

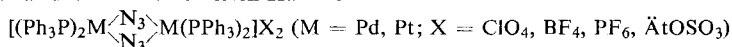
Wolfgang Beck, Peter Kreutzer und Konrad v. Werner

## Ein einfacher Weg zu azidverbrückten Palladium- und Platin(II)-Komplexen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 30. Oktober 1970)

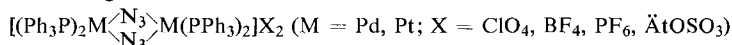
Salze der azidverbrückten dimeren Kationen



entstehen in praktisch quantitativer Ausbeute durch Umsetzung der monomeren Diazido-komplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$  mit Nitrosyl- oder Triäthylxonium-Salzen bzw. mit Diäthylsulfat.

### A Simple Pathway to Azide-Bridged Palladium and Platinum(II) Complexes<sup>1)</sup>

Salts of azide-bridged dimeric cations



are prepared in quantitative yields by reaction of the monomeric diazido complexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$  with nitrosyl- or triethylxonium salts, and diethyl sulfate, respectively.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen an koordinierten Liganden, speziell an der Azidgruppe<sup>2)</sup>, untersuchten wir die Umsetzungen der phosphinhaltigen Azido-komplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd, Pt}$ ) mit dem Nitrosyl-Ion, sowie mit Alkylierungsmitteln.

Die bereits früher durch Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  mit Triphenylphosphin erhaltene Platin(II)-Verbindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ <sup>3a)</sup> erwies sich auf Grund von Dipolmoments- und <sup>31</sup>P-NMR-Messungen als das *cis*-Isomere, das auch aus dem Carbo-natokomplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_3$  und  $\text{HN}_3$  sowie aus *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  und  $\text{NaN}_3$  dargestellt wurde. Dagegen liegt der Palladium-Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  in Lösung als Gemisch des *trans*- und *cis*-Isomeren vor<sup>3b)</sup>.

Nach Arbeiten von Seel<sup>4)</sup> reagiert das Nitrosyl-Kation  $\text{NO}^+$  mit dem freien Azid-Ion unter Bildung von Stickstoff und Distickstoffoxid. Bei der Umsetzung von  $\text{NO}^+$

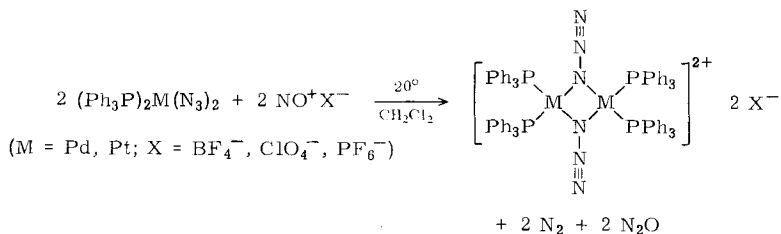
1) XXXIII. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXXII. Mitteil.: W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl und E. Schuierer, Chem. Ber. 103, 3591 (1970).

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); W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, ebenda 102, 3637 (1969).

3a) 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); 3b) W. Beck und P. Kreutzer, Proceedings XIII<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry 1970, Bd. I, S. 270.

4) F. Seel und J. Nógrádi, Z. anorg. allg. Chem. 264, 311 (1951); F. Seel, Angew. Chem. 68, 272 (1956).

Salzen mit komplexgebundenem Azid erschien daher die Bildung von  $N_2$ - oder  $N_2O$ -Komplexen möglich<sup>5)</sup>. So konnte vor kurzem auf diesem Wege ein Stickstoffkomplex von Ruthenium erhalten werden<sup>6)</sup>. Die Reaktionen von Diazido-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) und -platin(II) verlaufen jedoch rasch und quantitativ unter Bildung der azidverbrückten Kationen, die auch mit Bortrifluorid zugänglich sind<sup>7)</sup>:

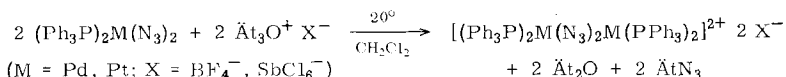


Es erfolgt somit eine Azidabstraktion<sup>8)</sup>; der primär anzunehmende koordinativ ungesättigte Monoazidokomplex dimerisiert sich zum stabilen zweikernigen Kation.

Taube und Mitarbb.<sup>5)</sup> konnten am Beispiel der Reaktion von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$  mit  $\text{NO}^+$  zeigen, daß diese Umsetzung zur Einführung neuer Liganden geeignet ist, d. h. der Azidligand ist zusammen mit  $\text{NO}^+$  eine ausgezeichnete „leaving group“, die durch neue Liganden ersetzt werden kann.

Die Reaktion des Diazidokomplexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  mit Isoamylnitrit führt zum Dinitrokomplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ ; bei längerer Reaktionsdauer entsteht die Nitratverbindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Diese Komplexe entstehen auch bei der Umsetzung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{NO}$  bzw.  $\text{NO}_2$ <sup>7)</sup>.

Bei organischen und Silyl-Aziden erfolgt der elektrophile Angriff z. B. von  $\text{H}^+$  oder einer Lewis-Säure ( $\text{AlR}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{R}^+$ ) stets am elektronenreicheren  $\alpha$ -Stickstoffatom der Azidgruppe<sup>9,10)</sup>. Dies stimmt mit der Orientierung von asymmetrisch substituierten Dipolarophilen bei Cycloadditionen organischer Azide überein<sup>11)</sup>. Auch die Addition des Protons an  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$  unter Bildung von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HN}_3]^{3+}$  erfolgt am  $\alpha$ -N-Atom<sup>12)</sup>. Die Reaktion von Triäthylxoniumsalzen mit den phosphinhaltigen Palladium- und Platinaziden führt zu den oben beschriebenen  $\text{N}_3$ -verbrückten dimeren Kationen, gemäß:



<sup>5)</sup> R. B. Jordan, A. M. Sargeson und H. Taube, Inorg. Chem. **5**, 1091 (1966).

<sup>6)</sup> P. G. Douglass, R. D. Feltham und H. G. Metzger, Chem. Commun. **1970**, 889.

<sup>7)</sup> W. P. Fehlhammer, W. Beck und P. Pöllmann, Chem. Ber. **102**, 3903 (1969).

<sup>8)</sup> Bei Anwendung eines Überschusses an  $\text{NO}^+$ -Salzen wird das gesamte Azid eliminiert; W. P. Fehlhammer, Dissertation, Techn. Hochschule München 1968.

<sup>9)</sup> N. Wiberg und K. H. Schmid, Angew. Chem. **76**, 380, 381 (1964); N. Wiberg und W.-Ch. Joo, Chem. Ber. **100**, 741, 748 (1967); J. organomet. Chem. **22**, 333, 341, 349 (1970).

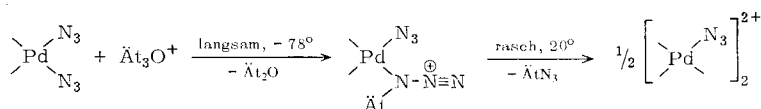
<sup>10)</sup> G. L'Abbe, Chem. Reviews **69**, 345 (1969).

<sup>11)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 612 (1964); R. Huisgen und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1153 (1965).

<sup>12)</sup> F. Monacelli, G. Mattogno, D. Gattegno und M. Maltese, Inorg. Chem. **9**, 686 (1970).

Wie mit Nitrosylsalzen verläuft die Umsetzung unter milden Bedingungen und praktisch quantitativ. Bei höherer Temperatur entstehen die dimeren Kationen mit  $\text{ROSO}_3^-$  als Anion auch aus den monomeren Azidokomplexen und Dialkylsulfat. Ebenso konnte bei der Einwirkung von starken Säuren wie  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$  (in Wasser/Methylenchlorid), deren korrespondierende Basen „schwache“ Liganden darstellen, die Bildung dieser Kationen nachgewiesen werden.

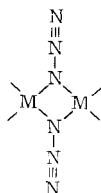
Der Verlauf der Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{Ät}_3\text{OBF}_4$  wurde bei  $-78^\circ$  IR-spektroskopisch verfolgt. Danach kann man annehmen, daß das Oxonium-Ion am  $\alpha$ -N-Atom eines Azidliganden angreift; eine bei  $2141/\text{cm}$  auftretende  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande, die bei höherer Temperatur wieder verschwindet, ordnen wir der alkylierten Zwischenstufe mit *N*-Diazoniumstruktur zu:



Tab. 1. IR-Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der azidverbrückten Komplexe (fest in KBr oder Nujol)

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2] \text{X}_2$	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	$\nu_{\text{Anion}}$
M = Pd; X = $\text{ClO}_4$	2079 st	1256 st	1088 sst (b)
BF <sub>4</sub>	2079 st	1260 st	1059 sst (b)
PF <sub>6</sub>	2079 st	1259 st	835 sst (b)
ÄtOSO <sub>3</sub>	2077 st	1279 m	1235 sst
M = Pt; X = $\text{ClO}_4$	2092 st	1235 m	1089 sst (b)
BF <sub>4</sub>	2102 st	1237 m	1059 sst (b)

Die mit Ausnahme der Perchlorat-Salze nicht explosiven Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2]\text{X}_2$  zeigen im IR-Spektrum die für Azid-Brücken charakteristischen  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Banden bei  $2080\text{--}2100/\text{cm}$ . Das dimere Anion  $[(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ <sup>3)</sup> wurde inzwischen röntgenographisch untersucht und eine Brückenstruktur gemäß



festgestellt<sup>13)</sup>. Da alle bisher von uns dargestellten azidverbrückten Komplexe die  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Absorptionen der Azid-Brücken bis  $2080/\text{cm}$  aufweisen, erscheint diese Art der Verknüpfung über das  $\alpha$ -N-Atom („*N*-Diazonium-Brücke“) auch für die hier untersuchten dimeren Kationen sowie für Dimethylgoldazid  $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{N}_3)_2\text{Au}(\text{CH}_3)_2$  und  $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)$  (M = Pd, Pt)<sup>14)</sup> gesichert.

<sup>13)</sup> W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl, persönliche Mitteil.

<sup>14)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und R. S. Tobias, Inorg. chim. Acta 2, 467 (1968).

Bei der Reaktion der phosphinhaltigen Azidokomplexe von Kupfer(I) und Silber(I)<sup>3)</sup> mit Oxoniumsalzen entstehen erwartungsgemäß die azidfreien, koordinativ ungesättigten Kationen:



Alkylhalogenide setzen sich mit dem Diazidokomplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  unter Substitution von Azid durch Halogenid um; mit Äthyljodid entsteht quantitativ das rote Dijodid  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdJ}_2$ .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Den Herren cand. chem. J. Erbe und A. Litzke danken wir für wertvolle Mitarbeit.

## Beschreibung der Versuche

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

### Darstellung der Di- $\mu$ -azido-tetrakis(triphenylphosphin)-dipalladium- und -platin(II)-Salze

a) *Mit Nitrosylsalzen:* 1 mMol  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2^{3)}$  (0.7 g) bzw. 1 mMol  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2^{3)}$  (0.8 g) werden in 50 ccm absol. Methylenchlorid gelöst und mit 1 mMol des entsprechenden Nitrosylsalzes (117 mg *NOBF*<sub>4</sub>, 175 mg *NOPF*<sub>6</sub>, 130 mg *NOCIO*<sub>4</sub>) versetzt. Nach etwa 2 Stdn. ist die anfangs heftige Gasentwicklung beendet. Man filtriert und fällt mit absol. Äther. Umkristallisieren aus Chloroform oder Methylenchlorid/Äther ergibt hellgelbe (Pd) bzw. farblose (Pt) Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute, die sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> mäßig gut lösen. Die Perchlorat-Salze zersetzen sich beim Erhitzen explosionsartig.

b) *Mit Triäthylloxoniumsalzen:* Zu einer Lösung von 1 mMol  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  (0.7 g) bzw. 1 mMol  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$  (0.8 g) in 30 ccm Methylenchlorid wird die äquimolare Menge des Oxoniumsalzes (190 mg *Ät*<sub>3</sub>*OB*F<sub>4</sub> bzw. 440 mg *Ät*<sub>3</sub>*OSbCl*<sub>6</sub>) in wenigen ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rühren zugetropft. Nach 2 Stdn. wird die Lösung auf etwa 1/3 des Volumens im Wasserstrahlvak. (mit Trockenrohr) eingengt und auf 0° abgekühlt. Die anfallenden Kristalle sind nach Trocknen am Hochvak. analysenrein.

c) *Mit Diäthylsulfat:* 358 mg (0.5 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  werden in 5 ccm frisch dest. Diäthylsulfat suspendiert und 24 Stdn. bei 50° gerührt. Das hellgelbe Produkt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und zweimal aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan umkristallisiert.

*Dinitro-bis(triphenylphosphin)-palladium(II):* 0.35 g (0.5 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  werden in möglichst wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> oder Benzol gelöst und mit 10 ccm *Isoamylnitrit* versetzt. Nach 2–4 Stdn. (bei 20°) erhält man farblose Kristalle, die mit CHCl<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen werden und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich sind.

IR (fest in KBr): 1414 st ( $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ ), 1324 st ( $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ ), 818 st ( $\nu\text{NO}_2$ ).

*Dinitrato-bis(triphenylphosphin)-palladium(II):* Eine Suspension von 0.4 g  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$  in 10 ccm *Isoamylnitrit* wird 20 Stdn. (bei 20°) stehengelassen, wobei sich der farblose Bodenkörper nach gelb verfärbt. Man filtriert und kristallisiert aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther um. Gelbe Kristalle, die sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> gut lösen.

IR (fest in KBr): 1484 st, 1268 st, 990 st ( $\nu\text{NO}_3$ ).

*Dijodo-bis(triphenylphosphin)-palladium(II):* 100 mg (0.14 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  werden in 1 ccm frisch dest. Äthyljodid suspendiert und 12 Stdn. bei 50° gerührt. Der leuchtend rote *Dijodo-Komplex* wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Substanz wurde durch IR-Spektrum und Schmelzpunkt (278–279°, Zers.) identifiziert.

*Bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)- und -silber(I)-tetrafluorborat*: 0.5 mMol  $(Ph_3P)_2CuN_3$  <sup>3a)</sup> (0.32 g) bzw.  $(Ph_3P)_2AgN_3$  <sup>3a)</sup> (0.34 g) werden in 10 ccm Methylenchlorid gelöst und unter Rühren mit 100 mg  $\dot{A}t_3OBF_4$  versetzt. Im Falle der Silberverbindung werden dabei geringe Mengen Ag abgeschieden. Nach 2 Stdn. wird filtriert und mit Äther gefällt. Reinigung durch Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ /Pentan.

Tab. 2. Analysenwerte der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Mol.-Gew.	C		H		N	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$\{(C_6H_5)_3P\}_2PdN_3\}_2(ClO_4)_2$	1544.9	55.97	55.46	3.91	3.91	5.44	5.20
$\{(C_6H_5)_3P\}_2PdN_3\}_2(BF_4)_2$	1519.7	56.91	56.37	3.98	4.05	5.53	5.55
$\{(C_6H_5)_3P\}_2PdN_3\}_2(PF_6)_2$	1636.0	52.86	52.14	3.70	3.98	5.14	4.96
$\{(C_6H_5)_3P\}_2PdN_3\}_2(C_2H_5OSO_3)_2$	1596.3	57.20	56.27	4.43	4.59	5.27	5.26
$\{(C_6H_5)_3P\}_2PtN_3\}_2(ClO_4)_2$	1722.3	50.21	50.08	3.51	3.70	4.88	4.83
$\{(C_6H_5)_3P\}_2PtN_3\}_2(BF_4)_2$	1697.0	50.96	50.46	3.56	3.55	4.95	4.87
$\{(C_6H_5)_3P\}_2Pd(NO_2)_2$	723.0	59.79	59.24	4.18	4.38	3.87	3.64
$\{(C_6H_5)_3P\}_2Pd(NO_3)_2$	755.0	57.27	57.45	4.01	4.13	3.71	3.45
$\{(C_6H_5)_3P\}_2Cu\}BF_4$	674.9	64.01	62.81	4.48	4.53		
$\{(C_6H_5)_3P\}_2Ag\}BF_4$	719.3	60.12	61.5	4.20	4.40		

[378/70]