

Wolfgang Beck, Klaus Burger und Wolf Peter Fehlhammer

Zur Reaktion von Azido-Metallverbindungen mit Isonitrilen: Tetrazolato-Komplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindung¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Februar 1971)

Die Tetrazolato-Komplexe $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{CN}_4\text{R})_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{c-C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$), $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{CN}_4\text{CH}_3)_2]$, $\text{CH}_3\text{NCAuCN}_4\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{NC})_2\text{Pt}(\text{CN}_4\text{CH}_3)_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}](\text{RNC})\text{M}(\text{CN}_4\text{R})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$) und $\text{Hg}(\text{CN}_4\text{CH}_3)_2$ entstehen durch Umsetzung der Azidoverbindungen $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{N}_3)_2]$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuN}_3$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Hg}$) mit Isonitrilen unter sehr milden Bedingungen (20°). ¹H-NMR- und IR-Spektren sowie die Spaltung mit HCl, die zum freien 1-substituierten Tetrazol führt, beweisen das Vorliegen von Metall-Kohlenstoff- σ -gebundenen Tetrazolyl-Liganden in diesen thermisch und chemisch überraschend stabilen Komplexen.

Reaction of Azidometal Compounds with Isocyanides: Tetrazolato Complexes with Metal-Carbon Bonds¹⁾

The azido complexes $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{N}_3)_2]$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuN}_3$ and $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Hg}$) react with isocyanides under very mild conditions to give the tetrazolato complexes $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{CN}_4\text{R})_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{c-C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$), $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{CN}_4\text{CH}_3)_2]$, $\text{CH}_3\text{NCAuCN}_4\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{NC})_2\text{Pt}(\text{CN}_4\text{CH}_3)_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}](\text{RNC})\text{M}(\text{CN}_4\text{R})_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$) and $\text{Hg}(\text{CN}_4\text{CH}_3)_2$, respectively. ¹H n.m.r. and i.r. spectra as well as acid hydrolysis yielding free 1-substituted tetrazole indicate that in these thermally and chemically stable compounds the tetrazolyl ligands are bonded *via* C-5 to the metal.

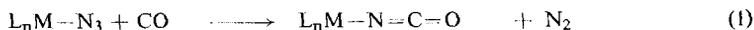
In Fortführung unserer Arbeiten über Reaktionen am komplexgebundenen Azidoliganden berichten wir im folgenden über Umsetzungen von Azido-Metallkomplexen mit Isonitrilen²⁾. Bei der von uns eingehend untersuchten Reaktion von Azidoverbindungen — speziell von planaren d⁸-Komplexen — mit Kohlenmonoxid entstehen bereits unter sehr milden Bedingungen und unter Abspaltung von Stickstoff Isocyanato-Komplexe^{2,3)} (Gl. 1). Da Kohlenmonoxid und Isonitril in ihrem chemischen Ver-

¹⁾ XXXIV. Mittel. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXXIII. Mittel.: *W. Beck, P. Kreutzer und K. v. Werner*, Chem. Ber. **104**, 528 (1971).

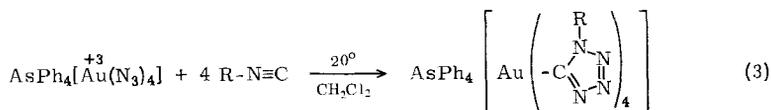
²⁾ Vorläufige Mittel.: *W. Beck und W. P. Fehlhammer*, Angew. Chem. **79**, 146 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 169 (1967). Vorgetragen auf der XI. und XIII. Internat. Conference on Coordination Chemistry, Haifa, Israel, Sept. 1968, und Zakopane, Polen, Sept. 1970.

³⁾ *W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl*, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969); *J. P. Collman, M. Kubota und J. W. Hosking*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4809 (1967).

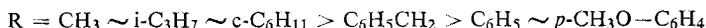
halten sehr weitgehende Analogien zeigen, sollten gemäß Gl. (2) bei der Umsetzung mit Isonitrilen die bisher unbekanntenen, mit den Isocyanaten isoelektronischen, metall-substituierten Carbodiimide entstehen ($L = \text{Ligand}$):



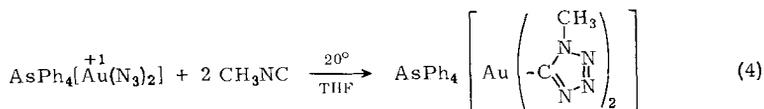
Die ziegelrote Lösung von Tetraphenylarsonium-tetraazidoaurat(III) in Methylencchlorid wird mit Cyclohexylisonitril rasch farblos. Eine Stickstoffentwicklung nach Gl. (2) wird jedoch nicht beobachtet. Wie bereits aus der Analyse des Reaktionsproduktes hervorgeht, erfolgt vielmehr Addition von einem Molekül Isonitril pro Azidgruppe und Bildung eines stabilen Tetrakis(tetrazolato)-aurats(III):



Diese Reaktion wurde mit verschiedenen Isonitrilen durchgeführt, wobei für die Isonitrilkomponente folgende Reaktivitätsabstufung festgestellt wurde:



Die Ergebnisse von Mößbauer-Effekt-Messungen (an der 77 keV Gamma-Linie des Au 197-Kerns) stehen mit der Annahme in Einklang, daß das zentrale Gold wie in der Ausgangsverbindung $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ auch in den Tetrazolato-Komplexen $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{CN}_4\text{R})_4]$ unverändert in der Oxydationsstufe +3 vorliegt⁴. Dies ist insofern überraschend, als Gold(III) im allgemeinen durch Isonitrile leicht zu Gold(I) reduziert wird⁵. Wie $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ reagiert auch der Gold(I)-Komplex $[\text{Au}(\text{N}_3)_2]^-$ mit Methylisonitril unter Bildung von farblosem Bis(tetrazolato)-aurat(III):



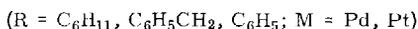
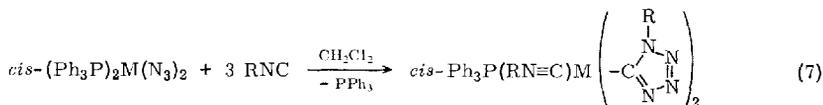
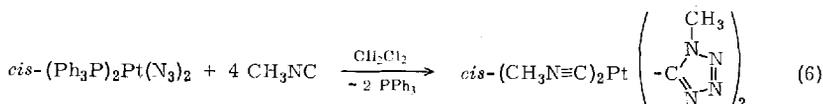
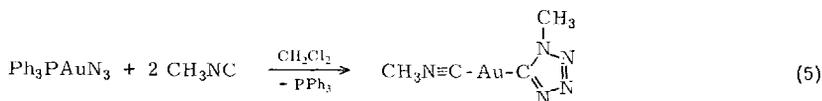
Diese Gold(I)- und Gold(III)-Verbindungen fallen durchwegs in gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden Kristallen an.

Erwartungsgemäß erfolgt bei der Umsetzung triphenylphosphinhaltiger Komplexe wie $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit Isonitrilen neben der Bildung der Fünfringheterocyclen auch Substitution von Triphenylphosphin durch Isonitril⁶. Während jedoch mit Methylisonitril sämtliche Phosphinliganden ausgetauscht werden (Gl. 6), entstehen bei der Umsetzung von Diazido-bis(triphenylphosphin)-palladium bzw. -platin mit Cyclohexyl-, Benzyl- oder Phenylisonitril Tetrazolato-Verbindungen, die Phosphin- und Isonitrilliganden im Verhältnis 1:1 enthalten (Gl. 7); ein Ersatz auch des zweiten noch im Komplex verbleibenden Phosphinliganden läßt sich in diesem Fall selbst mit großem Isonitrilüberschuß nicht erreichen.

⁴ H. D. Bartunik, W. Potzel, R. L. Mößbauer und G. Kändl, Z. Physik **240**, 1 (1970).

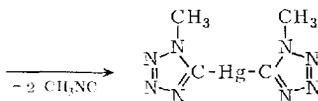
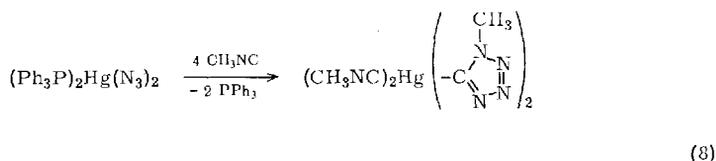
⁵ L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, S. 44, John Wiley & Sons Ltd., London 1969.

⁶ Dabei hat die rasch verlaufende Reaktion mit der komplexgebundenen Azidgruppe offensichtlich den Vorrang: bei einem Mol-Verhältnis $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$:Isonitril = 1:1.8–2.0 wird wohl Fünfringbildung, aber noch keine Substitution beobachtet.



Für die Verbindung $\text{Ph}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})\text{Pt}(\text{CN}_4\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ wurde in Benzol ein Dipolmoment von 11.9 D festgestellt; auch zeigt das Reaktionsprodukt aus $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ und CH_3NC (Gl. 6) im IR-Spektrum 2 $\nu(\text{CN})$ -Banden, wie für die *cis*-Struktur (C_{2v}) zu erwarten ist. Demnach findet während der Reaktion am Platin-Komplex keine *cis-trans*-Isomerisierung statt.

Ausgehend von Diazido-bis(triphenylphosphin)-quecksilber(II) wird zunächst ein Addukt von Isonitril an Quecksilber(II)-tetrazolat erhalten, das jedoch leicht Isonitril abspaltet.



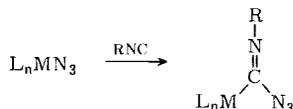
Diese Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich und besitzt möglicherweise polymere Struktur mit tetrakoordiniertem Quecksilber, d. h. neben den zwei Quecksilber-Kohlenstoffbindungen können auch Bindungen zu Stickstoffatomen des Tetrazolliganden bestehen (vergl. Struktur von Quecksilber(II)-cyanid⁷⁾).

Inzwischen berichteten Garber und Brubaker⁸⁾ über die Darstellung von Bis[1-alkyl-tetrazolyl-(5)]-nickel(II), $\text{Ni}(\text{CN}_4\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}$), aus Dichloro-bis-(triphenylphosphin)-nickel(II) und 1-Alkyl-tetrazolyl-lithium. Für diese Verbindungen wurde aus IR- und Elektronenspektren auf eine polymer oktaedrische Struktur mit Nickel-Kohlenstoff- und Nickel-Stickstoff-Bindungen geschlossen.

⁷⁾ J. Hvoslef, Acta chem. scand. **12**, 1568 (1958).

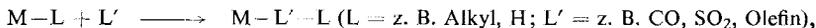
⁸⁾ L. L. Garber und C. H. Brubaker, jr., J. Amer. chem. Soc. **90**, 309 (1968).

1-Substituierte Tetrazole bilden sich in der schon lange bekannten Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit Isonitrilen⁹⁾. Diese Reaktion fand neuerdings durch die Untersuchungen von Ugi¹⁰⁾ über α -Additionen an Isonitrile Beachtung. Die Bildung der Tetrazole läßt sich über eine α -Addition von Stickstoffwasserstoffsäure oder organischen Aziden¹¹⁾ an das „2wertige“ Kohlenstoffatom des Isonitrils formulieren¹⁰⁾. Ein solcher Insertionsmechanismus gemäß



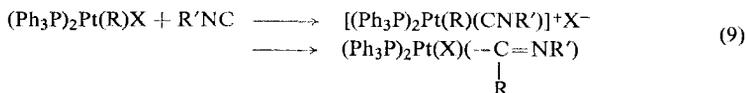
wäre auch für die Bildung der hier untersuchten Tetrazolato-Komplexe denkbar. Wir nehmen jedoch an, daß primär das Isonitril am Metall angreift; dies wird vor allem dadurch gestützt, daß wir bisher auf diesem Weg Tetrazolato-Komplexe nur aus den koordinativ ungesättigten planaren bzw. linearen Azidoverbindungen erhalten konnten. Auch bei längerem Einwirken von Isonitril auf Hexaazido-platinat(IV)¹²⁾ oder Hexaazido- und Pentaazido-ferrat(III)¹²⁾ findet keine Cycloaddition statt.

Zahlreiche, formal als „Insertionen“ aufzufassende Reaktionen

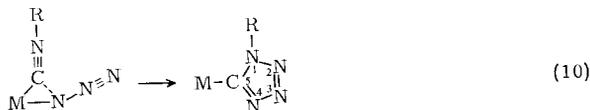


die bisher hinsichtlich ihres Mechanismus untersucht wurden, erwiesen sich als keine echten Einschleibsreaktionen^{13,14)}. Vielmehr erfolgt zunächst Addition von L' an das Metall und anschließend Ligandenwanderung von L nach L'.

Auch die „Insertion“ von Isonitril in die Alkylplatin- bzw. Alkylpalladium-Bindung verläuft primär unter Addition des Isonitrilmoleküls an das Zentralmetall¹⁵⁾:



In der hier untersuchten Reaktion kann sich der Tetrazolring anschließend durch Lösen der Metall-Azid-Bindung und Addition der Azidgruppe an das koordinierte Isonitril bilden.



⁹⁾ E. Oliveri-Mandala und B. Alagna, Gazz. chim. ital. **40** (II), 441 (1910). Vgl. auch die Bildung von 1-Phenyl-5-jod-tetrazol aus Phenylisonitril und Jodazid: F. W. Fowler, A. Hassner und L. A. Levy, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2077 (1967).

¹⁰⁾ I. Ugi, Angew. Chem. **74**, 9 (1962), und dort zit. Lit.

¹¹⁾ I. Ugi, W. Betz und K. Offermann, Chem. Ber. **97**, 3008 (1964); G. Opitz und W. Merz, Liebigs Ann. Chem. **652**, 139 (1962).

¹²⁾ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).

¹³⁾ F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanism of Inorganic Reactions, S. 578, Wiley & Sons, Inc., New York/London/Sidney 1967.

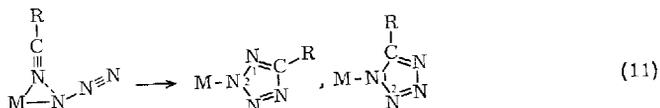
¹⁴⁾ J. P. Candlin, K. A. Taylor und D. T. Thomson, Reactions of Transition Metal Complexes, S. 119, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam/London/New York 1968.

¹⁵⁾ P. M. Treichel und R. W. Hess, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4731 (1970); Y. Yamamoto und H. Yamazaki, J. organomet. Chem. **24**, 717 (1970); Bull. chem. Soc. Japan **43**, 3634 (1970).

Nicht auszuschließen ist jedoch, daß intermediär ein Azidligand durch Isonitril substituiert wird (wodurch die Koordinationszahl 4 am Zentralmetall erhalten bleibt (vergl. Gl. 9), zumal auch Isonitrilmetall-Komplexe mit dem Azid-Ion zu Tetrazolyl-Komplexen reagieren (s. unten).

Entsprechend (10) sollten Metall-Kohlenstoff-gebundene 1.5-disubstituierte Tetrazole entstehen.

Auch die Bildung von Metall-Stickstoff-gebundenen Tetrazolato-Komplexen aus Metallaziden und organischen *Nitrilen*¹⁶⁾ läßt sich über eine Addition des Nitrils an das Metall formulieren:



Hierbei sind grundsätzlich zwei Isomere (11) zu erwarten: Zum Ringschluß kann sich sowohl die Bindung zwischen dem Metall und dem Nitrilstickstoff als auch die Metall-Azid-Bindung öffnen. Für das Additionsprodukt von Benzonitril mit Diazido-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) wurde das Vorliegen eines 2.5-disubstituierten Tetrazolato-Liganden röntgenographisch nachgewiesen¹⁷⁾.

Einen ersten Hinweis, daß in den Additionsprodukten von komplexen Aziden mit Isonitrilen Metall-Kohlenstoffbindungen vorliegen, erhielten wir aus der Lage der Methylprotonensignale im ¹H-NMR-Spektrum der 1-Methyl-tetrazolato-Komplexe (vergl. Tab. 1).

Tab. 1. Lage der Methylprotonensignale verschiedener Methyltetrazolyl-Verbindungen (τ -Werte, in CDCl₃, TMS externer Standard)

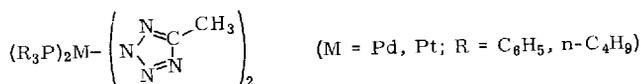
<i>1-Methyl-tetrazole</i>	
[Au(CN ₄ CH ₃) ₂] ⁻	5.93
[Au(CN ₄ CH ₃) ₄] ⁻	5.83
(CH ₃ NC) ₂ Pt(CN ₄ CH ₃) ₂	6.33
RCN ₄ CH ₃	5.9–6.3a)
<i>5-Methyl-tetrazole</i>	
(Ph ₃ P) ₂ M(N ₄ CCH ₃) ₂	8b)
RN ₄ CCH ₃	7.5c)

a) F. L. Scott und R. N. Butler, J. chem. Soc. [London] B 1967, 919.

b) l. c.^{18,19)}; vgl. auch Text.

c) J. H. Markgraf, W. T. Bachmann und D. P. Hollis, J. org. Chemistry 30, 3472 (1965).

Die chemische Verschiebung der Methylprotonen bei diesen Komplexen liegt im gleichen Bereich wie bei organischen 1-Methyl-tetrazolen. Dagegen zeigen die 5-Methyl-tetrazolato-Komplexe



16) W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, Chem. Ber. 102, 3637 (1969). Auch ein Metall-Nitril- π -Komplex (mit „edge on“ gebundenem Nitril) als Zwischenstufe ist möglich.

17) R. Mason und D. Spencer, persönliche Mitteilung.

18) W. Beck und K. Kreuzer, unveröffentlichte Ergebnisse.

19) J. H. Nelson, D. L. Schmitt, R. A. Henry, D. W. Moore und H. B. Jonassen, Inorg. Chem. 9, 2678 (1970).

wie auch organische 5-Methyl-tetrazole ihre Methylsignale bei höherem Feld (vergl. Tab. 1). Bemerkenswert ist, daß sämtliche Metall-C-gebundenen 1-Methyl-tetrazolato-Komplexe nur ein Methylprotonensignal zeigen, während die Metall-N-gebundenen Tetrazole mit der Methylgruppe in 5-Stellung mehrere solcher Signale aufweisen, was auf die Anwesenheit verschiedener Isomeren zurückgeführt werden kann^{18,19}).

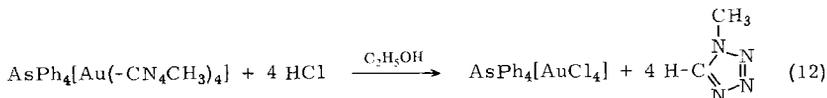
Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen neben den Absorptionen des Teträphenylarsonium-Kations bzw. von Triphenylphosphin oder Isonitril einige für die jeweiligen 1-substituierten Tetrazolyl-Liganden typische Banden, die in Tab. 2 angegeben sind. Die Tetrazol-Ringschwingungen wurden von *Garber* und *Brubaker*⁸⁾ zugeordnet.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen (cm⁻¹) von Tetrazolyl-Liganden^{a)}

[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(CN ₄ CH ₃) ₄]	2959 s (νC-H), 1412 ss, 1389 m, 1372 st, 1279 st, 1220 m, 1152 st, 1070 m, 1011 ss, 960 m, 733 m, 702 m
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(CN ₄ -i-C ₃ H ₇) ₄]	2985 m (νC-H), 2941 s (νC-H), 1421 m, 1385 ss, 1366 st, 1263 m, 1205 m, 1136 s, 967 s, 767 s
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(CN ₄ C ₆ H ₁₁) ₄]	2924 st (νC-H), 2857 m (νC-H), 1362 st, 1266 m, 1149 s, 964 s, 895 m, 819 m, 713 s
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(CN ₄ CH ₂ C ₆ H ₅) ₄]	1497 m, 1412 s, 1362 st,b, 1259 s, 1248 s, 1241 m, 1211 s, 1167 st, 1098 st, 975 s-m, 967 sch, 948 ss, 906 s-m, 893 ss, 825 s-m, 786, 779 m, 719 sst
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(CN ₄ C ₆ H ₅) ₄]	3068 s (νC-H), 1493 st, 1403 s, 1370 st, 1261 st, 1214 st, 1152 m, 1071 s, 1037 s, 1014 s, 975 m-st, 776 sst, 726 m, 707 s
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(CN ₄ C ₆ H ₄ OCH ₃ -p) ₄]	2950 s (νC-H), 2841 s (νC-H), 1515 sst, 1397 ss, 1370 s-m, 1255 sst,b, 1208 s, 1172 st, 1114 s-m, 1042 m, 975 s, 833 sst, 801 s, 718 ss,sch
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(CN ₄ CH ₃) ₂]	2941 ss (νC-H), 1414 ss, 1389 s, 1361 m-st, 1259 st, 1199 s, 1163 m, 1136 st, 1065 s, 957 s, 837 ss, 706 st
CH ₃ NCAuCN ₄ CH ₃	3012 s (νC-H), 2941 ss (νC-H), 2262 st (νC≡N, Isonitril), 1480 s-m, 1438 m, 1409 s, 1389 s, 1358 st, 1259 st, 1205 s-m, 1149 st, 1068 s-m, 961 m, 697 sst
C ₆ H ₁₁ NCP(C ₆ H ₅) ₃ Pd(CN ₄ C ₆ H ₁₁) ₂	2941 sst (νC-H), 2865 st (νC-H), 2222 st (νC≡N, Isonitril), 1454 st, 1416 s, 1351 st, 1302 m, 1253 s, 1199 m, 1149 s-m, 1040 m, 895 m-st, 817 m
(CH ₃ NC) ₂ Pt(CN ₄ CH ₃) ₂	3040 s (νC-H), 2967 s (νC-H), 2278, 2262 sst (νC≡N, Isonitril), 1441 m,b, 1414 s, 1393 m, 1362 st, 1266 st, 1214 s-m, 1143 st, 1066 s-m, 1008 s, 979 s, 954 m, 745 m, 735 m, 699, 694 st
C ₆ H ₁₁ NCP(C ₆ H ₅) ₃ Pt(CN ₄ C ₆ H ₁₁) ₂	2941 sst (νC-H), 2865 st (νC-H), 2222 sst (νC≡N, Isonitril), 1454 st, 1416 s, 1366 m, 1348 st, 1266 m, 1244 s, 1185 m,b, 1149 m, 895 m, 831 s, 732 m
C ₆ H ₅ NCP(C ₆ H ₅) ₃ Pt(CN ₄ C ₆ H ₅) ₂	2967 s (νC-H), 2198 st (νC≡N, Isonitril), 1504 st, 1381 s, 1366 st, 1266 m,b, 1205 m, 1043 s, 956 s, 725 m, 708 st, 683 sch
Hg(CN ₄ CH ₃) ₂	2976 s (νC-H), 1603 st, 1515 st, 1484 s, 1445 s, 1421 s, 1387 s, 1366 m, 1314 s, 1282 s, 1271 m, 1229 s, 1196 m, 1155 m, 1129 s, 1073 m, 1048 m, 1017 m, 1001 s, 956 m, 748 s, 697 s,sch, 693 st

^{a)} st = stark, m = mittel, s = schwach, b = breit, sch = Schulter

Als chemischer Strukturbeweis kann die Reaktion von Teträphenylarsonium-tetrakis[1-methyl-tetrazolato-(5)]-aurat(III) mit äthanolischer Salzsäure gewertet werden, die unter Spaltung der Gold-Kohlenstoffbindung das freie 1-Methyl-tetrazol und gelbes Tetrachloraurat(III) liefert:

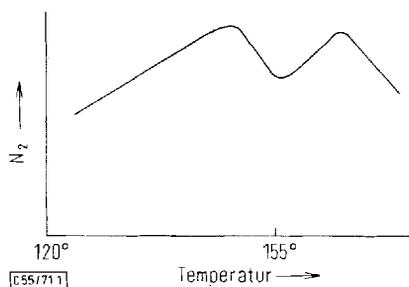


Eine inzwischen an Teträphenylarsonium-tetrakis[1-isopropyl-tetrazolato-(5)]-aurat(III) durchgeführte *Röntgenstrukturanalyse*²⁰⁾ beweist die angenommene Struktur dieser Komplexe. Die gefundene streng planare Umgebung des zentralen Gold-Ions bestätigt das Vorliegen der Oxydationsstufe +3; die vier äquivalenten Tetrazolringe

²⁰⁾ W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

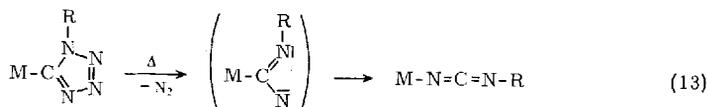
stehen nahezu senkrecht auf der AuC_4 -Ebene; die Isopropyl-Gruppen sind *ortho*-ständig zur Metall-C-Bindung. Die Tetrazolylmetall-Komplexe lassen sich somit den Aryl- sowie den Cyano-, Fulminato-²¹⁾ oder Isonitrilverbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung an die Seite stellen. Vom Gold(III) waren bisher noch keine homogenen Alkyl- und Arylkomplexe bekannt. Vier Metall-C- σ -Bindungen enthalten auch die Pt^{II}-Komplexe $(RNC)_2Pt(CN_4R)_2$.

Im Gegensatz zu den von Garber und Brubaker⁸⁾ dargestellten sehr hydrolyseempfindlichen Tetrazolyl-nickel(II)-Verbindungen $Ni(CN_4R)_2$ ($R = CH_3, C_6H_{11}$), die sich mit wäßrigem Ammoniak unter Bildung von Methanol bzw. Cyclohexylalkohol, CN^- und N_3^- sowie auch mit Salzsäure leicht zersetzen, sind die hier beschriebenen Tetrazolylmetall-Verbindungen chemisch ungewöhnlich stabil. Vollständige Hydrolyse tritt erst nach tagelangem Kochen mit konz. Salzsäure ein. Auch thermisch sind sie überraschend beständig, was wir wie bei komplexen Metallaziden¹²⁾ und -fulminaten²¹⁾ auf die „Verdünnung“ durch die großvolumigen Kationen oder Phosphine zurückführen. Der Verlauf der Zersetzung von Tetraphenylarsonium-tetrakis[1-alkyl-tetrazolato-(5)]-aurat(III) wurde durch Messung des gebildeten Stickstoffs (massenspektroskopisch) in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Beim Auftragen der entwickelten Stickstoffmenge gegen die Temperatur erhält man bei 150–155° ein deutliches Minimum, das auf die Bildung eines neuen Produktes hinweist, welches sich bei höherer Temperatur weiter zersetzt (Abbild.).



Bildung von N_2 bei der thermischen Zersetzung von $AsPh_4[Au(CN_4CH_2C_6H_5)_4]$

Im teilweise zersetzten Komplex treten neue Banden bei 2070 und 2180/cm auf, die wir einem Carbodiimid-Komplex ($\nu_{as}NCN$) zuordnen, der sich gemäß (13) bilden kann. Auch 1,5-disubstituierte Tetrazole selbst liefern unter ähnlichen Bedingungen Carbodiimide²²⁾.

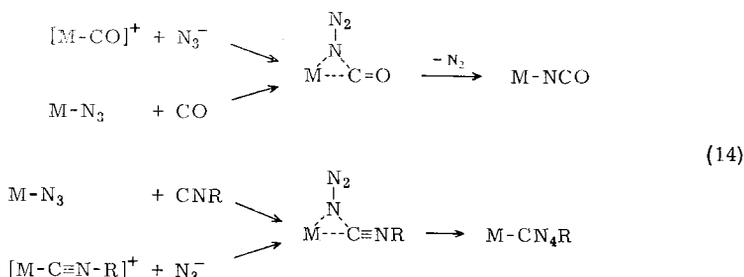


Neben N_2 wurden im Massenspektrum von $AsPh_4[Au(CN_4-i-C_3H_7)_4]$ u. a. auch die Massen 26, 43, 69, 77 und 85 festgestellt, die wir den Molekülen bzw. Fragmenten

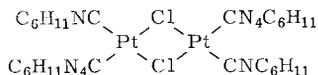
²¹⁾ W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl und E. Schuierer, Chem. Ber. **103**, 3591 (1970).

²²⁾ Vgl. z. B. P. A. Smith und E. Leon, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4647 (1958); R. Huisgen, Angew. Chem. **72**, 359 (1960).

CN, C₃H₇, C₃H₇NC, C₆H₅ und C₃H₇N₃ zuordnen. Entsprechende Bruchstücke werden im Massenspektrum von (CH₃NC)₂Pt(CN₄CH₃)₂ gefunden: 26(CN), 41(CH₃NC), 55(CH₃-NCN?) und 57(CH₃N₃).



Die Bildung von Isocyanato-Komplexen sowohl aus komplexen Aziden und Kohlenmonoxid wie auch aus Metallcarbonylen und Azid gemäß (14) legt die Vermutung nahe, daß sich auch die Reaktion von komplexen Aziden mit Isonitrilen „umkehren“ läßt; d. h. die Reaktion von Isonitril-Komplexen mit dem Azid sollte einen neuen Weg zu Tetrazolato-Verbindungen eröffnen. Tatsächlich erhielten wir bei der Umsetzung von Dichloro-bis(cyclohexylisonitril)-platin(II) mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol einen tetrazolat-haltigen Komplex mit vermutlich dimerer Struktur.



Treichel und Knebel²³⁾ gewannen inzwischen durch Umsetzung der kationischen Isonitrilplatin(II)-Komplexe [L₂Pt(CNCH₃)₂]²⁺ (L = PPh₃, 2 L = Ph₂PCH₂CH₂-PPh₂) mit dem Azid-Ion σ-gebundene Tetrazoly-Verbindungen L₂Pt(CN₄CH₃)₂.

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

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden in trockener Stickstoffatmosphäre und in getrockneten stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die eingesetzten Isonitrile wurden nach Literaturangaben dargestellt²⁴⁾.

1. *Darstellung der Verbindungen des Typs [As(C₆H₅)₄][Au(CN₄R)₄]*: 1.0 g (1.34 mMol) As(C₆H₅)₄[Au(N₃)₄]²²⁾ wird in ca. 50 ccm Methylchlorid gelöst und mit einem 2–3fachen Überschuß des entsprechenden Isonitrils (ca. 12 mMol) versetzt. Da Tetraphenylarsonium-tetraazidoaurat(III) durch Lichteinwirkung leicht in Tetraphenylarsonium-diazaidoaurat(I) übergeführt wird^{2,12)}, muß auf Lichtausschluß geachtet werden. Die Reaktionszeiten bei Raumtemp. betragen 5 Min. bis 24 Stdn. Da die Reaktion exotherm verläuft, empfiehlt es sich, bei der Darstellung größerer Mengen von Tetrazolatoaurat(III) mit Wasser zu kühlen. Nachdem die ursprünglich rote Lösung blaßgelb bis farblos geworden ist, wird etwas ein-

²³⁾ P. M. Treichel und W. J. Knebel, 160th ACS National Meeting, Chicago Illinois, Sept. 1970.

²⁴⁾ Methylisonitril: J. Casanova, jr., E. R. Schuster und N. D. Werner, J. chem. Soc. [London] 1963, 4280; Benzyl-, p-Methoxy-phenyl, Phenylisonitril: I. Ugi und R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 (1960).

geengt und das Reaktionsprodukt mit Äther oder Petroläther vorsichtig gefällt. Der erhaltene farblose Niederschlag wird durch Waschen mit Äther von anhaftendem Isonitril befreit, aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Durch vorsichtiges Überschichten der Methylenchloridlösung mit Äther lassen sich die Verbindungen in gut ausgebildeten großen Kristallen erhalten. Im Falle der Isopropylverbindung hat sich Umkristallisieren aus Aceton/Wasser bewährt. Ausbeuten nahezu quantitativ. Da, wie NMR-spektroskopisch festgestellt wurde, vielfach Lösungsmittel in den Kristallen eingeschlossen bleibt, ist es nötig, sie i. Hochvak. längere Zeit unter gelegentlichem Zerreiben bei 40° zu trocknen.

Tab. 3. Analysenwerte der dargestellten Verbindungen

Verbindung	C	H	N	M	Mol.-Gew.	Zers.-P.
[As(C ₆ H ₅) ₄][Au(CN ₄ CH ₃) ₄]	Ber. 42.11 Gef. 40.84	3.54 3.69	24.56 24.07	21.58 22.8		167°
As(C ₆ H ₅) ₄ [Au(CN ₄ -i-C ₃ H ₇) ₄]	Ber. 46.87 Gef. 47.04	4.73 4.91	21.87 22.06	19.22		177°
As(C ₆ H ₅) ₄ [Au(CN ₄ C ₆ H ₁₁) ₄]	Ber. 52.69 Gef. 52.48	5.45 5.53	18.91 19.01	16.62 15.9		180°
As(C ₆ H ₅) ₄ [Au(CN ₄ CH ₂ C ₆ H ₅) ₄]	Ber. 55.26 Gef. 54.62	3.98 3.88	18.42 18.29	16.19 16.05		152°
As(C ₆ H ₅) ₄ [Au(CN ₄ C ₆ H ₅) ₄]	Ber. 53.79 Gef. 53.03	3.48 3.65	19.31 19.28	16.97 16.0		130°
As(C ₆ H ₅) ₄ [Au(CN ₄ C ₆ H ₄ OCH ₃ -p) ₄]	Ber. 52.50 Gef. 51.29	3.78 3.69	17.50 17.11	15.38 15.43		115°
As(C ₆ H ₅) ₄ [Au(CN ₄ CH ₃) ₂]	Ber. 45.05 Gef. 44.52	3.52 3.51	15.01 15.06	26.39		155°
CH ₃ NCAuCN ₄ CH ₃	Ber. 14.96 Gef. 15.32	1.89 2.45	21.81 20.74	61.34		130°
Hg(CN ₄ CH ₃) ₂	Ber. 13.10 Gef. 13.26	1.65 2.30	30.56 30.65	54.69		175°
(CH ₃ NC) ₂ Pt(CN ₄ CH ₃) ₂	Ber. 21.66 Gef. 21.74	2.73 2.44	31.59 31.04	44.02 42.6	443.27 477	> 320°
P(C ₆ H ₅) ₃ (C ₆ H ₁₁ NC)Pt(CN ₄ C ₆ H ₁₁) ₂	Ber. 53.89 Gef. 54.23	5.58 5.40	14.51 14.34	22.46	869.17 863	150°
P(C ₆ H ₅) ₃ (C ₆ H ₅ NC)Pt(CN ₄ C ₆ H ₅) ₂	Ber. 55.04 Gef. 54.80	3.56 3.77	14.82 14.78	22.94	850.79 927	145°
P(C ₆ H ₅) ₃ (C ₆ H ₅ NC)Pd(CN ₄ C ₆ H ₅) ₂	Ber. 60.03 Gef. 57.24	6.20 6.06	16.16 16.02			180°

Die luft- und hydrolysebeständigen Komplexverbindungen (Tab. 3) lösen sich in Methylenchlorid, Chloroform und Aceton, weniger gut in Tetrahydrofuran; in Äther, Petroläther und Wasser sind sie praktisch unlöslich. Die Leitfähigkeit von As(C₆H₅)₄[Au(CN₄C₆H₁₁)₄] mit 87 Ω⁻¹ cm² Mol⁻¹ in Aceton (ν = 1185 l/Mol⁻¹) beweist das Vorliegen eines zwei-ionigen Salzes. Die Verbindungen verpuffen beim raschen Erhitzen.

Aus den Mutterlaugen, die noch überschüssiges Isonitril enthalten, bilden sich nach längerem Stehenlassen an der Luft grünlichgelbe, stark fluoreszierende Produkte, die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Das IR-Spektrum dieser Substanzen stimmt völlig überein mit dem der löslichen Tetrazolatoaurate(III).

2. *Tetraphenylarsonium-bis[1-methyl-tetrazolato-(5)]-aurat(I)*: Eine gesättigte Lösung von 800 mg (1.07 mMol) [As(C₆H₅)₄][Au(N₃)₂] in ca. 50 ccm THF wird im Schlenk-Rohr dem Tageslicht ausgesetzt. Sobald Entfärbung eingetreten ist, wird mit 1.4 ccm (24 mMol) *Methylisonitril* versetzt und dann unter Lichtausschluß stengelassen. Über Nacht scheiden sich große farblose Kristalle ab, die filtriert und i. Hochvak. getrocknet werden. Das Produkt ist so rein, daß sich ein Umkristallisieren erübrigt. Am Licht wird das ursprünglich weiße Kristallpulver langsam grau (Goldabscheidung).

3. *Umsetzung der phosphinhaltigen Azidokomplexe* ($C_6H_5)_3PAuN_3$ und $[P(C_6H_5)_3]_2M(N_3)_2$ ($M = Pd, Pt$) mit Isonitrilen RNC ($R = CH_3, c-C_6H_{11}, C_6H_5$): 1 mMol des entsprechenden Azidokomplexes^{12,3)} in ca. 50 ccm Methylenchlorid wird mit 15–25 mMol Isonitril über Nacht stehengelassen. Bei der Gold(I)-Verbindung muß unter Lichtausschluß gearbeitet werden. Evtl. auftretende Trübungen oder Niederschläge werden abfiltriert und verworfen. Der auf Zusatz von Äther erhaltene farblose, kristalline Niederschlag wird filtriert, aus Methylenchlorid/Äther umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 50–70%. Die Verbindungen sind in Methylenchlorid, Chloroform, Aceton und Benzol leicht löslich. Lösungen der Goldverbindung sind an der Luft nicht beständig; nach einigen Minuten scheidet sich hieraus eine grünlich-gelbe, stark fluoreszierende Substanz aus.

4. *Bis[1-methyl-tetrazolato-(5)]-quecksilber(II)*: 2.4 g (3 mMol) $[(C_6H_5)_3P]_2Hg(N_3)_2$ werden in 50 ccm Methylenchlorid gelöst und unter Rühren mit 5 ccm (85 mMol) *Methylisonitril* versetzt. Dabei wird die farblose Lösung gelb, dann blaugrün und nimmt schließlich einen grauen Farbton an, der von Spuren elementaren Quecksilbers herrührt. Allmählich setzt auch Kristallisation ein. Nach ca. 12 Stdn. wird der Niederschlag gesammelt, mit Methylenchlorid gewaschen und in DMSO gelöst. Zur Abtrennung des beigemengten Quecksilbermetalls wird durch eine mit Cellulose beschickte Fritte filtriert. Mit Methylenchlorid läßt sich aus der DMSO-Lösung *Quecksilber(II)-tetrazolat* in schönen Kristallen erhalten, Ausb. 80%. Die trockene Verbindung verpufft beim raschen Erhitzen heftig!

5. *Abspaltung von 1-Methyl-tetrazol aus Tetraphenylarsonium-tetakis[1-methyl-tetrazolato-(5)]-aurat(III)*: 1.0 g (1.3 mMol) $AsPh_4[Au(CN_4CH_3)_4]$ wird in einer Mischung von 30 ccm Äthanol und 1 ccm konz. *Salzsäure* suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Um eine genügend hohe HCl-Konzentration aufrechtzuerhalten, wird während der Reaktion mehrfach konz. Salzsäure nachgegeben (insgesamt 5 ccm). Bereits nach einigen Stdn. beginnen sich aus der klaren Lösung gelbe Kriställchen von $AsPh_4[AuCl_4]$ abzuscheiden. Nach 5 Tagen ist die Reaktion beendet. Nun wird zur Trockne eingedampft und das Reaktionsprodukt im Soxhlet mit Äther extrahiert. Beim Eindunsten der Ätherlösung bleibt ein gelbliches Öl zurück, das als *1-Methyl-tetrazol* identifiziert wurde (1H -NMR: 5-H τ 1.37, CH_3 6.24).

[55/71]