

Konrad v. Werner und Wolfgang Beck*

Reaktionen an koordinierten Isocyanat-Liganden Protonierung und Carbonylierung von planaren Isocyanato-d⁸-Metallkomplexen in Gegenwart von Alkoholen¹⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1

(Eingegangen am 27. Juli 1972)

Die Isocyanatokomplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ (**1a** M = Rh; **1b** M = Ir) setzen sich mit HBF_4 und Äthanol zu Carbamidsäureester-Komplexen **2a** und **b** um. Diese werden mit $\text{NaO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ zu Äthoxycarbonylamido-Verbindungen **3a** und **b** deprotoniert, die bei der Thermolyse wieder in **1a**, **b** übergehen. Bei entsprechenden Reaktionen der Palladium- und Platin-komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ mit HBF_4 und $\ddot{\text{A}}\text{tOH}$ werden die Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CO}_2\ddot{\text{A}}\text{t})](\text{BF}_4)_2$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NHCO}_2\ddot{\text{A}}\text{t})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ isoliert. Die Carbonylierung von **3a** und **b** in Methanol führt zu den Alkoxycarbonyl-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})_2\text{CO}_2\text{Me}$ (M = Rh, Ir). Durch Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ mit NaOMe wird *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ erhalten. — IR- und NMR-Spektren sowie Dipolmomente der Verbindungen werden mitgeteilt.

Reactions of Coordinated Isocyanate Ligands

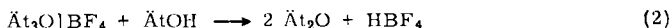
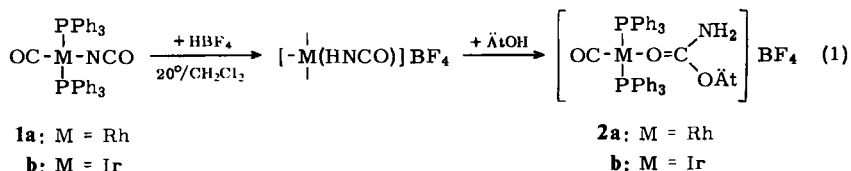
Protonation and Carbonylation of Planar Isocyanato d⁸-Metal Complexes in the Presence of Alcohols¹⁾

The isocyanato complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ (**1a** M = Rh; **1b** M = Ir) react with HBF_4 and ethanol to give carbamic ester complexes **2a** and **b**, which are deprotonated by NaOEt to ethoxycarbonylamido complexes **3a** and **b**. On heating **1a** and **b** are formed from **3a** and **b**. Reaction of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ (M = Pd, Pt) with HBF_4 and EtOH yields $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Et})](\text{BF}_4)_2$ and $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NHCO}_2\text{Et})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$. By carbonylation in methanol **3a** and **b** are converted to alkoxy carbonyl complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})_2\text{CO}_2\text{Me}$ (M = Rh, Ir). Reaction of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ with NaOMe affords *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{Me})_2$. I.r., n.m.r., and dipole moments of the compounds are reported.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Reaktionen an koordinierten Pseudohalogenidliganden berichten wir im folgenden über neue Reaktionen an Isocyanato-d⁸-Metallkomplexen.

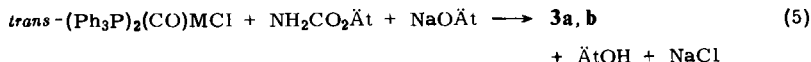
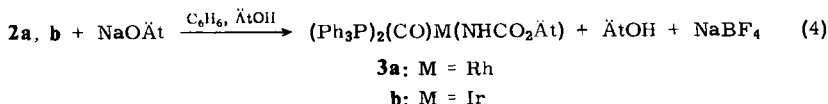
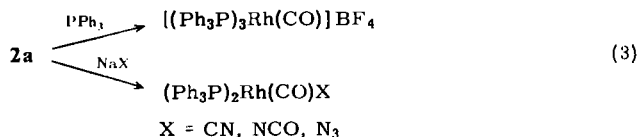
Die planaren Rhodium- und Iridium(I)-Verbindungen **1a** und **b** lassen sich in Gegenwart von Tetrafluoroborsäure mit Alkoholen zu Carbamidsäureester-Komplexen umsetzen. Wir nehmen an, daß dabei intermediär Isocyansäure entsteht, an die sich in rascher Reaktion Alkohol addiert:

¹⁾ XL. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXXIX. Mitteil.: F. Holsboer und W. Beck, Z. Naturforsch., im Druck.



Als günstigste Methode erwies sich die Freisetzung von HBF_4 durch Alkoholyse von Trialkyloxonium-tetrafluoroborat, wodurch ein zeitweiliger Protonenüberschuß vermieden werden kann (2). Die Bildung von *N*-Äthylurethan wird dabei nicht beobachtet, d. h. der elektrophile Angriff am Stickstoffatom des NCO-Liganden erfolgt mit H^+ rascher als mit $\text{Ät}_3\text{O}^+$.

Die Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares am Urethan-N-Atom zur σ -Bindung an das Metall in **2** ist durch den ziehenden Effekt der CO_2R -Gruppe verringert. Das IR-Spektrum der Komplexe **2a** und **b** im festen Zustand zeigt vier νNH -Banden (vgl. Tab. 2), die gegenüber dem freien $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Ät}$ nicht langwellig verschoben sind, wie es für *N*-Koordination zu erwarten wäre. Auch das Signal der NH-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum liegt nur bei geringfügig höherem Feld. Dagegen finden sich im Vergleich zum freien Liganden die CO- und Amid II-Schwingungen des Urethans im Komplex deutlich bei kleineren Wellenzahlen. Diese Befunde lassen auf eine Bindung über das Carbonyl-Sauerstoffatom des Esters an das Metall schließen. Der Urethanligand läßt sich in der Rhodium-Verbindung leicht durch andere Neutral-liganden sowie durch nucleophile Anionen substituieren (3).



Damit bietet sich eine Alternative zur Darstellung von kationischen oder neutralen Rhodiumkomplexen, die meist unter Verwendung von Silbersalzen²⁾ erhalten wurden.

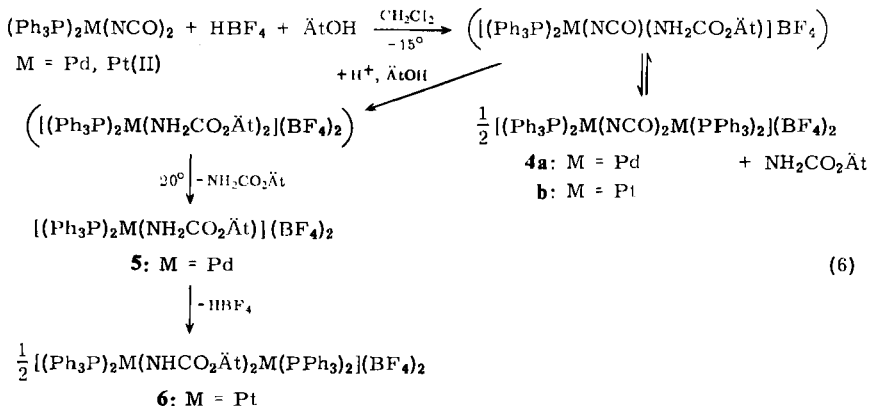
Das koordinierte Urethan wird mit Natriumäthylat als Base zu dem entsprechenden Amido-Liganden deprotoniert (4).

Eine unabhängige Synthese dieser Verbindungen gelang ausgehend von Carbonylchlorobis(triphenylphosphin)rhodium und -iridium(I) durch direkten Austausch von

²⁾ G. R. Clark, C. A. Reed, W. R. Roper, B. W. Skelton und T. N. Waters, Chem. Commun. 1971, 758.

Cl^- gegen das Amid-Ion nach (5). Analoge planare Amido-Komplexe von Platin(II) sind durch Umsetzung von Hydridoplatin(II)-³⁾ oder Phosphinplatin(0)⁴⁾-Komplexen mit organischen Aziden zugänglich.

Weniger übersichtlich verläuft die Reaktion der Diisocyanato-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ des Palladiums und Platins(II) mit HBF_4 und Alkohol. Die erhaltenen Ergebnisse sind im nachstehenden Schema zusammengefaßt (nicht isolierte Verbindungen sind in Klammern angegeben):



Der neben dem anfallenden isocyanatverbrückten Kation $4^5)$ zu erwartende Bis(urethan)-Komplex spaltet selbst in festem Zustand bei -15° 1 Molekül $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Ät}$ ab. Beim Palladium äußert sich dies in einer Farbänderung von rotorange nach gelb, wobei im IR-Spektrum gleichzeitig die für den freien Carbamidsäureester typischen Absorptionen auftreten. In dem isolierten relativ stabilen Monourethan-Komplex **5** des Palladiums wirkt der Carbamidsäureester vermutlich als zweizähliger Ligand. Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur durch, so tritt im Falle des Platins Abspaltung von HBF_4 unter Bildung eines dimeren Komplexes **6** mit Amidobrücken ein. Für die Bindung des $\text{NHCO}_2\text{Ät}$ -Brückenliganden über O und N spricht die langwellige Verschiebung der νNH - und $\nu\text{C}=\text{O}$ -Banden gegenüber Komplexen mit der endständigen, N-koordinierten $\text{NHCO}_2\text{Ät}$ -Gruppe. Ähnliche, spontane Deprotonierungen wurden von *Balahura* und *Jordan*⁶⁾ bei der Umsetzung von $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_3$ mit Carbonylamin-Verbindungen $\text{NH}_2(\text{CO})\text{R}$ ($\text{R} = \text{NH}_2, \text{OÄt}, \text{NHR}'$) entdeckt, wobei unter Abspaltung von RH als stabiles Endprodukt der Isocyanatokomplex $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{CoNCO}](\text{ClO}_4)_2$ entsteht.

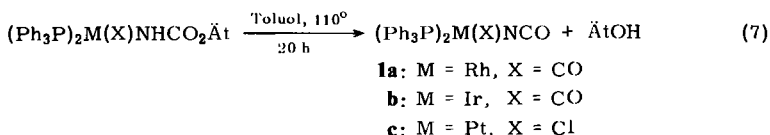
Auch Äthoxycarbonylamido-Komplexe gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von Äthanol in die thermodynamisch stabileren Isocyanate über. Während unter diesen Bedingungen nur ca. 60% von **3a** und **b** reagieren, verläuft die Umwandlung des Amidoliganden in Isocyanat am Platin(II) quantitativ.

³⁾ *W. Beck und M. Bauder*, Chem. Ber. **103**, 583 (1970).

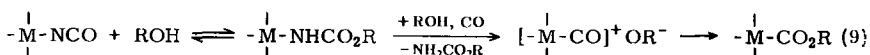
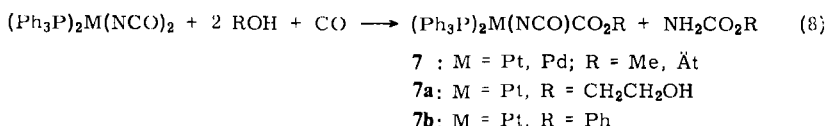
⁴⁾ *W. Beck, M. Bauder, G. La Monica, S. Cenini und R. Ugo*, J. chem. Soc. [London] **A 1971**, 113.

⁵⁾ *W. Beck und K. v. Werner*, Chem. Ber. **104**, 2901 (1971).

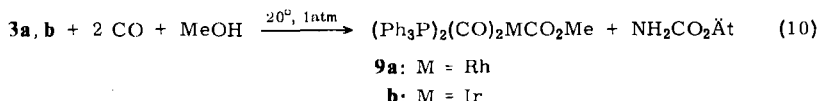
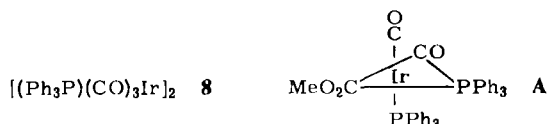
⁶⁾ *R. J. Balahura und R. B. Jordan*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1533 (1970); Inorg. Chem. **9**, 1567 (1970).



Wir berichteten kürzlich⁵⁾ über die Bildung von (Alkoxy-carbonyl)isocyanato-Komplexen des Palladiums und Platins aus Diisocyanato-Komplexen, Alkoholen und Kohlenmonoxid gemäß (8). Inzwischen gelang auch die Darstellung der Platin-CO₂R-Derivate mit Glykol und Phenol (**7a, b**), für deren Bildung Mechanismus (9) vorgeschlagen wurde.



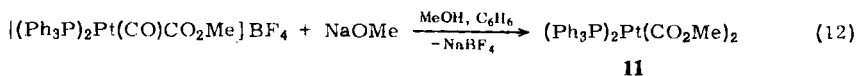
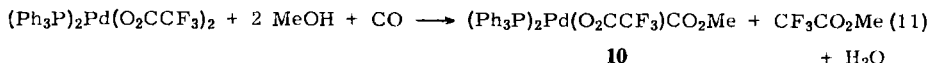
Durch reversible, nucleophile Addition von ROH an den Isocyanatliganden entsteht zunächst ein Amido-Komplex, der eine sehr reaktive Zwischenstufe darstellt. Die Aktivierungsenthalpie dieses primären Schrittes scheint für die Geschwindigkeit der Carbonylierung bestimmend zu sein. Dies wird durch folgende Befunde gestützt: die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit steigender Elektronendichte am NCO-Kohlenstoffatom: Der kationische Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{NCO}]^+$ reagiert rasch⁵⁾, die Neutralverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ mäßig schnell, das Anion $[\text{Pt}(\text{NCO})_4]^{2-}$ nicht mit ROH/CO. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$ zeigt ebenfalls keine Reaktion. Von den Eigenschaften des angreifenden Alkohols besitzt die Acidität neben sterischen Faktoren besondere Bedeutung. Mit enolisierbaren Verbindungen (Acetylaceton, Acetessigester), Wasser, NH₃, primären und sekundären Alkylaminen lassen sich keine entsprechenden Umsetzungen beobachten. Die Rhodium- und Iridium(I)-Komplexe **1a** und **b** reagieren erst bei höheren Temperaturen und Drucken mit ROH/CO, doch werden die zu erwartenden Alkoxy-carbonylderivate in diesem Fall zu Metall(0)-Verbindungen reduziert. Beim Iridium erhält man auf diese Weise eine hellgelbe Substanz **8**⁷⁾ (ν_{CO} 1975.5 m, 1945 sst, 1902 cm⁻¹ s). Dagegen bilden die entsprechenden Amido-Komplexe **3** sehr leicht pentakoordinierte Alkoxy-carbonyl-Komplexe **9**.



⁷⁾ Vgl. R. Whyman, J. organomet. Chem. **24**, C 35 (1970).

Die stabilere Iridiumverbindung **9b** wurde bereits früher von *Malatesta* durch Umsetzung von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Ir}]\text{ClO}_4$ mit methanolischer KOH erhalten⁸⁾. Das gefundene Dipolmoment von 6.02 D (in Benzol) läßt ($\mu_{\text{ber.}} = 6.0$ D aus den Gruppennmomenten $\mu_{\text{MPPH}_3} = 4.2$ D, $\mu_{\text{MCO}_2\text{R}} = 1.1$ D, $\mu_{\text{MCO}} = 0.5$ D) auf Struktur A schließen.

Kemmit und Mitarbb.⁹⁾ stellten fest, daß aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$, ROH und CO Alkoxycarbonyl(trifluoracetato)bis(triphenylphosphin)platin(II) entsteht; die Autoren machen jedoch keine Angaben zum Reaktionsverlauf. Wir fanden, daß die analoge Reaktion am Palladium gleichzeitig mit einer Veresterung unter Bildung von **10** stattfindet. Treibende Kraft dieser Reaktionen ist somit in jedem Falle die Bildung einer guten „leaving group“ ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Ät}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Me}$). Die übliche Methode zur Darstellung metallgebundener CO_2R -Gruppen besteht im nucleophilen Angriff von Alkoholat auf Carbonyl-Kationen¹⁰⁾. Auf diesem Wege erhält man aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ ⁵⁾ Bis(methoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**11**), die erste Verbindung mit zwei Alkoxycarbonylliganden.



Sämtliche bisher bekannten Alkoxycarbonyl-Komplexe zeigen im IR-Spektrum eine gegenüber Carbonsäureestern um etwa 100 cm^{-1} langwellig verschobene $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Absorption. Dies könnte auf einer Wechselwirkung zwischen einer besetzten Metall-d-Funktion und dem p_z -Orbital des benachbarten Kohlenstoffs beruhen, entsprechend den mesomeren Strukturen in (13). Wie bei Carben-Komplexen sollte dadurch die freie Drehbarkeit um die M—C-Bindung vermindert sein. Aus Dipol- und ³¹P-NMR-Messungen lassen sich Aussagen über die Konfiguration der planaren in Tab. 1 aufgeführten Alkoxycarbonyl-Verbindungen erhalten.

Tab. 1. Dipolmomente und ³¹P-chemische Verschiebung von Alkoxycarbonyl-Komplexen

Verbindung	Dipolmoment a) (D)	³¹ P b) (ppm)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)\text{CO}_2\text{Me}$	5.25	—19.4
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Ät}$	5.49	—18.4
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Ät}$	4.65	—17.1
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (11)	2.49	—16.4
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$	—	—12.7 ^{c)}

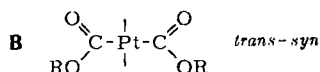
a) In Benzol. b) In CH_2Cl_2 , bezogen auf 85proz. Phosphorsäure. c) $1J_{\text{Pt-P}} = 2590$ Hz.

⁸⁾ L. Malatesta, G. Caglio und M. Angoletta, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6974.

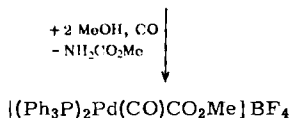
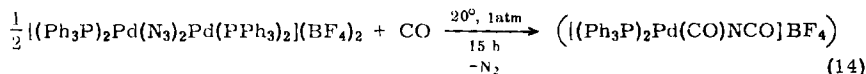
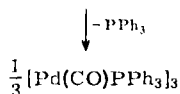
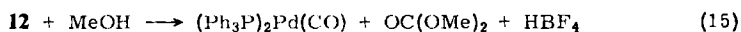
⁹⁾ D. M. Barlex, R. D. W. Kemmit und G. W. Littlecott, Chem. Commun. **1969**, 613.

¹⁰⁾ Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **97**, 1693 (1964).

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, daß bei Raumtemperatur jeweils nur ein Isomeres vorliegt. Die chemische Verschiebung der Platin-Komplexe liegt in dem für *trans*-Komplexe typischen Bereich¹¹⁾, wobei die für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ gefundene Kopplungskonstante das Vorliegen der *trans*-Form bestätigt. Auch die Dipolmomente lassen auf *trans*-Struktur schließen. So steht der für *trans*-(Ph_3P) $_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CO}_2\text{Ät}$ gefundene Wert von $\mu = 4.65$ D in guter Übereinstimmung mit dem aus den Gruppenmomenten ($\mu_{\text{PtNCO}} = 5.7$ D*), $\mu_{\text{PtCO}_2\text{Ät}} = 1.1$ D, $\mu_{\text{PtPPh}_3} = 4.2$ D) berechneten Moment (4.6 D), während für die *cis*-Struktur 11.2 D zu erwarten wäre. Das Dipolmoment von Bis(methoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**11**) weist auf *trans-syn*-Konfiguration (**B**) hin**).



Wie $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{R}]\text{BF}_4$ ⁵⁾ läßt sich auch die analoge Palladiumverbindung **12** durch Umsetzung eines verbrückten Azids mit Alkohol und CO darstellen.

**12****13**

Das farblose Carbonylkation **12** ist ungewöhnlich labil und nur in CO-Atmosphäre haltbar. Bei längerer Versuchsdauer oder rascher bei höherer Temperatur und CO-Druck erfolgt Reduktion zu einer roten Palladium(0)-Verbindung. Nach IR- (Carbonylbrücken: $\nu_{\text{CO}} = 1860 \text{ cm}^{-1}$) und analytischen Daten handelt es sich um den bereits bekannten¹²⁾ dreikernigen Komplex **13**. Wir vermuten den in (15) gezeigten Reaktionsverlauf.

Hierfür spricht, daß die Reaktion durch Zugabe von 1 mol Natriummethylat pro Palladium erheblich beschleunigt werden kann. *Graziani* und Mitarbb.¹³⁾ fanden, daß bei der Umsetzung von PdCl_2 mit Äthanol und CO neben metallischem Palladium Kohlsäure-diäthylester entsteht, wenn das freigesetzte HCl mit Natriumcarbonat

*) Das Gruppenmoment PtNCO wurde aus dem Dipolmoment von *cis*-(Ph_3P) $_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ (14.0 D) ermittelt.

***) Abgeleitet aus den Gruppenmomenten von Estern, vgl. *C. P. Smyth*, Dielectric Behavior and Structure, S. 307, Mc Graw-Hill, London-New York 1955.

11) *A. Pidcock, R. E. Richards und L. M. Venanzi*, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1707.

12) *K. Kudo, M. Hidai und Y. Uchida*, J. organomet. Chem. **33**, 393 (1971).

13) *M. Graziani, P. Uguagliatti und G. Carturan*, J. organomet. Chem. **27**, 275 (1971).

Tab. 2. IR-Absorptionen (in Nujol) und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (in CDCl_3 , gegen TMS intern)

Verbindung	νNH und sonstige Absorptionen	νCO	IR (cm^{-1})	$\nu\text{C=O}$	Amid II	$\nu\text{C-OR}$	τNH	NMR $\tau\text{-CH}_2$ $\tau\text{-CH}_3$
$\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Ar}$	3410 st, 3330 m, 3259 m, 3203 s	—	1682 sst	1613 st	1075 st	4,58 ^{a)}	5,83 ^{b)}	8,71
2a	3425 m, 3355 st, 3292 m, 3232 s	1998 st, 1987,5 sst ^{c)}	1662,5 sst	1595 st	d)	4,66	6,80	9,18
2b	3409 m, 3351 m, 3278 m, 3224 s	1968,5 sst	1663 st	1585,5 m-st	d)	4,63	6,74	9,15
5	3441 st, 3358 st, 3320 s, 3220 s	—	1666 sst	1559 st	d)	4,69	6,15	8,89
6	3342 ^{d)}	—	1615 st	—	d)	7,85	6,2	8,9
3a	3383 s-m	1968 m, 1960,5 st	1655 st	1634,5 m	1075 st	7,83	6,85	9,16
3b	3384 s	1955 m, 1946,5 sst	1662 st	1643 m	1082 m	7,87	6,88	9,23
$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{BF}_4$	νCN 2117 s-m	2010 sst	—	—	—	—	—	—
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{CN}$	νNCO 2222 sst, νOH 3514 s-m	2003 sst	—	—	—	—	—	—
7a	$\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ 2200 sst	—	1646 st	—	1058 st	—	—	7,13
7b	—	—	1645 st	—	1043 sst	—	—	—
9a	—	2000 st, 1954 sst	1630 st	—	1032 st	—	—	7,19
9b	—	1994 st, 1939 sst	1630 st	—	1052 st	—	—	7,16
10	$\nu_{\text{as}} - \text{CO}_2^-$ 1686 sst	—	1667 st	—	1060 sst	—	—	7,45
11	—	—	1632,5; 1629,5 sst	—	1032 st, 1023 sst	—	—	7,50
12	—	2098 st	1668 st	—	d)	—	—	7,52
13	—	1860 sst	—	—	—	—	—	—

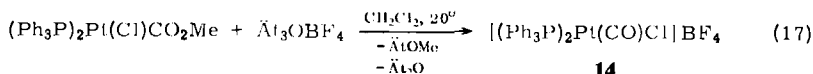
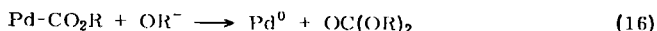
sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.

a) Das NH_2 -Protonensignal der $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Ar}$ -Verbindungen ist durch Kopplung mit ^{14}N stark verbreitert.

b) Für Multiplets ist der Mittelwert der chemischen Verschiebung angegeben.

c) Aufspaltung durch festen Zustand bedingt. In CHCl_3 : $\nu\text{CO} = 1999/\text{cm}$.d) Verdeckt durch BF_4^- -Absorption.e) Die vorliegenden Amido-Komplexe zeigen eine sehr scharfe νNH -Bande.

abgefangen wird. Dabei wurde ebenfalls ein nucleophiler Angriff von OR^- am metallgebundenen C-Atom einer intermediär gebildeten Alkoxy-carbonyl-Gruppe angenommen, gemäß (16).



14

Es erschien denkbar, durch *O*-Alkylierung von Alkoxy-carbonyl-Verbindungen zu bisher unbekanntem Dialkoxy-carben-Komplexen zu gelangen. Bei der Einwirkung von Triäthylxoniumsalz auf Chloro(methoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) wird jedoch — analog wie bei der Reaktion mit H^{+10} — die Methoxygruppe als Äthylmethyläther abgespalten (17).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn cand. rer. nat. *K. Schulze* danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in trockenen Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. Die Ausbeuten betragen — soweit nicht besonders angegeben — 70–90%. Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Photometer Perkin-Elmer 325, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an einem Varian-A 60-Gerät registriert.

Analysen und Schmp. sind in Tab. 3 aufgeführt.

(*Äthylcarbamat*)*carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)- und -iridium(I)-tetrafluorborat* (**2a** und **2b**): Eine Lösung von 0.5 mmol **1a** (349 mg) bzw. **1b** (393 mg) in 50 ml CH_2Cl_2 und 0.1 ml Äthanol wird unter Rühren mit 0.5 mmol (95 mg) $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{OBF}_4$ versetzt. Man rührt noch 15 min und läßt 20 h stehen. Die Lösung wird auf 20 ml eingengt, bis zur Trübung Äther zugegeben und einige h gekühlt. Hellgelbe Nadeln, die abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 80%.

(*Äthylcarbamat*)*bis(triphenylphosphin)palladium(II)-bis(tetrafluorborat)* (**5**): Zu 0.5 mmol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ (358 mg) in 50 ml CH_2Cl_2 und 0.1 ml Äthanol wird bei -15° unter Rühren langsam eine Lösung von 190 mg (1 mmol) $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{OBF}_4$ in 10 ml Methylchlorid getropft. Nach 2 h bei dieser Temp. wird wenig Pentan zugegeben und über Nacht bei -20° stehen gelassen. Der anfallende, häufig ölige Niederschlag, der vor allem aus **4a** besteht, wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird eingengt und das Produkt mit Äther gefällt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan/Äther ergibt gelbe Kristalle (89 mg, Ausb. 20%).

Bis(μ-äthoxycarbonylamido)bis[bis(triphenylphosphin)platin(II)]-bis(tetrafluorborat) (**6**): Zu einer Lösung von 402 mg (0.5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ in 60 ml CH_2Cl_2 und 0.2 ml Äthanol werden unter Rühren 190 mg (1 mmol) $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{OBF}_4$ gegeben. Nach 24 h wird auf das halbe Volumen eingengt und mit Äther gefällt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Äther liefert 360 mg farblose Kristalle (80%). Wird die Reaktion bereits nach einigen h abgebrochen, so läßt sich das bereits beschriebene **4b**⁵⁾ nachweisen (IR-Spektrum).

(*Äthoxycarbonylamido*)*carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)- und -iridium(I)* (**3a** u. **3b**)

a) Zu 0.5 mmol **2a** (416 mg) bzw. **2b** (460 mg) in 70 ml Benzol wird unter Rühren langsam eine aus 11.5 mg (0.5 mmol) Na und 3 ml Äthanol bereitete Natriumäthylat-Lösung getropft.

Nach kurzer Zeit verursacht die Bildung von NaBF_4 eine leichte Trübung. Nach 30 min wird bis auf 10 ml eingengt, 10 ml Pentan werden zugegeben, und es wird gekühlt. Das Reaktionsgemisch wird auf einer Fritte gesammelt, kurz getrocknet, das Produkt mit 10 ml CH_2Cl_2 herausgelöst und mit Pentan gefällt. Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ (1:2) ergibt gelbe Kristalle. Löslich in Äthanol und Benzol, sehr gut in Methylenchlorid (Ausb. 85%).

b) Zu einer kräftig gerührten Mischung von 1 mmol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Rh}$ 691 mg, Ir 780 mg), 356 mg (4 mmol) $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Ät}$ und 50 ml Benzol werden 46.0 mg Na, gelöst in 10 ml Äthanol, getropft. Nach wenigen min erhält man eine klare, gelbe Lösung. Man engt nach 1 h auf 10 ml ein, gibt 30 ml Äther und 5 ml Pentan zu und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen. Das Gemisch wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und nach Zugabe von 100 mg PPh_3 wie unter a) aufgearbeitet (Ausb. 80%).

Thermolyse von 3a, b und (Äthoxycarbonylamido)chlorobis(triphenylphosphin)platin(II)⁵⁾: Eine Lösung von 100 mg des betreffenden Äthoxycarbonylamido-Komplexes in 25 ml Toluol wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die bekannten¹⁴⁾ Isocyanato-Komplexe **1a**–**c** werden durch Zusatz von Pentan ausgefällt (Ausb. an **1a** und **b**: 60%; **1c**: 95%).

Carbonyltris(triphenylphosphin)rhodium(I)-tetrafluoroborat: 208 mg (0.25 mmol) **2a** werden in CH_2Cl_2 -Lösung mit 200 mg (0.76 mmol) PPh_3 versetzt. Nach 15 min wird mit Äther gefällt, das Produkt abfiltriert und aus Methylenchlorid/Äther/Pentan umkristallisiert. 205 mg orangefarbene Kristalle (80%).

Das Filtrat der Reaktion wird zur Trockne eingengt und der erhaltene Rückstand in CDCl_3 gelöst. In dieser Lösung läßt sich Carbamidsäure-äthylester IR- und NMR-spektroskopisch identifizieren.

Carbonylcyanobis(triphenylphosphin)rhodium(I): 100 mg (0.12 mmol) **2a** werden in 10 ml Aceton mit 15.6 mg (0.24 mmol) KCN 2 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{CN}$ mit CH_2Cl_2 herausgelöst und mit Pentan gefällt. Nach Trocknen i. Hochvak. 75 mg blaßgelbe Kristalle (90%). Analog werden auch die Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ mit $\text{X} = \text{N}_3$ und NCO erhalten.

Isocyanato(2-hydroxyäthoxycarbonyl)- bzw. -(phenoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**7a** und **b**): 804 mg (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ in 50 ml alkoholfreiem CH_2Cl_2 werden mit 1.04 g (20 mmol) Äthylenglykol bzw. 1.6 g (17 mmol) Phenol versetzt und im Autoklaven 60 h bei 50 atm CO-Druck gerührt. Das Produkt wird mit Äther gefällt. Nach Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ farblose Kristalle. (Ausb. **7a**: 80%; **7b**: 60%).

Hexacarbonylbis(triphenylphosphin)diridium(0) (**8**): 270 mg (0.34 mmol) **1b** in 20 ml Benzol und 3 ml Methanol werden bei 95 atm CO-Druck und 70° Badtemp. 20 h in einem Autoklaven gerührt. Nach Abkühlen wird das hellgelbe Produkt (240 mg, 80%) abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet.

Dicarbonylmethoxycarbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)- und -iridium(I) (**9a** und **b**): Durch die Lösung von 0.25 mmol **3a** (186 mg) bzw. **3b** (208 mg) in 12 ml Methanol wird 90 min unter Rühren CO geleitet. Das farblose Produkt wird abfiltriert und getrocknet, wobei sich der weniger stabile Rhodium-Komplex gelblich färbt. Die Verbindungen sind unter CO längere Zeit haltbar. Ausb. 70–80%.

Methoxycarbonyl(trifluoroacetato)bis(triphenylphosphin)palladium(II) (**10**): 1.23 g (1.44 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ werden in 70 ml äthanolfreiem CH_2Cl_2 gelöst und 15 ml Methanol

14) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969).

zugegeben. Unter Rühren wird ein langsamer CO-Strom durch die Lösung geleitet, wobei die ursprünglich gelbe Farbe des Diacetato-Komplexes allmählich verblaßt. Nach 10 h wird das Lösungsmittel bis auf ca. 10 ml i. Hochvak. abgezogen und das ausgefallene Produkt nach kurzem Kühlen abfiltriert. In der Mutterlauge läßt sich Trifluoressigsäure-methylester durch seine charakteristische $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1789 cm^{-1} nachweisen. Das rosafarbene Rohprodukt wird 3 mal mit je 10 ml Äther gewaschen und unter Zugabe von etwas PPh_3 aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ umkristallisiert. Farblose, watteartig verfilzte Nadelchen (1.0 g, 90%).

Bis(methoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**11**): Zu einer Suspension von 447 mg (0.5 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{CO}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ in 40 ml Benzol wird in CO -Atmosphäre

Tab. 3. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

	Summenformel	Mol.- Masse	Analyse Ber./Gef.			Schmp. (Zers.)	Molare Leitfähigkeit ^{a)} ($\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$)
			C	H	N		
2a	$\text{RhC}_{40}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{P}_2]\text{BF}_4^{\text{b)}$	831.4	55.66 55.85	4.38 4.53	1.60 1.62	148–153°	132
2b	$\text{IrC}_{40}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{P}_2]\text{BF}_4^{\text{b)}$	920.8	50.50 48.43	3.98 4.16	1.45 1.25	125–135°	129
5	$\text{PdC}_{39}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{P}_2](\text{BF}_4)_2^{\text{b)}$	893.7	50.68 49.42	4.09 4.40	1.50 1.45	—	192
6	$\text{Pt}_2\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4](\text{BF}_4)_2$	1789.2 1712 ^{c)}	52.36 50.25	4.06 4.05	1.56 1.46	238–241°	210
3a	$\text{RhC}_{40}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{P}_2$	743.6	64.61 64.27	4.88 5.17	1.88 1.98	145–147°	0
3b	$\text{IrC}_{40}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{P}_2$	832.9	57.68 57.16	4.36 4.59	1.68 1.69	150–152°	—
	$\text{RhC}_{35}\text{H}_{45}\text{OP}_3]\text{BF}_4$	1004.6	65.76 64.51	4.52 4.57	—	207–209°	—
	$\text{RhC}_{38}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{P}_2$	681.5	66.97 65.49	4.44 4.20	2.06 1.92	174°	—
7a	$\text{PtC}_{40}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{P}_2$	851.7	56.10 55.50	4.08 4.34	1.65 1.62	182°	—
7b	$\text{PtC}_{44}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{P}_2$	888.8	59.92 58.00	3.98 4.06	1.59 1.56	—	—
8	$\text{Ir}_2\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2$	1077.0	46.84 45.87	2.99 3.28	—	168–171°	—
9a	$\text{RhC}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}_2$	742.6	64.70 64.11	4.48 4.35	—	129°	—
9b	$\text{IrC}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}_2$	831.8 811 ^{d)}	57.76 58.18	4.00 4.52	—	131–134° (Lit. ⁸⁾ : 124°)	—
10	$\text{PdC}_{40}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{O}_4\text{P}_2$	803.0	59.83 58.96	4.14 4.10	—	157°	—
11	$\text{PtC}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{P}_2^{\text{e)}$	837.8 839 ^{c)}	57.35 57.34	4.33 4.53	—	178–183°	—
12	$\text{PdC}_{39}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P}_2]\text{BF}_4$	804.9	58.20 58.13	4.13 4.46	—	—	135
13	$\text{Pd}_3\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{P}_3$	1190.1	57.53 58.20	3.82 4.11	—	75°	—

^{a)} In Aceton bei 20°.

^{b)} **2a**, **2b** und **5** enthalten nach $^1\text{H-NMR}$ noch 0.5 CH_2Cl_2 /Formeleinheit, was bei der Berechnung der Analyse berücksichtigt wurde.

^{c)} In CHCl_3 .

^{d)} In Benzol.

^{e)} Ber./Gef. Pt 23.29/23.44; O 7.64/7.61.

langsam unter raschem Rühren eine Natriummethylat-Lösung (11.5 mg Na in 3 ml Methanol) getropft. Nach 40 min wird das gebildete NaBF_4 abfiltriert, wobei sich die zunächst farblose Lösung gelb färbt. Fällern mit Pentan liefert ein gelbliches Rohprodukt, das aus CH_2Cl_2 /Äther/Pentan umkristallisiert wird. 380 mg farblose Kristalle (90%).

Carbonyl(methoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)palladium(II)-tetrafluoroborat (12): In eine Suspension von 380 mg (0.25 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$ ¹⁵⁾ in 30 ml Methanol wird unter Rühren 15 h ein schwacher CO-Strom geleitet. Es wird unter CO filtriert (Unterdruck vermeiden!) und einige Tage auf -40° gekühlt. Die farblose Verbindung **12** wird abfiltriert und durch längeres Aufbewahren über CaCl_2 in CO-Atmosphäre getrocknet (140 mg, 35%).

Tri(μ -carbonyl)tris(triphenylphosphin)tripalladium(0) (13): 760 mg (0.5 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdN}_3]_2(\text{BF}_4)_2$ ¹⁵⁾ werden in 30 ml Methanol suspendiert und in einem Autoklaven 2 d bei 40° Badtemp. und 40 atm CO-Druck gerührt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene rote Niederschlag abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. **13** ist unter CO unbegrenzt haltbar. Ausb. 50%.

Reaktion von Chloro(methoxycarbonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) mit Triäthyl-oxoniumtetrafluoroborat: Zu 407 mg (0.5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{Me}$ in 50 ml Benzol wird eine Lösung von 95 mg (0.5 mmol) $\text{Ät}_3\text{OBF}_4$ in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach 1 h Rühren wird das CH_2Cl_2 abgezogen. Es scheiden sich schöne farblose Kristalle ab (410 mg, 95%), die IR-spektroskopisch als $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]\text{BF}_4$ (**14**)¹⁶⁾ identifiziert werden.

¹⁵⁾ W. Beck, P. Kreutzer und K. v. Werner, Chem. Ber. **104**, 528 (1971).

¹⁶⁾ H. C. Clark, K. R. Dixon und W. J. Jacobs, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1346 (1969).