

Oxidative Addition von 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-onen und Isoxazolonen an Ethylenbis(triphenylphosphan)platin(0)¹⁾

Erich Leidl, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck*

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

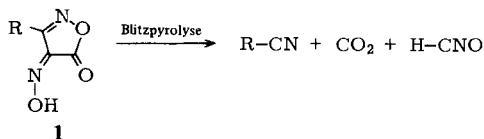
Eingegangen am 26. Juli 1982

4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-one (**1**) und Isoxazolone **4** werden an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ oxidativ unter Bildung von *trans*-Hydridobis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen (**2**, **5**) mit den jeweiligen Anionen von **1** bzw. **4** als Liganden addiert. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-on-Anion über das Stickstoffatom der Oximat-Gruppe an das Platin gebunden ist.

Oxidative Addition of 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-ones and Isoxazolones to Ethylenbis(triphenylphosphane)platinum(0)¹⁾

4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-ones (**1**) and isoxazolones **4** are oxidatively added to $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ to give *trans*-hydridobis(triphenylphosphane)platinum(II) complexes (**2**, **5**) with the corresponding anions of **1** and **4**, respectively, as ligands. The single crystal X-ray structure shows that the anion of 4-isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-one is coordinated *via* the nitrogen atom of the oximate group to the platinum.

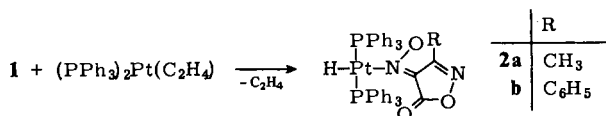
Vor kurzem fanden *Wentrup* und Mitarbeiter²⁾ in der Blitzpyrolyse von 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-onen³⁾ (**1**) einen einfachen Zugang zur Knallsäure HCNO.



Unser Interesse an Fulminatkomplexen⁴⁾ und den Reaktionen von organischen Heterocyclen⁵⁾ mit Metallkomplexen veranlaßte uns, das Verhalten von **1** gegenüber $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ zu untersuchen. Auch bei diesen Umsetzungen könnte – unter Spaltung von **1** – Knallsäure bzw. deren oxidatives Additionsprodukt $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})\text{H}$ ⁶⁾ entstehen; andererseits erschien auch eine oxidative Addition des Heterocyclen **1** analog zu den 5-R-1,3,4-Oxathiazol-2-onen unter CO-Abspaltung zu einem Chelatliganden denkbar.

Wir fanden, daß sich die Verbindungen **1** oxidativ an Platin(0) unter Bildung von *trans*-Hydridobis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen mit den jeweiligen Anionen der 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-one addieren. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur in Toluol ab.

Die schwach gelben Verbindungen **2** weisen intensive IR-Banden auf bei 2173 (**2a**) bzw. 2163 cm^{-1} (**2b**) (fest in KBr), die Pt–H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.



Die ^1H -NMR-Spektren zeigen typische Signale für Hydridwasserstoffatome bei $\delta = -15.67$ (**2a**) und -17.78 (**2b**) (Signale bezogen auf TMS, CDCl_3 -Lösung). Die *trans*-Konfiguration wird durch die ^{31}P -NMR-Spektren bestätigt; diese zeigen nur jeweils ein Signal bei $\delta = 26.86$ ($J_{\text{PtP}} = 3157.9$ Hz) für **2a** bzw. 23.27 ($J_{\text{PtP}} = 3139.9$ Hz) für **2b** (Signale bezogen auf 85proz. Phosphorsäure, CDCl_3 -Lösung).

Oxime können in Metallkomplexen in verschiedener Weise koordiniert sein⁷. Die Koordination kann über das Stickstoff-, das Sauerstoffatom oder „side on“⁽⁸⁾ über die NO-Gruppierung des Oximats erfolgen. Im Falle des Anions von **1** wäre auch eine Koordination als Chelatligand über die Oximatgruppe und die benachbarte Carbonylgruppe möglich. Aus den IR-Spektren der Verbindungen **2** folgt, daß sowohl eine Koordination über den Carbonylsauerstoff (nur geringe Verschiebung der Carbonylbande um $20-30\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen) als auch eine Koordination über den Sauerstoff der Oximatgruppe ausgeschlossen werden kann, da keine für derartige Komplexe typischen Absorptionen bei 1596 oder 1670 cm^{-1} gefunden werden⁹.

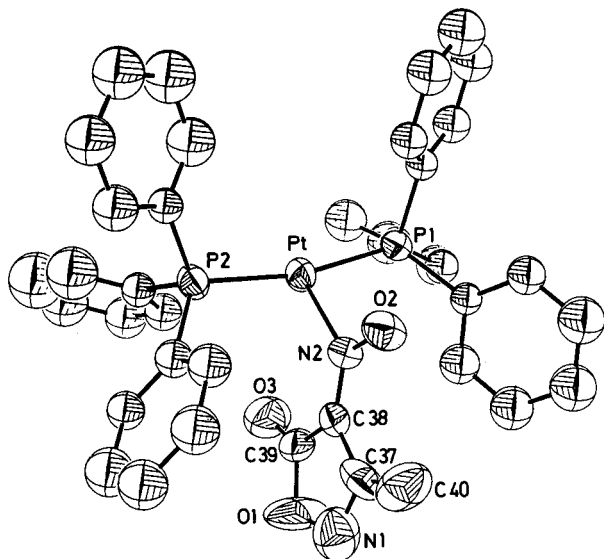


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes **2a** im Kristall (die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** zeigt, daß das Oximat-Anion über das Stickstoffatom an das Platin gebunden ist. Eine gleichzeitige Koordination über den Sauerstoff der Oximatgruppe oder den Sauerstoff der Carbonylgruppe kann aufgrund der Abstände $\text{Pt}-\text{O}(2)$ (291.3 pm) und $\text{Pt}-\text{O}(3)$ (315.9 pm) ausgeschlossen werden. Die Bindungslänge $\text{Pt}-\text{N}(2)$ beträgt $215(3)\text{ pm}$ und ist damit länger als die entsprechenden

Die $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ -Bande erscheint im IR-Spektrum (fest in KBr) bei 2198 (**5a**) bzw. bei 2195 cm^{-1} (**5b**). Die Ketobande in **5** ist gegenüber **4** um ca. 100 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen Signale für Hydridwasserstoffatome bei $\delta = -19.00$ (**5a**) bzw. $\delta = -16.54$ (**5b**) (Lösungsmittel CDCl_3 , Signale bezogen auf int. TMS). Die *trans*-Stellung des Ph_3P -Liganden folgt aus dem Auftreten von jeweils einem $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zeigen Absorptionen bei $\delta = 28.68$ ($J_{195\text{PtP}} = 2975.6$ Hz) für **5a** und $\delta = 27.30$ ($J_{195\text{PtP}} = 3020.1$ Hz) für **5b**. In **5** ist der Heterocyclus vermutlich über C-4 an das Metall koordiniert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung. Herrn Prof. C. Wenstrup, Marburg, danken wir für wertvolle Diskussionen und die Überlassung von unveröffentlichten Ergebnissen, Fräulein I. Drotleff und Herrn M. Steimann für wertvolle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Die 4-Isonitroso-3-R-isoxazol-5(4H)-one **1** und die Isoxazolone **4** wurden nach den Vorschriften in Lit.³⁾ und 17) erhalten. Die folgenden Umsetzungen wurden unter N_2 als Schutzgas vorgenommen.

trans-Hydrido(3-methylisoxazol-4,5-dion-4-oximato-N)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**2a**): 1 mmol (0.75 g) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin(0)¹⁹⁾ und die 1.1-fach äquimolare Portion **1a** werden in 10 ml Toluol gelöst. Beim Auflösen der Komponenten erfolgt eine spontane Gasentwicklung (Ethylen). Nach 5–10 min bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird abgefrittet, mit Toluol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.68 g (80%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pt}$ (847.8) Ber. C 56.67 H 4.04 N 3.30 Gef. C 54.19 H 4.27 N 3.24

trans-Hydrido(3-phenylisoxazol-4,5-dion-4-oximato-N)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**2b**): 0.75 mmol (0.54 g) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin(0) werden mit 1.5 mmol (0.29 g) **1b** in ca. 10 ml Toluol gelöst und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält eine gelbe Lösung mit wenig Niederschlag. Nun wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals mit Ether zur Entfernung des unverbrauchten **1b** gewaschen. Das fleischfarbene Produkt wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.48 g (70%).

$\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pt}$ (909.8) Ber. C 59.41 H 3.99 N 3.08 Gef. C 59.26 H 4.01 N 3.37

(3-Phenylisoxazol-4,5-dion-4-oximato)(triphenylphosphan)gold(I) (**3**): 1 mmol (0.3 g) Silbersalz von **1b**²⁾ werden mit 1 mmol (0.5 g) $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ in 10–20 ml CH_2Cl_2 mehrere d unter Lichtauschluss gerührt. Anschließend wird das entstandene AgCl abzentrifugiert und die Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt. Man erhält ein rotes Produkt. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ $^{31}\text{P} = 27.33$, bezogen auf 85proz. Phosphorsäure.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{PAu}$ (648.4) Ber. C 50.02 H 3.11 N 4.32 Gef. C 48.53 H 3.09 N 4.24

trans-Hydrido(3-R-4,5-dihydro-5-oxoisoxazol-4-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5**): 1 mmol (0.75 g) Ethylenbis(triphenylphosphan)platin(0) wird in 5–10 ml Toluol mit 1 mmol Isoxazolone **4a** oder **4b** umgesetzt. Nach 10 min bildet sich ein farbloser Niederschlag. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, abgefrittet, mit Toluol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. **5a**: 0.60 g (73%); **5b**: 0.65 g (74%).

5a: $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (818.8) Ber. C 58.68 H 4.31 N 1.71 Gef. C 57.41 H 4.02 N 1.62

5b: $\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (880.8) Ber. C 61.36 H 4.23 N 1.59 Gef. C 59.34 H 4.09 N 1.59

Umsetzung des Silbersalzes von 4-Isonitroso-3-phenylisoxazol-5(4H)-on mit *cis*-Pd(PPh₃)₂Cl₂ und *cis*-Pt(PPh₃)₂Cl₂: 2 mmol (0.6 g) des Silbersalzes von **1b** werden mit 1 mmol *cis*-M(PPh₃)₂Cl₂ (M = Pd: 0.7 g, M = Pt: 0.79 g) 4 d in 10–20 ml CH₂Cl₂ unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird vom entstandenen AgCl abzentrifugiert und das Lösungsmittel abgezogen. Die orangefarbenen Produkte werden i. Hochvak. getrocknet.

C₅₄H₄₀N₄O₆P₂Pt (1097.9) Ber. C 59.07 H 3.67 N 5.10 Gef. C 57.84 H 3.49 N 4.90

Die Palladiumverbindung konnte nicht rein erhalten werden.

Tab. 1. Atomparameter von **2a***)

	X/A	Y/B	Z/C	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
PE	.20181(9)	.44666(6)	-.08095(8)	.0470(6)	.0568(7)	.0390(6)	.0063(9)	.0217(5)	.0085(9)
P1	.2693(5)	.4493(5)	-.0870(5)	.048(5)	.051(4)	.041(4)	.007(5)	.022(4)	.005(5)
P2	.1126(6)	.4630(4)	-.2496(6)	.049(5)	.043(5)	.044(5)	.005(3)	.023(4)	.006(4)
O1	.405(2)	.234(1)	-.002(2)	.14(2)	.04(1)	.20(3)	.02(2)	.11(2)	.03(2)
N1	.491(2)	.261(2)	-.006(2)	.09(2)	.11(3)	.10(2)	.01(2)	.06(2)	-.01(2)
C37	.475(3)	.326(2)	-.036(3)	.09(3)	.06(2)	.07(3)	.03(2)	.04(2)	.01(2)
C38	.379(3)	.349(2)	-.049(2)	.07(2)	.04(2)	.05(2)	.01(2)	.04(2)	.01(2)
C39	.334(3)	.289(2)	-.031(2)	.11(3)	.04(2)	.08(3)	.01(2)	.07(3)	.02(2)
N2	.340(2)	.414(1)	-.072(2)	.05(2)	.04(1)	.05(1)	.00(1)	.02(1)	.00(1)
O2	.386(2)	.4650(9)	-.088(1)	.05(1)	.06(1)	.09(1)	.02(1)	.04(1)	.00(1)
O3	.255(2)	.282(1)	-.031(2)	.14(3)	.08(2)	.14(2)	.02(2)	.10(2)	.02(2)
C40	.553(2)	.364(2)	-.038(3)	.06(2)	.12(3)	.10(3)	-.01(3)	.05(2)	.02(2)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U
C1	-.047(1)	.385(1)	-.414(1)	.061(8)
C2	-.143(1)	.351(1)	-.465(1)	.09(1)
C3	-.206(1)	.353(1)	-.427(1)	.11(1)
C4	-.173(1)	.388(1)	-.337(1)	.11(1)
C5	-.077(1)	.422(1)	-.286(1)	.09(1)
C6	-.014(1)	.420(1)	-.324(1)	.056(8)
C7	.477(1)	.4424(8)	.157(1)	.063(8)
C8	.578(1)	.4160(8)	.214(1)	.077(9)
C9	.600(1)	.3574(8)	.278(1)	.08(1)
C10	.522(1)	.3253(8)	.284(1)	.09(1)
C11	.421(1)	.3518(8)	.226(1)	.055(8)
C12	.399(1)	.4104(8)	.163(1)	.053(8)
C13	.198(2)	.415(1)	.211(1)	.12(1)
C14	.138(2)	.377(1)	.237(1)	.14(2)
C15	.070(2)	.324(1)	.173(1)	.12(1)
C16	.063(2)	.309(1)	.083(1)	.09(1)
C17	.123(2)	.348(1)	.057(1)	.067(9)
C18	.191(2)	.401(1)	.121(1)	.051(8)
C19	.207(1)	.3594(9)	-.299(1)	.072(9)
C20	.260(1)	.3333(9)	-.342(1)	.08(1)
C21	.285(1)	.3796(9)	-.395(1)	.09(1)
C22	.257(1)	.4519(9)	-.405(1)	.09(1)
C23	.204(1)	.4780(9)	-.363(1)	.061(9)
C24	.179(1)	.4318(9)	-.310(1)	.044(7)
C25	.207(1)	.589(1)	.074(1)	.09(1)
C26	.213(1)	.659(1)	.107(1)	.10(1)
C27	.297(1)	.680(1)	.201(1)	.09(1)
C28	.374(1)	.631(1)	.261(1)	.08(1)
C29	.367(1)	.560(1)	.227(1)	.073(9)
C30	.284(1)	.540(1)	.134(1)	.046(7)
C31	.000(1)	.5837(9)	-.365(1)	.065(9)
C32	-.013(1)	.6574(9)	-.384(1)	.076(9)
C33	.064(1)	.7053(9)	-.318(1)	.09(1)
C34	.153(1)	.6795(9)	-.232(1)	.076(9)
C35	.166(1)	.6059(9)	-.213(1)	.053(8)
C36	.090(1)	.5580(9)	-.279(1)	.046(6)

*) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Der anisotrope Temperaturfaktor T ist definiert durch:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

Tab. 2. Abstände und Winkel von **2a**

Abstände (pm) von $\underline{2a}$		Winkel (Grad) von $\underline{2a}$	
Pt - P1	228,0 (8)	P1 - Pt - P2	167,8 (3)
Pt - P2	227,5 (8)	P2 - Pt - N2	93,4 (6)
Pt - N2	215 (3)	P1 - Pt - N2	97,0 (6)
O1 - N1	146 (5)	Pt - N2 - O2	114 (2)
O1 - C39	137 (4)	Pt - N2 - C38	124 (2)
N1 - C37	126 (5)	C38 - N2 - O2	122 (3)
C37 - C38	144 (6)	N2 - C38 - C39	126 (3)
C37 - C40	141 (6)	N2 - C38 - C37	126 (3)
C38 - C39	142 (5)	C39 - C38 - C37	108 (3)
C38 - N2	132 (2)	O3 - C39 - C38	132 (3)
C39 - O3	123 (6)	O3 - C39 - O1	122 (3)
N2 - O2	127 (3)	O1 - C39 - C38	106 (4)
		C39 - O1 - N1	108 (3)
		O1 - N1 - C37	110 (4)
		C38 - C37 - C40	132 (3)
		C38 - C37 - N1	108 (4)
		N1 - C37 - C40	119 (4)

Röntgenstrukturanalyse von **2a***

Kristalldaten: $C_{40}H_{34}N_2O_3P_2Pt$, $M = 847,8$ g/mol, monoklin $P2_1/c$, $a = 1542,0(5)$ pm, $b = 1860,4(9)$ pm, $c = 1501,3(8)$ pm, $\beta = 122,69(4)^\circ$, $V = 3,833(3)$ nm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1,47$ g/ml, $d_{\text{gem}} = 1,55$ g/ml.

Orange-gelbe Kristalle von **2a** wurden aus $CHCl_3$ und C_6D_6 erhalten. Ein fast kugelförmiges Bruchstück mit $d = 0,25$ mm wurde auf einem Syntex-R3-Diffraktometer vermessen; $\lambda(MoK_\alpha) = 71,069$ pm, Graphitmonochromator, ω -Scan, $\Delta\omega = 0,75^\circ$, $1^\circ \leq \omega \leq 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 3216 Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$). Die Absorption wurde korrigiert ($\mu = 9,54 \text{ cm}^{-1}$). Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-Programmsystem und führte bei $R_1 = 0,0985$ und $R_w = 0,0859$ ($R_w = \sum |F_o - F_c|/w / \sum F_o \cdot w$, $w = (\sigma^2(F_o) + 0,0003 F_o^2)^{-1}$) zu den in Tab. 1 angegebenen Daten.

Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Positionen eingesetzt; ihre Atomparameter sind in Tab. 1 weggelassen. Die Restelektronendichte betrug nach der abschließenden Verfeinerung $< 2,6 e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

Die hohe Restelektronendichte um den Inversionspunkt $1/2, 1/2, 1/2$ und die zu niedrige berechnete Dichte deuten auf einen Gehalt an C_6D_6 im Kristall hin. C_6D_6 ließ sich aber wegen Fehlordnung nicht verfeinern. Zusätzlich sind auch die Daten wegen der Kleinheit des Kristalls nicht so genau gemessen, was den relativ hohen R -Wert erklärt. Deshalb konnte auch das Wasserstoffatom am Platin nicht lokalisiert werden.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50239, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- LVII. Mitteil. über Pseudohalogenmetallverbindungen; LVI. Mitteil.: J. Geisenberger, U. Nagel, A. Sebald und W. Beck, Chem. Ber. **116**, 911 (1983).
- C. Wentrup, B. Gerecht und H. Briehl, Angew. Chem. **91**, 503 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 467 (1979).
- L. Bouveault und A. Wahl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 926 (1905); L. Claisen und W. Zedel, ebenda **24**, 140 (1891).

- 4) W. Beck, *Organomet. Chem. Rev. A* **7**, 159 (1971).
- 5) W. Beck, E. Leidl, M. Keubler und U. Nagel, *Chem. Ber.* **113**, 1790 (1980).
- 6) W. Beck und K. Feldl, *Z. Naturforsch., Teil B* **21**, 588 (1966).
- 7) A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* **13**, 1 (1974); C. Natarajan und A. N. Hussain, *Transition Met. Chem.* **7**, 252 (1982) und dort zit. Lit.
- 8) R. B. King und K. N. Chen, *Inorg. Chem.* **16**, 2648 (1977) und dort zit. Lit.; A. Müller, N. Mohan, S. Sarka und W. Eltzner, *Inorg. Chim. Acta* **55**, L 33 (1981).
- 9) M. J. Lacey, C. G. MacDonald, J. S. Shannon und P. J. Collin, *Aust. J. Chem.* **23**, 2279 (1970); A. Nakamura, A. Konishi und S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 488.
- 10) A. B. Goel, S. Goel und D. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* **54**, L 5 (1981).
- 11) D. W. Phelps, W. F. Little und D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **15**, 2263 (1976).
- 12) F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley, New York 1967.
- 13) H. Endres, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 57 (1980).
- 14) G. K. Barker, M. Green, T. P. Onak, F. G. A. Stone, C. B. Ungermann und A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 169.
- 15) S. Krogsrud, L. Toniolo, U. Croatto und J. A. Ibers, *J. Am Chem. Soc.* **99**, 5277 (1977).
- 16) A. Hantzsch und W. Kemmerich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 1007 (1909).
- 17) A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 495 (1981).
- 18) H. W. Winter und C. Wentrup, *Angew. Chem.* **92**, 743 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 720 (1980).
- 19) U. Nagel, *Chem. Ber.* **115**, 1998 (1982).

[236/82]