

Oxidative Additionsreaktionen von Nitroalkanen an Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)¹⁾

Karl Schorpp und Wolfgang Beck *

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

Eingegangen am 19. Dezember 1973

Die oxidative Addition von Nitromethan an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in polarem, protischem Medium liefert gefahrlos und in guter Ausbeute *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ (3). Aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und Nitromethan bzw. 2-Nitropropan wird *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ (2) erhalten. Die Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ oder $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan oder Methylnitrolsäure führen zu Isocyanatverbindungen. Formaldoxim-hydrochlorid reagiert mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ zu *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$ (4).

Oxidative Addition Reactions of Nitroalkanes to Tetrakis(triphenylphosphine)platinum(0)¹⁾

The oxidative addition of nitromethane to $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in polar protic solution provides a convenient and safe method for the preparation of *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ (3). From $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ and nitromethane or 2-nitropropane *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ (2) is obtained. The reactions of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ or $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ with CH_3NO_2 or some of its derivatives afford isocyanato compounds. Formaldoxime hydrochloride reacts with $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ to give *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$ (4).

Unter dem Begriff „oxidative Addition“ lassen sich zahlreiche Reaktionen von koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen zusammenfassen, bei denen die Oxidations- und Koordinationszahl des Metalls erhöht werden²⁾. Insbesondere Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) geht zahlreiche solche Reaktionen ein. Die oxidative Addition von Protonensäuren HX an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ liefert meist Hydridokomplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{H})\text{X}$ oder Verbindungen des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ ³⁾. Zahlreiche Reaktionen mit HC- (z. B. HCN), HN- (z. B. cyclische Imide), HO- (z. B. Pikrinsäure, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) oder HS-Säuren (z. B. H_2S , HSR) und Silanen $(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)$ ⁴⁾ sind bekannt. Säuren mit schwach nucleophilen Anionen (z. B. HClO_4) bilden mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ionische Hydridokomplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{PtH}]^+\text{X}^-$. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Reaktivität von Protonensäuren nicht immer proportional zur Acidität

¹⁾ XLIV. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; vorläufige Mitteil.: W. Beck, K. Schorpp und F. Kern, *Angew. Chem.* **83**, 43 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 66 (1971); XLIII. Mitteil.: W. Beck, H. Bock und R. Schlodder, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

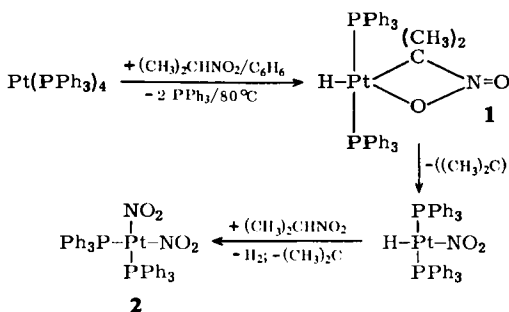
²⁾ R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.* **3**, 319 (1968); J. Halpern, *Accounts Chem. Res.* **3**, 386 (1970); J. P. Collmann, ebenda **1**, 136 (1968); *Adv. Organomet. Chem.* **7**, 54 (1968).

³⁾ F. Cariati, R. Ugo und F. Bonati, *Inorg. Chem.* **5**, 1128 (1966).

⁴⁾ D. M. Roundhill und P. B. Tripathy, *J. Organomet. Chem.* **24**, 247 (1970); *Inorg. Chem.* **9**, 254 (1970); **10**, 727 (1971); A. E. Kreskinen und C. V. Senoff, *J. Organomet. Chem.* **37**, 201 (1972); R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, A. Segre und F. Conti, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 522; J. Chatt, C. Eaborn und P. N. Kapor, *J. Organomet. Chem.* **13**, P 21 (1968); *J. Chem. Soc. A* **1970**, 881.

verläuft. Die Stabilität der Produkte nimmt mit der Polarisierbarkeit des koordinierten Atoms im Säureanion zu ($O < N < C \sim S$); d. h. Platin bevorzugt als b-Metall „weiche“ Liganden. Schwache Säuren mit schwer polarisierbaren Anionen führen in einigen Fällen zu stabilen Addukten über eine thermodynamisch günstigere Alternativreaktion. So bilden Malonsäureester und Acetylaceton mit $Pt(PPh_3)_2$ Olefinkomplexe mit den Liganden in der Enolform⁵⁾. In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktivität CH-acider Nitroalkane gegenüber $Pt(PPh_3)_4$ untersucht.

Aufgrund seiner im Vergleich zu Nitroäthan und -methan größeren Säurestärke⁶⁾ schien 2-Nitropropan für die Bildung eines Hydridokomplexes am besten geeignet. Die Reaktion von 2-Nitropropan mit $Pt(PPh_3)_4$ in Benzol liefert jedoch nicht den erwarteten Hydridomethanid-Komplex **1**; vielmehr bildet sich *cis*-Dinitrobis(triphenylphosphin)platin(II). Diese Verbindung kann durch Eliminierung von HNO_2 aus 2-Nitropropan entstehen, gemäß:



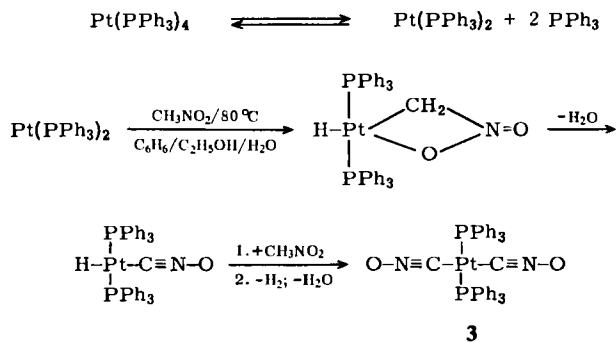
1, das als Nitroalkan- oder Nitronsäurederivat auftreten könnte, ist offensichtlich sehr labil und stabilisiert sich in einer α -Eliminierung unter Abspaltung von Dimethylcarben zu **2**. Als Alternative für die Bildung von **2** ist prinzipiell auch eine β -Eliminierung von 2-Propen aus 2-Nitropropan zu diskutieren. Zur Klärung dieser Frage setzten wir die homologen Verbindungen 2-Methyl-2-nitropropan („*tert*-Nitrobutan“), Nitroäthan und Nitromethan um. Mit Nitroäthan entsteht **2**; allerdings verläuft die Reaktion wegen der geringen Acidität von $\ddot{A}tNO_2$ sehr langsam. Nitromethan und 2-Methyl-2-nitropropan reagieren nicht. Diese Ergebnisse sprechen gegen einen β -Eliminierungsmechanismus; im Falle des 2-Methyl-2-nitropropans sollte eine β -Eliminierung besonders leicht erfolgen. Dagegen steht die beobachtete Reaktionsfolge im Einklang mit α -Eliminierung; 2-Methyl-2-nitropropan reagiert mangels eines α -Protons nicht. Die Reaktivität der übrigen Nitroalkane nimmt in der Reihenfolge 2-Nitropropan > Nitroäthan \gg Nitromethan parallel zum pK_a -Wert der α -Protonen ab. Ein Radikal-Mechanismus wie bei der Bildung von Di-*tert*-butylnitroxid aus 2-Methyl-2-nitropropan und Natrium⁷⁾ müßte aus 2-Methyl-2-nitropropan und $Pt(PPh_3)_4$ ebenfalls den Nitrokomplex liefern und kann somit ausgeschlossen werden.

⁵⁾ J. Harvie und R. D. W. Kemmitt, Chem. Commun. 1970, 198.

⁶⁾ H. Ebel, Die Acidität der C—H-Säuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969; C. D. Ritchie und R. E. Uschold, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2821 (1968); E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

⁷⁾ A. K. Hoffmann und A. M. Feldmann, J. Amer. Chem. Soc. 86, 639 (1964).

Mit der Absicht, unter schärferen Bedingungen eine Reaktion des Nitromethans mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ zu erzwingen, wurde die Umsetzung in einem polaren protischen Lösungsmittel wiederholt. Als Reaktionsmedium verwendeten wir Wasser/Äthanol/Benzol/Nitromethan (Volumenverhältnis 1:1:1:3); Benzol dient als Lösungsmittel für $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, Äthanol als Lösungsvermittler. Das Gemisch ist bei 20°C zweiphasig, wird aber bereits etwa 10°C unterhalb des Siedepunkts homogen. Die Acidität der sehr schwachen Säure Nitromethan wird unter diesen Bedingungen drastisch erhöht ($\text{p}K_a$ in H_2O 10,21, in DMSO 15,9)⁶⁾ und damit der oxidative Angriff erleichtert. Nach 50stdg. Erhitzen wird in guter Ausbeute Difulminatobis(triphenylphosphin)-platin(II) (**3**) isoliert, das früher auf anderem Weg erhalten wurde⁸⁾. Wir formulieren den Reaktionsweg wie folgt:



Der primär anzunehmende Nitromethanid- bzw. Methylnitronat-Komplex stabilisiert sich somit nicht unter Verlust von Carben zur Nitroverbindung, vielmehr erfolgt Dehydratisierung zum Difulminato-Komplex **3**. Der als Zwischenstufe formulierte Fulminato-hydrido-Komplex ist durch Metathesis aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHCl}$ und AsPh_4CNO zugänglich⁹⁾.

Die Bildung einiger Metallfulminate aus Nitromethan ist bekannt. *Nef*¹⁰⁾ und *Wöhler*¹⁰⁾ beschrieben die Bildung von $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ aus HgCl_2 und Natrium-methylnitronat. Organo-quecksilberfulminate entstehen in einer Säure-Basereaktion aus RHgOH und CH_3NO_2 ¹¹⁾. *Lorberth* und *Lange*¹²⁾ gelang vor kurzem die Isolierung metastabiler Organozinn-, -blei- und -quecksilber-methylnitronate, die sich rasch in die entsprechenden Fulminate umwandeln. *Calderazzo*¹³⁾ erhielt durch oxidative Addition von Nitromethan an einen Kobalt(I)-chelatekomplex eine Kobalt(III)-fulminatverbindung. Auch bei der Dehydratisierung von primären Nitroalkanen entstehen intermediär organische Nitriloxide^{14) *}.

* *Ann. b. d. Korr.* (18. 3. 1974): *S. Alessandrini, I. Collamati* und *C. Ercolani* (J. Chem. Soc. Dalton **1973**, 2409) erhielten Fulminatoplatin(II)-Komplexe durch Umsetzung von α -Nitroketonen mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ bzw. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$.

⁸⁾ *W. Beck* und *E. Schuierer*, Chem. Ber. **98**, 298 (1965).

⁹⁾ *W. Beck, K. Schorpp* und *C. Oetker*, Chem. Ber. **107**, 1380 (1974), nachstehend.

¹⁰⁾ *I. U. Nef*, Liebigs Ann. Chem. **280**, 334 (1894); *L. Wöhler*, Ber. Deut. Chem. Ges. **38**, 1351 (1905); **43**, 754 (1910).

¹¹⁾ *M. V. Kashutina* und *O. Yu. Okhlobystin*, J. Organomet. Chem. **9**, 5 (1967).

¹²⁾ *J. Lorberth* und *G. Lange*, J. Organomet. Chem. **54**, 165, 177 (1973).

¹³⁾ *F. Calderazzo*, persönl. Mittel.

¹⁴⁾ *Ch. Grundmann* und *P. Grünanger*, The Nitrile Oxides, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1971.

Um durch weitere Erhöhung der Acidität des Nitromethans eine Reaktion unter milderer Bedingungen zu erreichen, wurde der Anteil des Benzols im Lösungsmittelgemisch in mehreren Ansätzen schrittweise verringert. Dabei wurde neben **3** die Bildung des Cyanokomplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ festgestellt. Bei einem Verhältnis der Lösungsmittelkomponenten Wasser/Äthanol/Benzol/Nitromethan von 3:3:1:9 bzw. 3:3:0:9 entsteht schließlich der reine Cyanokomplex *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$; d. h. die Anwesenheit von Benzol erhöht nicht nur die Löslichkeit von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, sondern hemmt auch die Reduktion von $-\text{CNO}$ zum $-\text{CN}$ durch Triphenylphosphin⁹⁾. Zur einfacheren Darstellung wurde versucht, **3** direkt aus den Ausgangsverbindungen für $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ¹⁵⁾ ohne Isolierung des Platin(0)-Komplexes zu gewinnen. Bei der Umsetzung von K_2PtCl_4 , PPh_3 und KOH und Zugabe von Äthanol, Wasser, Benzol und Nitromethan entstand überwiegend die Cyanoverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ neben wenig **3**, da bei der Darstellung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ nach *Malatesta*¹⁵⁾ ein Überschub von PPh_3 verwendet wird, das offensichtlich für die Reaktion zum Cyanokomplex verantwortlich ist. Reines **3** erhält man direkt aus K_2PtCl_4 , wenn die stöchiometrische Menge an PPh_3 eingesetzt wird.

3 kristallisiert aus Chloroform mit einem Molekül CHCl_3 und zeigt einen scharfen Schmp. bei 299–300°C (unkorrigiert); erst oberhalb des Schmp. tritt Zersetzung ein. **3** kann IR-spektroskopisch aufgrund der charakteristischen CNO-Schwingungen leicht charakterisiert werden, [$\nu_s\text{CNO}$: 1153, $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$: 2190, 2 $\nu_s\text{CNO}$: 2325 cm^{-1} (in KBr)]. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei –13.4 ppm (gegen H_3PO_4 als externen Standard), d. h. es handelt sich nicht um ein *cis-trans*-Gemisch^{*}). Das IR-Spektrum weist auf *trans*-Struktur hin⁸⁾. Das ¹⁴N-NMR-Signal bei +148 ppm (bisher niedrigster gemessener Wert für metallgebundenes CNO) liegt in der Nähe der ¹⁴N-chemischen Verschiebung organischer Nitriloxide und zeigt übereinstimmend mit den hohen $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ -Frequenzen eine kovalente Pt–CNO-Bindung an¹⁶⁾. Die vorläufigen Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse bestätigen die *trans*-Struktur von **3** mit linearen Pt–C–N–O-Bindungen¹⁷⁾.

Die analoge Umsetzung von Nitromethan mit dem thermisch weniger stabilen Palladium(0)-Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ lieferte in geringer Ausbeute die Isocyanatoverbindung *cis*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$, d. h. die Aktivierungsenergie der Umlagerung $-\text{CNO} \rightarrow -\text{NCO}$ ist hier wesentlich geringer als bei Koordination von $-\text{CNO}$ am Platin(II).

Ebenso wurden auch die d⁸-Komplexe $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ und $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ ^{**)}, von denen zahlreiche oxidative Additionsreaktionen bekannt sind²⁾, mit Nitromethan umgesetzt. $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ ergab mit Nitromethan in einem Wasser/DMF-Gemisch den Isocyanatokomplex $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{NCO}$ mit bis zu 25% Ausbeute.

Diese Reaktion verläuft vermutlich gemäß:

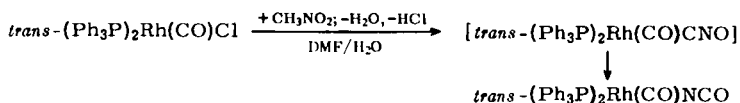
^{*}) Wegen zu geringer Löslichkeit kann die Pt-P-Kopplung nicht bestimmt werden.

^{**)} Zur Reaktion von $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan vgl. exp. Teil.

¹⁵⁾ L. *Malatesta* und C. *Cariello*, J. Chem. Soc. **1958**, 2323.

¹⁶⁾ W. *Beck*, J. Organomet. Chem. Rev. A **7**, 159 (1971).

¹⁷⁾ W. P. *Fehlhammer*, persönl. Mitteil., Univ. München.

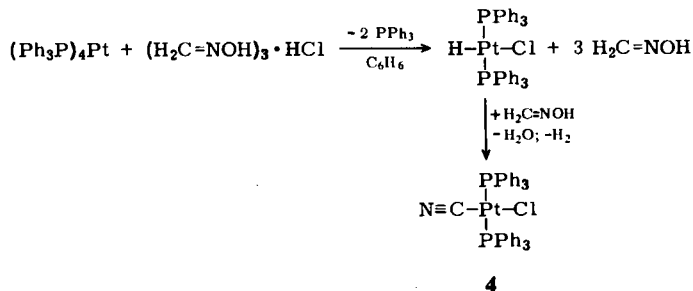


Rh(PPh₃)₃Cl bildet mit einem heterogenen Gemisch aus Nitromethan und Wasser überraschenderweise den Carbonylkomplex (Ph₃P)₂Rh(CO)Cl. Leichter einsichtig wird dieses Ergebnis, wenn man Nitromethan in der *aci*-Form H₂C=N(O)OH als Derivat des Formaldehyds auffaßt, der leicht mit (Ph₃P)₃RhCl die Rhodiumcarbonylverbindung liefert¹⁸⁾.

Auf der Suche nach Derivaten des Nitromethans, die Fulminatokomplexe unter mildereren Bedingungen bilden könnten, bot sich Nitroessigsäure an. Da diese starke Carbonsäure leicht decarboxyliert, sollte sie leichter als Nitromethan zu Nitromethanid- bzw. Fulminato-Komplexen führen. Als Produkt der Reaktion von Pt(PPh₃)₄ mit Nitroessigsäure wurde jedoch der Carbonatokomplex (Ph₃P)₂PtCO₃ isoliert, der sich durch Anlagerung von CO₂ an Pt(PPh₃)₂ (aus Nitroessigsäure durch Decarboxylierung) und Oxidation durch weitere Nitroessigsäure oder Spuren O₂ bilden kann.

Bei der Reaktion von M(PPh₃)₄ (M = Pd, Pt) mit Methylnitrolsäure HC(NO₂)NOH, einer Zwischenstufe bei der Reaktion von Hg, C₂H₅OH und HNO₃ zu Quecksilberfulminat¹⁹⁾, war die Bildung eines gemischten Fulminato-nitro-Komplexes denkbar. Die Umsetzung lieferte jedoch ein Gemisch aus (Ph₃P)₂M(NCO)₂, (Ph₃P)₂M(NCO)NO₂ und (Ph₃P)₂M(NO₂)₂ (M = Pd, Pt).

Schließlich wurde Pt(PPh₃)₄ mit Formaldoxim umgesetzt. In Analogie zur Reaktion von Pt(PPh₃)₄ mit Nitromethan entsteht aus Formaldoxim-hydrochlorid der Cyano-komplex **4**:



4 ist mit der durch oxidative Addition von Chlorcyan an Pt(PPh₃)₄ erhaltenen Verbindung identisch²⁰⁾. Der in erster Stufe gebildete Pt-H-Komplex wurde im IR-Spektrum durch $\nu_{\text{Pt-H}} = 2220 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen.

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

¹⁸⁾ J. Tsuji und K. Ohno, Homogenous Catalysis, Advances in Chemistry, Series 70, S. 155 bis 167, und darin zitierte Lit., Amer. Chem. Soc., Washington 1968.

¹⁹⁾ H. Wieland, A. Baumann, C. Reisenegger, W. Scherer, J. Thiele, J. Will, H. Haussmann und W. Frank, Liebigs Ann. Chem. **444**, 7 (1925).

²⁰⁾ W. Beck und K. Schorpp, unveröffentlicht.

Experimenteller Teil

1) Umsetzung von Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) mit Nitroalkanen

a) *Reaktion mit 2-Nitropropan zu cis-Dinitrobis(triphenylphosphin)platin(II) (2)*: Die goldgelbe Lösung von 1.25 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. 1.0 g $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ (1 mmol) in 40 ml absol. Benzol und 20 ml frisch dest. 2-Nitropropan wird 4 Tage bei Licht- und Luftausschluß (N_2 -Atmosphäre) unter Rückfluß gekocht (Ölbadtemp. 100–120°C). Gegen Ende der Reaktion fällt ein blaßgelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Die Lösung wird heiß durch eine G3-Glasfritte filtriert und der Rückstand mit warmem Benzol und Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Farblose Kristalle. Aus der Mutterlauge kann mit Petroläther weitere Substanz ausgefällt werden. Ausb. 300 mg (~40%).

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ (811.7) Ber. C 53.27 H 3.73 N 3.45 Gef. C 52.99 H 4.12 N 2.81

b) *Reaktion mit Nitroäthan zu 2*: 1.25 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in 50 ml Benzol und 30 ml Nitroäthan werden 3 Tage unter Stickstoff und Lichtausschluß zum Sieden erhitzt. Aus der orangefarbenen Lösung fallen in der Kälte 100 mg (~10%) des Dinitrokomplexes aus. Aufarbeitung wie oben.

c) *Versuch zur Umsetzung mit 2-Methyl-2-nitropropan („tert-Nitrobutan“)*: 0.6 g (0.5 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in 30 ml Benzol werden mit 10 g $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$ versetzt. Die klare Lösung wird 14 Tage unter Stickstoff ohne Lichtzutritt gekocht. Die Lösung verfärbt sich langsam über orange nach tiefrot (Bildung von Triphenylphosphin-Pt(0)-Clusterverbindungen). Beim Abkühlen fällt kein Nitrokomplex aus. Nach Einengen der Lösung i. Vak. verbleibt ein tieferer öliger Rückstand. IR: kein NO_2 von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ nachweisbar.

d) *Versuch zur Umsetzung mit Nitromethan*: 0.6 g (0.5 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 30 ml Benzol und 10 ml Nitromethan 70 h unter N_2 zum Sieden erhitzt. Rotfärbung der Lösung; keine Reaktion.

2) Reaktion von Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) mit Nitromethan in polarem, protischem Medium

a) 1.25 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. 1.0 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ werden in 60 ml Wasser/Äthanol/Benzol/Nitromethan (1:1:1:3) unter N_2 und bei Lichtausschluß unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch bildet oberhalb 60°C eine Phase, in der sich der Platin(0)-Komplex innerhalb einiger Stunden völlig löst. Nach 50 h fällt Difulminatobis(triphenylphosphin)platin(II) (3) bereits in der Hitze teilweise aus, wird aus dem erkalteten Reaktionsgemisch abfiltriert und aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert: Farblose Kristalle, die 1 Chloroform pro Formeleinheit enthalten, Schmp. 299–300°C (unkorrigiert), Ausb. 0.75 g (80%). — IR (KBr): ν_{CH} von CHCl_3 2980 cm^{-1} .

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{HCCl}_3$ (923.1) Ber. C 50.75 H 3.39 N 3.03

Gef. C 50.86 H 3.68 N 3.19

Mol.-Masse 921 (osmometr. in CHCl_3)

b) „Eintopfreaktion“: Zur Lösung von 1.1 g (4 mmol) Triphenylphosphin und 0.15 g (2.5 mmol) Kaliumhydroxid in 15 ml Äthanol werden unter N_2 -Atmosphäre bei 60°C Wasserbadtemp. unter kräftigem Rühren 0.4 g (1 mmol) Kalium-tetrachloroplatinat in 5 ml Wasser getropft. Anschließend wird die gelbe Suspension noch 5 min gerührt und dann mit 10 ml Wasser, 15 ml Benzol und 45 ml Nitromethan versetzt. Das Gemisch wird nun unter Rückfluß und Luftausschluß gekocht, bis farbloses $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ (3) ausfällt (etwa 50h). Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 650 mg (70%).

3) *Reaktion von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) mit Nitromethan: cis-Diisocyanatobis(triphenylphosphin)palladium(II)*: 1 g (1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wird unter Stickstoff in

60 ml Wasser/Äthanol/Benzol/Nitromethan (1:1:1:3) 10 h unter Rückfluß auf 80°C erhitzt. Die dunkle Suspension wird langsam auf Raumtemp. abgekühlt und die Hauptmenge der Mutterlauge vorsichtig dekantiert. Der verbleibende Kristallbrei ist noch mit schwarzbraunen Zersetzungsprodukten behaftet. Reinigung durch Umfällen aus CHCl_3 mit Petroläther. Ausb. 10–20% *cis*-(Ph_3P)₂Pd(NCO)₂. Identifizierung IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer unabhängig dargestellten Probe.

4) *Reaktion von Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) mit Nitromethan: trans-Carbonylchlorobis(triphenylphosphin)rhodium(I)*: 700 mg (1 mmol) (Ph_3P)₃RhCl werden in 50 ml Wasser/Nitromethan (1:10) 2 Tage in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht (das Lösungsmittelgemisch ist auch in der Hitze zweiphasig, der Komplex löst sich nicht vollständig in der organischen Phase). Nach dem Abkühlen wird der hell ockerfarbene Niederschlag abfiltriert. Mehrmaliges Umfällen aus CHCl_3 /Petroläther liefert *trans*-(Ph_3P)₂Rh(CO)Cl, Ausb. 30%. Identifizierung: IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer unabhängig dargestellten Probe.

5) *Reaktion von (Ph₃P)₂Rh(CO)Cl mit Nitromethan: trans-Carbonylisocyanatobis(triphenylphosphin)rhodium(I)*

a) 0.7 g (1 mmol) (Ph_3P)₂Rh(CO)Cl werden in einem Gemisch aus je 10 ml Wasser, Äthanol, Benzol und 30 ml Nitromethan in Stickstoffatmosphäre und unter Lichtausschluß 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Die Lösungsmittel werden anschließend am Rotationsverdampfer i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Methanol und Äther gewaschen, keine Umsetzung; das Produkt besteht nahezu vollständig aus der eingesetzten Rhodium-Vaska-Verbindung (ν_{CO} 1986 cm^{-1}). Eine sehr schwache Bande bei 2237 cm^{-1} weist auf Spuren des Isocyanatokomplexes (Ph_3P)₂Rh(CO)(NCO) hin.

b) 0.5 g (0.7 mmol) (Ph_3P)₂Rh(CO)Cl werden in einem einphasigen Lösungsmittelgemisch aus 12.5 ml H₂O, 12.5 ml Dimethylformamid und 25 ml Nitromethan 7 Tage unter Stickstoffatmosphäre (Hg-Überdruckventil) und Lichtausschluß bei 80°C Ölbadtemp. gerührt. Die gelbe Suspension wird am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingeeengt und anschließend mit 30 ml Methanol versetzt. Der kristalline, gelblich fluoreszierende Rückstand wird mit Methanol und (peroxidfreiem) Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Das Produkt enthält größtenteils Ausgangsverbindung neben wenig (Ph_3P)₂Rh(CO)(NCO) (10%). — IR (CHCl_3): ν_{CO} 1986, ν_{asNCO} 2237 cm^{-1} .

c) Zur vollständigen Lösung von (Ph_3P)₂Rh(CO)Cl ist eine größere Menge des Lösungsmittelgemisches nötig. Bei der Wiederholung des Versuchs wurde das Verhältnis Wasser/Dimethylformamid/Nitromethan (1:1:2) beibehalten; in 80 ml des Gemisches lösen sich 0.5 g (Ph_3P)₂Rh(CO)Cl in der Wärme fast quantitativ. Die Lösung wird 2 Tage unter Rückfluß gekocht; die Aufarbeitung erfolgt wie unter b). Die erhaltene Substanz enthält nun 15% (Ph_3P)₂Rh(CO)(NCO).

d) Die Reaktion wurde unter den Versuchsbedingungen von c) wiederholt. Reaktionsdauer: 4 Tage unter Rückfluß (100°C). Die Lösung nimmt wegen teilweiser Zersetzung eine leicht bräunlichgelbe Farbe an. Aus dem erhaltenen Rohprodukt wird chromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel; Laufmittel Essigsäure-äthylester) der Isocyanatokomplex abgetrennt; die nicht umgesetzte Ausgangssubstanz läuft unter diesen Bedingungen nicht. Der Umsatz beträgt etwa 25%. Umkristallisieren aus PPh₃-haltigem THF/Methanol: Gelbe Kristalle.

e) Weitere Verlängerung der Reaktionszeit führt lediglich zu vermehrter Zersetzung von Produkt und Ausgangssubstanz. Bei der Wiederholung des Versuches mit 0.5 g (Ph_3P)₂Rh(CO)Cl in 140 ml Lösungsmittel wird nach 10 Tagen ein hellbraunes Pulver isoliert, das im IR-Spektrum ν_{asNCO} , aber keine ν_{CO} -Schwingung aufweist.

6) *Umsetzung von trans-Carbonylchlorobis(triphenylphosphin)iridium(I) mit Nitromethan:* 500 mg (0.6 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ werden analog zur Reaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (siehe 5)) mit 150 ml Nitromethan/DMF/Wasser (2:1:1) 7 bzw. 14 Tage unter Rückfluß gekocht (N_2 -Atmosphäre, Lichtausschluß). Bereits nach einigen Tagen fallen gelbe, seidig glänzende Nadeln aus. Das schwerlösliche Produkt wird unter N_2 abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet, Ausb. 20%.

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{OP}$ (773.8) Ber. C 57.43 H 4.03 Ir 24.83 N 3.62 O 2.07 P 8.01

Gef. C 53.60 H 3.66 Ir 25.06 N 3.51 O 2.29 P 7.67

IR (in KBr): 2162; 2155; 2126; νCO 1972; $\delta\text{Ir}-\text{H}$ 845, 820 cm^{-1} ; in CHCl_3 : 2168; 2153; 2121; νCO 1975 cm^{-1} .

Die νCO -Frequenz liegt im Bereich planarer vierfach- bzw. trigonal-bipyramidal fünffach koordinierter Ir-I-Komplexe. Die Banden bei 830 cm^{-1} werden $\delta\text{Ir}-\text{H}$ -Schwingungen zugeordnet (d. h. Chlorid wurde durch Hydrid substituiert). Für die drei Banden oberhalb 2000 cm^{-1} kommen $\nu\text{Ir}-\text{H}$, νN_2 und νCN in Frage; νNCO bzw. νCNO scheiden aufgrund der O-Analyse (nur ein CO-Sauerstoff pro Ir) sowie wegen des Fehlens der $\nu_2\text{NCO}$ bzw. CNO-Schwingungen im IR-Spektrum aus. Cyanid erscheint ebenfalls unwahrscheinlich, da νCN in Ir-CN-Komplexen allgemein mit sehr geringer Intensität auftritt; zudem müßte es sich wegen des Ir:N-Verhältnisses (1:2) um einen Dicyano-hydrido-Komplex handeln, für den jedoch eine νCO -Frequenz von 2000 bis 2100 cm^{-1} zu erwarten ist. Nach den bisherigen Ergebnissen könnte es sich um einen Ir- N_2 -Komplex der ungefähren Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})\text{N}_2$ handeln. Zur eindeutigen Klärung sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig, da vor allem die große Stabilität für einen N_2 -Komplex sehr ungewöhnlich wäre.

7) *Reaktion von Pt(PPh₃)₄ mit Nitroessigsäure: Carbonatobis(triphenylphosphin)platin(II):* Zu 0.6 g (0.5 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in 20 ml trockenem Benzol werden unter N_2 100 mg (2 mmol) Nitroessigsäure²¹⁾ in 5 ml frisch dest. Äther gegeben. Die Lösung wird unter Lichtausschluß 5 h gerührt. Anschließend werden die ausgefallenen farblosen Kristalle abgesaugt und mit Äther sowie Petroläther gewaschen. Ausb. 30% $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, Schmp. 205°C (Zers.). — IR: $\nu\text{C}=\text{O}$ 1685 (vs); $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{O}$ 1187 (s); $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{O}$ 980 cm^{-1} .

8) *Umsetzung von Pt(PPh₃)₄ mit Methylnitrolsäure:* 1.3 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden bei -50°C in 60 ml Äther suspendiert. In der Kälte werden unter N_2 -Atmosphäre langsam unter kräftigem Rühren 90 mg (1 mmol) Methylnitrolsäure in 40 ml Äther zugetropfelt, wobei die gelbe Farbe langsam verblaßt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein schwach cyclamrotes Öl, das in etwa 40 ml Chloroform gelöst wird. Die Lösung wird bis zur leichten Trübung mit Äther versetzt und in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Innerhalb von 2 Tagen bildet sich ein leicht rosafarbener Niederschlag; Umkristallisieren aus Chloroform/Äther ergibt fast farblose Kristalle (Gesamtausb. 70%). Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch aus überwiegend $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NCO})$ bzw. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$. Im Rohprodukt findet man zusätzlich eine νCN -Bande bei 2132 cm^{-1} .

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ (811.7) Ber. C 53.27 H 3.73 N 3.45 Gef. C 52.95 H 3.86 N 2.46

9) *Umsetzung von Pd(PPh₃)₄ mit Methylnitrolsäure:* 0.5 g (5.5 mmol) Methylnitrolsäure in feuchtem Äther (50 ml) werden durch Eintauchen des Schlenkrohres in flüssigen Stickstoff bis nahe an den Gefrierpunkt des Äthers abgekühlt. Unter N_2 -Schutzgas werden 2 g (2 mmol) pulverisiertes $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zugegeben. Die Suspension wird unter kräftigem Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei die Farbe von grünlich-gelb nach gelb umschlägt. Nach

²¹⁾ W. Steinkopf, Ber. Deut. Chem. Ges. 42, 3925 (1909).

zweitägigem Rühren bei Raumtemp. wird das gelbe Kristallpulver abgesaugt und mit Äther gewaschen. Beim Auswaschen mit viel warmem Chloroform gehen die Isocyanatokomplexe $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)(\text{NCO})$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ in Lösung. Der fast unlösliche Rückstand besteht aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform kann eine teilweise Auftrennung der beiden Isocyanatokomplexe erreicht werden.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ (723.0) Ber. C 59.81 H 4.15 N 3.87 Gef. C 61.05 H 4.25 N 3.78

10) *Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Formaldoxim-hydrochlorid: trans-Chlorocyanobis(triphenylphosphin)platin(II) (4)*: Eine Lösung von 622 mg (0.5 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in 15 ml absol. Benzol wird in einem Bombenrohr unter N_2 -Atmosphäre unter den Erstarrungspunkt des Benzols gekühlt und mit 40 mg (0.25 mmol) Formaldoxim-hydrochlorid versetzt. Die wieder auf Raumtemp. angewärmte, zugeschmolzene Bombe wird mit einem Stahlmantel gesichert und 24 h auf der konstanten Temp. von 120°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden die gebildeten Kristalle mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Farblose Kristalle, Ausb. 30–40%. — IR (CHCl_3): scharfe symmetrische Bande bei 2132cm^{-1} (νCN).

trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CN})$ (781.0) Ber. C 56.89 H 3.87 N 1.79 Gef. C 55.42 H 4.07 N 2.13

Die Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit $(\text{H}_2\text{C}=\text{NOH})_3\cdot\text{HCl}$ nach obigem Verfahren ist nicht möglich, da sich der $\text{Pd}(0)$ -Komplex bereits bei 80°C unter Abscheidung eines Pd -Spiegels zersetzt.

[495/73]