- ¹ H.-G. BIEDERMANN u. H.-G. SCHMID, Z. Naturforsch. **28 b**, 378 [1973].
² F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.
³ N. H. AGNEW u. L. F. LARKWORTHY, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4669.

- ⁴ S. M. NELSON u. T. M. SHEPHERD, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3276.
⁵ S. TAZUKE u. S. OKAMURA, Pure appl. Chem. **24**, 49-66 [1970].
⁶ H. G. BIEDERMANN, J. Obwandner u. K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **27 b**, 1332-1335 [1972].

Neue Übergangsmetallkomplexe mit Pyridyl-4-diazomethan

New Transition Metal Complexes with Pyridyl-4-diazomethane

HANS-G. BIEDERMANN und HANS-G. SCHMID

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **28b**, 514-515 [1973];
 eingegangen am 30. April 1973)

Pyridyl-4-diazomethane, metal complexes

Kürzlich berichteten wir über die erstmalige Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit Pyridyl-4-diazomethan als Liganden¹, in denen, bedingt durch die Komplexbildung über den Ringstickstoff des Pyridinkerns, die Diazomethangruppe vollständig erhalten bleibt. In Fortführung unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit PDM, die sich vor allem mit der Suche eines geeigneten Katalysators für die Polymerisation des PDM zu Poly-4-methinpyridin beschäftigen, gelang uns die Darstellung weiterer Metallkomplexe mit koordinativ gebundenem PDM.

Beim Zusammengeben von Lösungen der entsprechenden wasserfreien Metallverbindung und PDM in abs. Äthanol bzw. Benzol unter Inertgaschutz fällt nach kurzer Zeit, evtl. nach Zugabe von *n*-Pentan, ein feiner Niederschlag aus, der filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Auf diese Weise erhielten wir mit NiCl₂, ZnCl₂, Co(acac)₃, Ni(acac)₂ und Co(*o*-nph)₂ die Komplexe NiCl₂(PDM)₃, ZnCl₂(PDM)₂, Co(acac)₃(PDM)₂, Ni(acac)₂(PDM)₂ und Co(*o*-nph)₂(PDM)(H₂O).

Wir berichteten bereits über einen Nickelkomplex der Zusammensetzung NiCl₂(PDM)₂¹ für den Fall, daß die äthanolische PDM-Lösung zu der NiCl₂-

Lösung getropft wird. Bei Zugabe des NiCl₂ zu einer im Überschuß vorhandenen PDM-Lösung erhält man jedoch, unabhängig von der Größe des PDM-Überschusses, immer einen formelmäßig dreifach mit PDM koordinierten Komplex.

Das magnetische Moment ($\mu_{\text{eff}} = 3,29 \pm 0,1$ BM) und die Farbe (Tab. I) des NiCl₂(PDM)₃ weisen auf eine verzerrt oktaedrische Anordnung der Liganden um das Zentralmetallion hin¹.

Tab. I. IR-spektroskopische Angaben zu den dargestellten Verbindungen.

Verbindung	$\nu_{\text{N}=\text{N}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ [cm ⁻¹]	Farbe
NiCl ₂ (PDM) ₃	2060	1602	gelb
ZnCl ₂ (PDM) ₂	2060	1595	orange
Ni(acac) ₂ (PDM) ₂	2062	1602	hellbraun
Co(acac) ₃ (PDM) ₂	2065	1605	gelb
Co(<i>onph</i>) ₂ (PDM)(H ₂ O)	2075	1605	braun
NiJ ₂ (PDM) ₁₋₂	2075	1610	gelb
CoJ ₂ (PDM) ₁₋₂	2075	1606	grün
PDM	2066	1590	gelborange

Längeres Stehenlassen der dargestellten Komplexe bei Raumtemperatur und Behandeln mit Säuren führt zur langsamen N₂-Eliminierung.

Umsetzungen von PDM mit CoJ₂ und NiJ₂

Analoge Reaktionsbedingungen, wie oben beschrieben, führten bei den Metalljodiden zu Niederschlägen mit wechselnden PDM-Gehalten zwischen 1 und 2 pro Metallion. Obwohl bei und nach der Komplexbildung eine schwache Stickstoffeliminierung stattfand, konnte keine Bildung des gewünschten Poly-4-methinpyridins beobachtet werden.

Umsetzungen mit FeCl₃ und Cu(Acetat)₂

Beim Versetzen der äthanolischen Lösungen dieser Metallverbindungen und PDM mit *n*-Pentan bilden sich unter leichtem N₂-Entweichen Metallkomplexe, die auf eine stattgefundene Polymerisation des PDM schließen lassen. Weitere Untersuchungen sollen dies eindeutig klären und wir werden später gesondert darüber berichten.

Abkürzungen: PDM = Pyridyl-4-diazomethane, acac = Acetylacetonat, *o*-nph = *o*-Nitrophenolat, -Nitrophenolat.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-G. BIEDERMANN, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

IR-Spektren

Die Verschiebungen der $\nu_{C=N}$ des Pyridinringes in den Komplexen nach höheren Wellenzahlen (Tab. I) zeigen wieder eindeutig eine Koordination des PDM über den Ringstickstoff an das Zentralmetallion^{1,2}. Eine Komplexbildung über die Diazomethangruppe ist wieder recht unwahrscheinlich. Die Verschiebungen der $\nu_{N=N}$ beruhen vielmehr auf einer unterschiedlich starken Beteiligung der beiden mesomeren Grenzformeln des Diazomethans zum N-N-Bindungssystem bei der Komplexbildung¹.

Experimentelles*Darstellung von $NiCl_2(PDM)_3$*

Unter Inertgasschutz (N_2) wird eine Lösung von 0,13 g $NiCl_2$ in abs. Äthanol zu einer äthanolischen Lösung von 0,6 g PDM getropft. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Komplex aus, der filtriert, mit wenig Äthanol gewaschen und bei Raumtemperatur ca. 2 Std. i. Vak. (1 Torr) getrocknet wird.

Analyse: Ber.: Ni 12,05 C 44,45 H 3,10 N 25,86,
Gef.: Ni 12,67 C 45,38 H 3,54 N 25,14.

Darstellung von $ZnCl_2(PDM)_2$

In eine äthanolische Lösung von 0,05 g PDM wird eine gefilterte äthanolische Lösung von ca. 0,05 g $ZnCl_2$ getropft. Der orangegelbe Niederschlag wird filtriert, gewaschen und i. Vak. (1 Torr) ca. 1/2 Std. getrocknet.

Analyse: Ber.: C 38,5 H 2,67 N 22,4,
Gef.: C 38,75 H 2,80 N 21,81.

Darstellung von Co - und $Ni(acac)_2(PDM)_2$

Unter Inertgasschutz (N_2) werden 0,1 g sorgfältig entwässertes Metallacetylacetonat in 20 ml abs. Benzol gelöst und zu einer Lösung von 0,3 g PDM in 20 ml Benzol gegeben. Die vereinigten Lösungen werden dann solange mit abs. *n*-Pentan versetzt, bis ein gelber bzw. braungelber Niederschlag ausfällt. Es wird filtriert und bei Raumtemperatur ca. 2 Std. i. Vak. (1 Torr) getrocknet.

Analyse:

$Co(acac)_2(PDM)_2$: Ber.: C 53,3 H 4,84 N 16,95,
Gef.: C 53,32 H 5,11 N 16,06.

$Ni(acac)_2(PDM)_2$: Ber.: C 53,4 H 4,85 N 16,97,
Gef.: C 53,93 H 5,04 N 16,40.

Darstellung von $Co(o-nph)_2(PDM)(H_2O)$

Gleiche Bedingungen wie bei den Acetylacetonaten, trotzdem blieb ständig ein Molekül Wasser pro Komplex enthalten.

Analyse: Ber.: C 45,8 H 3,18 N 14,83
Gef.: C 45,84 H 3,55 N 14,95

¹ H.-G. BIEDERMANN u. H.-G. SCHMID, Z. Naturforsch. **28b**, 511 [1973].

² H.-G. BIEDERMANN, J. OBWANDER u. K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **27b**, 1332 [1972].

Tetrakis(difluorophosphonato)Platinate(II) and Tetrakis(difluorophosphonato)Palladate(II)

J. GROSSE and R. SCHMUTZLER

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **28b**, 515–516 [1973];
received April 2/May 14, 1973)

Platinum metals, difluorophosphonate ligand

Although numerous metal complexes of phosphorus trifluoride are known, there are only a few examples of complexes involving the group PF_2O which is isoelectronic to PF_3 . Formation of some $M-(PF_2O)$ complexes ($M = Ni, Fe$) has been re-

ported in the controlled hydrolysis of the corresponding $M-(PF_3)$ derivatives¹. A series of complexes of type $Ir-(PF_2O)_4$ ($Y = O, S$) appear to be formed in the oxidative addition of $P(:Y)F_2X$ ($X = Cl, Br$) to iridium(I) derivatives². Also, some complexes of type $(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2(PX_2Y)$ ($Y = S; X = F^2$, and $Y = O, S; X = CF_3^3$) are known.

We have now observed formation of the novel anions, $[M(PF_2O)_4]^{2-}$ ($M = Pt, Pd$) during a study of the ligand properties of allyldifluorophosphite, $CH_2=CH-CH_2-O-PF_2^4$. Thus, treatment of *cis*- or *trans*-(C_5H_5N)₂ $PtCl_2$ with excess allyldifluorophosphite in benzene at room temperature furnishes $[CH_2=CH-CH_2NC_5H_5]_2[Pt(PF_2O)_4]$ in quantitative yield. The compound could be obtained from the crude oily product as white crystals from a mixture of acetone-dichloromethane-trichlorofluoromethane.

Characterization of the product was by elemental analysis⁵, and by NMR spectroscopy, the following parameters having been observed: δ_P (ext. H_3PO_4) -69,9 ppm; δ_F (int. CCl_3F) + 13,8 ppm; $^2J_{Pt-F}$ 690 Hz. Prominent IR absorptions were observed at ~ 1230 (ν_{PO}), ~ 790 (ν_{PF}), and 1649 cm^{-1}

Requests for reprints should be sent to Prof. R. SCHMUTZLER, Lehrstuhl B für Anorgan. Chemie d. Technischen Universität, D-3300 Braunschweig, Pockelsstr. 4.