

Wolf Peter Fehlhammer, Wolfgang Beck und Peter Pöllmann

## Zur Reaktion von phosphinhaltigen Metallaziden mit $\text{BF}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ und Stickoxiden<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. Juni 1969)

Bei der Einwirkung von  $\text{BF}_3$  auf die phosphinhaltigen Komplexe  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{M}(\text{N}_3)_2$  bilden sich die dimeren azidoverbrückten Kationen  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Der neutrale zweikernige Komplex  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{N}_3)\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ist bequem durch Umsetzung von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  mit wäßrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  sowie auch mit  $\text{NO}$  zugänglich.

Von einer Reihe von Pseudohalogeno-Metallkomplexen ist bekannt, daß  $\text{BF}_3$  an den komplexgebundenen Pseudohalogenoliganden addiert werden kann. So wurden bei der Umsetzung von Cyano-Komplexen mit  $\text{BF}_3$  Addukte wie  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CNBF}_3)_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CNBF}_3)_6]$  und  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CNBF}_3)_8]$ <sup>2)</sup> erhalten. Auch die Fulminato-Komplexe  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CNO})_2$  und  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{CNO})_2$  addieren 1 Mol  $\text{BF}_3$  pro Fulminatligand<sup>3)</sup>.

Im Zuge unserer Untersuchungen über das reaktive Verhalten der komplexgebundenen Azidgruppe wurden die Azidokomplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ ,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Hg}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$  mit  $\text{BF}_3$  umgesetzt, wobei wir zunächst annahmen,

daß eine Anlagerung von  $\text{BF}_3$  an das  $\alpha$ -N-Atom der Azidgruppe, entsprechend  $\text{M}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \equiv \text{N} \\ \diagdown \text{BF}_3 \end{array}$  erfolgt.

Goubeau et al. konnten ein Addukt von  $\text{CH}_3\text{N}_3$  mit der Lewis-Säure  $\text{SbCl}_5$  isolieren<sup>4)</sup>. Thayer und West<sup>5)</sup> berichteten über Additionsverbindungen aus Organosilyl-, -germyl- und -stannylaziden mit  $\text{BBr}_3$  und  $\text{SnCl}_4$ ; letztere Verbindungen mit  $\text{SnCl}_4$  konnten jedoch nicht bestätigt werden<sup>6)</sup>. Die trimeren Bordihalogenidazide  $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$  und  $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$ <sup>7)</sup>, das dimere Tetrachloroantimonazid<sup>6)</sup> und das trimere Dimethylaluminiumazid<sup>8)</sup> lassen sich als cyclische, über die  $\alpha$ -N-Atome der Azidgruppen verbrückte Lewis-Säure-Azidaddukte auffassen<sup>9)</sup>.

1) XXX. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXIX. Mitteil.: W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, Chem. Ber. 102, 3637 (1969).

2) D. F. Shriver, Structure and Bonding, Vol. I, S. 32, Springer-Verlag, Berlin 1966.

3) W. Beck und K. Feldl, Z. Naturforsch. 20b, 272 (1965).

4) J. Goubeau, E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 884 (1964).

5) J. S. Thayer und R. West, Inorg. Chem. 4, 114 (1965).

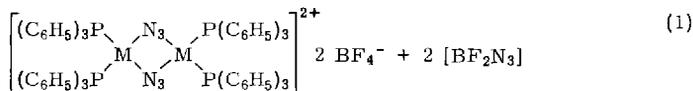
6) N. Wiberg und K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 741, 748 (1967).

7) P. I. Paetzold, M. Gayoso und K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 1173 (1965).

8) N. Wiberg, W.-Ch. Joo und H. Henke, Inorg. nucl. Chem. Letters 3, 267 (1967); J. Müller und K. Dehnicke, J. organomet. Chem. 12, 37 (1968).

9) N. Wiberg, K. H. Schmid und W.-Ch. Joo, Angew. Chem. 79, 1022 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1002 (1967).

Eingehende Untersuchungen zeigten, daß die Reaktion von  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$  und  $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_3)_2^{10)}$  mit  $BF_3$  gemäß



**1a:** M = Pd

**b:** M = Pt

verläuft, wobei dimere kationische Komplexe (**1a**, **b**) mit Azidbrücken entstehen. Im Augenblick der  $BF_3$ -Zugabe tritt kurzzeitig eine intensive Rotfärbung auf, die vermutlich einem Metallazid- $BF_3$ -Addukt zukommt. Es wurde nicht versucht, das nach dieser Reaktionsgleichung zu erwartende trimere Difluorborazid<sup>11)</sup> zu isolieren. Im IR-Spektrum der Reaktionslösung wird zwar sofort nach Zugabe von  $BF_3$  eine Bande bei 2145/cm beobachtet, die allerdings nicht von  $(BF_2N_3)_3$  herrührt ( $(BF_2N_3)_3$ :  $\nu_{as}N_3$  2220, 2160 sst/cm<sup>11)</sup>), sondern auf die Bildung von  $HN_3$  hinweist<sup>12)</sup>. Somit verläuft die Reaktion analog wie die kürzlich beschriebene Umsetzung von Bis-(triorganylphosphin)-platin- und -palladiumdihalogeniden mit Bortrihalogeniden  $BX_3$ , die zu zweikernigen Kationen mit Halogenbrücken  $[(R_3P)_2MX]_2^{2+}(BX_4^-)_2$  führt<sup>13)</sup>.

Der hellgelbe, nicht explosive Palladiumkomplex  $\{[(C_6H_5)_3P]_4Pd_2(N_3)_2\} (BF_4)_2$  (**1a**) ist in Methylenechlorid mäßig, in Aceton nur wenig löslich. Leitfähigkeitsmessungen

Tab. 1. IR-Absorptionen ( $cm^{-1}$ ) der dargestellten Pd-, Pt- und Hg-Verbindungen (fest in KBr und Nujol)

Verbindung	$\nu_{as}N_3$	$\nu_sN_3$	$\nu_3BF_4$
<b>1a</b> $\{[(C_6H_5)_3P]_2PdN_3\}_2(BF_4)_2$	2079 st	1260 st	1058 sst, b
$\{[(C_6H_5)_3P]_3PdN_3\}BF_4$	2050, 2033 st 2051 sst <sup>a)</sup>	1279, 1269 s	1084, 1039 sst, sch
$\{[(C_6H_{11})_3P]_2PdN_3\}_2(BF_4)_2$	2069 st		1089 sch, 1051 sst 1036 sch
<b>1b</b> $\{[(C_6H_5)_3P]_2PtN_3\}_2(BF_4)_2$	2102 st	1237 s—m	1059 sst, b; 1037 s
$[(C_6H_5)_3P]_2Hg(BF_4)_2$			1079 sst, bb

<sup>a)</sup> In  $CH_2Cl_2$ .

in Aceton stützen das Vorliegen eines dreionigen Salzes. Die antisymmetrische Azidvalenzschwingung wird bei 2079/cm (fest in Nujol) beobachtet (vgl. Tab. 1); sie liegt somit im gleichen Bereich wie bei den azidverbrückten Übergangsmetallkom-

<sup>10)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).

<sup>11)</sup> N. Wiberg, persönl. Mitteilung.

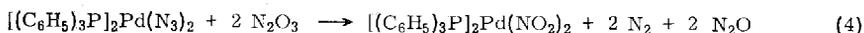
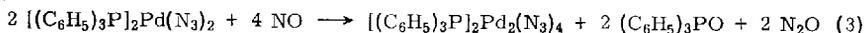
<sup>12)</sup> Bedingt durch Anwesenheit von Spuren von Wasser bei der IR-Aufnahme.

<sup>13)</sup> P. M. Druce, M. F. Lappert und P. N. K. Riley, Chem. Commun. **1967**, 486; H. C. Clark, K. R. Dixon und W. J. Jacobs, J. Amer. chem. Soc. **91**, 596, 1346 (1969).



Kristalle des dimeren Komplexes aus\*). Die Reaktion verläuft gemäß (2). Triphenylphosphin wird durch Oxydation zum Triphenylphosphinoxid, das ein „schwächerer“ Ligand gegenüber Palladium ist, aus dem Gleichgewicht (2) entfernt.

Analog läßt sich auch die Bildung von  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd_2(N_3)_4$  durch Einwirken von NO auf eine benzolische Lösung von  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$  erklären<sup>17)</sup>. Dabei entsteht bei Anwesenheit von O<sub>2</sub>-Spuren in geringen Mengen auch der Dinitrokomplex, der durch sein IR-Spektrum<sup>18)</sup> identifiziert wurde.



Beim Einleiten von NO<sub>2</sub> in eine THF-Lösung von  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$  bildet sich nach dem IR-Spektrum ein Nitratokomplex. Auch bei der Einwirkung von NO<sub>2</sub> auf Alkaliäzid entsteht Nitrat<sup>19)</sup>; nach Seel reagiert NO<sub>2</sub> als Nitrosylnitrat NO<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>19,20)</sup>.

Im Gegensatz zur leichten Bildung von  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd_2(N_3)_4$ , das auch beim *Belichten* der monomeren Verbindung  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2$  entsteht, verläuft die Umsetzung des Platinkomplexes  $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_3)_2$  mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur unvollständig; der dimere Platinkomplex läßt sich jedoch durch die neu auftretende  $\nu_{as}N_3$ -Bande bei 2102/cm nachweisen.

Überraschenderweise wird beim Behandeln von  $[(C_6H_5)_3P]_2Hg(N_3)_2$  mit heißem Tetralin bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Quecksilber(I)-äzid, Hg<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, erhalten, das durch sein charakteristisches IR-Spektrum<sup>21)</sup> identifiziert wurde.

Schließlich wurde auch das Verhalten eines Äzidokomplexes gegenüber Halogenen untersucht.  $[(C_6H_5)_4As][Au(N_3)_4]$  bildet mit Cl<sub>2</sub> bzw. Br<sub>2</sub> in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur die entsprechenden Tetrahalogenokomplexe  $[(C_6H_5)_4As][AuX_4]$  (X = Cl, Br). Jod reagiert mit  $[(C_6H_5)_4As][Au(N_3)_4]$  in THF unter Abscheidung von metallischem Gold und  $[(C_6H_5)_4As]J_3$ ; ein Jodoaurat-Anion konnte nicht nachgewiesen werden.

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

\* *Ann. b. d. Korr.* (1. 10. 1969): Auch in Gegenwart von Schwefel entsteht der dimere Komplex (nach Arbeiten von P. Kreuzer).

<sup>17)</sup> M. Bauder, Dissertat., Techn. Hochschule München 1969.

<sup>18)</sup> J. Chatt, L. A. Duncanson, B. M. Gatehouse, J. Lewis und R. S. Nyholm, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 4073.

<sup>19)</sup> F. Seel, J. Nogradi und H. Breit, *Z. anorg. allg. Chem.* **269**, 102 (1952).

<sup>20)</sup> F. Seel, *Z. anorg. allg. Chem.* **261**, 75 (1950), und *Angew. Chem.* **68**, 272 (1956); K. Clusius und M. Vecchi, *Helv. chim. Acta* **36**, 930 (1953); J. D. S. Goulden und D. J. Millen, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 2620.

<sup>21)</sup> D. Seybold und K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **361**, 277 (1968).

## Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen wurden — zum Ausschluß von Feuchtigkeit — in Stickstoffatmosphäre und mit trockenen, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

1. *Di-μ-azido-tetrakis(triphenylphosphin)-dipalladium(II)-bis-tetrafluorborat (1a)*: 500 mg  $\{[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2\}^{10}$  (0.7 mMol) werden in ca. 60 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst (100-ccm-Kölbchen mit Einleitrohr). Durch die Lösung wird langsam durch Umkondensation gereinigtes BF<sub>3</sub>-Gas geleitet (Drahtnetz!). Für kurze Zeit färbt sich die ursprünglich orangefarbene Lösung hellrot, dann aber hellt sie sich auf und wird schließlich zitronengelb. Beim Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. bleibt eine kristalline hellgelbe Substanz zurück. Als besonders vorteilhaft erwies es sich, anstelle von gasförmigem BF<sub>3</sub> eine Lösung von BF<sub>3</sub> in Diäthyläther zu verwenden und den gebildeten Komplex mit Äther auszufällen; es werden so analysenreine Produkte in meist gut ausgebildeten Kristallen erhalten, die sich nur wenig in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton lösen (s. Tab. 2). Ausb. 280 mg (53 %) bzw. 400 mg (76 %) (bei BF<sub>3</sub> in Äther).

Tab. 2. Analysen und Eigenschaften der unter 1.—4. dargestellten Verbindungen

Verbindung (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	C	H	N	Metall	Farbe	Schmp.	Leitfähigkeit μ (in Aceton) [Ω <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> Mol <sup>-1</sup> ]	v [l/Mol]	
<b>1a</b> $\{[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2\}(BF_4)_2$ (1519.6)		56.91	3.98	5.53	14.00	zitronen- gelb	190° (Zers.)	291	8670	
		57.12	4.08	5.67	14.0					
	$\{[(C_6H_5)_3P]_3Pd(N_3)BF_4\}$ (1022.1)		63.46	4.44	4.11	10.41	orange- farben	130°, ab 75° Rotfärbg.	125	3650
			63.68	4.79	4.01	10.89				
	$\{[(C_6H_{11})_3P]_2Pd(N_3)_2\}(BF_4)_2$ (1592.2)		54.31	8.36	5.28		gelb- orange			
		52.06	8.04	5.23						
<b>1b</b> $\{[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_3)_2\}(BF_4)_2$ (1697.0)		50.96	3.56	4.93	22.99	gelblich- weiß	ab 200° Zers. Braunfärbg.	239 <sup>b)</sup>	5657	
		49.98	3.76	4.99	23.27					
	$\{[(C_6H_5)_3P]_2Hg(BF_4)_2\}$ (898.8) <sup>a)</sup>		48.11	3.36	22.32		farblos	ab 220° Zers.	187 <sup>c)</sup>	782
			47.91	3.82	20.16					

a) Gef. 897 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>).

b) Leitfähigkeit in CH<sub>3</sub>CN.

c) Keine meßbare Leitfähigkeit in CHCl<sub>3</sub>.

2. *Di-μ-azido-tetrakis(tricyclohexylphosphin)-dipalladium(II)-bis-tetrafluorborat und Di-μ-azido-tetrakis(triphenylphosphin)-diplatin(II)-bis-tetrafluorborat (1b)*: 500 mg  $\{[(C_6H_{11})_3P]_2Pd(N_3)_2\}^{10}$  (0.66 mMol) bzw.  $\{[(C_6H_5)_3P]_2Pt(N_3)_2\}^{10}$  (0.62 mMol) werden in etwa 30 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub> gelöst und mit 0.17 ccm einer 48 proz. BF<sub>3</sub>-Ätherat-Lösung versetzt. Nach kurzem Rühren wird mit Äther sofort gefällt. Ausb. 310 mg (59 %) bzw. 360 mg **1b** (68 %). Beide Verbindungen lösen sich nur wenig in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (s. Tab. 2).

3. *Azido-tris(triphenylphosphin)-palladium-tetrafluorborat*: Eine Suspension von 100 mg  $\{[(C_6H_5)_3P]_3Pd_2(N_3)_2\}(BF_4)_2$  (**1a**) (0.07 mMol) in 60 ccm einer kaltgesättigten äthanolischen *Triphenylphosphin*-Lösung wird 5 Stdn. geschüttelt. Die nunmehr orangefarben gewordene Substanz, die in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton löslich ist, wird filtriert, dreimal mit kleinen Portionen (2 ccm) absol. Äthanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet: 80 mg (60 %). Es darf auf keinen Fall mehr Alkohol zum Waschen der Substanz verwendet werden, da  $\{[(C_6H_5)_3P]_3Pd(N_3)BF_4\}$  ebenso wie **1a** mit Äthanol tiefrote Lösungen bilden, aus denen sich durch Abdunsten des Äthanolis rote bis braune Kristalle mit wechselnder Zusammensetzung isolieren lassen (Tab. 2).

4. *Bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II)-bis-tetrafluorborat*: Eine Lösung von 750 mg  $\{[(C_6H_5)_3P]_2Hg(N_3)_2\}^{10}$  (0.92 mMol) in 30 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird tropfenweise mit einer verd. Lösung von BF<sub>3</sub> in Äther versetzt, bis ein in die Reaktionslösung getauchter Glasstab an der Luft Nebel bildet. Anschließend wird vorsichtig mit Äther versetzt, wobei 670 mg (80 %) glänzende Blättchen anfallen, die in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> und Aceton leicht löslich sind (Tab. 2).

5. *Di- $\mu$ -azido-diaziido-bis(triphenylphosphin)-dipalladium(II)* (2)<sup>14</sup>: Eine Lösung von 250 mg  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(N_3)_2^{10}$  (0.35 mMol) in 15 ccm  $CH_2Cl_2$  wird mit einigen Tropfen einer 30proz. wäbr.  $H_2O_2$ -Lösung (ca. 2 ccm) und soviel Äthanol versetzt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann läßt man das offene Reaktionsgefäß 1–2 Tage (möglichst am Sonnenlicht) stehen und filtriert die roten Kristalle<sup>14</sup>. Ausb. fast quantitativ.

6. *Bildung von Quecksilber(I)-azid aus  $[(C_6H_5)_3P]_2Hg(N_3)_2$*

a) 350 mg (0.43 mMol)  $[(C_6H_5)_3P]_2Hg(N_3)_2$  werden in 5 ccm Tetralin erwärmt, wobei zuerst Lösung erfolgt und kurz danach eine gelbliche Substanz ausfällt, die in der Flamme detoniert. Identifizierung durch das IR-Spektrum<sup>21</sup>.

b) Die gleiche Verbindung  $Hg_2(N_3)_2$  wird erhalten, wenn man  $[(C_6H_5)_3P]_2Hg(N_3)_2$  in  $CH_2Cl_2$ /Äthanol mit  $H_2O_2$  umsetzt, wobei allmählich  $Hg_2(N_3)_2$  ausfällt. Identifizierung wie vorstehend.

7. *Umsetzung von Tetraphenylarsonium-tetraazidoaurat(III) mit Halogenen*

a) *Mit Chlor*: Durch eine Lösung von 0.25 g  $[As(C_6H_5)_4][Au(N_3)_4]$  (0.33 mMol) in 50 ccm THF wird ein mit  $N_2$  stark verdünnter  $Cl_2$ -Strom geleitet, wobei rasch eine Farbänderung von Rot nach Hellgelb auftritt. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kristalle ab (Schmp. 235°; ab 198° Dunkelfärbung). Bei Raumtemp. wird ein Teil des THF abgezogen, anschließend filtriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 110 mg  $[As(C_6H_5)_4][AuCl_4]$ .

$[As(C_6H_5)_4]AuCl_4$  (722.1) Ber. C 39.91 H 2.80 Au 27.27 Gef. C 40.08 H 2.90 Au 27.5

b) *Mit Brom*: 0.40 g  $[As(C_6H_5)_4][Au(N_3)_4]$  (0.54 mMol) werden in 12 ccm THF mit 0.4 ccm Brom (ca. 7.8 mMol) versetzt. Anfangs tritt eine Trübung ein, die auf Zusatz von weiterem Brom wieder verschwindet. Keine Gasentwicklung. Mit Petroläther läßt sich eine tiefrote feinkristalline Substanz fällen, die aus  $CH_2Cl_2$ /Petroläther umkristallisiert werden kann. Ausb. 360 mg  $[As(C_6H_5)_4][AuBr_4]$ .

$[As(C_6H_5)_4]AuBr_4$  (900.0) Ber. C 32.03 H 2.24 Au 21.89 Gef. C 31.87 H 2.27 Au 22.1

c) *Mit Jod*: 0.30 g  $[As(C_6H_5)_4][Au(N_3)_4]$  (0.4 mMol) in 20 ccm THF werden zu einer Lösung von 1 g Jod (4.0 mMol) in 20 ccm THF gegeben. Nach 3 Tagen (Lichtausschluß, bei Raumtemp.) läßt sich aus der vom metallischen Gold abfiltrierten Lösung durch Zugabe von Äther eine goldglänzende Verbindung isolieren, die sich mit dem aus  $[As(C_6H_5)_4]Cl$ , KJ und  $J_2$  in THF dargestellten  $[As(C_6H_5)_4]J_3$  als identisch erwies. Schmp. 224°, Ausb. 211 mg.

$[As(C_6H_5)_4]J_3$  (764.0) Ber. C 37.73 H 2.64 Gef. C 37.30 H 2.88