

## Cycloadditionsreaktionen am Azidliganden von Phosphan-Komplexen von Palladium(II), Platin(II) und Iridium(I)<sup>1)</sup>

Peter H. Kreutzer, Johann Ch. Weis, Henning Bock, Jürgen Erbe und Wolfgang Beck\*

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

Eingegangen am 2. Dezember 1982

Nitrile addieren sich an die Azidliganden der planaren Komplexe *cis*-(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)N<sub>3</sub> unter Bildung von 5-R-Tetrazolato-Verbindungen 1–3. Kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Geschwindigkeit der [2 + 3]-Cycloadditionen mit größerem Donorvermögen der Phosphan-Liganden und mit elektronenarmen Nitrilen zunimmt. Der Mechanismus dieser unter milden Bedingungen verlaufenden Reaktionen wird diskutiert. Aus 3 und (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(5-R-tetrazolat)<sub>2</sub> werden mit HCl bzw. Acylchloriden die freien 5-R-Tetrazole bzw. disubstituierte Tetrazole erhalten. (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> setzt sich mit Acetylcyclopropan-carbonsäure-dimethylester zu den Triazoloto-Komplexen 5 und 6 um. Mit organischen Isothiocyanaten und Thiocyanaten bilden sich Tetrazolinthionato (7)- bzw. 5-(Methylthio)tetrazolato-Komplexe (8). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch lassen sich Bindungsisomere mit den ambivalenten heterocyclischen Liganden nachweisen.

### Cycloaddition Reactions of Azide Ligands in Phosphane Complexes of Palladium(II), Platinum(II), and Iridium(I)<sup>1)</sup>

Nitriles are added to the azide ligands of the planar compounds *cis*-(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)N<sub>3</sub> to give the 5-R-tetrazolato complexes 1–3. Kinetic studies show that the rate of the [2 + 3]-cycloaddition increases with donor strength of the phosphane ligands and with electron-poor nitriles. The mechanism of these reactions is discussed. Using HCl or acyl chlorides, from 3 and (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(5-R-tetrazolate)<sub>2</sub> the free 5-R-tetrazoles or disubstituted tetrazoles are obtained under mild conditions. (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reacts with MeO<sub>2</sub>CC≡CCO<sub>2</sub>Me to give the triazoloto complexes 5, 6. Organic isothiocyanates and thiocyanates yield tetrazolinethionato (7) and 5-(methylthio)tetrazolato complexes (8). Using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy isomeric complexes with these ambidentate heterocyclic ligands can be detected.

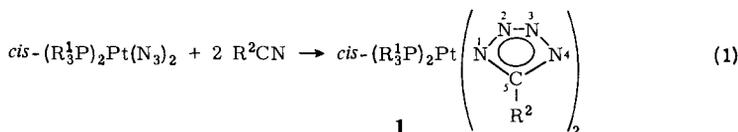
Wir konnten vor einigen Jahren zeigen, daß die Azidgruppe speziell in planaren Palladium(II)-Komplexen<sup>2)</sup> zahlreiche Reaktionen unter erstaunlich milden Bedingungen eingeht. So lassen sich Mehrfachbindungssysteme (z. B. Nitrile<sup>3)</sup> und Isocyanide<sup>4)</sup> – in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition nach *Huisgen*<sup>5)</sup> – an den Azidliganden addieren. Cycloadditions-Reaktionen wurden inzwischen mit verschiedenen Azido-Komplexen beschrieben<sup>6)</sup>. In Fortführung unserer Arbeiten über Reaktionen an der koordinierten Azidgruppe wird im folgenden über Umsetzungen von planaren phosphanhaltigen Azidopalladium(II), -platin(II)- und -iridium(I)-Verbindungen mit Alkinen, Nitrilen und verschiedenen Heterocumulenen berichtet<sup>7)</sup>. Die Palladium(II)-Komplexe des Typs (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> besitzen im festen Zustand in Abhängigkeit vom Phosphan-Liganden *trans*-<sup>8)</sup> oder *cis*-Struktur<sup>9)</sup>; in Lösung liegen die *cis*- und *trans*-Isomeren im Gleichgewicht<sup>8)</sup> vor, das von *Nel-*

son et al.<sup>9)</sup> eingehend untersucht wurde. Die Platin-Komplexe  $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$  sind dagegen meist *cis*-konfiguriert<sup>10)</sup> und im Vergleich zu entsprechenden Palladium-Verbindungen in Lösung konfigurationsstabiler.

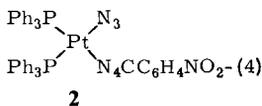
## I. Reaktionen mit Nitrilen

### a) Darstellung

*cis*-Diazidoplatin(II)-Komplexe  $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ <sup>10)</sup> setzen sich mit einer Reihe von Nitrilen zu den farblosen Tetrazolato-Verbindungen **1** um, die aufgrund der Dipolmomente ( $\mu_D \approx 14 \text{ D}^{10)$ ) und der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren<sup>10)</sup> ebenfalls *cis*-Struktur aufweisen.



	PR <sub>3</sub> <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		PR <sub>3</sub> <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>1a</b>	Ph <sub>3</sub> P	Me	<b>1g</b>	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>b</b>	Ph <sub>3</sub> P	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	<b>h</b>	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P	Ph
<b>c</b>	Ph <sub>3</sub> P	Ph	<b>i</b>	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P	3-Pyridyl
<b>d</b>	Ph <sub>3</sub> P	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> - (4)	<b>j</b>	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P	CF <sub>3</sub>
<b>e</b>	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P	Me	<b>k</b>	<i>n</i> -BuPh <sub>2</sub> P	Ph
<b>f</b>	<i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P	Et	<b>l</b>	<i>n</i> -Bu <sub>2</sub> PhP	Ph

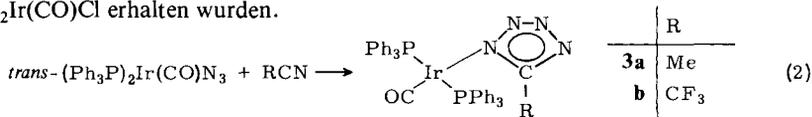


Mit 4-Nitrobenzonitril konnte als Zwischenprodukt  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{- (4)})$  (**2**) gefaßt werden. Bis(tetrazolato)-Komplexe des Typs **1** wurden von Nelson, Jonassen et al. auf anderem Weg auch direkt aus 5-substituierten Tetrazolen erhalten<sup>11)</sup>.

Während mit dem Palladium-Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  und Malonodinitril, Cyanessigsäuremethylester bzw. Acrylonitril die entsprechenden Tetrazolatoverbindungen erhalten wurden<sup>3)</sup>, entstehen mit diesen Nitrilen und den Azidoplatin-Komplexen bevorzugt Polymerisate der organischen Nitrile. Die Bildung von dimerem Cyanessigsäuremethylester, dimerem und trimerem Malonodinitril konnte IR- und massenspektroskopisch sowie durch Bestimmung der molaren Masse nachgewiesen werden. Acrylonitril polymerisiert in Gegenwart von  $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$  zu höhermolekularen Verbindungen. Die d<sup>8</sup>-Komplexe  $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$  wirken hier als Lewis-Basen<sup>12)</sup>.

Mit 2-Hydroxy-2-methylpropionitril und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2Pt(\text{N}_3)_2$  entsteht der Dicyano-Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2Pt(\text{CN})_2$ .

Auch der Azidoiridium(I)-Komplex vom Vaska-Typ<sup>2b,13)</sup> setzt sich mit Nitrilen zu entsprechenden Tetrazolato-Komplexen **3** um, die auch direkt aus  $\text{Na}[\text{RCN}_4]$  und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  erhalten wurden.



Die Verbindungen **3** bilden im Gegensatz zu den entsprechenden Halogeno-Komplexen auch in Lösung keine Addukte mit Sauerstoff.

### b) NMR-Spektren, Isomere

Für die Tetrazolato-Komplexe des Typs  $(R^1_3P)_2M(N_4CR^2)_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) sind verschiedene Isomere möglich:

- Die Verbindungen können als *cis/trans*-Isomere auftreten.
- Die Bindung der Tetrazolat-Liganden an das Metallatom kann über das N<sup>1</sup>- oder N<sup>2</sup>-Atom erfolgen.
- Nach Röntgenstrukturanalysen an den Tetrazolato-Komplexen  $(Ph_3P)_2Pd(N_4CPh)_2$ <sup>7)</sup> und  $(Me_2PPh)_2Pd(N_4CMe)_2$ <sup>14)</sup> stehen die Tetrazolringe nahezu senkrecht zur P<sub>2</sub>PdN<sub>2</sub>-Koordinations-ebene. Damit könnten auch *syn*- und *anti*-Isomere (*syn*- und *anti*-Stellung der 5-Substituenten an den beiden Tetrazolringen) auftreten. Diese zunächst bei  $(Ph_3P)_2Pd(N_4CMe)_2$  angenommenen Isomeren<sup>11a)</sup> lassen sich jedoch ausschließen<sup>7,11b)</sup>. Auch in Komplexen mit Metall-C-gebundenem Tetrazolat, z. B. *cis*- $(Ph_3P)(MeNC)Pt(CN_4Me)_2$ , lassen sich keine *syn*- und *anti*-Isomeren nachweisen<sup>4a)</sup>.

Die *cis*- und *trans*-Isomerisierung und N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-Tetrazol-Fluktuation am Metall wurde inzwischen von Nelson et al. an verschiedenen Palladium-Komplexen  $(R^1_3P)_2Pd(N_4CR^2)_2$  eingehend untersucht<sup>11b)</sup>.

Tab. 1. Methyl-<sup>1</sup>H-NMR-Signale (in τ, TMS als interner Standard) von **1a**, **e**, **3a**, **7a** und  $(Ph_3P)_2Pd(N_4CMe)_2$

	$\delta_{CH_3}$	Lösungsmittel	
<b>1a</b>	7.79, 8.05	CDCl <sub>3</sub>	
<b>1e</b>	7.64, 7.87	CDCl <sub>3</sub>	gesättigte Lösung
<b>1e</b>	7.64, 7.70, 7.96	CDCl <sub>3</sub>	Konz. auf 1/64 verdünnt
<b>1e</b>	7.29, 7.63	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	
<b>1e</b>	7.52, 7.62, 7.92	CDCl <sub>3</sub>	Zusatz von <i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P (10: 1)
<b>1e</b>	7.55	CDCl <sub>3</sub>	Zusatz von <i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P nach 10 min
<b>1e</b>	7.42, 7.63, 7.74	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	38 °C
	7.49, 7.65, 7.78	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71 °C
	7.51, 7.69, 7.74 (b)	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	112 °C
	7.71	1,2-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	160 °C
<b>3a</b>	8.73, 8.63	CDCl <sub>3</sub>	
<b>7a</b>	6.70, 6.75	CDCl <sub>3</sub>	
$(Ph_3P)_2Pd(N_4CMe)_2$	8.13, 8.18, 8.50	CDCl <sub>3</sub>	

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 5-Methyltetrazolato-Komplexe **1a** und **e** treten zwei bzw. drei Methylsignale auf (Tab. 1), die N<sup>1</sup>N<sup>1</sup>-, N<sup>2</sup>N<sup>2</sup>- und N<sup>1</sup>N<sup>2</sup>-Isomeren (jeweils *cis*) zuzuordnen sind. Das bei höherem Feld auftretende Methylsignal kann dem N<sup>1</sup>-Isomeren zugeordnet werden, da hier die Methylgruppe eine größere Abschirmung durch das Metall erfährt. Ebenso werden für den aus Acetonitril und  $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  erhaltenen Tetrazolato-Komplex  $(Ph_3P)_2Pd(N_4CMe)_2$ <sup>3)</sup> mehrere Methylsignale gefunden (Tab. 1), die *cis*- und *trans*-Isomeren mit N<sup>1</sup>- und N<sup>2</sup>-gebundenen Tetrazolatliganden zuzuschreiben sind (vgl. Lit.<sup>11b)</sup>). Auch **3a** liegt nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 1) als Gemisch der N<sup>1</sup>- und N<sup>2</sup>-Isomeren vor. Die organischen 1- und 2-Alkyl-5-methyltetrazole lassen sich dagegen nicht durch ihr <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterschei-

den<sup>15</sup>). **1e** ist mit der aus *cis*-(Bu<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> und Natrium-5-methyltetrazolat erhaltenen Verbindung identisch. Auch hier treten (in CDCl<sub>3</sub>) zwei Methyl-<sup>1</sup>H-NMR-Signale auf, die den *N*<sup>1</sup>- und *N*<sup>2</sup>-Isomeren zuzuordnen sind. Diese sollten bei der Synthese mit Tetrazolat-Anionen stets auftreten, da nach MO-Berechnungen<sup>11,16</sup> die *N*<sup>1</sup>- und *N*<sup>2</sup>-Atome im Tetrazolat-Ion weitgehend äquivalent sind.

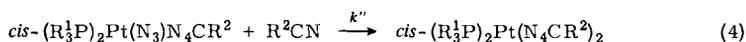
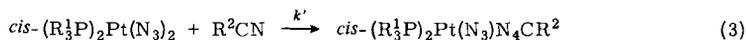
Bei Temperaturerhöhung auf 160 °C (in 1,2-Dichlorbenzol) fallen die Methyl-Signale von **1e** zusammen. Dies läßt sich zwanglos mit einer *N*<sup>1</sup>/*N*<sup>2</sup>-Fluktuation am Platinatom erklären.

Bei Zugabe von *n*-Bu<sub>3</sub>P zu einer Lösung von **1e** in CDCl<sub>3</sub> tritt unter Intensitätsabnahme der übrigen Methylsignale eine neue Absorption bei τ = 7.55 auf. Dieses Verhalten kann auf eine *cis-trans* Isomerisierung zurückgeführt werden, die durch <sup>31</sup>P-NMR-Messungen<sup>10</sup> bestätigt werden kann.

Wie bei anderen 5-(Trifluormethyl)tetrazolato-Komplexen (mit *N*<sup>2</sup>-Metall-Bindung)<sup>6f,11b,17,18</sup> wird für **1j** und **3b** nur ein <sup>19</sup>F-NMR-Signal [δ = -11.4 (**1j**), -11.7 (**3b**), in CHCl<sub>3</sub> mit CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Me als Standard] beobachtet, da durch die stark ziehende CF<sub>3</sub>-Gruppe die Äquivalenz der *N*<sup>1</sup>- und *N*<sup>2</sup>-Atome aufgehoben wird<sup>16</sup>.

### c) Kinetische Untersuchungen

Für die Diazido-Komplexe (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist folgende stufenweise Reaktion anzunehmen:



Die Geschwindigkeit der Cycloadditionsreaktionen wurde in Abhängigkeit vom Phosphan und der Nitrilkomponente untersucht. Die kinetischen Daten wurden IR-spektroskopisch durch Messung der Extinktionsabnahme der  $\nu_{as}N_3$ -Banden (siehe Lit.<sup>10</sup>) der Diazido-Komplexe unter Bedingungen pseudoerster Ordnung ( $k'_{beob.}$ ) mit einem großen Überschuß an der Nitrilkomponente bestimmt. Bei der Ermittlung von  $k''_{beob.}$  kann man annehmen, daß gegen Ende der Reaktion nur noch der Monoazidotetrazolato-Komplex vorliegt und dessen Konzentration die Intensität der  $\nu_{as}N_3$ -Bande des Azidliganden bestimmt.  $k'_{beob.}$  läßt sich nur zu Beginn der Reaktion mit geringer Genauigkeit bestimmen.

Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten  $k'$  und  $k''$  lassen sich in einigen Fällen die Azidotetrazolato-Komplexe abfangen (z. B. mit 4-Nitrobenzonitril). Besonders rasch erfolgt die Cycloaddition von Benzonitril an den Azidliganden von *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CN)N<sub>3</sub><sup>19</sup>.

Wie bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen organischer Azide<sup>5</sup> zeigen die Geschwindigkeitskonstanten der hier untersuchten Reaktionen nur eine geringe Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel, mäßig große Aktivierungsenthalpien und, dem erhöhten Ordnungsgrad des Übergangszustandes<sup>5</sup> entsprechend, negative Aktivierungsentropien (Tab. 2 und 3).

In Übereinstimmung mit der für synchron ablaufende Cycloadditionen gefundenen Gesetzmäßigkeit, daß sich elektronenarme Dipolarophile mit elektronenreichen 1,3-Di-

Tab. 2. Kinetische Daten ( $k$  in  $s^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger$  in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger$  in eu) für die Reaktionen von  $cis\text{-}(R_3P)_2Pt(N_3)_2$  mit Benzo- und Propionitril (ohne Lösungsmittel)

mit PhCN	$k'_{\text{beob.}}$	$50^\circ\text{C}$	$k''_{\text{beob.}}$	$65^\circ\text{C}$	$k'''_{\text{beob.}}$	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_2^\ddagger$	$\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S_2^\ddagger$ a)
$cis\text{-}(n\text{-Bu}_3P)_2Pt(N_3)_2$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$23.2 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	15	14	-26	-32	
$cis\text{-}(n\text{-Bu}_2PhP)_2Pt(N_3)_2$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$17.1 \cdot 10^{-4}$			16		-26		
$cis\text{-}(n\text{-BuPh}_2P)_2Pt(N_3)_2$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$14.4 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	16	14	-26	-33	
$cis\text{-}(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$12.1 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	16	12	-26	-40	
mit $C_2H_5CN$									
$cis\text{-}(n\text{-Bu}_3P)_2Pt(N_3)_2$		$0.8 \cdot 10^{-5}$		$4.6 \cdot 10^{-5}$					
$cis\text{-}(n\text{-BuPh}_2P)_2Pt(N_3)_2$		$0.6 \cdot 10^{-5}$		$3.5 \cdot 10^{-5}$					
$cis\text{-}(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$		$0.5 \cdot 10^{-5}$		$2.3 \cdot 10^{-5}$					

 a) Fehlergrenzen:  $\Delta H^\ddagger \geq 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\ddagger \geq 1 \text{ eu}$ .

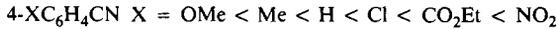
 Tab. 3.  $k''_{\text{beob.}}$  ( $s^{-1}$ ) für die Umsetzung von  $cis\text{-}(n\text{-Bu}_3P)_2Pt(N_3)_2$  mit Benzonitril in verschiedenen Lösungsmitteln bei  $25^\circ\text{C}$ 

Lösungsmittel	$k''_{\text{beob.}}$ ( $\cdot 10^5$ )	Lösungsmittel	$k''$ ( $\cdot 10^5$ )
$C_6H_5CN$	2.7	THF	0.9
$C_2H_5NO_2$	1.0	$C_6H_6$	0.4
$CH_2Cl_2$	0.9	$CHCl_3$	0.4

 Tab. 4.  $k''_{\text{beob.}}$  ( $s^{-1}$ ) für die Umsetzung von  $cis\text{-}(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$  mit verschiedenen  $p$ -substituierten Benzonitrilen bei  $30^\circ\text{C}$  (ohne Lösungsmittel)

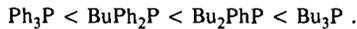
$4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{CN}$	$k''_{\text{beob.}}$ ( $\cdot 10^5$ )	$4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{CN}$	$k''_{\text{beob.}}$ ( $\cdot 10^5$ )
$\text{NO}_2$	32.0	H	0.6
$\text{CO}_2\text{Et}$	5.0	Me	0.3
Cl	2.6	OMe	0.15

polen besonders rasch umsetzen<sup>5)</sup>, wird für die Reaktionen von *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit *p*-substituierten Benzonnitrilen ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe



gefunden (Tab. 4). Die Geschwindigkeitskonstanten  $k''_{\text{beob.}}$  entsprechen dabei der Hammett-Funktion. Für die Reaktionskonstante  $\rho$  erhält man einen Wert von + 2.11 (Korrelationskoeffizient  $r = 0.99$ ), ähnlich wie bei Umsetzungen von Nitrilen mit dem Azid-Ion<sup>20)</sup>.

Ebenso wächst bei den Umsetzungen von *cis*-(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Benzonnitril die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem  $\sigma$ -Donor- bzw. abnehmendem  $\pi$ -Acceptorvermögen der Phosphanliganden (Tab. 2) in der Reihe



In gleicher Richtung erfolgt über das Platinatom eine Verschiebung der Elektronen auf die zu den Phosphanliganden *trans*-ständigen Azidgruppen  $\text{R}_3\text{P} - \text{Pt} - \text{N}_3$ .

Bei der Reaktion von Nitrilen mit dem im festen Zustand *trans*-konfigurierten Palladium-Komplex (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3)</sup> deutet die Verfolgung der  $\nu_{\text{as-N}_3}$ -Banden (bei 2036 und 2048 cm<sup>-1</sup> in CHCl<sub>3</sub>) darauf hin, daß unter dem Einfluß des Nitrils eine *trans* → *cis*-Isomerisierung erfolgt. So nimmt die Intensität einer  $\nu_{\text{as-N}_3}$ -Bande, die man dem *cis*-Isomeren zuschreiben kann, zu Beginn der Reaktion mit Bernsteinsäuredinitril stark zu, um dann langsamer (durch Reaktion mit dem Nitril) abzunehmen. In Tab. 5 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von *cis*- und *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit verschiedenen Nitrilen aufgeführt. Für die Reaktionsordnung wurde durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Konzentrationen von Malonodinitril bzw. Benzoylcyanid ein Wert von 2.2 (nach der Halbwertszeitmethode<sup>21)</sup>) festgestellt. Die Azidopalladium-Verbindungen sind allgemein im Vergleich zu entsprechenden Platin-Komplexen wesentlich reaktiver.

Tab. 5.  $k_{\text{beob.}}$  (s<sup>-1</sup>) für die Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit verschiedenen Nitrilen (in CDCl<sub>3</sub>) bei 25°C

R - CN R	$k_{\text{beob.}}$ ( <i>trans</i> )	$k_{\text{beob.}}$ ( <i>cis</i> )
NCCH <sub>2</sub>	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$
PhCO	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$
3-Pyridyl	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
NC[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$
2-Cyanphenyl	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
MeO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$

#### d) Reaktionsmechanismus

Für die Cycloaddition von Nitrilen an den Azid-Liganden können im wesentlichen die folgenden Mechanismen diskutiert werden:

α) eine Cycloaddition der Nitrile an den Azidliganden ohne direkte Beteiligung des Metallatoms;

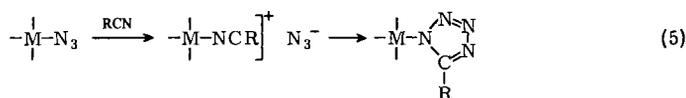
β) eine primäre Substitution des Azid-Liganden durch Nitril und nachfolgende Cycloaddition des Azid-Ions an das aktivierte Nitril;

γ) eine Addition des Nitrils an die koordinativ ungesättigten planaren Azido-d<sup>8</sup>-Komplexe von Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Ir<sup>I</sup> und nachfolgende Cycloaddition.

Zu α): Dieser Mechanismus trifft wohl für die Reaktion von koordinativ gesättigten Azido-Komplexen, wie z. B. von Azido(chelat)cobalt(III)-Verbindungen<sup>6g)</sup> zu, die sich nur mit elektro-nenarmen Nitrilen umsetzen.

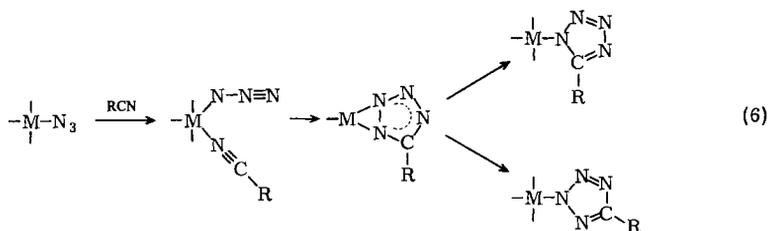
Mit den koordinativ ungesättigten Azido-d<sup>8</sup>-Komplexen reagieren dagegen auch Nitrile wie Acetonitril und Benzonnitril unter milden Bedingungen. Die Cycloaddition des freien Azid-Ions mit Acetonitril erfordert dagegen hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten<sup>22)</sup>.

Zu β): Dieser Mechanismus gemäß (5) sollte (wenn die ursprüngliche Metall-N(Nitril)-Bindung intakt bleibt) nur zum 1,5-disubstituierten Tetrazolatliganden führen und kann ausgeschlossen werden, da mit Acetonitril und den Azido-Komplexen von Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup> und Ir<sup>I</sup> stets *N*<sup>1</sup>- und



*N*<sup>2</sup>-gebundene Tetrazole auftreten und eine *N*<sup>1</sup> → *N*<sup>2</sup>-Isomerisierung erst bei relativ hohen Temperaturen (vgl. Abschnitt 1a und Lit. <sup>11a,19)</sup> erfolgt. Vor kurzem konnte gezeigt werden<sup>23)</sup>, daß die Cycloaddition des Azid-Ions an Co<sup>III</sup>-koordiniertes Nitril wesentlich rascher verläuft, als an freie Nitrile. Dabei entsteht tatsächlich zunächst *N*<sup>1</sup>-koordiniertes Tetrazolat, das sich am Co<sup>III</sup>-Atom zum stabilen *N*<sup>2</sup>-Isomeren umlagert. Dieser Reaktionstyp entspricht der Synthese von 1,5-Dialkyltetrazolen aus Nitrilium-Salzen und NaN<sub>3</sub><sup>24)</sup>.

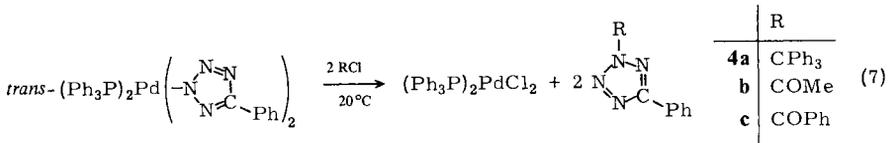
Zu γ): Dieser bereits früher vorgeschlagene<sup>3,4)</sup> Mechanismus erscheint für die Reaktion von Nitrilen mit koordinativ ungesättigten Azido-Komplexen plausibel (Gl. 6).



Über eine Drei-Zentren-Zwischenstufe am Metall erhält man, je nachdem welche der beiden Metall-N-Bindungen geöffnet wird, 1,5- oder 2,5-Tetrazolat. So läßt sich verstehen, daß bei der Reaktion mit Acetonitril direkt die *N*<sup>1</sup>- und *N*<sup>2</sup>-Isomeren entstehen. Eine Isomerisierung der gebildeten *N*<sup>1</sup>- und *N*<sup>2</sup>-Isomeren erfordert dagegen höhere Temperaturen<sup>11a,19)</sup>. Das Produkt-Verhältnis der *N*<sup>1</sup>- und *N*<sup>2</sup>-Isomeren kann durch elektronische und/oder sterische Einflüsse gesteuert werden. Eine ähnliche Drei-Zentren-Zwischenstufe wurde auch für die Reaktion von planaren Azidokomplexen mit CO<sup>2)</sup> bzw. von Metallcarbonylen mit dem Azid-Ion<sup>25)</sup> sowie von planaren Azidokomplexen mit Isonitrilen<sup>4)</sup> vorgeschlagen.

### e) Abspaltung des Tetrazolat-Liganden

Wie bereits früher beschrieben<sup>3)</sup>, lassen sich aus den 5-R-Tetrazolatopalladium-Komplexen  $(R_3P)_2Pd(5-R-CN_4)_2$  mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Ethanol die entsprechenden Tetrazole abspalten. Auch aus **3a**, **b** entstehen mit Chlorwasserstoff (in  $CH_2Cl_2$ -Lösung) das freie 5-R-Tetrazol sowie – unter oxidativer Addition von HCl an *trans*-( $Ph_3P$ )<sub>2</sub>Ir(CO)Cl – der Iridium(III)-Komplex Carbonyl-*cis*-dichlorohydridobis-(triphenylphosphan)iridium(III),  $(Ph_3P)_2(CO)(Cl)Ir(H)(Cl)$ , der schon früher beschrieben wurde<sup>26)</sup>. Der 5-Phenyltetrazolato-Komplex, *trans*-( $Ph_3P$ )<sub>2</sub>Pd(5-PhCN<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (mit – nach der Röntgenstrukturanalyse<sup>7)</sup> – *N*<sup>2</sup>-koordiniertem Tetrazolat), liefert mit Tritylchlorid bzw. Acylchlorid die disubstituierten Tetrazole **4**. **4b** und **c** wurden von *Huisgen* et al. auf anderem Wege erhalten<sup>27)</sup>. Die 2-Stellung der Acylreste ergibt sich aus der Thermolyse von **4b** und **c**, die zu den 2,5-disubstituierten 1,3,4-Oxadiazolen führt<sup>27)</sup>.



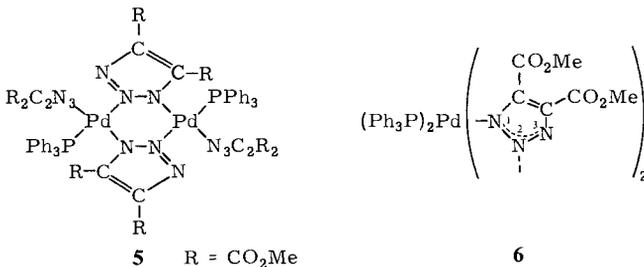
Über die Tetrazolato-Komplexe eröffnet sich ein Weg zu thermolabilen 2,5-disubstituierten Tetrazolen, da die Cycloaddition von Nitrilen an die koordinierte Azidgruppe wie auch die Alkylierung der Tetrazolat-Liganden unter sehr milden Bedingungen gelingt.

Vor kurzem wurde von *Nelson* et al.<sup>28)</sup> die regiospezifische Alkylierung von Cobaloxim-tetrazolat-Komplexen unter Bildung von 1,5-disubstituierten Tetrazolen beschrieben.

## II. Reaktionen mit Butendisäure-dimethylester

Durch Cycloaddition von Alkinen an den Azidliganden von Eisen-, Cobalt- und Rhodium-Verbindungen konnte eine Reihe von Triazolato-Komplexen erhalten werden<sup>6d,6f,6g)</sup>.

$(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  reagiert mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in verdünnter Benzol-Lösung unter Abspaltung von  $PPh_3$  zu dem dimeren Triazolato-Komplex **5**.



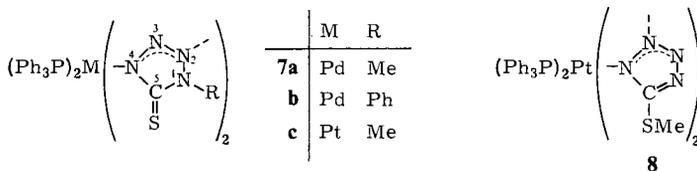
Dimere Komplexe mit anionischen Heterocyclen (z. B. Pyrazolat<sup>18,29)</sup>, Tetrazolat<sup>6a,6f,17)</sup>, Thiatriazolthiolat<sup>6e,30)</sup> sowie Anionen von 1,2,3,4-Tetrazolin-5-onen und

-thionen, 1,3-Thiazolin-2-thion<sup>6e,31)</sup> als Brücken wurden schon mehrfach beschrieben. Durch Umkristallisieren von **5** aus Ph<sub>3</sub>P-haltigem Chloroform wird der monomere Komplex **6** erhalten. Aus den vorhandenen Daten läßt sich keine Aussage treffen, ob die endständigen Triazolato-Liganden über N<sup>1</sup> oder N<sup>2</sup> an das Palladiumatom gebunden sind. In Gegenwart von freiem PPh<sub>3</sub> in den Reaktionslösungen konnten auch die bereits bekannten Addukte von Ph<sub>3</sub>P mit Acetylendicarbonsäureester<sup>32)</sup> nachgewiesen werden.

Während sich organische Azide an gespannte und elektronenarme Doppelbindungssysteme<sup>33,34)</sup> sowie an Enoether und Enamine<sup>35)</sup> addieren, konnte bei der Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Benzochinon, Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäure-anhydrid, Butylvinylether, Styrol, Acrylsäure-methylester bzw. Cyclohexen keine Addition beobachtet werden.

### III. Reaktionen mit Heterocumulenen

Während das freie Azid-Ion<sup>36)</sup> und verschiedene Azido-Komplexe<sup>2a,6a,6b,6e,30)</sup> mit Schwefelkohlenstoff sowie auch CS<sub>2</sub>-Metallkomplexe mit dem Azid-Ion<sup>37)</sup> Thiatriazolinthionato-Verbindungen bilden, konnte mit *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> nur die Isothiocyanato-Verbindung *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(NCS)<sub>2</sub> isoliert werden. Die Abspaltung von Schwefel und N<sub>2</sub> aus Thiatriazolinthionat wurde schon häufig beobachtet<sup>2a,6b,36)</sup>. Bei der Umsetzung von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Kohlendioxid unter Druck (50–90 bar, in CHCl<sub>3</sub>) ließen sich nur Spuren von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> nachweisen. Phenyl- und Methylisothiocyanat setzen sich mit (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Pd, Pt) zu den Tetrazolinthionato-Komplexen **7** um.



Aufgrund der intensiven IR-Bande von **7a–c** bei 1370 cm<sup>-1</sup>, die der ν(C=S)-Schwingung zugeschrieben werden kann, ist der Heterocyclus in **7** N-koordiniert. **7a** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Methylsignale (Tab. 1) entsprechend N<sup>2</sup>-, N<sup>4</sup>-Bindungsisomeren. Eine Reihe von Tetrazolinthionato-Komplexen wurde früher direkt aus Metallsalzen und dem Tetrazolinthionat-Ion<sup>31)</sup>, in einigen Fällen auch durch Cycloaddition von Isothiocyanaten an den Azid-Liganden erhalten<sup>6c,6e,6f)</sup>. Der zu **7c** isomere Komplex **8** mit 5-(Methylthio)tetrazolat entsteht durch Cycloaddition von Methylthiocyanat an (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Mit (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Methylthiocyanat wird dagegen der Cyano-Komplex (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>2</sub> isoliert. Die Bildung von Cyanid wurde auch bei der Umsetzung von Azidocobalt(III)-Verbindungen mit CH<sub>3</sub>SCN festgestellt<sup>6g)</sup>.

Die Reaktion von Methylisocyanat mit (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Pd, Pt) liefert bei längeren Reaktionszeiten und mit geringer Konzentration an MeNCO die entsprechenden Isocyanato-Komplexe (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(NCO)<sub>2</sub>. Komplexe mit dem Cycloaddukt 1-R-Oxotetrazolinat als Liganden lassen sich

nicht nachweisen<sup>\*)</sup>. Sie können jedoch direkt aus Alkalisalzen von 1-R-Oxotetrazolin erhalten werden<sup>31)</sup>. Bei hoher Konzentration an MeNCO wirken die Metallkomplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$  als Lewis-Base-Katalysatoren (vgl. Lit.<sup>12)</sup>), wobei Trimethylcyanursäure gebildet wird. Mit Phenylisocyanat dominiert diese basenkatalysierte Reaktion und liefert in hohen Ausbeuten Triphenylcyanursäure. Zum Vergleich wurden auch die Dichloro- bzw. Diisocyanato-Komplexe  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$  (M = Pd, Pt; X = Cl, NCO) mit Phenylisocyanat in  $\text{CHCl}_3$  umgesetzt; hier entsteht *N,N'*-Diphenylharnstoff als Hauptprodukt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung, Herrn Dr. E. Leidl für wertvolle Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln und, soweit notwendig, unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre oder Rundkolben mit angesetztem Hahn. *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ <sup>39)</sup>, *cis*- $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ <sup>10,40)</sup> und *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_3)_2$ <sup>2b)</sup> wurden wie früher beschrieben dargestellt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 325. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60. – <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Varian HA 100.

*Bis(phosphan)bis(5-R-tetrazolato)platin(II)-Komplexe (1a–l)*: Sämtliche Versuche werden in trockenen Lösungsmitteln (Toluol, Nitril) durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen 50- bis 250-ml-Rundkolben. 1.0 mmol  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$  wird in 80 ml Toluol suspendiert und mit einem 20fachen Überschuß des Nitrils versetzt oder gleich direkt in 30–50 ml des Nitrils gelöst oder suspendiert. Die Reaktionszeiten betragen 4–16 h bei 80°C (vgl. Tab. 6). Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der trockene Rückstand aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Die Ausb. ist praktisch quantitativ. Alle Verbindungen (Tab. 7) sind farblos, zeigen keine meßbare Leitfähigkeit und lösen sich nur in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Nitrobenzol oder THF. IR (fest in KBr): **1a**: 1493 m, 1359 s, 1220 s, 1131 w; **1b**: 1401 s, 1214 s, 1114 s; **1c**: 1420 s, 1374 s, 1208 s, 743 s; **1e**: 1493 s, 1416 m, 1381 s, 1126 m; **1f**: 1490 s, 1412 s, 1119 w; **1h**: 1386 m, 1126 m; **1i**: 1416 s, 1338 m; **1j**: 1401 w, 1305 w, 1068 s, 1022  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Absorptionen sind Tetrazolatringsschwingungen zuzuordnen<sup>3,41–43)</sup>.

Tab. 6. Darstellung der Tetrazolato-platin(II)-Komplexe **1a–l**

eingesetztes Nitril RCN R	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen °C/h
Me	ohne Lösungsmittel	80/16
Et	ohne Lösungsmittel	80/16
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	ohne Lösungsmittel	80/16
Ph	ohne Lösungsmittel	80/10
3-Pyridyl	Toluol	90/10
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Toluol	80/4
MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	ohne Lösungsmittel	80/16

*Kinetische Messungen*: In einem Reagenzglas mit PVC-Stopfen werden jeweils 20 mg (ca. 0.025 mmol)  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$  (M = Pd, Pt) eingewogen und in 2–3 ml des vorgewärmten Nitrils bzw. 2–3 ml  $\text{CHCl}_3$ , THF, Benzol etc. unter Zugabe eines 30–35fachen molaren Überschusses

\*) Bei der Umsetzung von organischen Isocyanaten mit  $\text{HN}_3$  oder Alkaliaziden in Gegenwart von  $\text{Al}(\text{N}_3)_3$  ließen sich 1-R-Tetrazoline isolieren<sup>38)</sup>.

Tab. 7. Analytische Daten von 1–8

Summenformel	Molmasse		C		H		N	
	Ber.	Gef. a)	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1a C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	885.8		54.24	53.98	4.10	4.22	12.65	12.46
1b C <sub>44</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	973.9	955	54.26	54.15	4.55	4.85	11.51	11.15
1c C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	1010.0	981	59.46	58.05	3.99	4.09	11.09	10.84
1d C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pt	1100.0		54.60	54.55	3.48	3.52	12.73	12.50
1e C <sub>28</sub> H <sub>60</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	765.9		43.91	43.76	7.90	7.84	14.63	14.58
1f C <sub>30</sub> H <sub>64</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	793.9	805	45.39	45.60	8.13	7.83	14.11	14.26
1g C <sub>32</sub> H <sub>68</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	822.0	845	46.76	46.73	8.34	8.10	13.63	12.98
1h C <sub>38</sub> H <sub>64</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	890.0	902	51.28	51.25	7.25	7.12	12.59	12.33
1i C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> N <sub>10</sub> P <sub>2</sub> Pt	892.0	902	48.48	48.60	7.01	7.03	15.70	15.55
1j C <sub>28</sub> H <sub>54</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	873.8		38.49	39.13	6.23	6.56	12.82	12.75
1k C <sub>46</sub> H <sub>48</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	970.0	964	56.96	56.24	4.99	5.05	11.55	10.67
2 C <sub>42</sub> H <sub>56</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pt	930.0		54.24	53.51	6.07	6.18	12.05	10.86
3 C <sub>43</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt	951.8	946	54.26	53.79	3.60	3.52	11.77	11.68
3a C <sub>39</sub> H <sub>33</sub> IrN <sub>4</sub> OP <sub>2</sub>	827.9	820	56.58	56.60	4.02	4.16	6.77	6.76
3b C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> F <sub>3</sub> IrN <sub>4</sub> OP <sub>2</sub>	881.9	915	53.12	53.41	3.43	3.55	6.35	6.09
4a C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	388.5		80.39	77.67	5.19	5.17	14.42	14.24
4b C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	188.2		57.44	56.80	4.28	4.25	29.77	28.84
4c C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	250.3		67.19	65.61	4.03	4.16	22.39	21.45
5 C <sub>60</sub> H <sub>54</sub> N <sub>12</sub> O <sub>16</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>	1473.9	1434	48.89	48.61	3.69	3.82	11.40	10.47
6 C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pd	999.3	960	57.70	57.47	4.24	4.44	8.41	8.37
7a C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	861.3		55.78	55.78	4.21	4.22	13.01	13.13 b)
7b C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	985.4		60.95	60.89	4.09	4.26	11.37	11.07 c)
7c C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> PtS <sub>2</sub>	974.0		51.80	51.15	3.73	3.59	11.50	11.85
8 C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	949.9	940	50.58	50.46	3.82	3.59	11.80	11.23
8 · CHCl <sub>3</sub> C <sub>41</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	1069.3		46.05	46.06	3.49	3.98	10.48	10.15

a) Osmometr. in CHCl<sub>3</sub>. — b) S Ber. 7.44, Gef. 7.43. — c) S Ber. 6.51, Gef. 6.27.

an festem Nitril gelöst und in einem Thermostaten auf die Reaktionstemperatur gebracht. Umsatz bis ca. 80%; jeweils 7 Meßpunkte.

*Methode A:* Mit Hilfe einer Spritze wird in eine thermostatisierbare IR-Küvette eine Probe der Lösung gegeben und die Reaktion anhand der Abnahme der Extinktion der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande verfolgt.

*Methode B:* Für eine Umsetzung werden mehrere gleiche Lösungen angesetzt. In zeitlichen Abständen werden die Reagenzgläser nacheinander aus dem Thermostaten genommen und mit einer Eis/Kochsalz-Lösung rasch abgekühlt. Aus der erkalteten Lösung wird die Extinktion der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande gemessen (IR-Küvette).

*Methode C:* Bei den Reaktionen mit kleiner Geschwindigkeitskonstante werden aus den thermostatisierten Lösungen mittels einer Spritze Proben in zeitlichen Abständen entnommen und in einer IR-Küvette vermessen.

*Reaktionen von  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$  mit Cyanessigsäure-methylester:* 1.0 mmol  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$  (R = *n*-Bu: 0.68 g; R = Ph: 0.80 g) wird in 80 – 150 ml Benzol mit 6 ml Cyanessigsäure-methylester 4 h unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen (brauner, öliges Rückstand), mit Ethanol gewaschen und die eingeeengte Ethanol-Phase auf – 18 bis – 20 °C abgekühlt. Farblose Kristalle von dimerem Cyanessigsäure-methylester.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  (196.2) Ber. C 48.48 H 5.07 N 14.14

Gef. C 48.19 H 4.86 N 13.42 Molmasse 201 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

*Carbonyl[5-methyl- bzw. 5-(trifluormethyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)iridium(I) (3a und b)*

a) *Durch Cycloaddition*

**3a:** 787 mg (1.0 mmol)  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$  werden in einem Gemisch von 70 ml Acetonitril und 20 ml Dichlormethan gelöst (keine klare Lösung!) und 2 h unter Rückfluß gekocht. Die nun klare Reaktionslösung wird bei 50 °C/20 mbar bis zur Trockne eingeeengt und der so erhaltene gelbe Rückstand mehrere h i. Hochvak. getrocknet. Wenn nötig, wird das Produkt aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert. Anstelle des zweistündigen Kochens unter Rückfluß kann auch über Nacht bei 40 °C gerührt werden. Daraufhin wird abfiltriert und aufgearbeitet, wie oben beschrieben. Gelbe Kristalle vom Zers.-P. 222 °C (Braunfärbung ab 211 °C), Ausb. 97%.

**3b:** In eine Lösung von 787 mg (1.0 mmol)  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$  in 80 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. langsam  $\text{CF}_3\text{CN}$  geleitet. Um Verluste des Nitrils zu vermeiden, wird auf den Schlenk Kolben ein großdimensionierter Intensivkühler mit Aceton/Trockeneis-Kühlung aufgesetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn am Kühler starker Rückfluß auftritt. Weitere Aufarbeitung wie bei **3a**. Gelbe Kristalle vom Zers.-P. 227 °C (Braunfärbung ab 216 °C).

b) *Aus Natrium-5-R-tetrazolat und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IR}(\text{CO})\text{Cl}$ :*  $(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  und das Natriumsalz des betreffenden Tetrazols im Molverhältnis 1:2 werden in THF über Nacht unter Rückfluß gekocht. (Beim Zugeben des Lösungsmittels zu dem Feststoffgemisch tritt eine intensiv grüne Farbe auf, die aber beim Kochen unter Rückfluß rasch nach gelb umschlägt.) Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemp. abgekühlt ist, wird sie filtriert und das Filtrat bei 40 °C/20 mbar bis zur Trockne eingeeengt. Der gelbe Rückstand wird i. Ölpumpenvak. bei 70 °C getrocknet. Nicht umgesetztes Natriumtetrazolat kann durch Waschen mit Wasser leicht abgetrennt werden, da die Tetrazolyliridium-Komplexe hydrophob sind.

**3a:** IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1982  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 24.31$ .

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{IrN}_4\text{OP}_2$  (827.9) Ber. C 56.58 H 4.02 N 6.77

Gef. C 57.10 H 4.17 N 6.55 Molmasse 730 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

**3b**: IR (CHCl<sub>3</sub>): 1987 cm<sup>-1</sup> (νCO); (fest in KBr): 1042, 1024 (Tetrazolringschwingungen)<sup>3,41-43</sup>; 1505 (νC – CF<sub>3</sub>); 1236 – 1134 (νCF); 756 cm<sup>-1</sup> (δCF<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = 24.07.

C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>F<sub>3</sub>IrN<sub>4</sub>OP<sub>2</sub> (881.9) Ber. C 53.12 H 3.43 N 6.35

Gef. C 53.47 H 3.60 N 6.22 Molmasse 865 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>)

*Abspaltung des Tetrazolat-Liganden aus 3a, b*: In eine Lösung von **3a** bzw. **b** in Dichlormethan wird bei Raumtemp. trockenes HCl-Gas geleitet. Die gelbe Lösung wird dabei rasch entfärbt. Durch Zusatz von Ether wird der farblose Hydrido-Komplex (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)IrCl<sub>2</sub>(H) ausgefällt, während das freie 5-R-Tetrazol in Lösung bleibt. Der Hydrido-Komplex wird abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet.

C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>IrOP<sub>2</sub> (816.7) Ber. C 54.41 H 3.83 Gef. C 54.70 H 4.09

*5-R-Tetrazole aus Bis(5-R-tetrazolato)bis(triphenylphosphan)palladium(II)*

a) *5-Tetrazolacetonitril*: Die Suspension von 100 mg (0.12 mmol) Bis[5-(Cyanmethyl)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II) in ca. 15 ml Ethanol wird in der Kälte vorsichtig mit einem Unterschub (0.2 mmol) ethanolischer HCl-Lösung versetzt (ein Überschub würde zur Hydrolyse der freien Nitrilgruppe führen!). Augenblicklich tritt die hellgelbe Farbe von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> auf. Nach einigen min filtriert man durch eine G 3-Fritte vom Ungelösten ab und engt das Filtrat im Wasserstrahlvak. bis zur Trockne ein. Das 5-Tetrazolacetonitril fällt als farblose Verbindung an. Ausb. 100 mg (75%); Schmp. 115 °C (Lit.<sup>46</sup>) 115 – 116 °C).

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (109.1) Ber. N 64.17 Gef. N 61.9

b) *5-Phenyltetrazol*: Wie unter a) aus Bis(5-phenyltetrazolato)bis(triphenylphosphan)palladium(II) mit einem geringen Überschub an ethanolischer HCl-Lösung in quantitativer Ausb., Schmp. 208 °C (Lit.<sup>47</sup>) 212 – 213 °C).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (146.1) Ber. N 38.33 Gef. N 38.30

*2,5-Disubstituierte Tetrazole aus Bis(5-R-tetrazolato)bis(triphenylphosphan)palladium(II)*

a) *5-Phenyl-2-(triphenylmethyl)tetrazol*: 700 mg (0.76 mmol) Bis(5-phenyltetrazolato)bis(triphenylphosphan)palladium(II) in 100 ml Dichlormethan werden mit 840 mg (3.0 mmol) Tritylchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit tritt intensive Gelbfärbung auf, und der entstandene Chlorokomplex beginnt in schön ausgebildeten Nadeln auszukristallisieren. Nach 10 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in weniger Ether aufgenommen. Zur Abtrennung des überschüssigen Tritylchlorids wird die Etherlösung mit Petrolether versetzt, wobei das Tetrazol ausfällt. Das in Petrolether gut lösliche Tritylchlorid verbleibt dabei weitgehend in der Mutterlauge. Diese Operation wird zur weiteren Reinigung noch einmal wiederholt. Schmp. 154 – 155 °C, Ausb. 30%.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (388.5) Ber. C 80.40 H 5.19 N 14.42 Gef. C 77.67 H 5.17 N 14.24

b) *2-Acetyl-5-phenyltetrazol*: Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der 2-Acyltetrazole muß bei der Darstellung dieser Verbindungen Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden. Die Lösung von 300 mg (0.3 mmol) Bis(5-phenyltetrazolato)bis(triphenylphosphan)palladium(II) in 30 ml Dichlormethan wird mit einem geringen Überschub von 100 mg (1.3 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt. Sofort beginnt der entstandene Chlorokomplex (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> auszukristallisieren. Nach 1 h wird das Lösungsmittel durch ein Trockenrohr im Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand in Ether suspendiert. Nach Filtrieren durch eine G 3-Fritte wird das etherische Filtrat vorsichtig eingengt, wobei 2-Acetyl-5-phenyltetrazol als farbloser Feststoff anfällt. Ausb. gering, Schmp. 97 – 98 °C (Lit.<sup>27</sup>) 95 – 97 °C).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O (188.2) Ber. C 57.44 H 4.29 N 29.76 Gef. C 56.80 H 4.25 N 28.84

c) *2-Benzoyl-5-phenyltetrazol*: Eine Lösung von 1.0 g (1.1 mmol) des 5-Phenyltetrazolotkomplexes in 100 ml Dichlormethan wird mit einem Überschuß von 0.28 g (2 mmol) frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Die Reaktion verläuft hier langsam, die Kristallisation des Chlorokomplexes  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  tritt erst nach einigen h ein. Nach 16 h wird analog wie bei der Umsetzung mit Acetylchlorid aufgearbeitet. Farbloser Feststoff vom Schmp. 76–78 °C (Zers.), Ausb. 25%.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  (250.3) Ber. C 67.19 H 4.03 N 22.39 Gef. C 65.61 H 4.16 N 21.45

Das Vorliegen von 2-Benzoyl-5-phenyltetrazol wird durch die anschließend durchgeführte Umlagerung in heißem Pyridin, die unter Stickstoffabspaltung zu 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol führt<sup>27)</sup>, bewiesen. Beim Eingießen der abgekühlten Pyridinlösung in Wasser wird das Oxadiazol bereits in sehr reiner Form erhalten. Schmp. 137 °C (Lit.<sup>27)</sup> 137–138 °C).

*Bis[μ-4,5-bis(methoxycarbonyl)triazolato]-bis[4,5-bis(methoxycarbonyl)triazolato](triphenylphosphan)palladium(II)* (5): Man versetzt die Lösung von 0.70 g (1.0 mmol)  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  in 200 ml absol. Benzol mit 3 ml Acetylendicarbonsäure-dimethylester, läßt 70 h bei Raumtemp. stehen, filtriert und engt i. Vak. auf 50 ml ein. Mit 80 ml absol. Petrolether wird ein braunes, öliges Produkt ausgefällt, das abgefrittet und zweimal mit je 40 ml Ether gewaschen wird. Gelbbraune Kristalle, Schmp. 216–217 °C.

*Bis[4,5-bis(methoxycarbonyl)triazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II)* (6): Das aus 0.70 g  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  erhaltene 5 wird mit 40 ml absol. Chloroform/Ether in Gegenwart von 6.0 g Triphenylphosphan umkristallisiert. Man erhält ein gelbes, mikrokristallines Pulver oder orangerote, rhombische Kristalle, Schmp. 219–220 °C, Ausb. 70%. – IR (KBr): 1727, 1709 ( $\nu\text{CO}$ ); 1667, 1527 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ); 1290, 1209, 994, 977, 828, 801, 791, 770  $\text{cm}^{-1}$  (Triazolot-Ringschwingungen).

Wie oben beschrieben, jedoch unter Zugabe von 5.0 g Triphenylphosphan, werden  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  und Acetylendicarbonsäure-dimethylester umgesetzt. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot. Man fällt mit Petrolether ein orangefarbenes Produkt aus, das sich auch unter Stickstoffatmosphäre allmählich in ein braunes Harz zersetzt. Rasches, mehrfaches Extrahieren mit Ether/Benzol (2:1) ergibt ein hellgelbes Produkt (Gemisch aus den Addukten von  $\text{PPh}_3$  mit  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ <sup>32)</sup>) vom Schmp. 230–232 °C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{P}$  (546.5) Ber. C 65.93 H 4.98  
Gef. C 65.35 H 4.94 Molmasse 565 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

*Bis(1-methyl- bzw. -1-phenyltetrazolinthionato)bis(triphenylphosphan)palladium(II)* (7a und b): 0.70 g (1.0 mmol)  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  werden mit 2 ml Methyl- oder Phenylisothiocyanat versetzt. Man erwärmt die Lösung kurzzeitig auf 80 °C und läßt dann 5 h bei Raumtemp. stehen. Durch Fällen mit Ether erhält man gelbe, in Dichlormethan und Chloroform nur schwer lösliche Kristalle von 7a oder b. – IR (KBr): 7a: 1401 m, 1387 m, 1374 s, 1271 s, 1222 w, 1199 s, 718  $\text{m cm}^{-1}$ . – 7b: 1597 m, 1497 s, 1383 m, 1369 s, 1290 w, 1266 m, 1225 m, 1059 w, 1038 w, 1014  $\text{m cm}^{-1}$  (Tetrazolinthionat-Ringschwingungen<sup>44)</sup>).

*Bis(1-methyltetrazolinthionato)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (7c): Die Lösung von 0.40 g (0.50 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$  in 150 ml absol. Benzol wird mit 1 ml  $\text{CH}_3\text{NCS}$  versetzt. Man erwärmt kurzzeitig auf 80 °C und läßt dann 5 h bei Raumtemp. stehen. Durch Abkühlen der Lösung auf 0 °C fällt das Cycloaddukt 7c als farbloses, schwerlösliches Pulver aus. Ausb. 20–30 %. Arbeitet man mit einem großen Überschuß an  $\text{CH}_3\text{NCS}$  und in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, so treten Verunreinigungen unbekannter Zusammensetzung auf, die sich von 7c nicht abtrennen lassen.

*Bis[5-(methylthio)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)platin(II)* (8): Die Lösung von 0.40 g (0.50 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 30 ml absol. alkoholfreiem Chloroform wird mit 2 ml Methylthiocyanat versetzt. Nach 8 h bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet. Man filtriert, fällt mit absol. Ether und kristallisiert aus Chloroform/Ether um. Farbloses Pulver, Ausb. ca. 70%. – IR (KBr): 1420 m, 1366 m, 1305 m, 1215 w, 1013 w cm<sup>-1</sup> (Tetrazolat-Ringschwingungen<sup>45</sup>).

*Bis(isothiocyanato)bis(triphenylphosphan)platin(II)*: 0.80 g (1.0 mmol) *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 50 ml CS<sub>2</sub> 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man zieht anschließend CS<sub>2</sub> i. Vak. ab und kristallisiert den hellbraunen Rückstand aus Chloroform/Ether um. – IR (KBr): 2105 (ν<sub>as</sub>NCS), 860 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>NCS).

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> (836.2) Ber. C 54.62 H 3.62 N 3.35 Gef. C 54.52 H 3.68 N 3.30

*Versuche mit CO<sub>2</sub> und (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*: Die Lösung von 0.35 g (0.50 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 30 ml Chloroform wird vorsichtig in einen zu 2/3 mit Trockeneisstückchen gefüllten Autoklaven (100 ml; maximale Belastbarkeit 100 bar) gefüllt. Mit einem Wasserbad (40–60°C) kann der Druck im Autoklaven (50–90 bar) verändert werden. Nach einwöchiger Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit wenig Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Im IR-Spektrum der getrockneten Substanz lassen sich Spuren des Isocyanatopalladium(II)-Komplexes (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(NCO)<sub>2</sub> durch die ν<sub>as</sub>NCO-Bande bei 2210 cm<sup>-1</sup> nachweisen.

*Dicyanobis(triphenylphosphan)palladium(II)*: Die Lösung von 0.35 g (0.50 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 30 ml trockenem Chloroform wird mit 2 ml Methylthiocyanat versetzt. Innerhalb von 15–20 min entfärbt sich die zunächst orangegelbe Lösung. Man filtriert, fällt mit Ether und kristallisiert das farblose, kristalline Produkt aus triphenylphosphanhaltigem Chloroform/Ether um. – IR (KBr): 2131 cm<sup>-1</sup> (νCN).

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd (683.2) Ber. C 66.82 H 4.43 N 4.10 Gef. C 67.23 H 4.98 N 3.89

*Bis[4-(methylthio)tetrazolato]bis(triphenylphosphan)palladium(II)*: 0.35 g (0.50 mmol) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 10 ml Methylthiocyanat gegeben. Nach etwa 1 h hat sich die Lösung fast entfärbt. Man fällt mit absol. Ether, wäscht mit Ether nach und kristallisiert den Rückstand aus absol. (alkoholfreiem), triphenylphosphanhaltigem Chloroform/Ether um. Hellgelbes Pulver, Ausb. ca. 70%. – Im IR-Spektrum des Produktes findet sich stets eine schwache Bande bei 2132 cm<sup>-1</sup> (νCN).

C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> (861.3) Ber. C 55.38 H 4.21 N 13.01  
Gef. C, 43.08, 56.73 H 4.42, 5.07 N 10.44, 9.54

*Reaktionen von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Pd, Pt) mit organischen Isocyanaten RNCO*

*Mit Methylisocyanat*

a) Die Lösung von 0.50 mmol (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Pd: 0.35 g; M = Pt: 0.40 g) in 30 ml absol. Dichlormethan wird mit 1 ml Methylisocyanat versetzt. Nach 18–20 h wird mit absol. Ether gefällt und aus Chloroform/Ether umkristallisiert.

*Diisocyanatobis(triphenylphosphan)palladium(II)*

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd (714.8) Ber. C 63.83 H 4.23 N 3.92 Gef. C 64.53 H 4.33 N 3.78

*Diisocyanatobis(triphenylphosphan)platin(II)*

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (803.7) Ber. C 56.79 H 3.76 N 3.49 Gef. C 56.31 H 3.82 N 3.49

Bei Zugabe von 10 oder mehr ml Methylisocyanat zur Lösung der Komplexe tritt augenblicklich Erstarrung zu einem gelartigen Kuchen ein. Durch wiederholtes Extrahieren mit Ether/

Ethanol/Aceton (2:1:1) und Fällern mit Petrolether werden farblose Kristalle von Trimethylcyanursäure vom Schmp. 174–175 °C erhalten.

$C_6H_9N_3O_3$  (171.2) Ber. C 42.11 H 5.29 N 24.55

Gef. C 42.26 H 5.56 N 23.18 Molmasse 177 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

b) *Mit Phenylisocyanat*: Die Lösung von 0.35 g (0.50 mmol)  $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$  in 20 ml absol. Chloroform wird mit 10 ml Phenylisocyanat versetzt. Nach einigen h hat sich ein farbloser Kristallbrei abgesetzt. Man filtriert und wäscht mit wenig kaltem Chloroform nach. Umkristallisieren aus heißem Ethanol oder Chloroform/Petrolether ergibt farblose Kristalle von *Triphenylcyanursäure*. Schmp. 274–275 °C (Lit. 275 °C).

$C_{21}H_{15}N_3O_3$  (357.1) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76

Gef. C 70.56 H 4.50 N 11.75 Molmasse 355 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

Die Mutterlauge wird zur Trockne eingengt und der Rückstand mit viel Ether gewaschen. Der gelbbraune Rückstand besteht aus Ausgangskomplex, wenig Isocyanato-Komplex und anderen ungeklärten Komplexverbindungen.

Aus der Ether-Phase kann nach Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit eiskaltem Chloroform farbloser *N,N'-Diphenylharnstoff* erhalten werden. Schmp. 237–238 °C (Lit. 239 °C).

$C_{13}H_{12}N_2O$  (212.2) Ber. C 73.57 H 5.70 N 13.20 Gef. C 73.21 H 5.50 N 13.15

Bei der Umsetzung mit  $(Ph_3P)_2PdCl_2$  (0.35 g) unter sonst gleichen Bedingungen entsteht *N,N'-Diphenylharnstoff* als Hauptprodukt. (Gef. C 73.92 H 5.82 N 12.94).

- 
- 1) I.IX. Mitteilung von W. Beck und Mitarbeiter über Pseudohalogenometallverbindungen; LVIII. Mittel.: K. Bartel, K. v. Werner und W. Beck, J. Organomet. Chem. **243**, 79 (1983).
- 2) <sup>2a)</sup> W. Beck und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. **79**, 146 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 169 (1967). – <sup>2b)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969).
- 3) W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, Chem. Ber. **102**, 3637 (1969).
- 4) <sup>4a)</sup> W. Beck, K. Burger und W. P. Fehlhammer, Chem. Ber. **104**, 1816 (1971). – <sup>4b)</sup> W. P. Fehlhammer, T. Kemmerich und W. Beck, Chem. Ber. **112**, 468 (1979).
- 5) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604, 742 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565, 633 (1963); J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).
- 6) <sup>6a)</sup> Z. Dori und R. F. Ziolo, Chem. Rev. **73**, 247 (1973). – <sup>6b)</sup> F. Sato, M. Etoh und M. Sato, J. Organomet. Chem. **37**, C 51 (1972). – <sup>6c)</sup> F. Sato, M. Etoh und M. Sato, J. Organomet. Chem. **70**, 101 (1974). – <sup>6d)</sup> A. Rosan und M. Rosenblum, J. Organomet. Chem. **80**, 103 (1974). – <sup>6e)</sup> L. Busetto, A. Palazzi und R. Ros, Inorg. Chim. Acta **13**, 233 (1975). – <sup>6f)</sup> W. Rigby, P. M. Bailey, J. A. McCleverty und P. M. Maillis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 371. – <sup>6g)</sup> T. Kemmerich, J. H. Nelson, N. E. Takach, H. Boehme, B. Jablonski und W. Beck, Inorg. Chem. **21**, 1226 (1982).
- 7) Kurzmittteilung: P. Kreutzer, Ch. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer und R. Mason, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 745 (1972).
- 8) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967); C.-J. Oetker und W. Beck, Spectrochim. Acta, Part A **29**, 1975 (1973); J. J. MacDougall und J. H. Nelson, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **15**, 315 (1979); B. Bendiksen, W. C. Riley, M. W. Balich, J. H. Nelson und R. A. Jacobson, Inorg. Chim. Acta **57**, 29 (1982).
- 9) D. A. Redfield und J. H. Nelson, J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10**, 931 (1974); A. W. Verstuyft und J. H. Nelson, Inorg. Chem. **14**, 1501 (1975); D. A. Redfield, L. W. Cary und J. H. Nelson, ebenda **14**, 50 (1975); A. W. Verstuyft, D. A. Redfield, L. W. Cary und J. H. Nelson, ebenda **16**, 2776 (1977).
- 10) P. H. Kreutzer, K. T. Schorpp und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 544 (1975).
- 11) <sup>11a)</sup> J. H. Nelson, D. L. Schmitt, R. A. Henry, D. W. Moore und H. B. Jonassen, Inorg. Chem. **9**, 2678 (1970). – <sup>11b)</sup> D. A. Redfield, J. H. Nelson, R. A. Henry, D. W. Moore und H. B. Jonassen, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6298 (1974).

- 12) K. Schorpp, P. H. Kreuzer und W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **37**, 397 (1972).
- 13) J. Chatt, D. P. Melville und R. L. Richards, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2841.
- 14) G. B. Ansell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 371.
- 15) J. H. Markgraf, W. Th. Bachmann und D. P. Hollis, *J. Org. Chem.* **30**, 3472 (1965).
- 16) R. L. Kieft, W. M. Peterson, G. L. Blundell, S. Horton, R. A. Henry und H. B. Jonassen, *Inorg. Chem.* **15**, 1721 (1976).
- 17) A. P. Gaughan, K. S. Bowman und Z. Dori, *Inorg. Chem.* **11**, 601 (1972).
- 18) J. Ch. Weis und W. Beck, *Chem. Ber.* **105**, 3203 (1972).
- 19) W. Beck und K. Schorpp, *Chem. Ber.* **108**, 3317 (1975).
- 20) W. G. Finnegan, R. A. Henry und R. Lofquist, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3908 (1958).
- 21) A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- 22) W. P. Norris, *J. Org. Chem.* **27**, 3248 (1962).
- 23) W. R. Ellis und W. L. Purcell, *Inorg. Chem.* **21**, 834 (1982).
- 24) L. A. Lee, E. V. Crabtree, J. U. Lowe jr., M. J. Czesla und R. Evans, *Tetrahedron Lett.* **33**, 2885 (1965).
- 25) W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H. S. Smedal, *Chem. Ber.* **101**, 2143 (1968); H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta* **3**, 331 (1969).
- 26) L. Vaska und J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2784 (1961); **84**, 679 (1962); L. Vaska, ebenda **88**, 4100, 5325 (1966).
- 27) R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, *Chem. Ber.* **93**, 2106 (1960).
- 28) N. E. Takach, E. M. Holt, N. W. Alcock, R. A. Henry und J. H. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2968 (1980).
- 29) Vgl. z. B. S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **72**, 497 (1972); A. W. Coleman, D. T. Eadie und R. S. Stobart, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 922 (1982).
- 30) R. F. Ziolo, J. A. Thich und Z. Dori, *Inorg. Chem.* **11**, 626 (1972).
- 31) W. Beck, K. Burger und M. Keubler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 173 (1977).
- 32) A. W. Johnson und J. C. Tebby, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2126; J. B. Hendrickson, R. Rees und J. F. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 107 (1964).
- 33) R. Huisgen, L. Moebius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimis und J. M. Vernon, *Chem. Ber.* **98**, 3992 (1965).
- 34) G. L'Abbe, *Chem. Rev.* **69**, 345 (1969).
- 35) R. Huisgen, L. Moebius und G. Szeimis, *Chem. Ber.* **98**, 1138 (1965).
- 36) E. Lieber, E. Oftedahl und C. N. R. Rao, *J. Org. Chem.* **28**, 194 (1963); K. A. Jensen und C. Pedersen, *Adv. Heterocycl. Chem.* **3**, 263 (1964).
- 37) W. A. Schenk, T. Schwietzke und H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **233**, C 41 (1982).
- 38) E. Lieber und C. N. V. Nambury, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 883; J. P. Horwitz, B. E. Fisher und A. J. Tomaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3076 (1959).
- 39) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.* **100**, 2335 (1967).
- 40) K. Bowman und Z. Dori, *Inorg. Chem.* **9**, 395 (1970).
- 41) L. L. Garber, L. B. Sims und C. H. Brubaker jr., *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2518 (1968).
- 42) H. B. Jonassen, J. O. Terry und A. D. Harris, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1239 (1963).
- 43) R. D. Holm und P. L. Donnelly, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 1887 (1966).
- 44) E. Lieber, C. N. R. Rao, C. N. Pillai, J. Ramachandran und R. D. Hites, *Can. J. Chem.* **36**, 801 (1958).
- 45) C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan und T. R. Kasturi, *Can. J. Chem.* **42**, 36 (1964).
- 46) O. Gryszkiewicz-Trochimowski, *C. R. Acad. Sci.* **246**, 2627 (1958) [*Chem. Abstr.* **54**, 3394 (1960)].
- 47) Beilstein Bd. XXVI, S. 362.