	10	CH ₂ Cl ₂	20°, 1.5 Tage	gelblichweiß
Malodinitril	5	CH ₂ Cl ₂	20°, 3 Stdn.	gelblichweiß
Bernsteinsäuredinitril	10	CH ₂ Cl ₂	20°, 3 Tage	farblos
Adipinsäuredinitril ^{a)}	11	C ₆ H ₆	80°, 20 Stdn.	schwachgelb
Benzonitril	10	C ₆ H ₆	80°, 8 Stdn.	farblos, stark lichtbrech. Krist.
Nicotinsäurenitril	10	CH ₂ Cl ₂	20°, 2 Tage	schwachgelb
Phthalsäuredinitril	10	CH ₂ Cl ₂	20°, 1 Tag	farblos
Brenztraubensäurenitril	8	CH ₂ Cl ₂	20°, 1.5 Stdn.	ockerfarbig
Benzoylcyanid	10	CH ₂ Cl ₂	20°, 1 Tag	hellgelb

a) Unter Zusatz von PPh₃ umkristallisiert.

Tab. 4. Analysenwerte der dargestellten Verbindungen ($N_4CR = 5-R$ -Tetrazolato)

Verbindung	C		H		N		M		Mol.-Gew.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CCF_3)_2$	53.08	53.43	3.34	3.56	12.38	12.00	11.76	11.9	905.0	905.0
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CCH_3)_2$	60.28	60.59	4.55	4.86	14.06	13.98	13.35	13.4	797.0	777
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4C_6H_5)_2$	65.19	65.19	4.38	4.43	12.16	12.21	11.55	11.1	921.2	918
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CCH_2CO_2CH_3)_2$	57.87	57.91	4.42	4.27	12.27	12.23	11.65	11.0	913.2	880
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CCH=CH_2)_2$	61.43	61.25	4.42	4.72	13.65	13.86	12.95	12.6	821.1	847
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CCH_2CN)_2$	59.55	59.43	4.05	4.05	16.54	16.56	12.56	12.5	847.1	847
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4C-[CN]_2)$	60.38	60.11	4.38	4.44	16.01	16.25	12.16	11.6	875.2	875.2
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CC_6H_4CN-(o))_2$	64.30	64.35	3.94	4.16	14.42	14.51	10.96	11.0	971.2	971.2
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CC_5H_4N)_2^a)$	62.44	62.25	4.15	4.49	15.17	15.34	11.53	11.3	923.2	923.2
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4C-[CH_2]_4-[CN]_2)$	61.90	61.29	4.98	4.91	15.04	15.08	11.42	12.1	931.3	931.3
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CCOC_6H_5)_2$	63.91	64.52	4.13	4.16	11.47	11.35	10.89	10.5	977.2	977.2
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_4CCOCH_3)_2$	59.15	58.89	4.22	4.17	13.13	13.25	12.48	11.9	854.0	854.0
$\{CH_2[(C_6H_5)_2P]_2\}_2Ru(N_4CCF_3)_2$	56.68	56.93	3.87	4.26	9.78	9.10			1143.9	1143.9
$[(C_6H_5)_3P]_2Cu(N_4CCF_3)$	62.94	63.18	4.17	3.81	7.73	7.28			725.2	725.2
$[(C_6H_5)_3P]_3Rh(N_4CCF_3)$	65.50	65.52	4.38	4.41	5.46	5.44			1026.8	1026.8
$[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_4CCF_3)_2$	48.34	48.46	3.02	3.25	11.28	11.25			993.8	993.8
$Pt(N_4CCF_3)_2$	10.24	10.09			23.89	24.27	41.58	41.5	469.2	469.2
$\{CH_2[(C_6H_5)_2P]_2\}_2Ru(N_3)_2$	62.94	62.91	4.65	4.54	8.81	9.00			954.1	954.1
$\{C_2H_4[(C_6H_5)_2P]_2\}_2Ru(N_3)_2$	63.59	63.50	4.93	4.96	8.56	8.10			982.1	982.1

a) $N_4CC_5H_4N = 5$ -[Pyridyl-(3)]-tetrazolato-

gefällt. Um die langen Reaktionszeiten abzukürzen, wurden die Umsetzungen mit den wenig reaktiven Nitrilen (CH_3CN , $\text{NC}-[\text{CH}_2]_4-\text{CN}$) in siedendem Benzol durchgeführt, wobei die Reaktion nach 10–12 Stdn. praktisch beendet war. Hier erwies es sich als vorteilhaft, nur mit Petroläther zu fällen. Der erhaltene, fast farblose Niederschlag wird durch Waschen mit Äther von anhaftendem Nitril befreit, aus Methylenchlorid/Äther umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Die Ausb. beträgt meist mehr als 80%. Die getrockneten Verbindungen neigen vielfach zur elektrostatischen Aufladung. Auffallend ist zudem, daß die einmal gefällte Verbindung sich nur mehr in einem Vielfachen des ursprünglichen Lösungsvolumens löst. Die Komplexverbindungen lösen sich in Methylenchlorid, Chloroform und Benzol, wenig in Aceton, Äthanol, Methanol; in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser sind sie praktisch unlöslich. In Chloroform zeigen die Verbindungen keine meßbare Leitfähigkeit.

2) 5-Trifluormethyl-tetrazolato-Komplexe

a) Aus Azido-Komplexen mit CF_3CN

α) *Bis(5-trifluormethyl-tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)*: In eine Lösung von 0,6 g (0,8 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in 80 ccm CH_2Cl_2 wird ca. 1 Stde. bei 0° langsam CF_3CN eingeleitet. Um Verluste des Nitrils zu vermeiden, wird auf das Schlenk-Rohr ein großdimensionierter Intensivkühler mit Aceton-Trockencis-Kühlung aufgesetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn am Kühler starker Rückfluß auftritt. Der gebildete feinkristalline, blaßgelbe Niederschlag wird filtriert und mit wenig Äther gewaschen (Zers.-P. 258°; Ausb. ca. 80%).

β) *Bis(5-trifluormethyl-tetrazolato)-bis(bis(diphenylphosphino)-methan)-ruthenium(II)*: Wie unter α) beschrieben, werden 0,5 g (0,5 mMol) *trans*- $\{\text{CH}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\}_2\text{Ru}(\text{N}_3)_2$ 2 Stdn. in 40 ccm CH_2Cl_2 bei 20° umgesetzt. Die beim Einengen der Lösung anfallende hellgelbe Verbindung (Zers.-P. 296°) wird mit Äthanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet, Ausb. 95%.

γ) *5-Trifluormethyl-tetrazolato-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)*: Analog wird durch Einleiten von CF_3CN in eine Lösung von 1,2 g (1,9 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CuN}_3$ in 40 ccm CH_2Cl_2 (20°; 2 Stdn.) und Einengen der Lösung der farblose Kupferkomplex erhalten, Zers.-P. 250°.

b) Aus Chloro-Komplexen und Natrium-5-trifluormethyl-tetrazolat

α) *Bis(5-trifluormethyl-tetrazolato)-bis(bis(diphenylphosphino)-methan)-ruthenium(II)*: Eine äthanolische Lösung (90 ccm) von 1,9 g (2,0 mMol) *trans*- $\{\text{CH}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\}_2\text{RuCl}_2^{18)}$ und 1,4 g (8,7 mMol) $\text{Na}[\text{N}_4\text{CCF}_3]^{19)}$ wird unter Rühren auf 70° erhitzt. Nach etwa 20 Min. engt man die grünliche Lösung ein und kühlt auf -20° ab, wobei die Substanz ausfällt.

β) *5-Trifluormethyl-tetrazolato-bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)*: Zu einer Suspension von 1,0 g (1,6 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CuCl}^{12)}$ in 40 ccm Äthanol werden 0,32 g (2,0 mMol) $\text{Na}[\text{N}_4\text{CCF}_3]$ in 5 ccm Äthanol gegeben. Anschließend wird etwa 15 Min. auf 70–80° erhitzt, filtriert, der Rückstand mit Äthanol gewaschen und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

γ) *5-Trifluormethyl-tetrazolato-tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)*: 0,5 g (0,5 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ werden in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äthanol}$ (1:1) mit 0,06 g (0,4 mMol) $\text{Na}[\text{N}_4\text{CCF}_3]$ in 5 ccm Äthanol umgesetzt (20°). Nach 1 Stde. wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser/Äthanol (1:5) und Äthanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet; Zers.-P. 104–106°.

δ) *Bis(5-trifluormethyl-tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-platin(II)*: 0,3 g (0,4 mMol) *cis*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PtCl}_2$ in 80 ccm CH_2Cl_2 werden mit 0,13 g (0,8 mMol) $\text{Na}[\text{N}_4\text{CCF}_3]$ in 20 ccm Aceton versetzt (20°; 30 Min.). Der farblose Niederschlag wird durch eine G3-Fritte filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Zers.-P. 288°.

c) Aus Metall-tetrazolaten und Triphenylphosphin

Bis(5-trifluormethyl-tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-platin(II): Eine wäbr. Lösung von 1.0 g (2.4 mMol) $K_2[PtCl_4]$ wird mit 1.5 g (9.4 mMol) $Na[N_4CCF_3]$ in 20 ccm Wasser auf 80° erhitzt. Innerhalb von 45 Min. hat sich die Lösung entfärbt. Beim Einengen i. Wasserstrahlvak. fällt farbloses $Pt(N_4CCF_3)_2$ aus, das in einer G4-Fritte gesammelt und i. Hochvak. getrocknet wird. Die Verbindung ist gut löslich in Wasser und Äthanol. In Gegenwart von überschüss. *Triphenylphosphin* in äthanolischer Lösung (60°; 10 Min.) erhält man farbloses $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_4CCF_3)_2$.

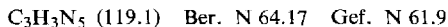
Analog werden die phosphinhaltigen Tetrazolatokomplexe von Palladium(II) und Kupfer(I) aus $Pd(N_4CCF_3)_2$ (dargestellt aus $Pd(NO_3)_2$ und $Na[N_4CCF_3]$ in wäbr. Lösung bei 20°; 10 Min.) bzw. $Cu(N_4CCF_3)_2 \cdot H_2O$ ²⁰⁾ und überschüss. *Triphenylphosphin* in heißer äthanolischer Lösung (70°; 25 Min.) erhalten.

3) *Diazido-bis[1.2-bis(diphenylphosphino)-äthan]-ruthenium(II)* und *Diazido-bis[bis(diphenylphosphino)-methan]-ruthenium(II)*: Eine Lösung von 1.0 g *Ruthenium(III)-chlorid-hydrat* (36.51% Ru) in 20 ccm Wasser wird unter Schütteln langsam zu einer Lösung von 3.0 g (46.3 mMol) NaN_3 in 30 ccm Wasser gegeben. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird mit 2.9 g (7.3 mMol) $C_2H_4[(C_6H_5)_2P]_2$ in 140 ccm heißem Äthanol versetzt und die Lösung ca. 4–8 Stdn. unter schwachem Rückfluß gehalten (Vorsicht!). Der entstehende braune Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig kaltem Benzol gewaschen. Aus Benzol/Petroläther erhält man den gelben, in Benzol, CH_2Cl_2 und Aceton gut löslichen *Diazido-komplex* in meist geringer Ausb.; Zers.-P. 268°.

Auf gleiche Weise läßt sich mit $CH_2[(C_6H_5)_2P]_2$ und $RuCl_3$ gelbes $\{CH_2[(C_6H_5)_2P]_2\}_2Ru(N_3)_2$ darstellen; Zers.-P. 272°. Diese Verbindung ist jedoch besser zugänglich durch Austausch des Chlorids in *trans*- $\{CH_2[(C_6H_5)_2P]_2\}_2RuCl_2$ ¹⁸⁾ mit einem zwanzigfachen Überschuß an NaN_3 in CH_2Cl_2 (20°; 50–70 Stdn.).

4) *Darstellung von 5-substituierten Tetrazolen durch Spaltung der Bis(tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-Komplexe*

a) *5-Cyanmethyl-tetrazol*: Die Suspension von 100 mg (0.12 mMol) *Bis(5-cyanmethyl-tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)* in ca. 15 ccm Äthanol wird in der Kälte vorsichtig mit einem Unterschluß (0.2 mMol) äthanol. *HCl*-Lösung versetzt (ein Überschuß würde zur Hydrolyse der freien Nitrilgruppe führen!). Augenblicklich tritt die hellgelbe Farbe von $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$ auf. Nach einigen Min. filtriert man durch eine G3-Fritte vom Ungelösten ab und engt das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockne ein. Das *5-Cyanmethyl-tetrazol* fällt als farblose Verbindung an. Ausb. 100 mg (75%), Schmp. 115° (Lit.²⁵⁾; 115–116°.

b) *5-Phenyl-tetrazol*

α) Analog 4a) durch Spaltung von *Bis(5-phenyl-tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)* mit einem geringen Überschuß an äthanol. *HCl*-Lösung in quantitativer Ausb., Schmp. 208° (Lit.²⁶⁾; 212–213°.



β) 100 mg (0.11 mMol) *Bis(5-phenyl-tetrazolato)-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)* werden in einer Lösung von 150 mg (3 mMol) *Lithiumazid* in 25 ccm Äthanol suspendiert. Bereits nach wenigen Min. tritt die intensive Orangefärbung von $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$ auf. Nach 2½ stdg. Schütteln wird vom Ungelösten abgetrennt und das äthanol. Filtrat mit 1 n *HCl* angesäuert. Es fällt sofort eine farblose, schwer benetzbare Substanz an, die durch IR-Spektrum, Schmp. und Misch-Schmp. als *5-Phenyl-tetrazol* identifiziert wird. [190/69]

²⁵⁾ O. Gryszkiewicz-Trochimowski, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **246**, 2627 (1958).

²⁶⁾ *Beilstein*, Bd. XXVI, S. 362.