

## Pseudohalogenometallverbindungen

### LXVII \*. Reaktionen von komplexen Metallcyaniden *trans*-(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CN)<sub>2</sub> (M = Pd, Pt; R = Et, Ph) mit 1,3-Dioxolenium-tetrafluoroborat \*\*

Wolfgang Weigand und Wolfgang Beck\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Mai 1987)

#### Abstract

The cyano complexes (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>2</sub> (R = Et, Ph) und (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>2</sub> react with the dioxolenium salt [O<sup>-</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>CH]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> with ring opening to give the isocyanide complexes [(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> and [(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CN)(CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, which contain the new ligand (2-isocyanoethanol)-formiate. The complexes have been characterized by analysis and from their IR and NMR spectra.

#### Zusammenfassung

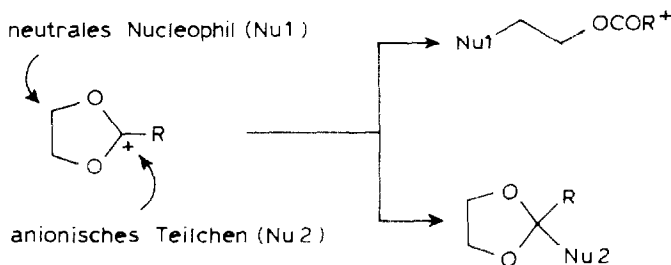
Die Cyano-Komplexe (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>2</sub> (R = Et, Ph) und (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>2</sub> setzen sich mit dem Dioxolenium-Salz [O<sup>-</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>CH]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> unter Ringöffnung zu den Isocyanid-Komplexen [(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> bzw. [(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CN)(CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHO)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> mit (2-Isocyanoethanol)-formiat als neuen Liganden um. Die Komplexe werden analytisch sowie IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

---

Im Anschluss an unsere Arbeiten über Reaktionen von komplexen Cyanometallsäuren L<sub>n</sub>M-C≡N-H und komplexen Metallcyaniden L<sub>n</sub>M'-C≡N mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen [2] bzw. mit Epoxiden [3] interessiert uns das Verhalten von Metallcyaniden gegenüber 1,3-Dioxolenium-tetrafluoroboraten (cyclische Carboxonium-tetrafluoroborate). Meerwein et al. beschrieben die Darstellung der 1,3-Dioxolenium-Salze aus cyclischen Orthoestern und BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O [4]. Ein

\* LXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Dedicated to Professor Dr. Hans-Peter Boehm on the occasion of his 60th birthday.



Schema 1

Übersichtsartikel zur Chemie von Orthoestern und Dialkoxycarbenium-Ionen ist eben erschienen [5a].

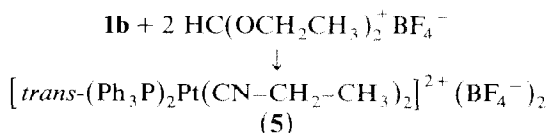
Mit anionischen Teilchen (wie Alkoholaten, Cyanid, Carbanionen) reagieren diese Salze ladungskontrolliert analog Carbenium-Ionen unter Erhaltung des Dioxolan-Ringes am kationischen Zentrum. In Anwesenheit von neutralen Nucleophilen (Wasser, Ethanol, Triethylamin) verhalten sich die Dioxolenium-Kationen hingegen wie Oxonium-Salze und ergeben nach nucleophilem Angriff und Öffnung des Ringes Carbonsäureester  $\beta$ -substituierter Alkohole [4.5]. In ihrer Eigenschaft als Alkylierungsreagentien fanden die Dialkoxycarbenium-Salze  $[\text{HC}(\text{OR})_2]^+ \text{PF}_6^-$  zur Darstellung von Alkoxykarben-Komplexen Verwendung [6] (Schema 1).

Die komplexen Metallocyanide *trans*-( $\text{Et}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pt}(\text{CN})_2$  (**1a**), *trans*-( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pt}(\text{CN})_2$  (**1b**) und *trans*-( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pd}(\text{CN})_2$  (**1c**) reagieren mit zwei Äquivalenten vom Dioxolenium-Salz **2** in Chloroform innerhalb 20–24 h bei Raumtemperatur unter Ringöffnung zu den Verbindungen **3a–3c**; diese enthalten den (2-Isocyan-ethanol)-formiat Liganden. In geringen Ausbeuten werden neben den Diisocyanid-Komplexen **3a** und **3b** auch die Monoisocyanid-Komplexe **4a** und **4b** isoliert. Diese zeichnen sich durch eine wesentlich grössere Löslichkeit in Aceton und Chloroform im Vergleich zu den Diisocyanid-Komplexen aus. Durch fraktionierte Kristallisation können **3a** und **3b** analysenrein erhalten werden (Schema 2).

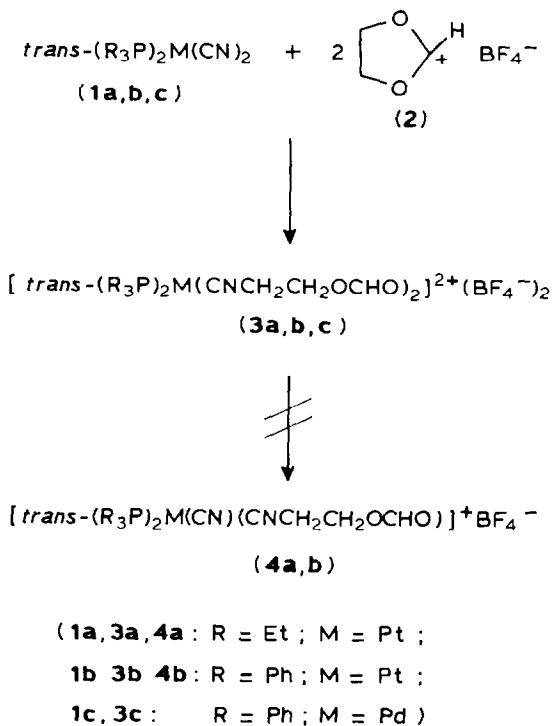
Bisher sind unseres Wissens keine Metallkomplexe mit dem (2-Isocyan-ethanol)-formiat Liganden bekannt. Vor kurzem konnte das (*R*)-(1-Isocyan-2-propanol)-formiat in freiem Zustand hergestellt werden [7].

An dieser Stelle soll an die Hydroxyalkylisocyanid-Komplexe von Fehlhammer et al. erinnert werden, wobei in einem Fall die Veresterung der freien Hydroxygruppe gelang [8].

Die Reaktion von **1b** mit  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^+ \text{BF}_4^-$  unter gleichen Bedingungen führt lediglich zu **5** durch Alkylgruppenübertragung auf das Stickstoffatom der Cyano-funktion, wie dies auch mit Trialkyloxonium-Salzen erfolgt [9].



Die IR-Daten von **3a–3c** (Tab. 1) bestätigen die Alkylierung des Stickstoffatoms in **1a–1c**; die  $\nu(\text{CNR})$ -Banden von **3a–3c** sind gegenüber **1** um etwa  $120 \text{ cm}^{-1}$  nach grösseren Wellenzahlen verschoben. **4a** und **4b** zeigen neben der  $\nu(\text{CNR})$ -Absorp-



Schema 2

Tabelle 1

Charakteristische IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe 3–5 (in KBr)

Komplex	$\nu(\text{CNR})$	$\nu(\text{CO})$
3a	2225s	1733s,br
3b	2240s	1726s
3c	2245s	1720s
4a	2257s, 2139s (CN)	1720/1740s
4b	2240s, 2139s (CN)	1722s
5	2240s	

Tabelle 2a

 $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe 3a–3c, 4b und 5 (90 MHz,  $\delta$ -Werte (ppm), TMS int. ( $J$  in Hz))

3a <sup>a</sup>	1.19; 2.24 <sup>b</sup> (m, 6H, $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.41 (m, 4H, $\text{CNCH}_2$ ), 4.50 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{O}$ ), 8.07 (s, 2H, CHO)
3b <sup>c</sup>	3.71 (s, 8H, $\text{CNCH}_2\text{CH}_2$ <sup>d</sup> ), 7.70 (s, 2H, CHO), 7.76 <sup>b</sup> (m, 30H, Ph)
3c <sup>c</sup>	3.71 (s, 8H, $\text{CNCH}_2\text{CH}_2$ <sup>d</sup> ), 7.71 (s, 2H, CHO), 7.75 <sup>b</sup> (m, 30H, Ph)
4b <sup>c</sup>	3.36–3.70 (m, 8H, $\text{CNCH}_2\text{CH}_2$ <sup>d</sup> ), 7.70 (s, 2H, CHO), 7.76 <sup>b</sup> (m, 30H, Ph)
5 <sup>c</sup>	1.11 (t, $\text{CH}_3$ , 6H, $J$ 7.0), 3.41 (q, $\text{CH}_2$ , 4H, $J$ 7.0), 7.69–8.00 <sup>b</sup> (m, 30H, Ph)

<sup>a</sup>  $\text{CDCl}_3$ . <sup>b</sup> Zentriert. <sup>c</sup> Aceton- $d_6$ , int. Standard. <sup>d</sup> Schlecht aufgelöst.

Tabelle 2b

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **3a–3c**, **4b** und **5** (31 MHz, 75%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als ext. Standard,  $\delta$ -Werte (ppm), [ $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$  (Hz)])

<b>3a</b>	( $\text{CDCl}_3$ ) 17.6 [1960]
<b>3b</b>	(Aceton- $d_6$ ) 12.3 [1970]
<b>3c</b>	( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 22.2
<b>4b</b>	(Aceton- $d_6$ ) 13.2 [2194]
<b>5</b>	( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 11.9 [1985]

tion eine zusätzliche  $\nu(\text{CN})$ -Bande. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Tab. 2) erkennt man das Formylgruppen-Wasserstoffatom als Singulett zwischen 7,71 und 8,07 ppm. Die *trans*-Geometrie der Komplexe **3a–3c** wird durch eine einzige scharfe  $\nu(\text{CNR})$ -Bande und durch den Wert von  $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$  bewiesen [10].

### Experimenteller Teil

#### *trans*-Bis[(2-Isocyan-ethanol)-formiat]bis(triethylphosphan)platin(II)-tetrafluorborat (**3a**)

150 mg (0,31 mmol) **1a** in 10 ml Methylenchlorid werden mit 240 mg (1,5 mmol) 1,3-Dioxolenium-tetrafluorborat [4] bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Innerhalb 6–7 h entsteht eine schwach-rote Lösung. Unumgesetztes Carboxoniumsalz wird dann abgetrennt und die so erhaltene klare Lösung in 30 ml Ether/*n*-Pentan-Gemisch (1/4) gegeben. Das hierbei entstehende, rotfarbene Öl wird anschliessend mit Ether solange digeriert bis es erstarrt. Dann wird der Feststoff in wenig Ethanol aufgenommen und 30 min gerührt, wobei er farblos wird. Das feinkristalline Produkt (**3a**) ist in Methylenchlorid, Chloroform und Ethanol wenig löslich. Ausbeute 19% nach Umkristallisation. (Gef.: C, 29,43; H, 5,31; N, 3,55.  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{Pt}$  ber.: C, 29,91; H, 5,02; N, 3,49%. Molmasse 803,1).

Aus den vereinigten Ether/*n*-Pentan-Ethanol-Phasen kristallisiert nach 2 d ein farbloses Produkt in ausgeprägten Nadeln. Diese sind in Methylenchlorid, Chloroform und Ethanol sehr gut löslich (**4a**; Ausbeute 19%).

#### *trans*-Bis[(2-Isocyan-ethanol)-formiat]bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluorborat (**3b**)

154 mg (0,20 mmol) **1b** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei Raumtemperatur mit 160 mg (1,0 mmol) 1,3-Dioxolenium-tetrafluorborat [4] 22 h gerührt. Aus der zunächst klaren, farblosen Lösung, die später eine gelbliche Färbung annimmt, fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach Abtrennen dieses Niederschlags (unumgesetztes Carboxoniumsalz) wird aus der Lösung durch Eintragen in  $\text{Et}_2\text{O}$  ein rosafarbener Niederschlag erhalten, der in 13 ml Aceton gerührt wird, wobei sich ein Teil löst. Zurück bleiben farblose Kristalle, die abgetrennt, mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /*n*-Pentan gewaschen und im HV getrocknet werden (**3b**). Ausbeute 48%. (Gef.: C, 48,29; H, 3,67; N, 2,56.  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{Pt}$  ber.: C, 48,41; H, 3,70; N, 2,57%. Molmasse 1091,5).

Aus der rosafarbenen Acetonlösung, die auf etwa 3 ml eingeeengt wird, fällt durch Zugabe von Ether ein farbloser Niederschlag aus; dieses Produkt (**4b**) wird mit Ether gewaschen (Ausbeute 25%).

*trans-Bis[(2-Isocyan-ethanol)-formiat]bis(triphenylphosphan)palladium(II)-tetrafluoroborat (3c)*

165 mg (0.24 mmol) **1c** werden in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und mit 160 mg (1.0 mmol) 1,3-Dioxolenium-tetrafluoroborat [4] versetzt. Die dabei klar werdende Lösung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der zwischenzeitlich ausgefallene Niederschlag (analog **3b**) wird abgetrennt und die Lösung in 30 ml Et<sub>2</sub>O gegeben. Der so erhaltene Niederschlag wird mit wenig CHCl<sub>3</sub> und mit viel Et<sub>2</sub>O gewaschen. Trocknen im Hochvak, ergibt ein farbloses Produkt in 61% Ausbeute. Wird Produkt **3c** an Luft verrieben, so kann ein charakteristischer Isonitrilgeruch festgestellt werden. Ausbeute 61%. (Gef. C, 52.70; H, 4.25; N, 2.93. C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Pd ber.: C, 52.69, H, 4.03; N, 2.79%. Molmasse 1002.8).

*trans-Bis(ethylisocyanid)-bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (5)*

222 mg (0.29 mmol) **1a** werden in 7 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und mit 190 mg (1.0 mmol) Diethoxycarbenium-tetrafluoroborat [4] versetzt. Augenblicklich entsteht eine klare, farblose Lösung, die 18 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Deren Aufarbeitung erfolgt wie für **3a**. Ausbeute 69%.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung. Herrn Professor Dr. D. Seebach, ETH Zürich, danken wir für wertvolle Diskussionen. W.W. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium zu besonderen Dank verbunden.

## Literatur

- 1 W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem., 314 (1986) C55.
- 2 M. Schaal und W. Beck, Angew. Chem., 84 (1972) 584; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 527; M. Schaal, W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber., 118 (1985) 2186.
- 3 W. Beck, W. Weigand, U. Nagel und M. Schaal, Angew. Chem., 96 (1984) 377; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 377.
- 4 H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem., 632 (1960) 38.
- 5 (a) U. Pindur, J. Müller, C. Flo und H. Witzel, Chem. Soc. Rev., 16 (1987) 75; (b) H. Perst, Oxonium Ions, Verlag Chemie/Academic Press 1971, Weinheim/Bergstr.
- 6 T. Bodnar, S.J. LaCroce und A.R. Cutler, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 3292; T. Bodnar und A.R. Cutler, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 15 (1985) 31; D.D. Klendworth, W.W. Welters III und R.A. Walton, J. Organomet. Chem., 213 (1981) C31.
- 7 G. Adam, Dipl. Arbeit ETH-Zürich 1985.
- 8 W.P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger und U. Plaia, Chem. Ber., 118 (1985) 2220.
- 9 P.M. Treichel, W.J. Knebel und R.W. Hess, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 5424.
- 10 W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, Veröffentlichung in Vorbereitung; W. Weigand, Dissertation Universität München 1986.