

Wolfgang Beck und Konrad v. Werner

## Carbonylierungsreaktionen an Isocyanato- und Azido-Komplexen von Palladium(II) und Platin(II)<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. Juni 1971)

Die Isocyanato-Komplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) reagieren mit CO und Alkoholen (MeOH, ÄtOH) unter Bildung von Carbamidsäureester zu Alkoxy-carbonyl-Verbindungen  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})(\text{CO}_2\text{R})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ät}$ ). Bei der Umsetzung der azid- bzw. isocyanat-verbückten Komplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}[\text{BF}_4^-]_2$  ( $\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$ ) mit CO entsteht  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})(\text{NCO})]^+\text{BF}_4^-$ ; dieser Komplex setzt sich mit CO und Alkohol zu  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})(\text{CO}_2\text{R})]^+\text{BF}_4^-$  um. Einige Reaktionen des Kations  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})(\text{CO}_2\text{R})]^+$  werden beschrieben.

### Carbonylation Reactions of Isocyanato- and Azidopalladium(II) and -platinum(II) Complexes

Isocyanato complexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) react with CO and alcohols (MeOH, EtOH) to give carbamic ester and alkoxy-carbonyl complexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})(\text{CO}_2\text{R})$ . The reaction of the azide and isocyanate bridged complexes  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}[\text{BF}_4^-]_2$  ( $\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$ ) with CO in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  yields  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})(\text{NCO})]^+\text{BF}_4^-$ ; this complex affords with CO and alcohol  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})(\text{CO}_2\text{R})]^+\text{BF}_4^-$ . Some reactions of the cation  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})(\text{CO}_2\text{R})]^+$  are reported.

Azido-Komplexe, speziell planare d<sup>8</sup>-Verbindungen, reagieren mit Kohlenmonoxid unter sehr milden Bedingungen unter Bildung der entsprechenden Isocyanate<sup>2,3)</sup>. So erhält man z. B. aus Diazido-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) mit CO in Chloroform quantitativ  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ . Vor kurzem wurde von *La Monica, Ugo* und *Cenini* gefunden, daß bei der Umsetzung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$  mit CO in Alkoholen gemischte Isocyanato-alkoxy-carbonyl-Komplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})(\text{CO}_2\text{R})$  entstehen. Diese Verbindungen bilden sich auch bei der Reaktion des Azido-amido-Komplexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  mit CO<sup>4)</sup>. Alkoxy-carbonyl-Verbindungen des Platins(II) wurden auch von anderen Autoren beschrieben<sup>5,6)</sup>. Es war naheliegend, dem

<sup>1)</sup> XXXV. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXXIV. Mitteil.: *W. Beck, K. Burger* und *W. P. Fehlhammer*, Chem. Ber. **104**, 1816 (1971).

<sup>2)</sup> *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. Schüchl*, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969).

<sup>3)</sup> *J. P. Collman, M. Kubota* und *J. W. Hosking*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4809 (1967).

<sup>4)</sup> *W. Beck, M. Bauder, G. La Monica, S. Cenini* und *R. Ugo*, J. chem. Soc. [London] **A 1971**, 113.

<sup>5)</sup> *H. C. Clark, K. R. Dixon* und *W. J. Jacobs*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1346 (1969).

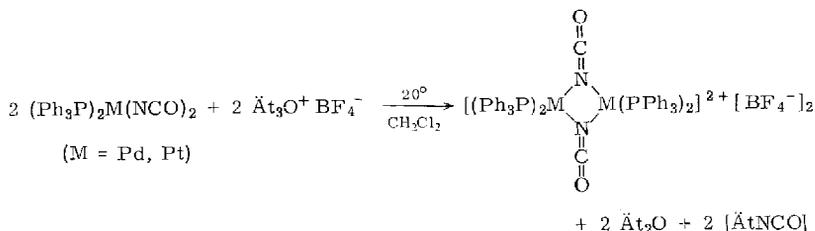
<sup>6)</sup> *D. M. Barlex, R. D. W. Kemmitt* und *G. W. Littlecott*, Chem. Commun. **1969**, 613.



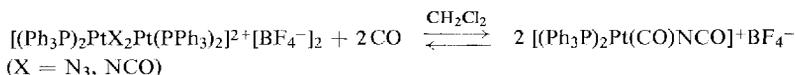
Entscheidend für den Reaktionsverlauf ist, daß der Isocyanato-Ligand zusammen mit Alkohol eine leicht austretende Gruppe („leaving group“) darstellt und damit die Einführung von neuen Liganden ermöglicht.

Ausgehend von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$  lassen sich auch andere Komplexe darstellen; z. B. entsteht mit Thiophenol die Thiophenolato-Verbindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$ . Gegenwärtig untersuchen wir die Reaktionen mit weiteren Nucleophilen  $\text{R}_n\text{H}$  ( $\text{R}_n = \text{CHR}'_2$ ,  $\text{NR}'_2$ ,  $\text{SR}'$ ).

Vor kurzem wurde mit der Reaktion von Azidokomplexen mit Oxoniumsalzen eine einfache Methode zur Darstellung von azidverbrückten Verbindungen gefunden<sup>10)</sup>. Durch partielle Alkylierung der Pseudohalogenid-Liganden lassen sich auch Komplexe mit Isocyanatobrücken darstellen<sup>11)</sup>:



Die kationischen, dimeren Isocyanato-Komplexe von Palladium und Platin zeigen die  $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ -Banden bei 2182, 2169 (Pt) bzw. 2172, 2152/cm (Pd), d. h. die  $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$  der NCO-Brücken erscheinen bei kleineren Wellenzahlen als die der endständigen NCO-Liganden<sup>2, 12)</sup> [ $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ : 2234/cm,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ : 2218/cm]. Analog zu Di- $\mu$ -halogeno-Verbindungen des Platins<sup>5, 13)</sup> reagieren Azido- und Isocyanato-Komplexe mit CO unter Spaltung der Pseudohalogenid-Brücken gemäß:



Für X = N<sub>3</sub> liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite. Die endständige Azidgruppe wird jedoch bei längerer Versuchsdauer in Isocyanat umgewandelt, so daß man auch in diesem Fall  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{NCO}]\text{BF}_4$  erhält.

Positive Ladung am Metall sowie Abzug von  $\pi$ -Elektronendichte des Metalls durch den Carbonyl-Liganden erhöhen den elektrophilen Charakter des NCO beträchtlich. So ist es nicht überraschend, daß die Reaktion in Anwesenheit von Alkoholen unter milden Bedingungen zu den entsprechenden Alkoxy-carbonyl-carbonyl-Kationen führt:



<sup>10)</sup> W. Beck, P. Kreuzer und K. v. Werner, Chem. Ber. **104**, 528 (1971).

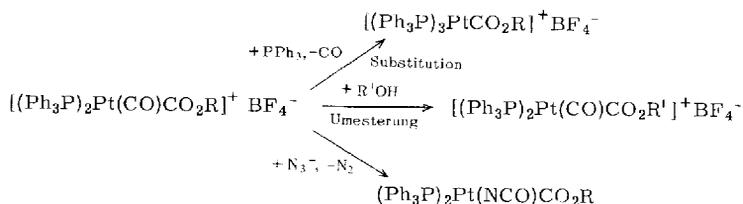
<sup>11)</sup> Ebenso sind auch die Kationen  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}]_2^{2+}[\text{BF}_4^-]_2$  und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCS})_2]^{2+}[\text{BF}_4^-]_2$  aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$  bzw.  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{NCS})_2$  und  $\text{Ät}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  zugänglich.

<sup>12)</sup> A. H. Norbury und A. J. P. Sinha, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 1598.

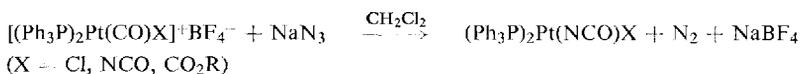
<sup>13)</sup> J. Chatt, N. P. Johnson und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1662.

Die neuen Carbonylplatin(II)-Salze sind 1:1-Elektrolyte in Aceton und weisen im IR-Spektrum eine starke  $\nu_{\text{CO}}$ -Bande bei 2120–2130/cm auf. Im Gegensatz zu den von Clark<sup>5)</sup> beschriebenen Halogeno-carbonyl-Verbindungen  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{X}]^+\text{BF}_4^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) erfolgt keine weitere Reaktion des komplex gebundenen Kohlenmonoxids mit Alkoholen. Die analogen kationischen Palladium-Komplexe konnten nicht isoliert werden.

Einige typische Reaktionen der Alkoxy-carbonylmetall-Kationen sind in folgendem Schema zusammengefaßt:

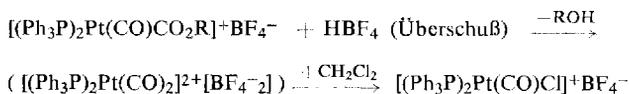


Der nucleophile Angriff des Azid-Ions auf komplex gebundenes CO, der unter Eliminierung von  $\text{N}_2$  zum Isocyanato-Komplex führt, wurde bereits mehrfach untersucht<sup>14, 15)</sup>. Die Reaktion



ist allerdings zur Darstellung der gemischten Komplexe nicht geeignet, da gleichzeitig eine langsamer verlaufende Substitution von  $\text{X}^-$  durch  $\text{N}_3^-$  stattfindet.

Der Alkoxy-carbonyl-Ligand läßt sich allgemein durch Zusatz von Säuren spalten, wobei Carbonylmetall-Kationen entstehen<sup>7)</sup>. Entsprechend verläuft vermutlich die Umsetzung der Alkoxy-carbonyl-Komplexe mit wäßrigem  $\text{HBF}_4$ :



Das primär zu erwartende Dicarbonyl-Kation wird dabei unter Einwirkung von Methylenechlorid chloriert. Beim Einleiten von gasf. HCl in eine Lösung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{R}]^+\text{BF}_4^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsteht  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ .

Die IR-Spektren der Alkoxy-carbonyl-Komplexe zeigen die typischen  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ - und  $\nu_{\text{C}-\text{OR}}$ -Banden bei ca. 1660 bzw. 1070/cm (Tab. 1). Die NMR-Signale der aliphatischen Protonen erscheinen bei charakteristisch hohem Feld und sind durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$  und  $^{31}\text{P}$  aufgespalten; die Methylensignale sind komplexe Multipletts. Für die Carbonyl-Kationen findet sich erwartungsgemäß eine etwas schwächere Abschirmung.

<sup>14)</sup> W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H. S. Smedal, Chem. Ber. **101**, 2143 (1968).

<sup>15)</sup> R. J. Angelici und G. C. Faber, Inorg. Chem. **10**, 515 (1971).

Tab. 1. IR-Absorptionen (in Nujol) und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (in CDCl<sub>3</sub> gegen TMS intern)

Nr.	Verbindung	νCO	IR [cm <sup>-1</sup> ]		NMR	
			νC≡O	νC-OR	τCH <sub>2</sub>	τCH <sub>3</sub>
1	(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pd(NCO)CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	1668 m 1653 st	1068 st 1060 sh	7.49	
2	(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(NCO)CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	1656 sst	1048 sst	7.22	9.52 <sup>a)</sup>
3	(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pd(NCO)CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	—	1668 st	1040 sst	7.10	9.45
4	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(CO)CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>	2131 st	1661 st	c)	—	7.56
5	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(CO)CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]BF <sub>4</sub>	2119 sst	1660 st	c)	7.05	9.48
6	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(CO)NCO]BF <sub>4</sub> <sup>d)</sup>	2131 st	—	—	—	—
7	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(CO)Cl]BF <sub>4</sub>	2118 sst	—	—	—	—
8	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> PtCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>	—	1667 st	c)	—	—
9	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> PtCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]BF <sub>4</sub>	—	1661 st	c)	—	9.52
10	(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(NHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sup>e)</sup>	—	1668 sst	1079 m	6.76	9.32
11	(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl	—	1632 st	1074 m	7.28	9.52

s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

a) Aufgespalten durch <sup>195</sup>Pt (*J* = 1/2).

b) ν<sub>NCO</sub> = 2211/cm.

c) Verdeckt durch die breite BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Absorption in diesem Gebiet.

d) ν<sub>NCO</sub> = 2240/cm.

e) ν<sub>NH(D)</sub>: 3398 s-m; 2519/cm, s.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Fräulein cand. rer. nat. E. Schmidt sowie den Herren cand. rer. nat. J. Erbe und K. Schulze danken wir für experimentelle Mitarbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen wurden in trockenen Lösungsmitteln unter CO oder — zum Ausschluß von Feuchtigkeit — in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Die Ausbeuten betragen in allen Fällen 80–90%. Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Photometer Perkin-Elmer 21 und 325, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren an einem Varian-A60-Gerät registriert.

Analysen und Schmp. der dargestellten Verbindungen siehe Tab. 2.

*Isocyanato-methoxycarbonyl-bis(triphenylphosphin)-palladium(II) (Nr. 1) und -äthoxycarbonyl-bis(triphenylphosphin)-platin- und -palladium(II) (Nr. 2 und 3)*: In eine Lösung von 358 mg (0.5 mMol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> bzw. 402 mg (0.5 mMol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)<sub>2</sub><sup>2,12)</sup> in 30 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 4–5 ccm des betreffenden Alkohols wird 30 Stdn. unter Rühren ein langsamer CO-Strom eingeleitet. Um Lösungsmittelverluste zu ersetzen, wird eine Waschflasche mit dem selben Lösungsmittelgemisch vorgeschaltet. Anschließend wird die farblose Lösung auf etwa 1/4 des Volumens eingengt. Zusatz von Pentan und Kühlen auf 0° ergibt farblose Kristalle (Trocknen i. Hochvak.).

*Isolierung der Carbamidsäureester*: Die Mutterlauge wird mit absol. Äther versetzt und filtriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Identifizierung erfolgte durch IR-Spektrum und Schmp., z. B. Carbamidsäure-äthylester, H<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>Ät: IR (Nujol): ν<sub>NH</sub> 3417, 3257, ν<sub>CO</sub> 1688, Amid II 1617, ν<sub>C-O</sub>Ät 1076/cm; Schmp. 47–49° (Lit.: 49–50°).

Tab. 2. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew. Ber./Gef. <sup>a)</sup>	Analyse Ber./Gef.			Schmp. (Zers.)	Molare Leitfähigkeit <sup>b)</sup> [cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> Mol <sup>-1</sup> ]
			C	H	N		
1	PdC <sub>39</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	732.05	63.99 63.70	4.54 4.81	1.91 1.82	225–228°	—
2	PtC <sub>40</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	834.76	57.55 872	4.23 57.43	1.68 <sup>c)</sup> 4.53	228–230°	—
3	PdC <sub>40</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	746.07	64.40 747	4.73 4.97	1.88 1.86	162–163°	—
4	PtC <sub>39</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	893.53	52.42 52.57	3.72 4.09	—	184–185°	—
5	PtC <sub>40</sub> H <sub>35</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	907.56	52.94 52.14	3.89 <sup>d)</sup> 3.79	—	149°	143
6	PtC <sub>33</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	876.51	52.07 51.29	3.45 3.64	1.60 1.38	174–175°	144
7	PtC <sub>37</sub> H <sub>30</sub> ClO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	869.94	51.08 51.20	3.48 3.80	—	>200°	131
8	PtC <sub>56</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>	1127.82	59.64 58.20	4.29 4.11	—	186–188°	128
9	PtC <sub>57</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>	1141.84	59.96 59.68	4.41 4.54	—	182–183°	138
10	PtC <sub>39</sub> H <sub>36</sub> ClNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	843.21	55.55 867	4.30 4.45	1.66 1.60	244–245°	—
11	PtC <sub>39</sub> H <sub>35</sub> ClO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	828.20	56.56 55.85	4.26 4.26	—	214–217°	—
12	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pd(NCO) <sub>2</sub> Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1519.61	58.49 56.92	3.98 3.85	1.84 1.99	181°	266
13	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(NCO) <sub>2</sub> Pt(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1696.98	52.38 50.25	3.56 3.87	1.65 1.71	266°	268
14	(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Pt(SPh) <sub>2</sub>	938.70	61.14	3.79	—	181–182°	—
	PtC <sub>48</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	960	61.35	4.26	—		

<sup>a)</sup> In Benzol. <sup>b)</sup> In Aceton bei 20°. <sup>c)</sup> Pt Ber. 23.38 Gef. 22.53. <sup>d)</sup> Pt Ber. 21.50 Gef. 22.41.

*Methoxycarbonyl- und Äthoxycarbonyl-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-platin(II)-tetrafluorborat* (Nr. 4 und 5)

a) 424 mg (0.25 mMol) [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)<sub>2</sub>Pt(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Nr. 13) werden in 30 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 3 ccm *Methanol* bzw. *Äthanol* gelöst und während 15–18 Stdn. unter Rühren CO eingeleitet. Einengen, Fälln mit CO-gesättigtem Pentan und Kühlen ergibt farblose Kristalle.

b) Aus [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtN<sub>3</sub>/<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>10)</sup>: Durchführung wie unter a), jedoch wird 24 Stdn. CO-Gas eingeleitet.

c) *Durch Umesterung*: 227 mg (0.25 mMol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CO)CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Nr. 5) werden in 20 ccm CH<sub>3</sub>OH 15 Stdn. in CO-Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen der Lösung i. Vak. erfolgt Kristallisation.

*Isocyanato-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-platin(II)-tetrafluorborat* (Nr. 6)

a) Durch eine Lösung von 0.25 mMol [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)<sub>2</sub>Pt(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Nr. 13) in 30 ccm *alkoholfreiem* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird 10 Stdn. CO geleitet. Isolierung wie vorstehend nach Methode a). Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan unter CO führt zu einem blaßgelben, feinkristallinen Produkt.

b) 0.25 mMol [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtN<sub>3</sub>/<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>10)</sup> werden in 20 ccm *alkoholfreiem* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 Tage unter 70 at CO-Druck in einem Autoklaven gerührt und die erhaltene Lösung analog a) aufgearbeitet.

*Chloro-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-platin(II)-tetrafluorborat* (Nr. 7): 0.2 mMol der Verbindungen Nr. 4 oder 5 (Tab. 1) werden unter CO in Methylenchlorid gelöst, 2 ccm

wäßrige  $HBF_4$ -Lösung (ca. 40proz.) zugegeben und 60 Min. kräftig gerührt. Die  $CH_2Cl_2$ -Phase wird abgetrennt, das Produkt mit Äther gefällt und i. Hochvak. getrocknet. Durch Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ /Benzol farblose Kristalle.

*Methoxycarbonyl- und Äthoxycarbonyl-tris(triphenylphosphin)-platin(II)-tetrafluoroborat* (Nr. 8 und 9): Eine Lösung von 223 mg [ $(Ph_3P)_2Pt(CO)CO_2CH_3$ ]/ $BF_4$  (Nr. 4) bzw. 227 mg [ $(Ph_3P)_2Pt(CO)CO_2C_2H_5$ ]/ $BF_4$  (Nr. 5) (je 0.25 mMol) in  $CH_2Cl_2$  wird mit 66 mg (0.25 mMol) *Triphenylphosphin* 15 Min. gerührt und danach das Lösungsmittel abgezogen.

*trans-Chloro-äthoxycarbonylamino-bis(triphenylphosphin)-platin(II)* (Nr. 10): 0.5 g (0.663 mMol) *trans-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(H)Cl*<sup>16)</sup> werden in 30 ccm absol. Benzol unter  $N_2$  gelöst und mit 0.5 g (4.34 mMol) *Azidoameisensäure-äthylester* versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 60 Stdn. auf 45° Badtemp. gehalten. Nach Einengen auf ca.  $\frac{1}{3}$  des Volumens, Zugabe von Pentan bis zur Trübung und Köhlen farblose Kristalle, die nach Trocknen i. Hochvak. analysenrein sind. Das Amino-Proton läßt sich in  $CH_2Cl_2$ -Lösung durch mehrstündiges Schütteln mit etwas  $D_2O$  gegen Deuterium austauschen.

*Chloro-äthoxycarbonyl-bis(triphenylphosphin)-platin(II)* (Nr. 11): In eine Lösung von 421 mg (0.5 mMol)  $(Ph_3P)_2Pt(NHCO_2C_2H_5)Cl$  (Nr. 10) in 20 ccm  $CH_2Cl_2$  und 3 ccm *ÄtOH* wird 40 Stdn. *CO* eingeleitet. Isolierung wie für Verbindung Nr. 1 beschrieben.

*Di-μ-isocyanato-tetrakis(triphenylphosphin)-dipalladium(II)- und -diplatin(II)-bis-tetrafluoroborat* (Nr. 12 und 13): 0.5 mMol  $(Ph_3P)_2Pd(NCO)_2$  (358 mg) bzw. 0.5 mMol  $(Ph_3P)_2Pt(NCO)_2$  (402 mg) werden in 40 ccm alkoholfreiem  $CH_2Cl_2$  gelöst und 0.6 mMol *Ät<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub>* (114 mg) in 10 ccm des gleichen Lösungsmittels unter Rühren langsam zugetropft. Nach 6 Stdn. wird die Hälfte des Lösungsmittels abgezogen und Pentan zugegeben. Während der nächsten 20 Min. wird allmählich auf -20° abgekühlt und das kristalline Produkt auf einer G3-Fritte abgesaugt. Längeres Stehenlassen in Berührung mit der Mutterlauge ist zu vermeiden, Nr. 12: blaßgelb; Nr. 13: farblos.

*Bis(thiophenolato)-bis(triphenylphosphin)-platin(II)* (Nr. 14): In *CO*-Atmosphäre wird zu einer Lösung von 0.5 mMol  $(Ph_3P)_2Pt(NCO)_2$  in 40 ccm  $CH_2Cl_2$  334 mg (3.0 mMol) *Thiophenol* gegeben und 3 Stdn. gerührt. Isolierung wie bei Nr. 1. Gelbe Kristalle, die mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden.

<sup>16)</sup> J. C. Bailar jr. und H. Itatani, *Inorg. Chem.* **4**, 1618 (1965).