

Chem. Ber. 118, 2235–2254 (1985)

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, XI¹⁾
 Homoleptische Carbenkomplexe, II²⁾

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(perhydrooxazin-2-yliden)nickel, -palladium und -platin

Wolf Peter Fehlhammer*, Klaus Bartel, Ulrike Plaia, Alfons Völkl und Anh Thu Liu

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
 Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 12. Juni 1984

Die Metallverbindungen MX_2 ($X = Cl, Br, I, ClO_4$) und MX_2L_2 ($L = MeCN, PhCN, PPh_3$) der Nickeltriade reagieren mit den (2- und 3-Hydroxyalkyl)isocyaniden $CNCHRCHR'OH$ ($R = R' = H; R = Et, R' = H; R = H, R' = Me$) und $CNCH_2CH_2CH_2OH$ zu den stabilen wasserlöslichen Tetracarben-Komplexen $[M(\overline{CNHCHRCHR'})_4]X_2$ (**3a–c**, **4a–c**, **5a–c**, **15a–c**, **22a, b**) und $[M(\overline{CNHCH_2CH_2CH_2O})_4]X_2$ (**3d–5d**, **15d**), deren Anionen z. B. gegen BF_4^- , BPh_4^- oder $[PdI_4]^{2-}$ austauschbar sind. In einigen Fällen werden auch gemischte Komplexe (z. B. $Pd\{CN_4[CH_2]_3OH\}_2\{CNH[CH_2]_3O\}_2$ (**7d**), $[Pt(\overline{CNHCH_2CH_2O})_2(PPh_3)_2](BF_4)_2$ (**20**)) erhalten. Spektroskopischen (¹³C-NMR, UV) wie Röntgenstrukturdaten (von $[Pd(\overline{CNHCH_2CH_2O})_4]Cl_2$ (**5a**)) zufolge sind die Carbenkomplexe als C-metallierte, aber nicht metallstabilisierte Oxazolium-Spezies aufzufassen. Die vier Liganden-Fünfringe stehen auf der PdC_4 -Koordinationssebene angelehnt senkrecht. Zwischen dem Komplex-Dikation und zwei Chlorid-Anionen bestehen starke $NH \cdots Cl$ -, zu weiteren Kationen schwächere $CH \cdots Cl$ - und schwache $CH \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen.

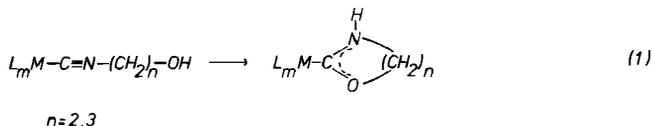
Metal Complexes of Functional Isocyanides, XI¹⁾
 Homoleptic Carbene Complexes, II²⁾

Tetrakis(oxazolidin-2-ylidene)- and Tetrakis(perhydrooxazin-2-ylidene)nickel, -palladium, and -platinum

The compounds MX_2 ($X = Cl, Br, I, ClO_4$) and MX_2L_2 ($L = MeCN, PhCN, PPh_3$) of the nickel triad react with the (2- and 3-hydroxyalkyl)isocyanides $CNCHRCHR'OH$ ($R = R' = H; R = Et, R' = H; R = H, R' = Me$) and $CNCH_2CH_2CH_2OH$ to give the stable water-soluble tetracarben complexes $[M(\overline{CNHCHRCHR'})_4]X_2$ (**3a–c**, **4a–c**, **5a–c**, **15a–c**, **22a, b**) and $[M(\overline{CNHCH_2CH_2CH_2O})_4]X_2$ (**3d–5d**, **15d**), the anions of which can be exchanged for e.g. BF_4^- , BPh_4^- or $[PdI_4]^{2-}$. In some cases, also mixed complexes (e.g. $Pd\{CN_4[CH_2]_3OH\}_2\{CNH[CH_2]_3O\}_2$ (**7d**), $[Pt(\overline{CNHCH_2CH_2O})_2(PPh_3)_2](BF_4)_2$ (**20**)) are obtained. According to spectroscopic (¹³C NMR, UV) and X-ray structural data (of $[Pd(\overline{CNHCH_2CH_2O})_4]Cl_2$ (**5a**)), the carbene complexes are to be regarded as C-metallated but not metal-stabilized oxazolium species. The four five-membered rings are almost perpendicular with respect to the PdC_4 coordination plane. The complex dication and two chloride anions are strongly $NH \cdots Cl$ -bonded while further linkage occurs through weaker $CH \cdots Cl$ and weak $CH \cdots O$ hydrogen bridge bonding.

Heute, 20 Jahre nach E. O. Fischers Entdeckung des Prototyps³⁾, existiert eine Vielzahl von Metallkomplexen mit elektrophilen oder nucleophilen, Heteroatom-stabilisierten und nicht stabilisierten η^1 - oder η^2 -koordinierten terminalen und Brücken-Carben-Liganden einschließlich so reaktiver Spezies wie CH_2 ^{4,5)} oder CF_2 ⁶⁾. Ihre Schlüsselfunktion in technisch wichtigen Prozessen ist mittlerweile ebenso bewiesen wie ihre Bedeutung für die metallorganische und organische bzw. Naturstoffsynthese⁷⁾.

In den weitaus meisten dieser Verbindungen sind nur ein oder höchstens zwei Carben-Liganden pro Metallatom enthalten; eine koordinative Absättigung übernehmen sonstige, bereits im Ausgangsmaterial vorhandene Liganden (CO , $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$, PR_3), denen eine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung von Carben-Spezies in Komplexen zugeschrieben wird. Auf der anderen Seite erwiesen sich gerade die wenigen Tri- und Tetracarben-Komplexe ohne solche Stützliganden als ausnehmend stabil, so daß ihrer Erforschung auf breiter Basis nichts im Wege stehen sollte. Bisher scheinen allerdings nur zwei der zahlreichen Synthesemethoden überhaupt zu Oligocarben-Komplexen zu führen: (i) die Metallinsertion in elektronenreiche Olefine, aus der immerhin das carbenreiche $\text{RuCl}_2\{\text{CN}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})_4\}_4$ resultierte⁸⁾, und besonders (ii) die Addition von Nucleophilen an koordinierte Isocyanide, die die ersten homoleptischen Tetracarben-Komplexe $[\text{M}(\text{C}(\text{NHMe})_2)_4](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) zuwege brachte⁹⁾.



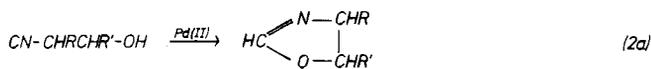
Letzterem Typ ist die spontane Cyclisierung von (Hydroxyalkyl)isocyaniden¹⁾ an bestimmten Metallionen (Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} , Au^+) nach Gl. (1) zuzurechnen, über die wir bereits kurz berichtet haben²⁾. Inzwischen konnten wir auf diese Weise auch eine Reihe von Carben-Komplexen anderer Metalle herstellen, die sich wiederum durch eine ganz ungewöhnliche Stabilität auszeichnen¹⁰⁾. Daß hier wie dort schon bei Raumtemperatur sofort und fast ausschließlich *homoleptische* Oxazolidin-2-yliden- und Perhydrooxazin-2-yliden-Komplexe entstehen, erklären wir mit dem thermodynamisch begünstigten intramolekularen Ringschluß zum fünf- bzw. (mit Abstrichen) sechsgliedrigen N,O-Heterocyclus, dem starken *trans*-Effekt dieser Liganden und ihrem vergleichsweise geringen Raumbedarf (s. u.).

Im folgenden berichten wir über Umsetzungen von (2- und 3-Hydroxyalkyl)isocyaniden mit Metallverbindungen der Nickeltriade, über spektroskopische und chemische Eigenschaften der erhaltenen homoleptischen Tetracarben-Komplexe sowie über die röntgenographisch ermittelte Struktur von $[\text{Pd}(\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$.

1. Tetracarben-Komplexe des Palladiums. Darstellung und IR-Spektren

Wie wir fanden, isomerisieren (2- und 3-Hydroxyalkyl)isocyanide bereits in Gegenwart von Spuren von Palladium(II)-Verbindungen zu den N,O-Heterocyclen 1' bzw. 2 (Gl. 2a, b)²⁾. Um etwaige Zwischenstufen zu fassen und damit einen Einblick in den Mechanismus dieses katalytischen Prozesses zu gewinnen, setzten wir die Komponenten stöchiometrisch um.

Beim tropfenweisen Versetzen einer Palladiumiodid-Suspension in CH_2Cl_2 mit insgesamt vier mol 1a tritt kurzzeitig eine Orangefärbung der Dichlormethan-Phase auf, die alsbald wieder verbleißt; gleichzeitig scheidet sich ein reinweißer mikrokristalliner Nie-

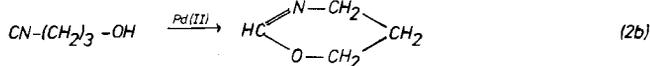


1a: R=R'=H

1b: R=Et, R'=H

1c: R=H, R'=Me

1'



1d

2

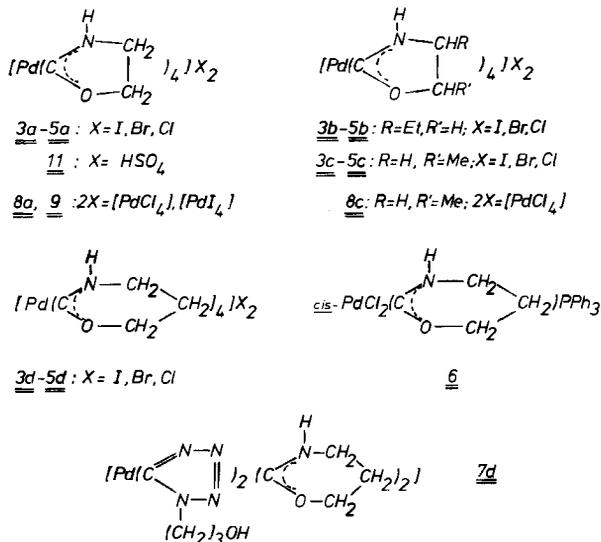
derschlag (**3a**) aus, dessen IR-Spektrum markante Unterschiede sowohl zu dem des Ausgangsisocyanids **1a**, als auch zu dem von Δ^2 -Oxazolin (**1'a**) aufweist. So erscheint anstelle der $\nu(\text{OH})$ -Absorption (3410 cm^{-1}) von **1a** eine intensive, strukturierte und sehr breite Bande I mit Schwerpunkt bei 3175 cm^{-1} , die auch den $\nu(\text{CH})$ -Bereich mit einschließt. Ein Pendant zur $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung (**1a**: 2153 cm^{-1}) fehlt. Umgekehrt hat die starke Bande II bei 1559 cm^{-1} keine direkte Entsprechung im Spektrum von **1a**, wohl aber in dem von **1'a** (1630 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$). Schließlich steht die dritte intensive Absorption des Palladiumkomplexes (III: 1160 cm^{-1}) offensichtlich in Beziehung zu den ebenfalls starken, wenngleich längerwelligen $\nu(\text{C}-\text{O})$ - (1075 cm^{-1}) und $\nu_s(\text{NCO})$ -Banden (1088 cm^{-1}) von **1a** bzw. **1'a**. Banden annähernd gleicher Frequenzen kennzeichnen auch die Spektren der übrigen Reaktionsprodukte (Tab. 1). Wie weitergehende Untersuchungen ergaben, kann man aus den IR-Bandenmustern in den Frequenzbereichen > 3000 , $2100 - 2250$ bzw. $1550 - 1650$ und $1050 - 1180\text{ cm}^{-1}$ auch Aufschluß über Bindungsisomere (C- oder N-koordinierte Heterocyclen) und Ligandentyp (Carben, Carbanion) erhalten¹¹⁾.

Leitfähigkeitsmessungen des in Wasser und Methanol gut, in weniger polaren Solventien jedoch unlöslichen Komplexes **3a** zeigen das Vorliegen eines 2:1-Elektrolyten an. Seine Formulierung als Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium-diiodid steht mit den genannten Daten und seiner analytischen Zusammensetzung (Tab. 6) im Einklang und wird durch eine Röntgenstrukturanalyse am Dichlorid **5a** bestätigt (s. u.).

Damit ergibt sich die Zuordnung der charakteristischen Absorptionen I - III zu den $\text{NH}(\text{CH})$ - und antisymmetrischen bzw. symmetrischen $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen des Carben-Liganden. Deuterierung von **5a** trennt Bande I in eine $\nu(\text{ND})$ - (2195 cm^{-1}) und $\nu(\text{CH})$ -Komponente ($2970, 2950\text{ cm}^{-1}$) auf. Gleichzeitig kommt es zu merklichen Frequenzverschiebungen der $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ - (-30 cm^{-1}) und $\nu_s(\text{NCO})$ -„Carbenbanden“ ($+30\text{ cm}^{-1}$), die für eine $\text{NH}(\text{D})$ -Beteiligung an diesen Schwingungsmoden sprechen.

Die zu **3a** analogen Produkte **3b, c**, **4a - c** und **5a - c** sind wieder aus den Metallsalzen PdBr_2 und PdCl_2 , aber auch ausgehend von Komplexen wie PdCl_2L_2 ($\text{L} = \text{MeCN}$, PhCN , PPh_3) erhältlich, deren sämtliche Liganden sofort und quantitativ vom Metall verdrängt werden. Dies ist bei Umsetzungen mit dem Hydroxyisocyanid **1d** nicht mehr generell der Fall. Zwar bilden sich auch hier mit binären Palladiumhalogeniden - wenngleich wesentlich langsamer - noch homoleptische Tetracarben-Komplexe (**3d - 5d**). Läßt man **1d** jedoch auf $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ einwirken, isoliert man ausschließlich den Monocarben-Komplex **6**.

Schema 1

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen [cm⁻¹] von Tetracarbonpalladium-, -platin und -nickel-Verbindungen^{a)}

	$\nu(NH)$	$\nu_{as}(N \equiv C \equiv O)$	$\nu_s(N \equiv C \equiv O)$	Sonstige
<i>Palladiumverbindungen</i>				
3a	3175 st, br 3087 st, br	1559 sst	1171 sst 1152 sst	
4a	3153 st, br 3065 st, br	1560 sst	1169 sst 1153 sst	
5a	3142 st, br 3060 st, br	1562 sst	1170 sst 1155 sst	
3b	3140 sst, br 3045 st	1545 sst	1173 sst	
4b	3030 sst, sbr	1545 sst	1174 sst	
5b	3015 sst, sbr	1547 sst	1172 sst	
3c	3170 sst 3068 st	1550 sst	1170 Sch 1157 sst	
4c	3150 sst, br 3057 sst, br	1557 sst	1171 Sch 1165 sst	
5c	3030 sst	1555 sst	1170 Sch 1160 sst	
3d	3190 st 3090 m	1573 sst	1158 st 1146 st	
4d	3170 st 3075 st	1570 sst	1160 st 1150 st	
5d	3160 st 3080 st	1580 Sch 1560 sst	1155 st	
6	3420 s	1576 Sch 1569 sst	1142 Sch 1130 st	307 m $\nu(PdCl)$ 331 m $\nu(PdCl)$
7b	3125 st	1536 sst	1163 st	3390 m $\nu(OH)$

Tab. 1 (Fortsetzung)

	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	Sonstige
7d	3192 st 3090 st 3038 m	1576 sst	1162 sst 1147 sst	3420 s $\nu(\text{OH})$
8a	3205 st 3082 m	1552 sst	1192 Sch 1183 st 1166 sst	331 s-m $\nu(\text{PdCl})$ 304 s-m
8c	3030 sst, br	1555 sst	1168 Sch 1157 sst	
9	3292 st	1548 sst 1543 Sch	1148 sst	
10a	3390 Sch 3324 m	1551 Sch 1544 sst	1153 st	
10c	3370 Sch 3338 st	1537 sst	1175 Sch 1160 sst	
11	3148 st 3070 st, br	1561 sst	1170 st 1150 st	1180 br $\nu(\text{SO}_4)$
<i>Platinverbindungen</i>				
15a	3153 sst 3062 sst	1565 sst	1172 sst 1155 sst	
15b	3165 sst, br 2930 sst, br	1573 st 1547 sst	1192 st 1171 sst	
15c	3025 sst, br	1558 sst	1170 Sch 1159 sst	
15d	3200 st 3110 st	1575 sst	1160 st 1150 st	
16	3012 sst, br	1548 st	1155 sst 1147 Sch	2033 sst $\nu(\text{N}_3)$
17a	3375 sst 3230 sst 3135 sst	1575 sst 1543 sst	1147 sst	318 sst $\nu(\text{PtCl})$
17b	3230 sst, br	1575 st 1547 sst	1190 sst 1165 st	310 st $\nu(\text{PtCl})$
17c	3230 sst, br	1549 sst	1193 st 1160 sst	313 st $\nu(\text{PtCl})$
18	3160 sst 3070 sst	1567 sst	1152 sst 1170 sst	1080 sst, br $\nu(\text{BF}_4)$
19	3385 Sch 3325 st	1546 sst	1155 sst 1147 Sch	
20	3400 m, br	1548 m	1171 m	1062 sst $\nu(\text{BF}_4)$
21	3120 s	1557 st	1168 st	2054 sst $\nu(\text{NCS})$ 2109 sst
<i>Nickelverbindungen</i>				
22a	3160 sst, br	1555 sst		1155 sst, br $\nu(\text{ClO}_4)$
22b	3320 st 3130 sst 3020 sst	1541 sst		1199 sst, br $\nu(\text{ClO}_4)$
23a	3380 Sch 3320 st	1540 m	1150 m	2248 st $\nu(\text{CN})$
23b	3509 m 3279 m	1527 st	1161 st, br	

^{a)} Fest in KBr (br = breit, sbr = sehr breit).

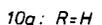
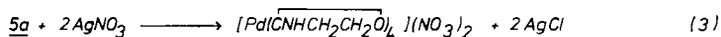
Das Schwingungsspektrum des Perhydrooxazinylliden-Liganden ist wie das des Oxazolylliden-Liganden im wesentlichen von drei intensiven Banden geprägt, die wir analog zuordnen (Tab. 1). Daß die $\nu_{as}(\text{NCO})$ -Absorption im Durchschnitt um ca. 20 cm^{-1} höher liegt, während die $\nu_s(\text{NCO})$ -Bande um etwa den gleichen Betrag langwellig verschoben ist, ist vermutlich eine Folge der nichtebenen Struktur des Sechsrings, die die $\text{C}\equiv\text{O}-\pi$ -Wechselwirkung beeinträchtigt.

Auch bei der Umsetzung von Diazidobis(triphenylphosphan)palladium mit **1d** (und **1b**) resultieren gemischte Komplexe **7d** (**7b**), deren C-Tetrazolato-Liganden einer konkurrierenden [3 + 2]-Cycloaddition zwischen Azid und koordiniertem Isocyanid entstammen^{12,13}. Die Produkte **8a** bzw. **c** der Reaktionen von K_2PdCl_4 mit **1a** oder **1c** (Schema 1) entziehen sich durch sofortiges Ausfallen aus der Reaktionslösung der vollständigen Substitution von Chlorid durch Isocyanid bzw. Carben.

Eine Umlagerung in den Neutralkomplex $\text{PdCl}_2(\text{Carben})_2$ durch längeres Erhitzen in Chloroform, wie das bei Komplexen des Typs $[\text{Pt}(\text{CNR})_4][\text{PtCl}_4]$ zum Erfolg führt, gelingt hier nicht.

Ein den Komplexen **8** entsprechendes Tetraiodopalladat **9** entsteht beim Verrühren einer wäßrig-acetonischen Lösung von **3a** mit festem PdI_2 und scheidet sich in Form schwerlöslicher dunkelroter Kristalle ab.

Dank der hohen Stabilität der Tetracarben-Dikationen in wäßriger Lösung können die Gegenionen praktisch nach Belieben ausgetauscht werden. Auf diese Weise lassen sich z. B. wasserlösliche Nitrate (Gl. 3) oder wasserunlösliche, aber in organischen Mitteln lösliche Tetraphenylborate (**10**) herstellen (Gl. 4).



Besondere Hervorhebung verdient, daß das komplexe Kation z. B. in **5a** selbst beim Auflösen in heißer, konzentrierter Schwefelsäure keine Zersetzung erleidet, sondern nach erfolgtem Anionenaustausch – bei dem es zu HCl -Entwicklung kommt – als schön kristallisierendes Hydrogensulfat (**11**) zurückerhalten wird.

2. Struktur von **5a***)

Für röntgenographische Zwecke geeignete Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten einer gesättigten wäßrigen Lösung von **5a** gewonnen. Ihre Dichte wurde nach der Schwebemethode ermittelt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 2) und die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100 (Ag-K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -scan-Betrieb). Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programm SHELX-76¹⁴) an einem TR 440-Rechner durchgeführt. Dabei wurden Formfaktoren für Neutralatome verwendet¹⁵).

*) Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 080, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Kristall- und Meßdaten von 5a

Summenformel (Molmasse)	$C_{12}H_{20}Cl_2N_4O_4Pd$ (461.6)	Moleküle/Zelle	$Z = 2$
Habitus	monoklines Prisma	Absorptionskoeffizient	$\mu(Ag-K\alpha) = 6.80 \text{ cm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0.26 \times 0.28 \times 0.34 \text{ mm}^3$	Meßtemperatur	20°C
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	Beugungswinkelbereich	$3^\circ \leq \Theta \leq 27^\circ$
Gitterkonstanten	$a = 8.420(3),$ $b = 11.626(5),$ $c = 9.127(4) \text{ \AA},$ $\beta = 97.8(1)^\circ$	Meßgeschwindigkeit	$0.15^\circ/\text{s}$
Volumen	$V = 885.0 \text{ \AA}^3$	Gesamtreflexzahl	7380
Dichte	$d_{\text{exp}} = 1.72(2) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $d_r = 1.695 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	unabhängige Reflexe	3733 ($r = 0.0277$)
		beobachtete Reflexe	2698 [$I \geq 3\sigma(I)$]
		Restelektronendichte	0.32 e/\AA^3

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$)^{a)} und anisotrope Temperaturparameter ($\times 10^4$)^{a, b)} von 5a

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pd	0(0)	0(0)	0(0)	323(1)	255(1)	341(1)	18(1)	13(1)	-3(1)
Cl	2621(1)	1226(0)	-2968(1)	596(3)	464(3)	459(2)	5(2)	120(2)	46(2)
O11	-1611(2)	2196(1)	388(2)	509(7)	377(7)	530(7)	45(8)	170(6)	68(5)
C12	-575(2)	1675(1)	-353(2)	351(7)	302(8)	366(7)	-3(6)	6(6)	17(6)
N13	-7(2)	2378(1)	-1244(2)	508(9)	287(7)	434(8)	35(6)	110(6)	51(6)
C14	-574(3)	3566(2)	-1124(2)	636(12)	287(9)	520(11)	43(7)	101(9)	75(8)
C15	-1732(3)	3416(2)	-35(3)	623(13)	405(12)	670(14)	58(10)	175(11)	165(9)
O21	2481(2)	-425(2)	2507(2)	421(7)	644(9)	384(7)	48(7)	-7(5)	-50(7)
C22	2158(2)	-489(2)	1054(2)	350(7)	306(9)	399(8)	2(6)	24(6)	14(6)
N23	3355(2)	900(1)	481(2)	390(7)	451(9)	433(8)	-3(7)	63(6)	-25(6)
C24	4702(2)	1251(2)	1586(3)	340(8)	508(11)	605(11)	-70(9)	33(8)	-31(8)
C25	4111(2)	851(2)	2983(3)	422(10)	657(14)	509(11)	-49(10)	-54(8)	2(9)
H13	734(27)	2174(21)	-1917(25)						
H14 A	-1055(31)	3835(21)	-2121(21)						
H14 B	300(27)	4122(19)	-707(30)						
H15 A	-1458(31)	3867(21)	881(22)						
H15 B	-2857(21)	3455(22)	-393(28)						
H23	3223(38)	1028(26)	-531(20)						
H24 A	-4826(34)	-2097(15)	1522(34)						
H24 B	5684(27)	835(22)	1389(34)						
H25 A	4048(37)	1492(20)	3677(30)						
H25 B	4682(44)	185(20)	3486(40)						

^{a)} Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. - ^{b)} Die anisotropen Temperaturfaktoren sind durch den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + b^*U_{22}k^2 + c^*U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$ definiert. Für die H-Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor $U = 333 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ eingesetzt.

Die Lagen aller Nichtwasserstoffatome wurden einer Folge von Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zunächst isotrop und dann partiell (Pd,Cl) anisotrop verfeinert. Dazu hatten wir versuchsweise die den Chloratomen zugewandten *ortho*-ständigen Ringatome mit der Streustärke von N-Atomen in die Rechnung eingesetzt. Um röntgenographische Kriterien für die richtige Zuordnung der Hetero-

atome in den Ringen zu erhalten, wurden in diesem Stadium ($R = 0.055$, $R_w = 0.055$ *) für sämtliche vier möglichen N/O-Kombinationen Verfeinerungscyclen mit anisotroper thermischer Bewegung aller Atome gerechnet. Die Kombination mit den kleinsten R -Werten – sie erwies sich als mit der ursprünglich angenommenen identisch – war gleichzeitig auch aufgrund plausibler thermischer Parameter der Heteroatome bzw. nach Gestalt und Größe der thermischen Ellipsoide klar zu favorisieren. Bereits nach einer weiteren anisotropen Verfeinerung aller Atome konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese auch sämtliche Wasserstoffatome lokalisiert und dadurch insbesondere die getroffene N,O-Zuordnung mit letzter Sicherheit bestätigt werden. Eine abschließende gewichtete Verfeinerung (Nichtwasserstoffe anisotrop, Wasserstoffatome mit festgesetztem isotropem Temperaturfaktor) führte zu den Übereinstimmungswerten $R = 0.028$ ($R_w = 0.032$); die Restelektronendichte war $0.32 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Kristallbau und Koordinationsgeometrie

Abb. 1 gibt eine perspektivische Ansicht einer Formeleinheit, bestehend aus dem komplexen Kation $[\text{Pd}(\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4]^{2+}$ und den beiden nächsten Chlorid-Gegenionen. In der Projektion des Zellinhalts auf die bc -Ebene (Abb. 2) nimmt sich der ionisch gebaute Komplex fast wie ein diskretes Molekül aus, eine Folge der sehr verschiedenen $\text{Pd} \cdots \text{Cl}$ -Abstände („im Molekül“: 3.98 Å , zum „Nachbarmolekül“: $\geq 5.14 \text{ Å}$) bzw. der Cl^- -Lagen im Gitter, die auch nicht angenähert denen einfacher Strukturtypen AB_2 entsprechen.

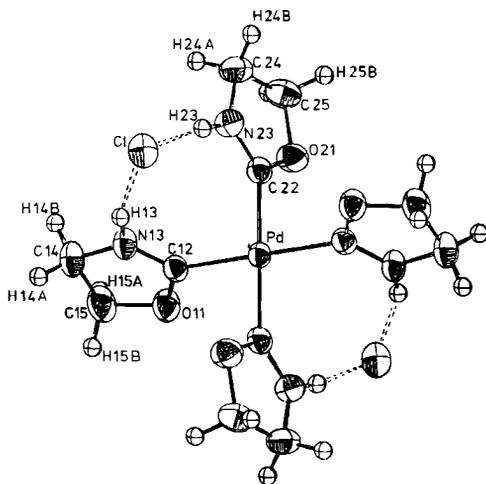


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Formeleinheit $[\text{Pd}(\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ (**5a**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die spezielle Lage des Komplexkations auf i bedingt eine strenge Koplanarität seiner innersten Koordinationssphäre. Da die vier Palladium – C-Bindungen zudem praktische rechte Winkel miteinander einschließen, erreicht die unmittelbare Umgebung des d^8 -Metalls die geforderte D_{4h} -Idealsymmetrie.

* $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ und $R_w = \frac{\sum w^{1/2} \Delta}{\sum w^{1/2} |F_o|}$, wobei $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.0005 F_o^2)$.

Tab. 5. Wasserstoffbrückenbindungen (Å) in 5a^{a)}

(x)H...y	H...y	x ^H ...y	(x)H...y	H...y	x ^H ...y
(N13)H13...Cl	2,252	161,5	(C24)H24B ^I ...C1	3,047	130,6
(N23)H23...Cl	2,225	173,0	(C14)H14A ^{II} ...C1	3,082	112,5
(C25)H25B ^I ...C1	2,892	135,2	(C14)H14A ^{IV} ...O11	2,556	132,0
(C24)H24A ^{II} ...C1	2,775	127,5	(C14)H14B ^{IV} ...O21	2,664	115,0
(C14)H14B ^{II} ...C1	2,984	126,0	(C15)H15A ^V ...O21	2,556	143,7

a) Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen: I 1-x, -y, -z; II x, 0.5-y, -0.5+z; III -x, -0.5+y, -0.5-z; IV x, 1/2-y, 0.5+z; V -x, -0.5+y, 0.5-z.

von 90° verschieden. Während jedoch die Torsionsbewegungen um die Pt-C-Achsen von **14** in einer Weise gegenseitig erfolgen, welche die sterischen Wechselwirkungen zwischen den axialen Methylgruppen reduziert, werden bei **5a** gerade umgekehrt die *cis/syn*-ständigen NH-Funktionen aufeinanderzubewegt, so daß sich H13 und H23 bis auf 2.655 Å nahekommen. Diese zunächst überraschende Gruppenhäufung in zwei Bereichen oberhalb und unterhalb der PdC₄-Ebene dient offensichtlich einzig dem Zweck, Wasserstoffbrücken zwischen je zwei *cis*-Carbenliganden (bzw. deren *syn*-N-Atomen) und einem nichtkoordinierten Chlorid-Ion auszubilden. Den gefundenen N...Cl- bzw. H...Cl-Abständen (Tab. 5) zufolge handelt es sich um starke H-Brücken, wie sie bereits nach den IR-Spektren (Tab. 1) zu fordern waren und in zahlreichen Aminhydrochloriden¹⁸⁾ sowie Amin-¹⁹⁾, Nucleotidbasen-²⁰⁾, Aminosäure-²¹⁾ und Aminocarbon-Komplexen²²⁾ existieren. Eindeutige H-Brücken-Bindungsbeziehungen bestehen ferner zwischen dem Chlorid-Anion und diversen C-gebundenen Wasserstoffatomen benachbarter Carben-Kationen, deren Kontaktabstände (C)H...Cl um bis zu 0.17 Å kleiner sind als die Summe der van-der-Waals-Radien ($r_{Cl} = 1.75$, $r_{(C)H} = 1.20$ Å)²³⁾. Dadurch wird eine lose Verknüpfung sowohl von Palladium-Komplexeinheiten entlang der (*bc*)-Diagonalen (H24A...Cl), als auch zwischen diesen Ketten parallel zur *a*-Achse (H25B...Cl) erreicht (Abb. 2, Tab. 5). Für Cl⁻ resultiert eine „Ligandenhülle“ aus vier näheren N- und C-gebundenen Wasserstoffatomen und 1–3 CH-Gruppen im van-der-Waals-Abstand, die entfernt an ein tetragonal-pyramidales (mit H14B) bzw. oktaedrisches (ohne H24B) Koordinationspolyeder erinnert. Dem überlagert sind weitere attraktive, wenn auch schwache (C)H-Kontakte mit den Oxazolidinylden-Sauerstoffen O11 und O21 (Tab. 5), so daß der gesamte Kristall von

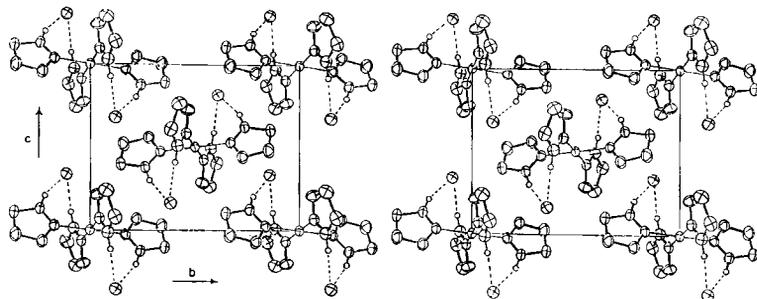


Abb. 2. Packung der „Moleküle“ im Kristallgitter von **5a**. Okl-Projektion

einem dreidimensionalen Netzwerk aus H-Brückenbindungen sehr unterschiedlicher Festigkeit durchzogen wird, das die Packung wesentlich bestimmt.

Die Stabilisierung des Carben-Liganden

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Carben-Komplexen ist davon auszugehen, daß das Metallfragment und die beiden organischen Substituenten in ihrer Eigenschaft als potentielle π -Donatoren um die p-Akzeptorfunktion am zentralen C-Atom konkurrieren. Rückschlüsse auf die im Einzelfall resultierende π -Bindungssituation lassen sich aus den Bindungsabständen zu diesem Kohlenstoff ziehen^{7b,24–26}. Für die Pd–C-Bindung in **5a** ist schon aufgrund des über vergleichbare Komplexe angesammelten Strukturmaterials^{7b,17,25,27} kein nennenswerter Mehrfachbindungsanteil zu erwarten. Das ist insofern auch elektronisch plausibel, als die π -Acidität eines bereits von zwei gut stabilisierenden Heteroatomen flankierten Carben-C-Atoms (bzw. seines hochliegenden π^* -LUMOs) minimal sein wird und die von vornherein geringe π -Basizität von Palladium(II) durch die Carben-Restligandensphäre eher noch weiter reduziert wird.

Tatsächlich kommt die gefundene Pd–C-Bindungslänge von im Mittel 2.02 Å der Summe der σ -Kovalenzradien von Pd(II) (1.31 Å) und C- sp^2 (0.74 Å) nahe. Ein deutlich längerer Pd–C(Carben)-Abstand (2.074(9) Å) wurde lediglich in $[\text{Pd}\{\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{O}\}\{\text{C}(\text{NET}_2)\text{NH}t\text{Bu}\}\{\text{CN}t\text{Bu}\}]$ beobachtet²⁸, in dem der Carben-Ligand jedoch einer sp^3 -C-Funktion gegenübersteht, die bekanntlich mit den stärksten *trans*-Einfluß ausübt²⁹. Andererseits weisen Carben-Komplexe mit *trans*-ständigem (π -dativem) Chloro-Liganden die kürzesten Pd–C-Abstände (1.92–1.96 Å)^{22a,30} auf.

Der Einfluß des *trans*-ständigen Carben-Liganden auf Metall–C(Carben)-Bindungsabstände bewegt sich hier wie bei **14** klar zwischen diesen Extremen und entspricht damit seiner Stellung in der für Platin(II)-Carben-Komplexe aufgestellten Reihe Me > Carben > Phosphan \approx Cl³¹), wengleich in *trans*-Dicarben-Gruppierungen auch sehr viel längere Metall-Carben-Bindungen (z. B. 2.07(2) und 2.09(2) Å in $[\text{AuI}_2\{\text{C}(\text{NH}-p\text{-Tol})_2\}_2]^+$ ³²) auftreten können. Mit 1.290 Å nähert sich das Mittel aus den C12–N13- und C22–N23-Bindungsabständen der unteren Grenze bisher bestimmter C(Carben)–N-Abstände, während die mittlere C(Carben)–O-Bindungslänge (1.320 Å) eher einen Durchschnittswert entsprechender Abmessungen ein- und zweifach Heteroatom-substituierter Carben-Komplexe darstellt^{7b,22a,33}). Legt man als Vergleichswerte C(sp^2)–N(sp^2)- und C(sp^2)–O(sp^2)-Einfachbindungslängen von 1.43 bzw. 1.39 Å zugrunde³⁴), so spiegeln beide gefundenen Bindungsabstände klar die starke π -Elektronendelokalisierung im N=C=O-Bereich wider, die auch in streng planaren PdC(N)O-Anordnungen zum Ausdruck kommt. Gleichzeitig wird die ungleich größere Effizienz des Elektronenpaares am elektropositiveren α -Stickstoff bei der Wechselwirkung mit dem leeren C(sp^2)- p_z -Orbital deutlich, die offenbar die Hauptlast der Stabilisierung dieses metallierten, aber nicht metallstabilisierten Carbenium-Ions trägt. Die „Asymmetrie“ um den Carbenkohlenstoff C–N < C–O ist auch bei anderen N,O-Carbenkomplexen ausgeprägt, oder folgt zumindest diesem Trend^{7b,25}). Demgegenüber sind die wenigen Strukturbeispiele mit C–O \leq C–N relativ unexakt oder enthalten zur p_π - p_π -Überlappung ungeeignete (z. B. quartäre) N-Funktionen^{7b}).

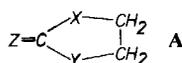
Der Fünfring-Heterocyclus

Mit Ausnahme der C(4)–C(5)-Abstände stimmen entsprechende Abmessungen in den zwei nicht symmetrieäquivalenten carbenen Heterocyclen innerhalb von nur ei-

ner Standardabweichung überein, so daß dem komplexen Kation fast ideale C_{2h} -Symmetrie zukommt. Die idealisierte Spiegelebene steht dabei senkrecht auf der quadratisch-planaren Koordinationsebene und halbiert den Winkel $C(12) - Pd - C(22)$ (Abb. 1). Die Fünfringe sind praktisch planar mit maximal 0.031 Å Abweichung von den durch die Ringatome definierten besten Ebenen, womit eine optimale π -Überlappung im NCO-Bereich gewährleistet wird. Dieser Einebnungstendenz des Rings entsprechen sowohl die Bindungswinkel um das $C(2) - sp^2$ -Atom, als auch, zumindest in der Tendenz, die Innenwinkel an N und O.

Darüber hinaus werden offenbar auch die Einfachbindungen zwischen den sp^3 -Kohlenstoffatomen in 4- und 5-Position davon tangiert.

Kurze Bindungen wie hier treten z. B. in den mehr oder weniger planaren Imidazolidinyliden-Liganden von *cis*- und *trans*- $PtCl_2[C(NHCH_2)_2]PEt_3$ (1.471 (16) bzw. 1.49 (3) Å) auf³¹⁾, wohingegen im *trans*- $[Pt(Me)(COCH_2CH_2CH_2)(PPhMe_2)_2]^+$ die Ringatome um bis zu 0.14 Å aus der besten Ebene des cyclischen Carben-Liganden abweichen und so einen langen $C(4) - C(5)$ -Abstand (1.55 (4) Å) ermöglichen³⁵⁾. Ein Zusammenhang zwischen Elektronenverteilung um das sp^2 -C-Atom, Ringplanarität und gegenüberliegender $C(sp^3) - C(sp^3)$ -Bindungslänge scheint auch bei „metallfreien“ bzw. Z-koordinierten Fünfringheterocyclen des Typs **A** zu bestehen.



In Abhängigkeit von X, Y und Z ergeben sich hier sehr unterschiedliche CC-Abstände, z. B. $Z = NH_2^+$, $X = Se$, $Y = NH$: 1.45 (3) Å³⁶⁾; $Z = O$, $X = NH$, $Y = O$: 1.497 Å³⁷⁾; $Z = S$, $X = Y = NH$: 1.55 – 1.62 (3) Å³⁸⁾, die um so kürzer werden, je elektronenanziehender Z ist.

Auch in diesem Bild sind demnach die Bindungsverhältnisse in metallkoordinierten Carbenen wie **5a** ($Z = Pd$, $X = NH$, $Y = O$) am besten denen in entsprechenden Carbonylderivaten ($Z = O$, $X = NH$, $Y = O$) vergleichbar³⁹⁾.

3. Platinkomplexe und NMR-Spektren

Wie Palladium(II)- reagieren auch Platin(II)-Verbindungen mit 2-Hydroxyisocyaniden i. allg. rasch und unter Substitution sämtlicher Liganden zu dikationischen Tetracarben-Komplexen **15** – **19**, deren Gegenionen sich nach Belieben austauschen lassen (Schema 2). Dennoch sind bemerkenswerte Unterschiede feststellbar. So bilden etwa die Azidogruppen im Komplex $Pt(N_3)_2(PPh_3)_2$ mit **1a** keine C-Tetrazolato-Liganden (vgl. **7**), sondern werden ebenfalls glatt substituiert. Die darin zum Ausdruck kommende geringere Reaktivität des an Platin koordinierten Azid-Liganden zeigt sich auch bei anderen Reaktionen⁴⁰⁾.

K_2PtCl_4 setzt sich mit **1** in wäßriger Lösung zu blaßroten Komplexen der Zusammensetzung $PtCl_2(\overline{CNHCHRCHR'O})_2$ um, die schon wegen ihrer Farbe und Schwerlöslichkeit als Doppelsalze vom Magnustyp (**17**) erkennbar sind; ihre unabhängige Synthese aus den ionischen Komponenten (Schema 2, Weg i) bestätigt diesen Aufbau. Die polaren Verbindungen können auch ausgehend von $(AsPh_4)_2PtCl_4$ in organischer Phase (CH_2Cl_2) hergestellt werden.

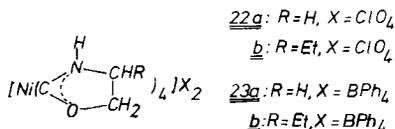
Eine Isomerisierung im Sinne einer Liganden-Symproportionierung zum Neutralkomplex $[PtCl_2(\overline{CNHCHRCHR'O})_2]$ läßt sich selbst durch tagelanges Rückflußkochen

^{13}C -Kopplung über den Ring-Sauerstoff hinweg deutlich stärker als die über das N-Atom. Die in D_2O aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren enthalten erwartungsgemäß drei Signalgruppen, deren integrale Intensitäten sich wie 3:2:1 verhalten. Die hierin nicht beobachtbare NH-Resonanz wurde einer gesonderten Messung in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ entnommen. Den beiden nichtäquivalenten Methylen-H-Atomen in Nachbarschaft zum asymmetrischen C-Atom entsprechen zwei ineinander geschobene AB-Quartetts; diesen sind im Spektrum von **15c** mehrere Linien geringerer Intensität überlagert, für die wir eine ^{195}Pt , ^1H -Fernkopplung verantwortlich machen. Für die Methylgruppe erscheinen dagegen beide Male sehr scharfe Dubletts; das NMR-Spektrum läßt somit keine Unterscheidung zwischen den verschiedenen diastereomeren Kombinationen der vier chiralen Liganden zu.

4. Tetracarbennickel-Komplexe und UV-Spektren

Isocyanide neigen im Kontakt mit Nickel(II) stark zur Polymerisation. Insofern ist es nicht überraschend, daß nur wenige definierte (Isocyanid)nickel(II)-Verbindungen existieren. Auch mit 2-Hydroxyisocyaniden reagieren Nickel(II)-Salze rasch zu tiefbraunen viskosen Ölen.

Durch Vermeiden eines Isocyanid-Überschusses, Arbeiten in verdünnten Lösungen und Aufrechterhalten eines niedrigen pH-Wertes gelingt es jedoch, die Polymerisation weitgehend zurückzudrängen; bisweilen bilden sich in den hellgelben bis olivgrünen wäßrigen, ethanolischen oder methanolischen Lösungen große farblose Kristalle der Zusammensetzung **22**. Auf Zusatz einer verd. wäßrigen NaBPh_4 -Lösung fallen farblose Feststoffe **23** aus, die aus Aceton umkristallisiert werden. Bewährt hat sich auch, eine 1:1-Mischung aus Nickelsalz und BPh_4^- vorzulegen und anschließend erst **1** zuzutropfen. Hierbei entstehen allerdings auch Produkte mit IR-Absorptionen, die die Anwesenheit von metallkoordiniertem Isocyanid anzeigen (Tab. 1).



Homoleptische Carben-Komplexe von Nickel(II) wurden bisher nicht beschrieben, wengleich man auf dem Weg über elektronenreiche Olefine immerhin bis zu Tricarbennickel-Spezies kam⁴²⁾. Die hier vorgestellten Tetracarbon-Komplexe von Nickel(II) sind wesentlich weniger stabil als die der höheren Homologen Palladium und Platin. Selbst als Festkörper und unter Schutzgas erleiden sie langsame Zersetzung unter Abspaltung von Oxazolin und Rückbildung der Nickel(II)-Ausgangsverbindung NiX_2 . Trotzdem konnten **22a, b** und **23a, b** elementaranalytisch wie spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden (Tab. 1, 6).

Die in wäßriger Lösung aufgenommenen Elektronenspektren der farblosen (**5a**, **15a**) bis blaßgelben (**22a**) Komplexverbindungen sind von je einer sehr intensiven Absorption unterhalb 200 nm beherrscht, auf deren langwelligem Anstieg 1–2 intensitätsschwächere Banden (meist als Schultern) auszumachen sind. Eine Kurvenanalyse ergibt die im experimentellen Teil verzeichneten Bandenlagen und Extinktionswerte. Ihre

Ähnlichkeit mit entsprechenden Parametern sowohl der Cyanokomplexe $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$)⁴³⁾ als auch der Isocyanid-Komplexe $[M(CNR)_4]^{2+}$ ($M = Pd, Pt; R = Me, Et$)⁴⁴⁾ läßt eine analoge Zuordnung der im wesentlichen drei Banden zu Charge-Transfer-Übergängen aus besetzten Metall-d-Orbitalen in π^* -LUMOs des Carben-Liganden plausibel erscheinen. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die offensichtliche Abwesenheit von dd-Banden im Bereich $< 50000 \text{ cm}^{-1}$. Die darin zum Ausdruck kommende hohe Ligandenfeldstärke auch des N,O-Carbens führen wir allerdings zum weitaus größten Teil auf sein starkes σ -Donorvermögen zurück. Umgekehrt ist es seinen im Unterschied zu Isocyaniden und dem Cyanid-Ion schwach ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften zuzuschreiben (vgl. 2), daß die MLCT-Übergänge so relativ hohe Energien erreichen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Geräte: IR: Perkin Elmer Infracord 157, Perkin Elmer Doppelstrahlphotometer 325. – ¹H-NMR, ¹³C-NMR: Jeol-FX 90 Q. – VIS/UV: Beckman Spektrometer UV 5270; Kurvenanalysator 310 Curve Resolver, du Pont. – Molmasse: Mechrolab Dampfdruckosmometer. – Leitfähigkeit: LBR (Fa. WTW, Weilheim). – Elementaranalysen (C,H,N): Heraeus, CHN Rapid-Elementaranalysator. – Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Gerät nach Dr. Tottoli.

Die verwendeten Chemikalien wurden im Handel bezogen, nicht käufliche wie $PdCl_2(PhCN)_2$ ⁴⁵⁾, $PdCl_2(PPh_3)_2$ ⁴⁵⁾, $PtCl_2(PPh_3)_2$ ⁴⁵⁾, $[PtCl(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ ⁴⁵⁾, $PdCl_2(MeCN)_2$ ⁴⁶⁾, $PtCl_2(PhCN)_2$ ⁴⁷⁾, $Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ ⁴⁸⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium-, Tetrakis(4-ethyloxazolidin-2-yliden)palladium- und Tetrakis(5-methyloxazolidin-2-yliden)palladium-dihalogenid (3a–c, 4a–c, 5a–c)

a) Man suspendiert PdX_2 in Dichlormethan, Aceton oder THF und tropft unter Rühren das entsprechende 2-Hydroxyisocyanid (1a, b oder c) im Verhältnis 1 : 4.2 zu. Aus der kurzzeitig gelben Lösung scheidet sich rasch ein farbloser, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Aceton und Ether gewaschen und getrocknet wird.

b) Zu der Lösung von $PdCl_2L_2$ ($L = MeCN, PhCN$ oder PPh_3) in Dichlormethan oder Aceton tropft man unter Rühren pures 2-Hydroxyisocyanid im Verhältnis 1 : 4.5. Auch hier scheidet sich sofort ein farbloser Niederschlag aus, mit dem wie unter a) verfahren wird. Ausbeuten beide Male praktisch quantitativ.

UV-Spektrum von 5a ($H_2O, 22^\circ C$): λ_{max} [nm] (ϵ [$l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$]) = 226 (2400), 204 (13200), 196 (9600). – NMR-Spektren von 5c: ¹H-NMR ($[D_6]Aceton, int. Standard (CH_3)_2CO$): $\delta = 1.81$ (d, $CH_3; J = 6.8 \text{ Hz}$), 3.92 (H_A), 3.43 (H_B) (CH_2 , AB-Teil eines ABX-Systems; $J_{AB} = 10.9 \text{ Hz}$, $J_{AX} = 10.0 \text{ Hz}$, $J_{BX} = 7.6 \text{ Hz}$), 5.47 (m, CH, X-Teil und zusätzliche Kopplung mit Methyl), 10.26 (s, breit, NH). – ¹³C{¹H}-NMR ($D_2O, ext. Standard TMS$): $\delta = 21.2$ (s, CH_3), 50.8 (s, CH_2), 82.4 (s, CH), 206.4 (s, C(Carben)).

Tetrakis(perhydrooxazin-2-yliden)palladium-dihalogenid (3d, 4d, 5d)

a) Man suspendiert PdX_2 ($X = Cl, Br, I$) in Aceton und versetzt tropfenweise mit (3-Hydroxypropyl)isocyanid (1d) im Verhältnis 1 : 5, rührt noch 12 h und frittet dann den farblosen, mikrokristallinen Niederschlag ab. Ausb. praktisch quantitativ.

b) Man löst $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ oder $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ in Dichlormethan oder Aceton und versetzt unter Rühren mit 6 Äquiv. **1d**. Nach 2 h überschichtet man mit Ether und frittet die entstandenen Kriställchen ab, die jetzt nicht mehr in Dichlormethan oder Aceton löslich sind.

Dichloro(perhydrooxazin-2-yliden)(triphenylphosphan)palladium (6): Eine Lösung von 0.7 g (1.0 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ in 50 ml CHCl_3 /Ethanol (1:1) wird langsam mit **1d** (0.34 g, 4.0 mmol) versetzt. Es entsteht eine gelbe Lösung, die auf ca. 1/3 ihres Volumens eingengt wird. Die über Nacht ausgefallenen gelbgrünen Nadeln werden auf einer Fritte gesammelt.

Bis[1-(3-hydroxypropyl)tetrazol-5-ato]bis(perhydrooxazin-2-yliden)palladium (7d): Man suspendiert 0.71 g (1.0 mmol) $\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ in Aceton und versetzt vorsichtig mit 0.38 g (4.5 mmol) **1d**. Aus der unter leichter Gasentwicklung entstandenen klaren Lösung kann mit Ether/Petrol-ether (40–60 °C) ein farbloser Feststoff gefällt werden, der erneut in Aceton suspendiert wird. Durch Zugabe von weiterem Isocyanid (1–2 mmol) erhält man wiederum eine klare Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man frittet ab und trocknet. Ausb. ca. 20%.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(5-methyloxazolidin-2-yliden)palladium-tetrachloropalladat (8a, c): Zu einer acetonischen Suspension von 0.65 g (2.0 mmol) K_2PdCl_4 fügt man 0.32 g (4.5 mmol) des betreffenden 2-Hydroxyisocyanids und kristallisiert den anfallenden beigefarbenen Niederschlag aus warmem Wasser um. Das so erhaltene farblose, mikrokristalline Pulver wird abgefrittet und getrocknet. Ausb. ca. 80%.

Tab. 6. Analysendaten und Schmelzpunkte der dargestellten Komplexe

	Summenformel (Molmasse)		C	H	N	Schmp. (Zers.) [°C]	Leit- fähig- keit ^{a)}
3a^{b)}	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (644.5)	Ber.	22.36	3.13	8.69	156	160
		Gef.	22.68	3.09	8.68		
4a	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (550.5)	Ber.	26.18	3.66	10.18	161	175
		Gef.	25.64	3.51	10.13		
5a^{c)}	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (461.6)	Ber.	31.22	4.37	12.14	191	191
		Gef.	31.23	4.39	12.11		
3b	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (756.7)	Ber.	31.74	4.80	7.40	148	
		Gef.	31.58	4.72	7.98		
4b	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (662.8)	Ber.	36.25	5.48	8.45		
		Gef.	36.02	4.93	8.46		
5b	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (573.8)	Ber.	41.86	6.32	9.76	192	
		Gef.	41.80	6.18	9.63		
3c	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (700.6)	Ber.	27.43	4.03	8.00	152	
		Gef.	26.99	4.35	7.99		
4c	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (606.6)	Ber.	31.68	4.65	9.24	182	
		Gef.	31.73	4.49	9.15		
5c	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (517.7)	Ber.	37.12	5.45	10.82	191	
		Gef.	37.34	5.58	10.79		
3d	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (700.6)	Ber.	27.43	4.03	8.00	153	
		Gef.	28.05	4.10	7.96		
4d	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (600.6)	Ber.	31.68	4.65	9.24	154	
		Gef.	32.28	4.84	8.65		
5d	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (517.7)	Ber.	37.12	5.45	10.82	155	
		Gef.	37.32	5.81	10.30		
6	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NOPPd}$ (524.7)	Ber.	50.36	4.23	2.67	220	
		Gef.	51.83	4.41	2.75		

Tab. 6 (Fortsetzung)

	Summenformel (Molmasse)		C	H	N	Schmp. (Zers.) [°C]	Leit- fähig- keit ^{a)}
7d	C ₁₆ H ₂₈ N ₁₀ O ₄ Pd (530.9)	Ber.	36.20	5.32	26.38	110	d)
		Gef.	35.56	5.65	25.44		
8a	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ O ₄ Pd ₂ (638.9)	Ber.	22.56	3.16	8.77		
		Gef.	21.50	3.56	8.77		
8c	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₄ N ₄ O ₄ Pd ₂ (695.0)	Ber.	27.65	4.06	8.06	187	
		Gef.	27.93	4.08	10.53		
9	C ₁₂ H ₂₀ I ₄ N ₄ O ₄ Pd ₂ (1004.7)	Ber.	14.35	2.01	5.58	182	
		Gef.	14.24	1.86	5.49		
10a	C ₆₀ H ₆₀ B ₂ N ₄ O ₄ Pd (1029.2)	Ber.	70.02	5.88	5.44	162	102
		Gef.	70.00	5.88	5.79		
10c	C ₆₄ H ₆₈ B ₂ N ₄ O ₄ Pd (1085.3)	Ber.	70.83	6.32	5.16		
		Gef.	70.77	6.23	5.00		
11	C ₁₂ H ₂₂ N ₄ O ₁₂ PdS ₂ (584.9)	Ber.	24.64	3.79	9.58	187	
		Gef.	24.36	3.86	9.28		
15a	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₄ Pt (550.3)	Ber.	26.19	3.66	10.18	205	186
		Gef.	26.57	3.67	10.06		
15b	C ₂₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₄ O ₄ Pt (662.5)	Ber.	41.90	6.29	9.76		
		Gef.	41.91	6.18	9.91		
15c	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₄ Pt (606.4)	Ber.	31.69	4.65	9.24	222	
		Gef.	29.69	4.37	8.54		
15d	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₄ Pt (606.4)	Ber.	31.69	4.65	9.24	177	
		Gef.	32.98	5.21	8.75		
16	C ₁₂ H ₂₀ N ₁₀ O ₄ Pt (563.5)	Ber.	25.58	3.58	24.86		
		Gef.	25.27	3.80	22.90		
17a	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ O ₄ Pt ₂ (816.3)	Ber.	17.66	2.47	6.86	210	
		Gef.	17.65	2.47	6.85		
17b	C ₂₀ H ₃₆ Cl ₄ N ₄ O ₄ Pt ₂ (928.5)	Ber.	25.87	3.91	6.03	212	
		Gef.	26.19	4.22	6.08		
17c	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₄ N ₄ O ₄ Pt ₂ (872.4)	Ber.	22.03	3.24	6.42	205	
		Gef.	22.17	3.29	6.30		
18	C ₁₂ H ₂₀ B ₂ F ₈ N ₄ O ₄ Pt (653.0)	Ber.	22.07	3.09	8.58	252	
		Gef.	21.66	3.32	8.72		
19	C ₆₀ H ₆₀ B ₂ N ₄ O ₄ Pt (1117.4)	Ber.	64.47	5.41	5.01	153	176
		Gef.	65.71	5.06	4.38		
20	C ₄₄ H ₄₄ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt (1063.5)	Ber.	49.69	4.17	2.63	274	
		Gef.	48.14	4.41	2.78		
21	C ₄₃ H ₃₉ N ₃ OP ₂ PtS ₂ (935.0)	Ber.	55.24	4.20	4.49	209	
		Gef.	54.09	3.58	5.01		
22a	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ NiO ₁₂ (541.9)	Ber.	26.60	3.72	10.34		
		Gef.	26.64	3.79	10.16	e)	
22b	C ₂₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₄ NiO ₁₂ (654.2)	Ber.	36.72	5.55	8.56		
		Gef.	37.26	5.57	8.58	e)	
23a	C ₆₀ H ₆₀ B ₂ N ₄ NiO ₄ (981.6)	Ber.	73.41	6.17	5.71	144	
		Gef.	72.73	6.51	5.98		
23b	C ₆₈ H ₇₂ B ₂ N ₄ NiO ₄ (1093.7)	Ber.	74.68	7.00	5.12		
		Gef.	73.55	6.08	4.58		

a) Λ_M (22°C, H₂O, $c \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]. – b) Pd: Ber. 16.51, Gef. 16.55. –
 c) Pd: Ber. 23.05, Gef. 22.63. – d) Nichtleitend in Aceton. – e) Verpufft beim Erhitzen.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium-tetraiodopalladat (**9**): 0.16 g (0.25 mmol) **3a** und 0.09 g (0.25 mmol) PdI₂ werden in Aceton/Wasser gerührt, wobei sehr rasch eine tiefrote Lösung entsteht, aus der alsbald dunkelrote Kristalle ausfallen. Die Verbindung ist in allen Medien schwerlöslich.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(5-methyloxazolidin-2-yliden)palladium-bis(tetra-phenylborat) (**10a, c**): Zu einer wäßrigen Lösung von **5a** bzw. **5c** gibt man eine filtrierte wäßrige Lösung von NaBPh₄ (Verhältnis 1 : 2). Der voluminöse farblose Niederschlag wird gesammelt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. quantitativ.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium-bis(hydrogensulfat) (**11**): Man löst etwas **5a** in möglichst wenig warmer, konz. Schwefelsäure, wobei deutlich HCl-Geruch wahrzunehmen ist. Durch äußerst vorsichtige und langsame Zugabe von Aceton zur Schwefelsäurelösung kann das Hydrogensulfat in Form kleiner, farbloser Nadeln ausgefällt werden.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-, Tetrakis(4-ethyloxazolidin-2-yliden)-, Tetrakis(5-methyloxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(perhydrooxazin-2-yliden)platin-dichlorid (**15a–d**): 1.0 mmol der Platinverbindungen PtCl₂, PtCl₂(NPh)₂ oder PtCl₂(PPh₃)₂ werden in Dichlormethan oder Aceton gelöst bzw. suspendiert und tropfenweise mit dem jeweiligen Hydroxyisocyanid im Verhältnis 1 : 4.2 (**1a–c**) bzw. 1 : 9 (**1d**) versetzt. Man läßt noch etwa 1 d rühren, frittet dann die farblosen wasserlöslichen Niederschläge ab und trocknet i. Hochvak.; Ausb. fast 100%. Die Verbindungen sind etwas löslich in Ethanol.

UV-Spektren von **15a** (H₂O, 22 °C): λ_{max} [nm] (ε [l · cm⁻¹ · mol⁻¹]) = 287 (600), 243 (8100), 208 (11700), 195 (10500). – NMR-Spektren von **15c**: ¹H-NMR (D₂O, ext. Standard TMS): δ = 1.89 (d, CH₃; J = 6.5 Hz), 3.97 (H_A), 3.46 (H_B) (CH₂, AB-Teil eines ABX-Systems; J_{AB} = 10.9 Hz, J_{AX} = 9.7 Hz, J_{BX} = 7.7 Hz), 5.60 (m, CH, X-Teil und zusätzliche Kopplung mit Methyl). – ¹³C-¹H-NMR (D₂O, ext. Standard TMS): δ = 21.1 (s, CH₃), 51.1 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, CH₂; ³J_{PtC} = 27.0 Hz), 82.5 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, CH; ³J_{PtC} = 35.4 Hz), 198.9 (s + ¹⁹⁵Pt-Sat., C(Carben)); ¹J_{PtC} = 963.1 Hz). – ¹⁹⁵Pt-NMR (D₂O, ext. Standard H₂PtCl₆): δ = 4261.4.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)platin-diazid (**16a**): Zu einer Lösung von 0.4 g (0.5 mmol) Pt(N₃)₂(PPh₃)₂⁴¹⁾ in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man 0.142 g (2.0 mmol) **1a**. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden), Tetrakis(4-ethyloxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(5-methyloxazolidin-2-yliden)platin-tetrachloroplatinat (**17a–c**): Die wäßrige Lösung von 0.42 g (1.0 mmol) K₂PtCl₄ wird unter kräftigem Rühren mit 2.2 mmol des betreffenden Hydroxyisocyanids versetzt. Sofort entsteht ein rosafarbener Niederschlag, den man über Nachtiterrührt. Dann frittet man ab, wäscht gut mit Wasser und hernach mit Aceton und trocknet den in allen Medien unlöslichen Feststoff i. Hochvak. Die gleichen Verbindungen können auch ausgehend von (AsPh₄)₂[PtCl₄] in Dichlormethanlösung hergestellt werden.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)platin-bis(tetrafluorborat) (**18a**): Zu einer ethanolschen Suspension von 0.14 g (0.25 mmol) **15a** tropft man eine Lösung von Triethyloxonium-tetrafluorborat in absol. CH₂Cl₂ (1 : 1.5). Kurz nachdem sich der Bodensatz weggelöst hat, fällt ein farbloser, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Ether gewaschen und getrocknet wird. Ausb. ca. 80%.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)platin-bis(tetra-phenylborat) (**19a**): Eine Suspension von 0.2 g (0.25 mmol) **17a** in Wasser wird zusammen mit einer Spatelspitze AgNO₃ und 0.07 g (1.0 mmol) **1a** mindestens 12 h gerührt. Man befreit vom AgCl-Niederschlag und gibt zum Filtrat solange verd., wäßrige Natrium-tetra-phenylborat-Lösung zu, bis sich an der Einlaufstelle kein Niederschlag mehr bildet. Es wird abfiltriert, mit Wasser und viel Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Bis(5-methyloxazolidin-2-yliden)bis(triphenylphosphan)platin-bis(tetrafluoroborat) (**20**): Zu einer Suspension von 0.5 g (0.3 mmol) $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ in 5 ml absol. Dichlormethan tropft man 0.05 g (0.6 mmol) **1c**. Aus der nunmehr klaren Lösung fällt nach kurzer Zeit ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet und getrocknet wird. Ausb. ca. 40%.

(4-Ethylloxazolidin-2-yliden)isothiocyanatobis(triphenylphosphan)platin-rhodanid (**21**): 0.45 g (4.5 mmol) **1b** werden zu einer Suspension von 0.84 g (1.0 mmol) $\text{Pt}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2$ in ca. 10 ml Aceton getropft. Man filtriert den farblosen Niederschlag ab, wäscht mit Aceton nach und trocknet.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)nickel-diperchlorat (**22a**): Man versetzt eine möglichst konzentrierte Lösung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ mit 2 Tropfen konz. HCl und fügt unter Kühlung so langsam **1a** zu, daß die grüne Farbe der Lösung erhalten bleibt. Nun läßt man an Luft eindunsten, wobei nach einem Tag fast farblose, gut ausgebildete Kristalle entstanden sind, die gesammelt und mit Filterpapier von anhaftender Mutterlauge befreit werden. Die Ausbeuten bewegen sich um 10%. Das Produkt zersetzt sich langsam unter Rückbildung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. – UV (H_2O , 22 °C): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]) = 285 (3300), 230 (5400), 195 (19700).

Tetrakis(4-ethylloxazolidin-2-yliden)nickel-diperchlorat (**22b**): 0.37 g (1.0 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in 5 ml Wasser gelöst. Nun erfolgt tropfenweise Zugabe von insgesamt 0.6 g (6.0 mmol) **1b** in 5 ml Wasser; bei auftretender Braunfärbung der Lösung wird jedesmal unterbrochen und mit einem Tropfen konz. Perchlorsäure versetzt. Von etwa gebildetem Öl wird dekantiert und wie oben weiterverfahen. Am Ende erhält man eine klare, blaßgelbe Lösung, in der über Nacht fächerförmige blaßgelbe Kristalle wachsen. Ausb. ca. 40%. Auch in diesem Fall erfolgt langsame Zersetzung zu Nickelperchlorat und Oxazolin.

Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(4-ethylloxazolidin-2-yliden)nickel(II)-bis(tetraphenylborat) (**23a, b**): Die wäßrige Lösung von **22a** bzw. **22b** wird mit der äquivalenten Menge einer verd. wäßrigen Lösung von Natrium-tetraphenylborat versetzt. Dann trennt man die blaßgelben Niederschläge ab, wäscht mit Wasser und viel Ether und trocknet i. Hochvak.

- 1) X. Mitteil.: *W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger* und *U. Plaia*, Chem. Ber. **118**, 2220 (1985), vorstehend.
- 2) I. Mitteil.: *K. Bartel* und *W. P. Fehlhammer*, Angew. Chem. **86**, 588 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 599 (1974).
- 3) *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*, Angew. Chem. **76**, 645 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 580 (1964).
- 4) *S. E. Kegley, M. Brookhart* und *G. R. Husk*, Organometallics **1**, 760 (1982).
- 5) *W. A. Herrmann*, Adv. Organomet. Chem. **20**, 159 (1982).
- 6) *G. R. Clark, S. V. Hoskins* und *W. R. Roper*, J. Organomet. Chem. **234**, C9 (1982).
- 7) 7a) Vgl. z. B.: *F. J. Brown*, Progr. Inorg. Chem. **27**, 1 (1980). – 7b) *K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert* und *K. Weiss*, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 8) *P. B. Hitchcock, M. F. Lappert* und *P. L. Pye*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 644.
- 9) *J. S. Miller* und *A. L. Balch*, Inorg. Chem. **11**, 2069 (1972).
- 10) *U. Plaia, H. Stolzenberg* und *W. P. Fehlhammer*, in Vorbereitung.
- 11) *K. Bartel*, Dissertation, Univ. München 1976.
- 12) *W. Beck, K. Burger* und *W. P. Fehlhammer*, Chem. Ber. **104**, 1816 (1971).
- 13) *W. P. Fehlhammer, T. Kemmerich* und *W. Beck*, Chem. Ber. **112**, 468 (1979).
- 14) *G. Sheldrick*, SHELX-76-Program, Univ. Cambridge 1976.
- 15) *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 71–98, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 16) *W. P. Fehlhammer* und *L. F. Dahl*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3370 (1972).
- 17) *S. Z. Goldberg, R. Eisenberg* und *J. S. Miller*, Inorg. Chem. **16**, 1502 (1977).

- 18) K. Nakamoto, M. Margoshes und R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6480 (1955); A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975.
- 19) B. A. Katz und C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6214 (1979).
- 20) P. Lavertue, J. Hubert und A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **15**, 322 (1976).
- 21) C. K. Prout, G. B. Allison, L. T. J. Delbaere und E. Gore, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **28**, 3043 (1972).
- 22) 22a) P. Domiano, A. Musatti, M. Nardelli und G. Predieri, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1975**, 2165, und dort zit. Lit. – 22b) E. M. Badley, K. W. Muir und G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1976**, 1930.
- 23) R. Taylor und O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5063 (1982).
- 24) E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **24**, 407 (1970).
- 25) F. A. Cotton und C. M. Lukehart, *Progr. Inorg. Chem.* **16**, 487 (1972).
- 26) D. J. Cardin, B. Çetinkaya und M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **72**, 545 (1972); D. J. Cardin, B. Çetinkaya, M. J. Doyle und M. F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.* **2**, 99 (1973).
- 27) O. P. Anderson und A. B. Packard, *Inorg. Chem.* **17**, 1333 (1978).
- 28) A. Modinos und P. Woodward, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1974**, 2065.
- 29) Vgl. z. B.: F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Appl. Science Publishers Ltd., London 1973.
- 30) W. M. Butler und J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **10**, 2416 (1971).
- 31) L. Manojlović-Muir und K. W. Muir, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1974**, 2427.
- 32) L. Manojlović-Muir, *J. Organomet. Chem.* **73**, C 45 (1974).
- 33) W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann und H. Stolzenberg, *J. Organomet. Chem.* **224**, 165 (1982).
- 34) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 35) R. F. Stepaniak und N. C. Payne, *J. Organomet. Chem.* **72**, 453 (1974).
- 36) L. Karle, *Angew. Chem.* **80**, 793 (1968); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **7**, 812 (1968).
- 37) A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. V, S. 42, Academic Press, New York 1972.
- 38) O. Foss, H. M. Kjøge und K. Marøy, *Acta Chem. Scand.* **19**, 2349 (1965); W. T. Robinson, S. L. Holt jr. und G. B. Carpenter, *Inorg. Chem.* **6**, 605 (1967).
- 39) Auf die enge Verwandtschaft zwischen metallkoordinierten Alkoxy(alkyl)carbenen und Carbonsäureestern wiesen zuerst Fischer und Maasböl hin: E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).
- 40) Vgl. z. B.: W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, *Chem. Ber.* **102**, 1976 (1969); W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, ebenda **102**, 3637 (1969).
- 41) Vgl. dazu z. B.: W. Beck und W. P. Fehlhammer, *MTP International Review of Science*, Vol. 2, S. 253 ff., Butterworths, London 1972.
- 42) B. Çetinkaya, P. Dixneuf und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1974**, 1827.
- 43) H. Isci und W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **14**, 905 (1975).
- 44) H. Isci und W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **14**, 913 (1975); J. S. Miller und D. G. Marsh, ebenda **15**, 2293 (1976).
- 45) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 46) B. B. Wayland und R. F. Schramm, *Inorg. Chem.* **8**, 971 (1969).
- 47) F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, S. 462, Appl. Science Publishers, London 1973.
- 48) J. L. Burmeister und F. Basolo, *Inorg. Chem.* **3**, 1587 (1964).