

## Reaktionen planarer Isocyanato-d<sup>8</sup>-Metallkomplexe mit Schwefeldioxid, Dimethylsulfoxid und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Methanol<sup>1)</sup>

Konrad v. Werner, Wolfgang Beck\* und Ulrich Böhner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,

D-8000 München 2, Meiserstraße 1

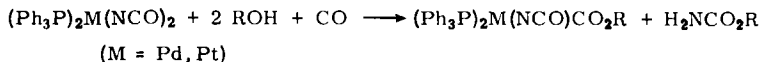
Eingegangen am 25. Februar 1974

Die Isocyanato-Komplexe  $(R_3P)_2M(NCO)_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) setzen sich mit  $SO_2$  und Methanol zu Methoxysulfonyl-Komplexen **1** und **2** um.  $(Ph_3P)_2Pd(NCO)_2$  liefert mit  $SO_2$  oder DMSO in Methanol vermutlich mehrkernige Komplexe  $[(Ph_3P)PdL]_n$  **4** und **5** ( $L = SO_2, DMSO$ ). Mit  $CS_2$  in Gegenwart von Methanol entstehen die Dithiocarbonato-Verbindungen **7**. Die Addukte von  $(Ph_3P)_2Ir(CO)X$  ( $X = N_3, NCO$ ) mit einem (**8**) oder zwei  $SO_2$  als Liganden (**9**) sowie  $(Ph_3P)_2Pd(NCO)_2 \cdot 2 SO_2$  (**10**) und  $(Ph_3P)_2Ir(CO)X \cdot DMSO$  (**11**) werden beschrieben.

### Reactions of Planar Isocyanato-d<sup>8</sup>-Metal Complexes with $SO_2$ , DMSO, and $CS_2$ in the Presence of Methanol<sup>1)</sup>

The isocyanato complexes  $(R_3P)_2M(NCO)_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) react with  $SO_2$  and methanol to give methoxysulfonyl complexes **1** and **2**.  $(Ph_3P)_2Pd(NCO)_2$  affords with  $SO_2$  or DMSO in methanol probably polynuclear complexes  $[(Ph_3P)PdL]_n$  **4** and **5** ( $L = SO_2, DMSO$ ). Reaction with  $CS_2$  and methanol yields the dithiocarbonate complexes **7**. The adducts of  $(Ph_3P)_2Ir(CO)X$  ( $X = N_3, NCO$ ) with one (**8**) and two  $SO_2$  ligands (**9**) as well as  $(Ph_3P)_2Pd(NCO)_2 \cdot 2SO_2$  (**10**) and  $(Ph_3P)_2Ir(CO)X \cdot DMSO$  (**11**) are described.

Bei Carbonylierungsreaktionen von d<sup>8</sup>-Platinkomplexen erwies sich der Isocyanatligand zusammen mit Alkohol als leicht austretende Gruppe<sup>2)</sup>, z. B.

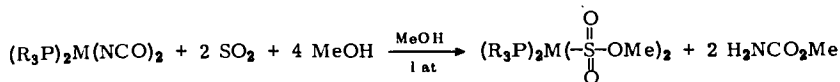


Dieses Konzept scheint allgemein zur Einführung neuer Liganden geeignet. Bei Verwendung schwefelhaltiger Moleküle an Stelle von Kohlenmonoxid waren wegen der bekannten Stabilität der Metall-Schwefel-Bindung in planaren d<sup>8</sup>-Komplexen leicht charakterisierbare Produkte zu erwarten.

So entstehen bei der Reaktion der Diisocyanatopalladium- und -platin-Verbindungen mit Schwefeldioxid und Methanol Bis(methoxysulfonyl)-Komplexe:

<sup>1)</sup> XLVI. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XLV. Mitteil.: W. Beck und K. Schorpp, Chem. Ber. 107, 1380 (1974).

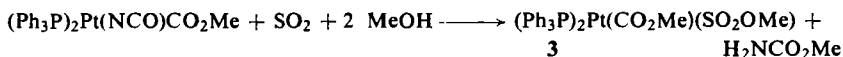
<sup>2)</sup> W. Beck und K. v. Werner, Chem. Ber. 104, 2901 (1971); 105, 3947 (1972); 106, 868 (1973).



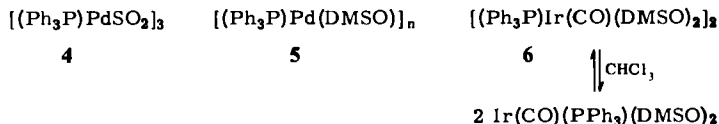
	M	R
<b>1</b>	Pd	Ph
<b>2a</b>	Pt	Ph
<b>b</b>	Pt	Ät

Die IR-Bande bei 950 cm<sup>-1</sup>, die der νSO(Me)-Schwingung zugeordnet werden kann, weist auf Metall-S-Bindung hin. **2a** wurde von *Kemmitt* et al.<sup>3)</sup> auf anderem Weg erhalten. Ein Alkoxycarbonylkomplex des Palladiums(II) wurde von *Graziani* et al.<sup>4)</sup> beschrieben. Das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtete Quintett der P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Methylprotonen läßt für **2b** auf *trans*-Struktur schließen.

Bei der Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)CO<sub>2</sub>Me mit SO<sub>2</sub> und Methanol entsteht der „gemischte“ Methoxycarbonyl-methoxysulfonyl-Komplex:

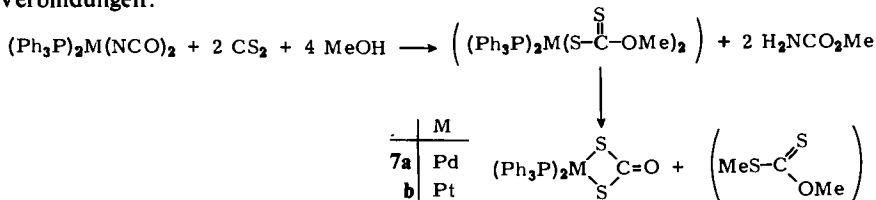


(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> wird bei längerer Versuchsdauer mit SO<sub>2</sub> und Alkoholen zu einem dunkelroten Komplex reduziert, der auf Grund der gefundenen Molekülmasse und der Analyse als trimere Verbindung **4** zu formulieren ist. **4** reagiert bei Zugabe von Triphenylphosphin in Lösung rasch mit Luftsauerstoff zum bekannten Sulfatokomplex<sup>5)</sup> (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdO<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. Mit Dimethylsulfoxid (DMSO) und Methanol bildet (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> leuchtend rotes, vermutlich mehrkerniges **5**. Dagegen erfolgt mit (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> (M = Pd,Pt; X = Cl, NCS) und SO<sub>2</sub> oder DMSO in Gegenwart von Methanol keine Reaktion.



Die Iridium(I)-Verbindung *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)NCO liefert mit DMSO und Methanol dimeres **6** (νCO: 2065 cm<sup>-1</sup>), welches in Chloroform-Lösung im konzentrationsabhängigen Gleichgewicht mit der monomeren Form (νCO: 1978 cm<sup>-1</sup>) vorliegt.

Aus (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(NCO)<sub>2</sub>, Schwefelkohlenstoff und Methanol entstehen nicht die zu erwartenden Bis(alkoxydithiocarbonato)-Komplexe, sondern *S,S'*-Dithiocarbonato-Verbindungen:



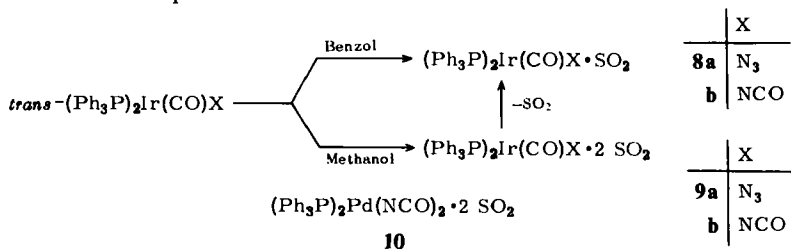
<sup>3)</sup> R. D. W. Kemmitt und D. M. Barlex, J.C.S. Dalton 1972, 1436.

<sup>4)</sup> M. Graziani, R. Ros und G. Carturan, J. Organomet. Chem. 27, C 19 (1971).

<sup>5)</sup> J. J. Levison und S. D. Robinson, J.C.S. Dalton 1972, 2013.

Mit Palladium(II) verläuft die Reaktion erheblich langsamer als mit Platin(II), doch läßt sich **7a** IR-spektroskopisch nachweisen. Komplexe dieser Art wurden erstmals von *Fackler* und *Seidel* aus  $M(S_2COR)_2$  und Phosphinen  $PR_3$  erhalten<sup>6)</sup>.

Bei der Untersuchung der Reaktivität von planaren Azido- und Isocyanato-iridium-(I)-Verbindungen gegenüber  $SO_2$  erhielten wir Addukte mit einem bzw. zwei Molekülen Schwefeldioxid pro Formeleinheit:



Ein  $SO_2$ -Addukt von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{SO}_2$  wurde erstmals von *Vaska*<sup>7)</sup> beschrieben. Die Struktur dieser Verbindung wurde von *Ibers* aufgeklärt<sup>8)</sup>. Wie im Addukt  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{J} \cdot 2\text{SO}_2$ <sup>9)</sup> ist in den leuchtend grünen Verbindungen **9a** und **b** neben einer  $\text{Ir}-\text{SO}_2$ -Gruppe eine weniger feste Bindung zwischen  $SO_2$  und dem Pseudohalogenid-Liganden anzunehmen. Das so koordinierte Schwefeldioxid zeigt gegenüber freiem  $SO_2$  nur geringfügig verschobene  $SO_2$ -Frequenzen (vgl. Tab. 1). **9a** und

Tab. 1. IR-Absorptionen (in KBr) und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (in  $\text{CDCl}_3$ , gegen TMS intern)

Verbindung	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	NMR ( $\tau \text{ CH}_3$ )
<b>1</b>	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1237 sst, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1091 sst, $\nu\text{SO}$ 948 sst	7.24
<b>2a</b>	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1243 sst, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1099 sst, $\nu\text{SO}$ 952 sst, $\nu\text{PtS}$ 314 s	7.52
<b>2b</b>	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1248, 1234 sst, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1099 sst, $\nu\text{SO}$ 990 sst, $\nu\text{PtS}$ 326 s	6.42 <sup>a)</sup>
<b>3</b>	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1221 sst, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1096 sst, $\nu\text{SO}$ 1079 st $\nu\text{PtS}$ 303 s, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1655 sst, $\nu\text{C}-\text{OC}$ 1067 sst	7.49; 7.84
<b>4</b>	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1252, 1237 m-st, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1064 sst	
<b>7a</b>	2 $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{S}$ 1684 sst, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1601 sst, $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{S}$ 843, 833 st, $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{S}$ 562 s	
<b>7b</b>	2 $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{S}$ 1696 sst, $\nu\text{C}=\text{O}$ 1613 sst, $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{S}$ 845, 837 st, $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{S}$ 556 s, $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1340 st, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1150 st	
<b>8a</b>	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1204 st, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1050 st, $\nu\text{CO}$ 2023 sst	
<b>8b</b>	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1206 st, 1187 m, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1051 st, $\nu\text{CO}$ 2020 sst	
<b>9a</b>	$\nu\text{CO}$ 2022 sst, M-S: $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1188 sst, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1042 sst L-S: $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1324sst, $\nu_{\text{s}}1143\text{m-st}$	
<b>9b</b>	$\nu\text{CO}$ 2025 sst, M-S: $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1187 sst, $\nu_{\text{s}}1041$ sst L-S: $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1325 sst, $\nu_{\text{s}}1142\text{m-st}$	
<b>10</b>	$\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ 1322 sst, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ 1145 st	

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

M-S, L-S kennzeichnen am Metall bzw. am Liganden koordiniertes  $SO_2$ .

<sup>a)</sup>  $\text{PA}_2\text{t}_2$ :  $\tau\text{CH}_2$  7.82,  $\text{CH}_3$  8.83.

<sup>6)</sup> J. P. Fackler jr. und W. C. Seidel, *Inorg. Chem.* **8**, 1631 (1969); **11**, 2744 (1972).

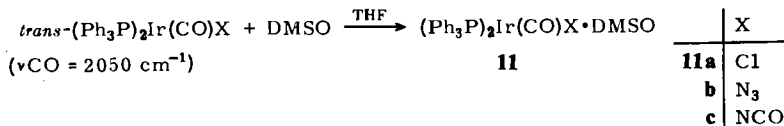
<sup>7)</sup> L. Vaska und S. S. Bath, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1333 (1966).

<sup>8)</sup> S. J. La Placa und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **5**, 405 (1966).

<sup>9)</sup> M. R. Snow und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **12**, 224 (1973).

**b** sind nur in SO<sub>2</sub>-Atmosphäre haltbar. Die  $\nu_{\text{as}}$ - und  $\nu_{\text{s}}$ -Schwingungen der N<sub>3</sub>- und NCO-Liganden bleiben nahezu unverändert. Aus (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> entsteht in flüssigem SO<sub>2</sub> das Addukt **10** mit SO<sub>2</sub>-Koordination an den Isocyanatliganden.

Während sich mit *N*-Sulfinylanilin PhNSO keine analogen Addukte erhalten lassen, liefert (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)X mit DMSO sehr stabile 5fach koordinierte Iridium-Komplexe.



Im Gegensatz zur Reaktion in Methanol bleibt hier das Pseudohalogenid am Metall gebunden.

Die kurzzeitige Verschiebung von  $\nu_{\text{S=O}}$  von 1070 auf 1170 cm<sup>-1</sup> sowie die Abschirmung der DMSO-Methylprotonen ( $\tau_{\text{CH}_3} = 6.4$  gegenüber 7.4 für freies DMSO, in CDCl<sub>3</sub>) lassen auf das Vorliegen von Iridium-S-Bindung in **11a–c** schließen.

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

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in absoluten Lösungsmitteln unter trockenem N<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub> durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Gerät Modell 325, die der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Gerät. Analysen und Schmp. sind in Tab. 2 aufgeführt.

*Bis(methoxysulfonyl)bis(triphenylphosphin)palladium(II) (1)*: In die Suspension von 715 mg (1.0 mmol) *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> in 50 ml Methanol wird unter Rühren 90 min SO<sub>2</sub> eingeleitet. Unter SO<sub>2</sub>-Aufnahme und leichter Erwärmung bildet sich eine intensiv gelbe Lösung, die i. Ölpumpenvak. bis zur Trübung eingeeengt wird. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther und Benzol gewaschen und getrocknet. Gelbliches Pulver. Ausb. 25%.

*Bis(methoxysulfonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (2a)*: Durch eine Suspension von 300 mg (0.37 mmol) *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)<sub>2</sub> in 30 ml Methanol wird 2 h SO<sub>2</sub> geleitet und dann 15 h gerührt. Das farblose mikrokristalline **2a** wird abfiltriert und mit Äther gewaschen, Ausb. 95%. Als organisches Produkt wurde Carbamidsäure-methylester aus der Mutterlauge isoliert und durch IR, NMR und Schmp. (54°C) identifiziert.

*cis-Diisocyanatobis(triäthylphosphin)platin(II)*: Eine Lösung von *cis*-(Ät<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub><sup>10)</sup> in Chloroform/Äthanol (10:1) wird 4 Tage mit der 20fachen molaren Menge Kaliumcyanat geschüttelt. Nach Filtrieren von ungelösten Salzen und Einengen wird mit Äther gefällt. Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther. Farblose, analysenreine Kristalle. Ausb. 90%. Schmp. 163°C. — IR:  $\nu_{\text{asNCO}}$  2222 sst,  $\nu_{\text{sNCO}}$  1340 cm<sup>-1</sup>.

*trans-Bis(methoxysulfonyl)bis(triäthylphosphin)platin(II) (2b)*: In die Suspension von 420 mg (0.81 mmol) *cis*-(Ät<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)<sub>2</sub> in 30 ml CH<sub>3</sub>OH wird 1 h SO<sub>2</sub> eingeleitet. Nach 20 h wird die entstandene Lösung auf das halbe Volumen eingeeengt und Äther bis zur Trübung zugegeben. Nach Kühlen auf -10°C farblose Kristalle. Ausb. 86%.

<sup>10)</sup> K. A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 237 (1936).

Tab. 2. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

	Summenformel	Mol.- Masse	Analyse			Schmp. (Zers.)
			C	H	N	
<b>1</b>	PdC <sub>38</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	821.2	Ber. 55.77 Gef. 55.44	4.42 4.12	—	116–118°C
<b>2a</b>	PtC <sub>38</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	909.9	Ber. 50.16 Gef. 49.72	3.99 3.46	—	187–188°C (Lit. <sup>3)</sup> 183–185°C)
<b>2b</b>	PtC <sub>14</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	621.6 638 <sup>a)</sup>	Ber. 27.05 Gef. 26.75	5.84 5.52	—	116°C
<b>3</b>	PtC <sub>39</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub> S	873.8	Ber. 53.61 Gef. 53.44	4.15 4.16	—	165°C
<b>4</b>	[PdC <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS] <sub>3</sub>	1298.3 1150 <sup>b)</sup>	Ber. 49.96 Gef. 51.05	3.49 3.68	—	105–110°C
<b>5</b>	[PdC <sub>20</sub> H <sub>21</sub> OPS] <sub>n</sub> <sup>c)</sup> (n=1)	446.8	Ber. 53.76 Gef. 54.08	4.74 4.32	—	128°C
<b>6</b>	[IrC <sub>23</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1277.6 1202 <sup>a)</sup>	Ber. 43.25 Gef. 42.58	4.26 4.28	—	163–165°C
<b>7b</b>	PtC <sub>37</sub> H <sub>30</sub> OP <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	811.5	Ber. 54.76 Gef. 54.63	3.72 3.60	—	267–269°C (Lit. <sup>6)</sup> 274–276°C)
<b>8a</b>	IrC <sub>37</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	850.9	Ber. 52.23 Gef. 51.87	3.55 3.63	4.94 4.96	—
<b>8b</b>	IrC <sub>38</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S	850.9	Ber. 53.98 Gef. 53.25	3.55 3.41	1.63 1.54	—
<b>9a</b>	IrC <sub>37</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	915.0	Ber. 48.60 Gef. 50.36	3.28 3.30	4.59 4.32	—
<b>9b</b>	IrC <sub>38</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	915.0	Ber. 49.88 Gef. 48.30	3.28 3.28	1.53 1.55	—
<b>10</b>	PdC <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	843.2	Ber. 54.13 Gef. 54.10	3.59 3.87	3.32 3.52	—
<b>11a</b>	IrC <sub>39</sub> H <sub>42</sub> ClO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S	858.4	Ber. 54.57 Gef. 54.31	4.23 4.19	—	210°C
<b>11b</b>	IrC <sub>39</sub> H <sub>42</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S	865.0	Ber. 54.15 Gef. 53.55	4.20 3.93	4.86 4.62	240°C
<b>11c</b>	IrC <sub>40</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	865.0	Ber. 55.55 Gef. 55.02	4.20 3.92	1.62 1.46	235°C

a) Osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>.

b) Osmometrisch in Benzol.

c) S ber. 3.97 gef. 3.65.

(Methoxycarbonyl)(methoxysulfonyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**3**): Eine Suspension von 500 mg (0.61 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)CO<sub>2</sub>Me<sup>11)</sup> in 40 ml Methanol wandelt sich beim 2stdg. Einleiten von SO<sub>2</sub> in eine klare Lösung um. Einengen und Zusatz von Äther ergibt farblose Kristalle von **3**, die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden. Ausb. 83%.

Tris[schwefeldioxid](triphenylphosphin)palladium(0) (**4**): Durch ein Gemisch von 0.5 mmol (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> und 50 ml Methanol oder Äthanol wird unter Rühren 7 h SO<sub>2</sub> geleitet. Der dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 75%.

(Dimethylsulfoxid)(triphenylphosphin)palladium(0) (**5**): 1 mmol (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> wird mit 1 ml DMSO und 30 ml Methanol 20 h gerührt. Abfiltrieren und Waschen mit Äther gibt leuchtend rotes **5**. Ausb. 80%. **5** ist in den üblichen organischen Solventien nur wenig löslich. — NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ CH<sub>3</sub> 6.60.

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

*Dicarbonyltetrakis(dimethylsulfoxid)bis(triphenylphosphin)diiridium(0)* (**6**): 400 mg (0.5 mmol) *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)NCO, 1 ml DMSO und 20 ml Methanol werden 1 d gerührt. Die klare, gelbe Lösung wird i. Vak. auf 5 ml eingengt. Durch Zugabe von Äther farblose Kristalle. Ausb. 72%. — NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ CH<sub>3</sub> 6.60.

*S,S'*-Dithiocarbonatobis(triphenylphosphin)platin(II) (**7b**): 1 mmol (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)<sub>2</sub> wird in 50 ml Methanol und 20 ml CS<sub>2</sub> suspendiert und 3 d gerührt. Abziehen des CS<sub>2</sub>, Filtrieren, Trocknen und Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther liefert farbloses, mikrokristallines **7b**. Ausb. 95%.

#### SO<sub>2</sub>-Addukte

*Azidocarbonyl(schwefeldioxid)bis(triphenylphosphin)iridium(I)* (**8a**) und *Carbonylisocyanato(schwefeldioxid)bis(triphenylphosphin)iridium(I)* (**8b**): In die Lösung von je 100 mg (0.13 mmol) *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)X in 20 ml Benzol wird unter Rühren SO<sub>2</sub> eingeleitet. Nach wenigen min färbt sich die gelbe Lösung grün und beginnt sich zu trüben. Nach 30 min wird der quantitativ gebildete hellgrüne Niederschlag abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 96%. Die entsprechenden Rhodiumverbindungen (z. B. (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Rh(CO)NCO·SO<sub>2</sub> ν<sub>CO</sub> 2030, ν<sub>as</sub>SO<sub>2</sub> 1222, ν<sub>s</sub>SO<sub>2</sub> 1057 cm<sup>-1</sup>) sind labil und geben i. Vak. SO<sub>2</sub> ab.

*Azidocarbonylbis(schwefeldioxid)bis(triphenylphosphin)iridium(I)* (**9a**) und *Carbonylisocyanatobis(schwefeldioxid)bis(triphenylphosphin)iridium(I)* (**9b**): 100 mg *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)X in 5 ml Methanol werden bei 0°C 2 h unter Rühren einem SO<sub>2</sub>-Strom ausgesetzt. Das verschlossene Reaktionsgefäß wird 1 d bei -10°C stehengelassen und danach das leuchtend grüne Bisaddukt abfiltriert und in SO<sub>2</sub>-Atmosphäre über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 90%. Durch kurzzeitiges Erwärmen über 100°C, Anlegen von Hochvak. oder Lösen in Benzol gehen **9a, b** in **8a, b** über.

*Diisocyanatobis(schwefeldioxid)bis(triphenylphosphin)palladium(II)* (**10**): 357 mg (0.5 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> werden 12 h bei -20°C in flüssigem SO<sub>2</sub> gerührt. Durch Verdampfen des SO<sub>2</sub> erhält man gelblichweißes **10**. Ausb. 95%. — (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCO)<sub>2</sub> bildet kein Addukt.

#### Dimethylsulfoxid-Addukte

*Carbonylchloro(dimethylsulfoxid)-* (**11a**), *Azidocarbonyl(dimethylsulfoxid)-* (**11b**) und *Carbonyl(dimethylsulfoxid)isocyanato-bis(triphenylphosphin)iridium(I)* (**11c**): Je 100 mg *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)X werden in 20 ml THF gelöst und 4 ml DMSO zugegeben. Nach 20 h wird das THF i. Vak. abgezogen und nach 1 h Kühlen auf -20°C das farblose Addukt abgesaugt, das mit 10 ml Äther gewaschen und 6 h i. Hochvak. bei 50°C getrocknet wird. Ausb. 80%. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ CH<sub>3</sub> 6.4.

[72/74]