

## Darstellung und Reaktionen von *trans*-Cyano(pseudo)halogenobis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplexen<sup>1)</sup>

Wolfgang Beck\* und Karl Schorpp

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

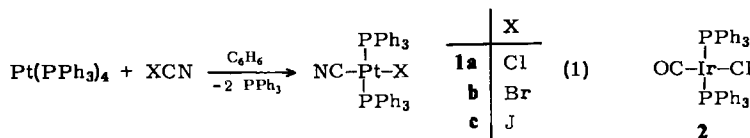
Eingegangen am 24. März 1975

Die oxidative Addition von Halogencyan an  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  liefert die gemischten *trans*-Cyanohalogeno-Komplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{X})\text{CN}$  **1a–c**. In diesen kann Halogenid aufgrund des *trans*-Effekts der Cyanogruppe leicht durch andere anionische Liganden ausgetauscht werden. Die Azid- und Fulminatliganden in **1d** und **g** sind besonders reaktiv und lassen sich unter milden Bedingungen in die Iso(thio)cyanato-Gruppe umwandeln. Der durch Cycloaddition von Acetonitril an die Azidgruppe von **1d** gebildete Komplex **4b** enthält  $\text{N}^1$ - und  $\text{N}^2$ -gebundene 5-Methyltetrazolat-Liganden. Oberhalb  $150^\circ\text{C}$  wird eine  $\text{N}^1 \leftrightarrow \text{N}^2 \leftrightarrow \text{N}^3 \leftrightarrow \text{N}^4$ -Fluktuation des koordinierten Tetrazolats festgestellt.

### Preparation and Reactivity of *trans*-Cyano(pseudo)halogenobis(triphenylphosphine)platin(II) Complexes<sup>1)</sup>

The oxidative addition of cyanogen halides to  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  affords the mixed *trans*-cyanohalogeno complexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{X})\text{CN}$  **1a–c**. In these complexes the halide ligands can be easily exchanged by other anions due to the *trans* effect of the cyanide group. The azide and fulminate ligand of **1d** and **g** can be converted under mild conditions into iso(thio)cyanato groups. The cycloadduct **4b** of **1d** and acetonitrile contains  $\text{N}^1$ - and  $\text{N}^2$ -bonded 5-methyltetrazolate ligands. Above  $150^\circ\text{C}$  fluxional exchange  $\text{N}^1 \leftrightarrow \text{N}^2 \leftrightarrow \text{N}^3 \leftrightarrow \text{N}^4$  of the coordinated tetrazolate is observed.

Die planaren *trans*-Cyanobis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplexe des Typs **1** (X = anionischer Ligand) sind isoster<sup>2)</sup> mit der „Vaska“-Verbindung **2**; Cyanid- und CO-Liganden zeigen ähnlich großen *trans*-Effekt.



Im Rahmen unserer Arbeiten über die Darstellung und die spektroskopischen Eigenschaften von Pseudohalogenid-Komplexen wird über eine Reihe von Verbindungen **1** mit verschiedenen anionischen Liganden und deren Reaktionen berichtet.

<sup>1)</sup> XLVII. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XLVI. Mitteil.: K. v. Werner, W. Beck und U. Böhner, Chem. Ber. 107, 2434 (1974).

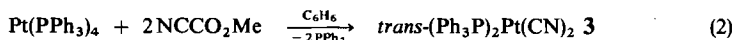
<sup>2)</sup> R. Schlodder, S. Vogler und W. Beck, Z. Naturforsch. 27B, 463 (1972).

## 1. Darstellung

*trans*-Cyanohalogenobis(triphenylphosphin)-Verbindungen **1** entstehen durch oxidative Addition von Halogencyan an Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> gemäß (1). Die „gemischten“ Komplexe werden beim Einleiten des mit N<sub>2</sub> verdünnten Halogencyans in die Benzol-Lösung von Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Die Reaktion entspricht der oxidativen Addition von Halogenen, Alkylhalogeniden<sup>3)</sup> oder Dicyan<sup>4)</sup> an Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

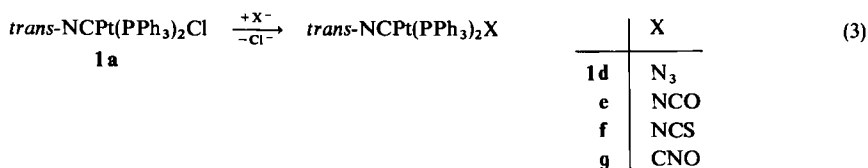
Zum Mechanismus der Reaktion, die über Radikale<sup>5)</sup>, über einen S<sub>N</sub>2-Typ-Übergangszustand oder konzertiert<sup>6)</sup> unter homo- oder heterolytischer Spaltung der Cyan-Halogen-Bindung ablaufen kann, wurden von uns keine Untersuchungen durchgeführt. Das Auftreten der *trans*-Verbindungen **1** läßt keinen Schluß auf den Mechanismus zu, da sich etwa gebildetes *cis*-Isomeres rasch in die thermodynamisch stabilere *trans*-Verbindung umwandeln kann.

Auch einfache organische Cyanverbindungen wie C(CN)<sub>4</sub><sup>7)</sup> und Cyanameisensäure-ester reagieren unter Spaltung der C–C-Bindung zu Cyanoplatin(II)-Komplexen. Die Umsetzung mit NCCO<sub>2</sub>Me erfordert gegenüber den Reaktionen mit (CN)<sub>2</sub> und C(CN)<sub>4</sub> bereits höhere Temperaturen oder sehr lange Reaktionszeiten (Gl. 2).



Der erwartete gemischte Cyano(methoxycarbonyl)-Komplex (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CN)CO<sub>2</sub>Me wurde nicht erhalten.

Aufgrund des hohen *trans*-Effekts der Cyanogruppe können die *trans*-ständigen Halogenid-Liganden in heterogener Reaktion leicht gegen andere anionische Liganden ausgetauscht werden; besonders leicht erfolgt die Substitution von Chlorid, s. (3).



Nach dieser Methode läßt sich eine Reihe von Komplexen des Typs **1** mit verschiedenen Anionen<sup>\*)</sup> gezielt darstellen. Die Reaktion mit Fulminat erfolgte in homogener Phase unter Verwendung von AsPh<sub>4</sub>[CNO]<sup>8)</sup>. Der Azido-Komplex **1 d** ist wesentlich reaktiver

\*) Halogenid läßt sich in 1 z. B. auch durch SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup>, Phthalimid oder andere heterocyclische Anionen wie z. B. Thiatriazolmercaptid, Mercaptotetrazolat, Oxotetrazolinat austauschen.

3) Zusammenfassende Darstellung: R. Ugo, Coord. Chem. Rev. **3**, 319 (1968); J. Halpern, Acc. Chem. Res. **3**, 386 (1970); J. P. Collmann und W. R. Roper, Adv. Organomet. Chem. **7**, 53 (1968).

4) B. J. Argento, P. Fitton, J. E. McKeon und E. A. Rick, Chem. Commun. **1969**, 1427; M. Bressan, G. Favero, B. Corrain und A. Truco, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 203 (1971).

5) J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger und J. A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4043 (1972); J. A. Labinger, A. V. Kramer und J. A. Osborn, ebenda **95**, 7908 (1973); M. F. Lappert und P. W. Lednor, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 948; P. K. Wong, K. S. Y. Lau und J. K. Stille, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5956 (1974).

6) P. B. Chock und J. Halpern, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3511 (1966); I. C. Donek und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1969**, 2604; A. J. H. Davis und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **10**, 1651 (1971); **9**, 2658 (1970); R. Ugo, A. Pasini, A. Fusi und S. Centini, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7364 (1972); J. P. Collman und M. R. MacLaury, ebenda **96**, 3019 (1974).

7) W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlodder und H. S. Smedal, Chem. Ber. **106**, 2144 (1973).

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

und auch lichtempfindlicher als *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; seine Darstellung erfordert Ausschluß von Licht.

## 2. Struktur

Der stark *trans*-dirigierende Einfluß des Cyanoliganden führt bei allen dargestellten Verbindungen **1** zur ausschließlichen Bildung der *trans*-Isomeren. Dafür sprechen bereits die Dipolmomente von  $5 \pm 1$  Debye (in Benzol) der Verbindungen **1 a**–**c** (*cis*-Komplexe (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtX<sub>2</sub> zeigen Dipolmomente von 10–15 Debye). Nach den Dipolmomentmessungen läßt sich jedoch ein Isomeren-Gemisch nicht ausschließen.

Eine eindeutige Entscheidung ist mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren möglich (Tab. 1). Für das *trans*-Isomere **1** ist nur ein <sup>31</sup>P-Signal der beiden äquivalenten Phosphoratome zu erwarten; das *cis*-Isomere liefert ein Zwei-Linienspektrum mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 1 (<sup>31</sup>P<sub>(1)</sub> *trans* zu CN und <sup>31</sup>P<sub>(2)</sub> *trans* zu X). Daher sollten bei einem *cis-trans*-Gemisch im Konzentrationsverhältnis *trans* : *cis* = *a* : *b* drei Linien mit den Intensitäten  $a : \frac{b}{2} : \frac{b}{2}$  erscheinen.

Tab. 1. <sup>31</sup>P-Chemische Verschiebungen und <sup>195</sup>Pt-<sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten der Verbindungen **1** und **4** (in CHCl<sub>3</sub> mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externem Standard)

	δ (ppm)	J <sub>Pt-P</sub> (Hz)
<b>1 b</b>	-17.7	—
<b>d</b>	-18.3	2560
<b>e</b>	-16.7	2470
<b>f</b>	-16.7	2417
<b>4 a</b>	-17.9	—
<b>b</b>	-17.7	—

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen (cm<sup>-1</sup>) der Verbindungen **1** und **4** (in CHCl<sub>3</sub>)

	νCN	sonstige Absorptionen
<b>1 a</b>	2133	
<b>b</b>	2133	
<b>c</b>	2133	
<b>d</b>	2134	2064 (ν <sub>as</sub> N <sub>3</sub> )
<b>e</b>	2137	2253 (ν <sub>as</sub> NCO)
<b>f</b>	2141	2111 (ν <sub>as</sub> NCS)
<b>g</b>	2140	2189 (ν <sub>as</sub> CNO), 1153 (ν <sub>s</sub> CNO)
<b>4 a</b>	2143	
<b>b</b>	2143	

Im Experiment wurde stets eine Linie mit zwei Satelliten (Kopplung von <sup>31</sup>P mit <sup>195</sup>Pt) gefunden. Auch die Kopplungskonstanten J<sub>Pt-P</sub> im Bereich von 2500 Hz weisen die Verbindungen **1** eindeutig als *trans*-Komplexe aus.

Im IR sind die ν<sub>as</sub>-Schwingungen der Komplexe **1 d**–**f** mit X = N<sub>3</sub>, NCO und NCS gegenüber *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtX<sub>2</sub> um 10–20 cm<sup>-1</sup> nach größeren Wellenzahlen verschoben; ν<sub>as</sub>CNO in **1 g** erscheint dagegen unverändert zu *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CNO)<sub>2</sub><sup>8)</sup> bei 2189 cm<sup>-1</sup>. Der Isothiocyanato-Komplex **1 f** liegt nach den IR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren als N-

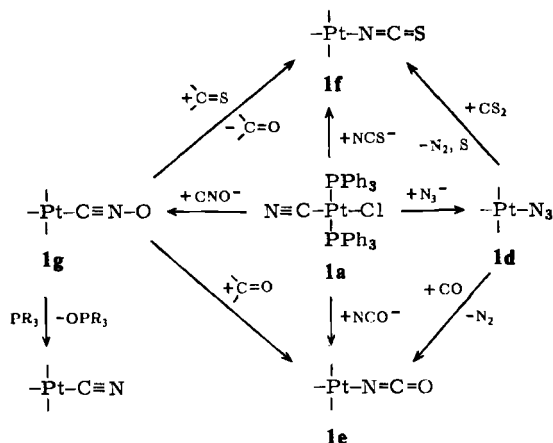
koordinierte Verbindung vor. *trans*-( $\text{Ät}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pt}(\text{H})(\text{NCS})$  wurde dagegen in Lösung als Gemisch der SCN- und NCS-Komplexe identifiziert<sup>9)</sup>.

Die  $\nu\text{CN}$ -Frequenzen der Verbindungen 1 sind in Tab. 2 aufgeführt. Über die IR-Intensitäten der  $\nu\text{CN}$ -Schwingungen, die sich entsprechend dem  $\sigma,\pi$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorvermögen des *trans*-ständigen Liganden X ändern, wurde früher berichtet<sup>2)</sup>.

### 3. Reaktivität

Die Cyanogruppe in 1 erleichtert nicht nur die Substitution des *trans*-ständigen Liganden, sondern führt auch zu einer wesentlichen Steigerung der Reaktivität am *trans*-Liganden X. So läßt sich eine Reihe von Reaktionen am Azid- oder Fulminat-Liganden, die früher mit anderen Komplexen beobachtet wurden<sup>8, 10, 11, 12)</sup>, unter sehr milden Bedingungen durchführen.

Fulminat in **1g** reagiert mit organischen Carbonyl- oder Thionverbindungen über eine Cycloaddition zu  $-\text{NCO}$ - bzw.  $-\text{NCS}$ -Komplexen; mit Phosphin erfolgt Reduktion zum Cyanid. Auch Azid in **1d** liefert mit CO bzw.  $\text{CS}_2$  die entsprechenden  $-\text{NCO}$ - bzw.  $-\text{NCS}$ -Verbindungen. Das Schema zeigt die Umwandlung der verschiedenen *Pseudo*-halogenid-Liganden:



### 4. (2 + 3)-Cycloadditionen von organischen Nitrilen an die Azidgruppe von 1d

Während Cycloadditionen organischer Azide nur mit elektronenarmen Nitrilen erfolgen<sup>13)</sup>, bilden sich Tetrazolato-Verbindungen durch Reaktion von Azido-Metall-Komplexen unter überraschend milden Bedingungen<sup>11)</sup>.

<sup>9)</sup> J. Powell und B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3879; H. Bönemann, *Angew. Chem.* **82**, 699 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 736 (1970); G. Socrates, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1667 (1969).

<sup>10)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schüchl, *Chem. Ber.* **102**, 1976 (1969); W. Beck und W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **79**, 146 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 169 (1967).

<sup>11)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, *Chem. Ber.* **102**, 3637 (1969); P. Kreutzer, Ch. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, D. Spencer und R. Mason, *Z. Naturforsch.* **27B**, 745 (1972).

<sup>12)</sup> W. Beck, *J. Organomet. Chem. Rev. A* **7**, 159 (1971).

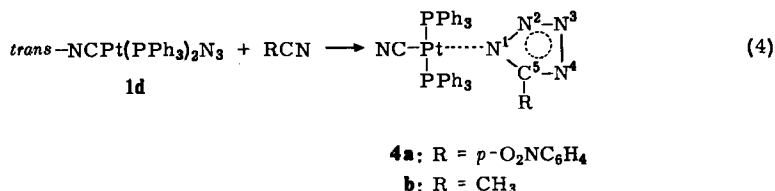
<sup>13)</sup> W. R. Carpenter, *J. Org. Chem.* **27**, 2085 (1962); J. S. Milhinia und R. M. Herbst, ebenda **15**, 1082 (1950).

Für den Ablauf der Cycloaddition des Azidliganden in planaren  $d^8$ -Komplexen mit Nitrilen lassen sich folgende alternative Mechanismen diskutieren:

a) Ein elektro- oder nucleophiler Angriff des Nitrils am Metall und anschließende Cycloaddition an den Azidliganden; die Koordination des Nitrils kann dabei durch  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Bindung an das Metall erfolgen.

b) Eine Cycloaddition von Nitril und Azidliganden ohne Beteiligung des Metallatoms.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Cycloaddukts aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  und Benzonnitril ergab, daß in dem *trans*-Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CPh})_2$  die zwei Tetrazolatringe über  $\text{N}^2$  an Palladium gebunden sind<sup>14)</sup>. Diese Orientierung steht im Einklang mit einer Wechselwirkung zwischen Metall und Nitrilstickstoff im aktivierten Komplex. Schwierigkeiten bei der IR-kinetischen Untersuchung der Cycloadditionsreaktionen der Diazido-Komplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) sind der mehrstufige Reaktionsverlauf (zwei reaktive  $\text{N}_3$ -Gruppen) sowie das Vorliegen von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  als *cis-trans*-Isomerengemisch. **1d** ist dagegen zur Untersuchung der Cycloadditionsreaktion (4) besonders geeignet, da nach den  $^{31}\text{P}$ -Spektren **1d** und **4** quantitativ als *trans*-Isomere auftreten. Zudem steht in **1d** nur eine Azidgruppe zur Verfügung; die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  kann daher direkt aus der Abnahme der integralen Intensität der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande ermittelt werden. Auch ist **1d** im Gegensatz zum früher untersuchten isosteren Iridium-Komplex *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ <sup>14)</sup> luftstabil.



Die Reaktivität des Monoazido-Komplexes **1d** ist wesentlich größer als die der *cis*-Diazido-Komplexe  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ . Für die Reaktion mit Benzonnitril wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten festgestellt:

$$\begin{array}{l} \text{cis-}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2/\text{Benzonnitril: } k_{\text{obs}} = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad k'_{\text{obs}} = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} (50^\circ\text{C}) \\ \text{trans-}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{CN})/\text{Benzonnitril: } k_{\text{obs}} = 18.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} (36^\circ\text{C}) \end{array}$$

Bei Zugabe des freien Benzonnitrils zu einer Lösung von **1d** in  $\text{CHCl}_3$  kann weder im IR- noch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Komplex mit koordiniertem Nitril nachgewiesen werden. Ein fünffach koordinierter Komplex ist somit in meßbarer Konzentration nicht vorhanden, d. h. im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt treffen Azidokomplex und Nitril zum aktivierten Komplex zusammen.

Die Cycloaddition von **1d** mit dem wenig reaktiven Acetonitril erfolgt bereits bei  $40^\circ\text{C}$ . **4b** liegt nach dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in zwei Isomeren vor. Es werden zwei scharfe Methylprotonen-Signale ( $-1.54$  und  $-1.85$  ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) im Intensitätsverhältnis 44 : 56 gefunden. Die Summe der Flächenintegrale der beiden Methylprotonen-Signale zur Fläche des Phenylprotonen-Multipletts beträgt wie erwartet 1 : 10. Aus diesem Ergeb-

<sup>14)</sup> J. C. Weis und W. Beck, unveröffentlicht.

nis geht eindeutig hervor, daß **4b** als Gemisch der Isomeren mit  $N^1$ - und  $N^2$ -koordiniertem 5-Methyltetrazolat vorliegt, da  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch die *trans*-Konfiguration gesichert ist.

Bei planaren *cis*- und *trans*-Bis(5-methyltetrazolato)-Komplexen  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_4\text{CCH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) sind mehrere Isomere nachgewiesen worden<sup>11,15</sup>. Der Mechanismus der Isomerisierung solcher Phosphin-Palladium-Komplexe mit 5-Methyl- und 5-(Trifluormethyl)tetrazolat-Liganden wurde vor kurzem eingehend untersucht<sup>15</sup>. Das  $\text{CH}_3$ - $^1\text{H}$ -NMR-Signal von **4b** bei  $-1.85$  ppm wird dem  $N^2$ -Isomeren zugeordnet; das Signal bei höherem Feld schreiben wir dem  $N^1$ -Isomeren zu, da die Koordination über  $N^1$  die diamagnetische Abschirmung der Methylgruppe durch das Metall erhöht.

Monotetrazolato-Komplexe des Typs  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{RCN}_4)$  treten ebenfalls als  $N^1$ - und  $N^2$ -Isomere auf<sup>16</sup>. Nach MO-Berechnungen von Jonassen et al.<sup>16</sup> sind die vier N-Atome im Tetrazolat-Ion energetisch äquivalent, d. h. bei höherer Temperatur ist (abhängig von der Metall-N-Bindungsstärke) eine Fluktuation  $N^1 \leftrightarrow N^2 \leftrightarrow N^3 \leftrightarrow N^4$  des koordinierten Tetrazolatliganden zu erwarten und inzwischen auch nachgewiesen worden<sup>11,15</sup>.

Eine Lösung von *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{N}_4\text{CCH}_3)$  in *o*-Dichlorbenzol zeigt wie in  $\text{DCCl}_3$  ein Zweilinienspektrum (bei  $-1.62$  und  $-1.96$  ppm) der Methylprotonen. Temperaturerhöhung führt zur Verringerung des Abstandes, und ab etwa  $150^\circ\text{C}$  tritt deutliche Linienverbreiterung auf. Dabei verbreitert sich das Signal des  $N^1$ -Isomeren bei hohem Feld wesentlich rascher als dasjenige des  $N^2$ -Isomeren. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Erwartungen einer statistischen Analyse: Bei einer  $1 \leftrightarrow 2$ ,  $2 \leftrightarrow 3$ ,  $3 \leftrightarrow 4$ -Fluktuation geht der  $N^1$  koordinierte Ligand in das  $N^2$ -Isomere über, der  $N^2$ -koordinierte Ligand kann sich alternativ in das  $N^1$ -Isomere umwandeln oder in das  $N^3$ -Isomere (wegen der  $C_{2v}$ -Symmetrie des Methyltetrazolat-Liganden ist  $N^3$ -identisch mit  $N^2$ -Koordination sowie  $N^1$ - mit  $N^4$ -Koordination). Der Koaleszenzpunkt konnte aus gerätetechnischen Gründen nicht mehr erreicht werden; durch Extrapolation wird er auf  $200$ – $230^\circ\text{C}$  geschätzt. Die Reversibilität der Linienverbreiterung wurde geprüft: Bei abnehmender Temperatur sinken die Linienbreiten wieder auf die ursprünglichen Werte ab. Das Konzentrationsverhältnis der Isomeren ist innerhalb der Fehlergrenze invariant gegen Temperaturänderung.

Unter dem Aspekt der hohen Umwandlungstemperatur der  $N^1$ - und  $N^2$ -Isomeren ineinander ist ein Mechanismus der Cycloaddition über Metall-Nitril-N-Wechselwirkung zum  $N^2$ -Methyltetrazolat und anschließende Isomerisierung unwahrscheinlich. Anscheinend erfolgt die Aktivierung der Reaktion durch das Metall über die Beeinflussung des Azids.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

<sup>15</sup>) D. A. Redfield, J. H. Nelson, R. A. Henry, D. W. Moore und H. J. Jonassen, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6298 (1974).

<sup>16</sup>) J. H. Nelson, D. L. Schmitt, R. A. Henry, D. W. Moore und H. B. Jonassen, Inorg. Chem. **9**, 2678 (1970).

## Experimenteller Teil

1. *trans-Chlorocyanobis(triphenylphosphin)platin(II)* (**1a**): 1.3 g (1 mmol)  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  werden in einem 200-ml-Schlenkrohr mit aufgesetzter Gaszuführung und -ableitung in 100 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem, trockenen Benzol gelöst. Die folgende Operation wird wegen der Giftigkeit des Chlorcyans in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt: Ein kräftiger, trockener Stickstoffstrom wird in einer auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlten (Aceton/Trockeneis) Falle mit reinstem (absolut  $\text{Cl}_2$ -freien) Chlorcyan in sehr großer Verdünnung beladen. Durch Heben und Senken der Falle im Kühlbad wird die Konzentration des  $\text{ClCN}$  so eingestellt, daß nach etwa 5 min Einleiten des Gasstroms in die benzolische  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ -Lösung die anfangs tiefgelbe Farbe nahezu verblaßt. Bereits während der Reaktion fallen farblose Kristalle aus; nach beendeter Gaseinleitung wird die Kristallisation durch zwei-stündiges Stehenlassen der Lösung bei Raumtemp. vervollständigt. Der Niederschlag wird abgesaugt (Mutterlauge farblos), mit Benzol gewaschen und bei  $20^\circ\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet. **1a** ist in organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich. Ausb. 90% (700 mg).

2. *trans-Bromocyanobis(triphenylphosphin)platin(II)* (**1b**): In eine Lösung von 1.7 g (1.3 mmol)  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  in 100 ml trockenem Benzol wird (analog zur Reaktion mit  $\text{ClCN}$ ) ein mit  $\text{BrCN}$  beladener trockener Stickstoffstrom eingeleitet. Die Falle wird mit Eiswasser gekühlt. Die tiefgelbe Lösung wird innerhalb 1 min entfärbt. Nach 1 h Stehenlassen bei Raumtemp. werden die blaßgelben Kristalle gewaschen. Trocknen im Hochvakuum. Ausb. 80–90%.

3. *trans-Cyanojodobis(triphenylphosphin)platin(II)* (**1c**): 1.3 g (1 mmol)  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  werden in 50 ml Benzol und  $\text{N}_2$ -Atmosphäre unter kräftigem Rühren mit 0.17 g frisch vorbereitetem farblosen Jodycyan in kleinen Anteilen versetzt. Unter Lichtausschluß wird die Lösung im verschlossenen Schlenkrohr 30 min stehengelassen, wobei sich die Substanz teilweise in kleinen durchsichtig gelborangefarbenen Kristallen abscheidet. Die Lösung wird anschließend im Wasserstrahlvak. auf das halbe Volumen eingeeengt und mit 20 ml Äther/Petroläther (1 : 1) versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 90%.

4. *Reaktion von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  mit Cyanameisensäure-methylester; trans-Dicyanobis(triphenylphosphin)platin(II)* (**3**)

a) 0.6 g (0.5 mmol)  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  werden in 15 ml Benzol mit 100 mg (1 mmol) Cyanameisensäure-methylester versetzt. Unter  $\text{N}_2$  mit aufgesetztem Hg-Überdruckventil wird die Lösung unter Rückfluß gekocht, die nach etwa 30 min farblos wird. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle, die zur Entfernung von eingeschlossenem Chloroform 2 Tage bei  $100^\circ\text{C}$  im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 80%.

b) 1.2 g (1 mmol)  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  in 50 ml absol. Benzol werden mit 100 mg (1 mmol) Cyanameisensäure-methylester 2 Monate bei Raumtemp. unter Ausschluß von Licht aufbewahrt. Die gut ausgebildeten durchsichtigen Kristalle werden abgesaugt (Mutterlauge hellgelb) und im Hochvak. getrocknet, wo sie unter Verlust von Benzol zu einem farblosen Pulver zerfallen. Ausb. 40–50%. – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{CN}}$  2132  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (771.7) Ber. C 59.14 H 3.92 N 3.63 Gef. C 59.99 H 3.93 N 3.34

5. *trans-Azidocyanobis(triphenylphosphin)platin(II)* (**1d**): 800 mg (1 mmol) *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$  (**1a**) werden in 170 ml p. a. Chloroform suspendiert und mit 7 g fein pulverisiertem Natriumazid versetzt. Unter strengem Lichtausschluß wird das Gemisch 5 Tage geschüttelt. Der Chloro-komplex geht dabei langsam in Lösung unter Bildung des leicht löslichen Azidocyano-Komplexes. Die Lösung wird unter sorgfältigem Lichtausschluß von festen  $\text{NaN}_3$  abfiltriert und bei Raumtemp. i. Vak. auf 10 ml eingeeengt. Füllen mit Petroläther ergibt farblose Kristalle, die sich bereits im diffusen Tageslicht innerhalb weniger min gelb verfärben. Die Verbindung ist nicht schlagempfindlich und verbrennt rasch mit gelber Flamme. Ausb. 90%.

6. *trans-Cyanoisocyanatobis(triphenylphosphin)platin(II)* (**1e**)

a) 800 mg (1 mmol) **1a** werden in 150 ml Chloroform mit 5 g fein pulverisiertem KOCN 5 Tage geschüttelt. Die filtrierte Lösung wird bei Raumtemp. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt (etwa auf 5 ml) und die Fällung durch Zutropfen von Petroläther/Äther (1 : 1) vervollständigt. Farblose, nicht lichtempfindliche Kristalle. Ausb. 90%.

b) In eine Lösung von 100 mg (0.12 mmol) **1d** in 10 ml Chloroform wird bei Raumtemp. in einem gut ziehenden Abzug CO-Gas eingeleitet (1 at). Nach 13 h wird zur Trockene eingedampft. Farblose Kristalle aus  $\text{CHCl}_3$ /Äther unter Zusatz von etwas Triphenylphosphin. Ausb. 80%.

c) 100 mg (0.12 mmol) **1g** werden in etwa 20 ml Chloroform mit 20 mg (0.12 mmol) Benzophenon 24 h auf 30°C erwärmt. Die farblose Lösung wird i. Vak. eingengt und der trockene Rückstand zur Entfernung des Benzophenons mit Äther gewaschen. Aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther farbloses Kristallpulver. Ausb. 90%.

7. *trans-Cyano(isothiocyanato)bis(triphenylphosphin)platin(II)* (**1f**)

a) 300 mg (0.4 mmol) **1a** werden mit 3.5 g frisch umkristallisiertem Kaliumthiocyanat in 70 ml absol. Methylenchlorid 5 Tage geschüttelt (Lichtausschluß!). Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter 6. beschrieben. Leicht gelbliche Kristalle, etwas lichtempfindlich. Ausb. 70–80%.

b) 100 mg (0.12 mmol) **1d** werden in 5 ml absol. Methylenchlorid und 1 ml frisch dest.  $\text{CS}_2$  10 h unter Lichtausschluß auf 30–35°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und der schwach gelbliche Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroläther umgefällt. Ausb. 70%.

c) 100 mg (0.12 mmol) **1g** werden in 30 ml trockenem Methylenchlorid mit 50 mg (0.25 mmol) Thiobenzophenon unter Ausschluß von Feuchtigkeit über Nacht in einem Wasserbad auf 30°C erwärmt. Die anfangs tiefblaue Lösung nimmt langsam einen grünlich-blauen Farbton an. Die Lösung wird auf etwa 1 ml eingengt und mit Äther/Petroläther (1 : 1) gefällt. Farblose Kristalle. Das Produkt ist ein Gemisch aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{NCS})$  und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{NCO})$  (**1f, e**), da während der Reaktion Benzophenon entsteht, das seinerseits Fulminat in Isocyanat überführt. Ausb. 80%.

Tab. 3. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

	Summenformel	Mol.-Masse	Analyse		
			C	H	N
<b>1a</b>	$\text{PtC}_{37}\text{H}_{30}\text{ClNP}_2$	781.0	Ber. 56.89	3.87	1.79
			Gef. 56.98	4.20	1.54
<b>b</b>	$\text{PtC}_{37}\text{H}_{30}\text{BrNP}_2$	825.6 808 <sup>a)</sup>	Ber. 53.83	3.66	1.69
			Gef. 53.68	3.86	1.46
<b>c</b>	$\text{PtC}_{37}\text{H}_{30}\text{JNP}_2$	872.6 895 <sup>a)</sup>	Ber. 50.93	3.47	1.60
			Gef. 50.95	3.79	1.32
<b>d</b>	$\text{PtC}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2$	787.7	Ber. 56.42	3.84	7.11
			Gef. 55.80	4.06	6.97
<b>e</b>	$\text{PtC}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OP}_2$	787.7	Ber. 57.94	3.84	3.56
			Gef. 57.98	3.92	3.52
<b>f</b>	$\text{PtC}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$	803.8	Ber. 56.78	3.76	3.48
			Gef. 55.33 <sup>b)</sup>	4.24	3.23
<b>4a</b>	$\text{PtC}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2$	935.8	Ber. 56.47	3.66	8.98
			Gef. 54.13 <sup>b)</sup>	3.58	8.26
<b>b</b>	$\text{PtC}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{P}_2$	828.8	Ber. 56.52	4.01	8.45
			Gef. 56.18	4.34	8.29

<sup>a)</sup> Osmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>b)</sup> Zu niedrige C-Analysen kommen bei solchen Phosphin-Komplexen häufiger vor, da in Lösung teilweise Abspaltung von  $\text{PR}_3$  erfolgen kann.



8. *trans-Cyanofulminatobis(triphenylphosphin)platin(II)* (**1g**): Eine gesättigte Lösung von 81 mg (0.1 mmol) **1a** wird in Chloroform mit 45 mg (0.11 mmol)  $[\text{AsPh}_4]\text{CNO}^{\text{8)}$  versetzt. Nach 2 min wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zur Entfernung des gebildeten  $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$  mit dest. Wasser und Äthanol gewaschen. Ausb. 90%. Der Cyanofulminato-Komplex kann durch mehrstündiges Erwärmen mit  $\text{PPh}_3$  in  $\text{CHCl}_3$  auf  $60^\circ\text{C}$  zum Dicyanokomplex *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$  reduziert werden (vgl. l. c.<sup>8)</sup>). IR-spektroskopisch identifiziert durch Vergleich mit einer authent. Probe.

9. *Cyano[5-(4-nitrophenyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphin)platin(II)* (**4a**): 200 mg (0.25 mmol) *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$  (**1d**) werden in 5 ml Chloroform mit 75 mg (0.5 mmol) 4-Nitrobenzonnitril 10 h bei  $50^\circ\text{C}$  äußerer Badtemp. umgesetzt. Die blaßgelbe Lösung wird eingengt und der Rückstand mit wenig Äther gewaschen. Blaßgelbe Kristalle.

Die Umsetzung mit  $\text{PhCN}$  analog zu l. c.<sup>10)</sup> führt zum entsprechenden 5-Phenyltetrazolato-Komplex (nicht durch C,H-Analyse charakterisiert, nur IR).

10. *Cyano(5-methyltetrazolato)bis(triphenylphosphin)platin(II)* (**4b**): 200 mg (0.25 mmol) **1d** werden in 3 ml Chloroform mit 0.1 ml (2.5 mmol) Acetonitril 15 h auf  $40-50^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Lösung wird i. Vak. bis zur Trockene eingengt und aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle.  $^1\text{H-NMR}$  ( $40^\circ\text{C}$ ; TMS = 0 ppm): Methyl-Signale der  $N^1$ -,  $N^2$ -Isomeren in  $\text{CHCl}_3$ :  $N^1 \delta = -1.54$ ,  $N^2 = -1.85$  ppm; in *o*-Dichlorbenzol:  $N^1 \delta = -1.62$ ,  $N^2 = -1.96$  ppm.

Tab. 4. Hochtemperaturspektren:  $\Delta = \delta N^2 - \delta N^1$  (in *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ )

T ( $^\circ\text{C}$ )	40	70	115	131	148	170
$\Delta$ (ppm)	0.34	0.282	0.252	0.237	0.217	0.185

11. Die kinetische Untersuchung der Cycloaddition von **1d** mit Benzonnitril wurde IR-spektroskopisch durch Messung der Extinktionsabnahme der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande von **1d** unter Bedingungen pseudoerster Ordnung ( $k_{\text{obs}}$ ) in Benzonnitril durchgeführt.

[130/75]