

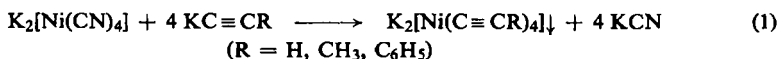
REINHARD NAST und WALTHER HÖRL

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XV¹⁾**Komplexe Acetylide von Palladium(II) und Palladium(0)**Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie
der Universität Hamburg

(Eingegangen am 18. Dezember 1961)

Aus Lösungen von $K_2[Pd(CN)_4]$ bzw. $[Pd(CN)_2 \cdot 2NH_3]$ in flüssigem Ammoniak werden kristalline, farblose, diamagnetische Barium-dicyanodialkynylpalladate-(II), $Ba[Pd(CN)_2(C \equiv CH)_2] \cdot 0.75 NH_3$ und $Ba[Pd(CN)_2(C \equiv CC_6H_5)_2] \cdot 1.5 NH_3$, dargestellt und chemisch sowie IR-spektroskopisch näher charakterisiert. Die Bildung dieser Verbindungen, auch aus dem Chelatkomplex $[Pd(CN)_2 \cdot en]$ ($en = \text{Äthylendiamin}$), beweist die *cis*-Konfiguration der plan gebauten komplexen Anionen. — Durch Reduktion acetylidhaltiger Lösungen von $K_2[Pd(CN)_4]$ bzw. $[Pd(CN)_2 \cdot 2NH_3]$ mit metallischem Kalium in flüssigem Ammoniak werden gelbe, kristalline, pyrophore, diamagnetische Kaliumdialkynylpalladate(0), $K_2Pd(C \equiv CR)_2$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$), erhalten.

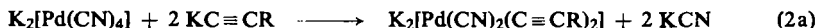
Vor einiger Zeit wurden komplexe Acetylide von Nickel(II) in flüssigem Ammoniak mittels der Umsetzung



dargestellt²⁾. Durch Übertragung dieser Substitutionsreaktion auf das in flüssigem Ammoniak leichtlösliche $K_2[Pd(CN)_4]$ wurde nun die Darstellung komplexer Acetylide von Palladium(II) versucht.

1. DARSTELLUNG VON BARIUM-*cis*-DICYANODIALKINYLPALLADATEN(II)

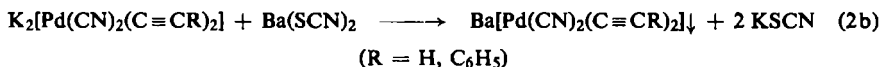
Zunächst zeigte sich, daß bei den Umsetzungen von $K_2[Pd(CN)_4]$ mit den Kaliumsalzen von Acetylen, Propin und Phenylacetylen in flüssigem Ammoniak keine Niederschläge gebildet werden. Beim Versetzen dieser Lösungen mit Bariumrhodanid werden jedoch aus den acetylid- und phenylacetylidhaltigen Lösungen weiße, kristalline Fällungen erhalten, die als Ammoniakate von Barium-dicyanodiäthynylpalladat(II), $Ba[Pd(CN)_2(C_2H)_2] \cdot 0.75 NH_3$, bzw. Barium-dicyano-bis(phenyläthynyl)palladat(II), $Ba[Pd(CN)_2(C_2C_6H_5)_2] \cdot 1.5 NH_3$, identifiziert wurden. Selbst bei Anwendung eines erheblichen Überschusses von KC_2H bzw. $KC_2C_6H_5$ erfolgt nur eine *partielle* Substitution der Cyanoliganden des $K_2[Pd(CN)_4]$ gemäß der Gleichung



¹⁾ XIV. Mittel.: R. NAST und H. KASPERL, Chem. Ber. **92**, 2135 [1959].

²⁾ R. NAST und H. KASPERL, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 227 [1958].

unter Bildung der offenbar leicht ammoniaklöslichen Kalium-dicyanodialkynyl-palladate(II). Aus diesen Lösungen können mit Bariumionen gemäß



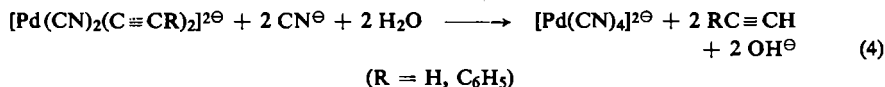
die schwerlöslichen Bariumverbindungen gefällt werden.

Bei Durchführung der Reaktion (2b) muß ein Überschuß von Ba(SCN)₂ vermieden werden, da sonst das nach (2a) entstandene KCN die Mitfällung von schwerlöslichem Ba(CN)₂ verursacht. Die Bildung von schwerlöslichem Ba[Pd(CN)₄] ist nicht zu befürchten, da dieses sich in flüssigem Ammoniak mit überschüssigem KC₂R gemäß



quantitativ umsetzt, wie eigene Versuche ergaben.

Die ammoniakhaltigen Verbindungen sind nicht explosiv, unter trockenem Stickstoff einige Tage haltbar, werden jedoch an der Luft innerhalb weniger Minuten unter Braunfärbung zersetzt. Auch Wasser, verdünnte Säuren und die meisten organischen Lösungsmittel wirken zersetzend, unter Bildung brauner organischer Produkte. Einen übersichtlichen, quantitativen Verlauf nimmt die Zersetzung mit wäßr. KCN-Lösungen nach der Gleichung



Auf diese Weise läßt sich einerseits der Acetylengehalt des Äthynylkomplexes gasanalytisch ermitteln, andererseits bei Verwendung überschüssiger 0.2*n* KCN-Lösung der Cyanidverbrauch – somit der Cyanidgehalt des Komplexes – durch Rücktitration maßanalytisch bestimmen.

Das Infrarotspektrum der Dicyanodialkynyl-Komplexe (Tab.) zeigt im erwarteten Bereich die $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^-}$ und $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenz und bestätigt damit den analytischen Befund. Beide Verbindungen sind diamagnetisch und enthalten somit eben gebaute Anionen mit dsp²-Bindungen.

Da die komplexen Acetylide von Nickel(II) auch aus dem in flüssigem Ammoniak schwerlöslichen Autokomplex $[\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty]$ und seinen Derivaten darstellbar sind²⁾, wurde das Verhalten des hochpolymeren $[\text{Pd}(\text{CN})_2]_\infty$ gegenüber KC₂H bzw. KC₂C₆H₅ in flüssigem Ammoniak überprüft.

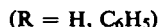
Es zeigte sich zunächst, daß das in Wasser praktisch unlösliche Pd(CN)₂ sowohl in flüssigem Ammoniak als auch in Äthylendiamin („en“) leichtlöslich ist. Aus diesen Lösungen wurden die farblosen, kristallinen Verbindungen $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ bzw. $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot \text{en}]$ isoliert und durch Leitfähigkeitsmessungen als Nichtelektrolyte identifiziert. Auch der Chelatkomplex $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot \text{en}]$ ist in flüssigem Ammoniak leichtlöslich und kann hieraus unverändert ohne Substitution des Äthylendiamins wieder erhalten werden.

IR-Frequenzen komplexer Cyanide und Acetylide von PdII
(Aufgenommen als KBr-Preßlinge mit Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 bzw. Modell 221 von Dipl.-Chem. J. GREMM)

Frequenzen cm ⁻¹	[Pd(CN) ₂ · 2 NH ₃]	[Pd(CN) ₂ · en]	Ba[Pd(CN) ₂ (C≡CH) ₂] · 0.75 NH ₃	Ba[Pd(CN) ₂ (C≡C ₆ H ₅) ₂] · 1.5 NH ₃
νNH	3230 st	3268 st, 3174 st	3480 st	3580 st
νCH aliph	—	2985 m, 2898 m	—	—
ν≡CH	—	—	3226 st	3067 m
νCH arom.	—	—	—	—
νC≡N	2198 m 2137 st 2100 m	2150 st	2140 st	2144 st
νC≡C	—	—	1968 st	2116 st
δNH ₂	1290 st 1618 st	1613 st	1613 st	1613 m
δCH ₂	—	1462 m	—	—

Intensitäten: st = stark m = mittel s = schwach
Die übrigen für die Phenylgruppe charakteristischen Frequenzen wurden in die Tabelle nicht aufgenommen.

Sowohl aus Lösungen des $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$ als auch des $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot \text{en}]$ in flüssigem Ammoniak lassen sich nun nach den Gleichungen



und (2b) ebenfalls die Barium-dicyanodialkynylpalladate(II) erhalten. Diese sind analytisch, IR-spektroskopisch und — wie am $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 1.5 \text{NH}_3$ gezeigt werden konnte — auch röntgenographisch identisch mit den nach Gleichung (2) erhaltenen Präparaten³⁾. Ihre Bildung aus dem zweifellos plan gebauten und notwendigerweise *cis*-konfigurierten $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot \text{en}]$ beweist nun auch die *cis*-Struktur der planaren $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}_2\text{R})_2]^{2-}$ -Anionen. Eine in der Palladiumchemie an sich häufige *cis-trans*-Umlagerung ist in diesem Falle bei den sehr schonenden Darstellungsbedingungen (-40°) mehr als unwahrscheinlich⁴⁾.

2. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON KALIUM-DIALKINYLPALLADATEN(0)

Vor einigen Jahren wurde ein Kalium-tetraäthynilnicolat(0), $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$, dargestellt⁵⁾. Da auch ein Cyanokomplex von Palladium(0), $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{CN})_4]$, bekannt ist⁶⁾, wurde die Darstellung komplexer Acetylide von Palladium(0) versucht. Beim Versetzen der nach Gleichung (2a) oder (5) erhaltenen Lösungen mit metallischem Kalium werden gemäß



unter sofortiger Entfärbung der blauen Kaliumlösung gelbe, kristalline Fällungen gebildet, die als Kalium-dialkynylpalladate(0) identifiziert wurden.

Die nach dem Trocknen im Hochvakuum strohgelben Komplexe zeigen eine gewisse Lichtempfindlichkeit, sind extrem pyrophor, jedoch nicht explosiv. Mit Wasser oder wäbr. Agentien werden sie heftig unter Bildung schwarzer Produkte und geringfügiger Gasentwicklung zersetzt. Eine gaschromatographische Untersuchung des entbundenen Gasgemisches bei der Zersetzung des Äthynyl- bzw. Propinylkomplexes mit einer gesättigten Lösung von KCN in Methanol/Äthanol (1:1) ergab, daß dieses überwiegend aus Acetylen bzw. Propin, zu einem kleinen Teil aus Äthylen bzw. Propen und spurenweise aus Äthan bzw. Propan bestand. Die Bildung der Hydrierungsprodukte von Acetylen bzw. von Propin spricht für eine teilweise Oxydation $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{\text{II}}$ während der Zersetzung.

Es wurde nun versucht, durch Oxydation der komplexen Palladium(0)-acetylide in flüssigem Ammoniak durch gasförmigen Sauerstoff nach der Gleichung



³⁾ $\text{Pd}(\text{CN})_2$ ist als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Komplexe besonders geeignet, da — wie Gl. (5) erkennen läßt — kein schwerlösliches $\text{Ba}(\text{CN})_2$ gebildet werden kann.

⁴⁾ *trans*-Konfigurierte Palladium(II)-acetylide des Typs $\{[\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C}]_2\text{Pd} \cdot 2 \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}$ sind erst kürzlich aus *trans*-konfigurierten Palladium(II)-Komplexen der Koordinationszahl 4 dargestellt worden: G. CALVIN und G. E. COATES, J. chem. Soc. [London] 1960, 2008.

⁵⁾ R. NAST und K. L. VESTER, Z. anorg. allg. Chem. 279, 146 [1955].

⁶⁾ J. BURBAGE und W. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. 65, 1489 [1943].

die noch unbekanntes Tetraalkinylpalladate(II) darzustellen. Kalium-bis(phenyläthynyl)-palladat(0) ließ sich so in ein schwach gelb gefärbtes Produkt umwandeln, dessen Analyse auf ein mit KOH verunreinigtes $K_2[Pd(C_2C_6H_5)_4]$ hindeutet. Auch aus dem Kalium-diäthynylpalladat(0) konnte ein Oxydationsprodukt erhalten werden, dessen Analyse jedoch wegen der hochexplosiven Eigenschaften nicht möglich war.

Die Kalium-dialkinylpalladate(0) sind, wie am $K_2Pd(C_2C_6H_5)_2$ gezeigt wurde, diamagnetisch und enthalten möglicherweise einkernige Anionen $[RC \equiv C - Pd - C \equiv CR]^{2\ominus}$ mit linearen sp-Bindungen. Die merkliche Löslichkeit dieser Verbindungen in flüssigem Ammoniak würde hierfür oder für einen nur geringen Polymerisationsgrad sprechen. Die vor einiger Zeit isolierten Bis(isonitril)-palladium(0)-Komplexe, $[Pd(CNR)_2]_x$, sind wahrscheinlich hochpolymer⁷⁾.

Diese Untersuchungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sowie der ETHYL CORPORATION, Detroit, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die bei den Umsetzungen in flüssigem Ammoniak unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit angewandte Versuchstechnik wurde bereits früher ausführlich beschrieben.

Analytisches: Alle Analysenproben der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen komplexen Acetylide wurden unter trockenem, reinem Stickstoff in geeignete Wägeröhrchen eingewogen. Zum Aufschluß der bariumhaltigen Komplexe wird ein Gemisch von $HClO_4 + HNO_3$ verwendet, die pyrophoren kaliumhaltigen Palladium(0)-Verbindungen werden nach Anfeuchten mit Benzol unter Stickstoff mit $H_2SO_4 + H_2O_2$ aufgeschlossen. Palladium wird mit Dimethylglyoxim gefällt, Barium und Kalium im Filtrat dieser Fällung als $BaSO_4$ bzw. $K[B(C_6H_5)_4]$ bestimmt. Zur Ermittlung des Ammoniakgehalts der Verbindungen werden diese mit verd. Salzsäure zersetzt und anschließend nach KJELDAHL destilliert. Zur Cyanidbestimmung wird die Substanz mit einem abgemessenen Überschuß von $0.2n$ KCN in einem verschlossenen Kolben innerhalb von 2 bis 3 Tagen nach Gl. (4) zersetzt und dann mit $0.1n$ $AgNO_3$ nach Zusatz von KJ nach LIEBIG zurücktitriert. Zur gasanalytischen Acetylenbestimmung wird nach früheren Angaben¹⁾ verfahren.

1. $[Pd(CN)_2 \cdot 2NH_3]$: Reines, aus wäbr. Lösungen gefälltes, trockenes $Pd(CN)_2$ wird in flüssigem Ammoniak gelöst und anschließend das NH_3 verdampft. Nach 2stdg. Trocknen i. Hochvak. hinterbleibt in quantitat. Ausb. farbloses, krist. $[Pd(CN)_2 \cdot 2NH_3]$.

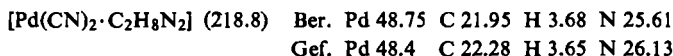
$[Pd(CN)_2 \cdot 2NH_3]$ (192.8) Ber. Pd 55.34 CN 26.99 NH_3 17.66
Gef. Pd 54.8 CN 26.5 NH_3 17.5

Äquivalentleitfähigkeit, gemessen in flüssigem Ammoniak (-34°): $\Lambda_{117} = 12.85$, $\Lambda_{425} = 17.53$, $\Lambda_{1660} = 18.12$ ($\Omega^{-1} cm^2$).

2. $[Pd(CN)_2 \cdot en]$: In etwa 30 ccm 98-proz. Äthylendiamin werden unter Eiskühlung 3 g $Pd(CN)_2$ portionsweise eingerührt. Zu der gebildeten farblosen bis schwach gelblichen Lösung, die notfalls zu filtrieren ist, werden 50–60 ccm Äthanol gefügt. Meist fällt sofort,

⁷⁾ L. MALATESTA, J. chem. Soc. [London] 1955, 3924.

zuweilen erst nach einigen Minuten, ein farbloser, feinkrist. Niederschlag, der nach Filtration und Waschen mit insgesamt 60 ccm Äthanol 1 bis 2 Stdn. bei 120–130° im Trockenschrank getrocknet wird. Das in praktisch quantitat. Ausb. als farbloses, leichtes Pulver erhaltene $[Pd(CN)_2 \cdot en]$ ist in Wasser bzw. Dimethylformamid mäßig, in flüssigem Ammoniak jedoch sehr leicht löslich. Aus dieser Lösung läßt es sich nach Verdampfen von Ammoniak unverändert wiedergewinnen.

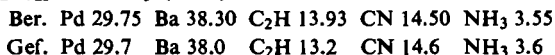
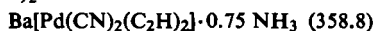


Äquivalentleitfähigkeit, gemessen in Wasser (19°): $\Lambda_{141} = 1.23$, $\Lambda_{94} = 1.85$, $\Lambda_{1710} = 2.82$ ($\Omega^{-1}cm^2$).

3. *cis*-Ba[Pd(CN)₂(C₂H)₂] · 0.75 NH₃

a) Aus $K_2[Pd(CN)_4]$: Zu einer filtrierten Lösung von 420 mg (1.45 mMol) $K_2[Pd(CN)_4]$ in etwa 50 ccm flüssigem Ammoniak wird eine filtrierte Lösung von 520 mg (8.1 mMol) KC_2H in etwa 70 ccm Ammoniak gefügt. Hierzu wird nun eine Lösung von 340 mg (1.34 mMol) $Ba(SCN)_2$ in etwa 30 ccm Ammoniak gegeben. Es setzt sich sofort ein weißer, feinkrist. Niederschlag ab, der nach kurzem Aufsieden filtriert und 3 mal mit je 30–40 ccm verflüssigtem Ammoniak gewaschen wird. Nach 4stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur erhält man den Komplex in etwa 80-proz. Ausb., bez. auf das eingesetzte $Ba(SCN)_2$.

b) Aus $Pd(CN)_2$ bzw. $[Pd(CN)_2 \cdot en]$: Zu einer klaren Lösung von 635 mg (4 mMol) $Pd(CN)_2$ bzw. 875 mg (4 mMol) $[Pd(CN)_2 \cdot en]$ in 80 ccm flüssigem Ammoniak werden im Ammoniakgegenstrom 640 mg (10 mMol) festes KC_2H gegeben, 15 Min. im Sieden gehalten und filtriert. Beim Versetzen dieser Lösung mit einer solchen von 760 mg (3 mMol) $Ba(SCN)_2$ in 40 ccm flüssigem Ammoniak fällt augenblicklich der feinkrist., farblose Komplex, der nach 20 Min. langem Sieden filtriert, 4- bis 5 mal mit je 40–50 ccm flüssigem Ammoniak gewaschen und 4 Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. ca. 80%, bez. auf $Ba(SCN)_2$.



Magnetische Messungen nach der Zylindermethode i. Hochvak.:

$$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ K} = -134 \cdot 10^{-6} \\ \chi_{\text{Mol}}^{195^\circ K} = -137 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ber. aus Inkrementen } -135 \cdot 10^{-6}$$

Eigenschaften: Farbloses, feinkrist., schweres Pulver, das sich nach einigen Stunden an der Luft unter Schwarzfärbung zersetzt. Die gegen Berührung unempfindliche Substanz verpufft in der Flamme. Zunächst unzersetzt in Wasser löslich, doch erfolgt baldige Zersetzung unter Braunfärbung. Verd. Mineralsäuren bewirken sofortige Zersetzung. Unter Stickstoffatmosphäre ist der Komplex wenig löslich in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, unlöslich dagegen in absol. Aceton, Methanol, Äthanol, CS₂ und CCl₄.

Das Kristallammoniak trägt wesentlich zur Stabilität des Komplexes bei, wie schon bei anderen komplexen Acetylen beobachtet wurde. Die durch längeres Abpumpen i. Hochvak. erhältlichen, äußerlich unveränderten, ammoniakärmeren Präparate sind derart berührungsempfindlich, daß sie nicht analysiert werden konnten.

4. *cis*-Ba[Pd(CN)₂(C₂C₆H₅)₂] · 1.5 NH₃

a) Aus $K_2[Pd(CN)_4]$: Zu einer Lösung von 435 mg (1.5 mMol) $K_2[Pd(CN)_4]$ in 80 ccm flüssigem Ammoniak werden im Ammoniakgegenstrom 980 mg (7 mMol) festes $KC_2C_6H_5$ gegeben und die filtrierte Lösung mit 253 mg (1 mMol) $Ba(SCN)_2$ in 40 ccm flüssigem

Ammoniak versetzt, wobei augenblicklich der farblose Komplex ausfällt. Nach Filtration, 4- bis 5maligem Waschen mit je 50–60 ccm Ammoniak und 2stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur erhält man die Verbindung in 75-proz. Ausb., bez. auf $\text{Ba}(\text{SCN})_2$.

b) Aus $\text{Pd}(\text{CN})_2$ bzw. $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot \text{en}]$: Unter Anwendung von 635 mg (4 mMol) $\text{Pd}(\text{CN})_2$ bzw. 875 mg (4 mMol) $[\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot \text{en}]$, 1400 mg (10 mMol) $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ sowie 760 mg (3 mMol) $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ kann unter sonst völlig gleichen Bedingungen der Komplex ebenfalls in etwa 75-proz. Ausb. erhalten werden.

$\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 1.5 \text{NH}_3$ (523.9) Ber. Pd 20.37 Ba 26.22 CN 9.93 NH_3 4.88
Gef. Pd 19.9 Ba 26.4 CN 9.9 NH_3 4.8

Die *magnetische Messung* ergab überraschenderweise einen mit sinkender Temperatur zunehmenden Diamagnetismus.

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ \text{K}} = -240 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ \text{K}} = -300 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ber. aus Inkrementen } -241 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ \text{K}} = -620 \cdot 10^{-6}$$

Die *Pulverdiagramme* des Komplexes wurden mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung (Belichtungszeit 2 Stdn.) aufgenommen. Unabhängig von der verwendeten Darstellungsmethode sind sie nach Zahl, Lage und Intensität der Interferenzen identisch.

Eigenschaften: Der Komplex ist auch unter trockenem Stickstoff nur einige Tage haltbar. An der Luft zersetzt er sich bereits nach wenigen Min. unter Gelb- und schließlich Braunfärbung. Die zunächst farblose Lösung in Wasser zersetzt sich sehr rasch unter Braunfärbung, mit verd. Säuren erfolgt augenblickliche Zersetzung. In keinem der üblichen organischen Lösungsmittel ist die Verbindung löslich; mit Methanol, Äthanol, Äthylenglykoldimethyläther, Äther und Dioxan erfolgt Zersetzung. Die Substanz ist unempfindlich gegen Berührung, versprüht jedoch bei raschem Erwärmen unter schlagartiger Zersetzung.

5. $\text{K}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H})_2$: Zu einer Lösung von 953 mg (6 mMol) $\text{Pd}(\text{CN})_2$ in 70 ccm flüssigem Ammoniak werden im Ammoniakgegenstrom 835 mg (13 mMol) festes KC_2H gegeben und 15 Min. im Sieden gehalten. Die so erhaltene farblose Lösung von $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}_2\text{H})_2]$, die ganz analog auch aus $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ gewonnen werden kann, wird filtriert und mit einer filtrierten Lösung von 430 mg (11 mMol) *Kalium* in 40 ccm Ammoniak versetzt. Unter sofortiger Entfärbung der blauen Kaliumlösung wird augenblicklich ein voluminöser, zitronengelber Niederschlag gebildet. Dieser wird nach einmaligem Aufsieden der Suspension filtriert und unter ständigem Aufwirbeln 6mal mit je 40–50 ccm flüssigem Ammoniak gewaschen. Infolge einer merklichen Löslichkeit des Komplexes in Ammoniak ist das Filtrat stets gelblich gefärbt. Die Substanz wird 5 bis 6 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet, wobei sie vor direkter Lichteinwirkung geschützt werden muß. Man erhält so den Komplex als strohgelbes Pulver mit einer Ausb. von 50–60% d. Th.

Eigenschaften: Der Komplex zersetzt sich selbst unter trockenem Stickstoff innerhalb weniger Stdn. unter Schwarzfärbung. Er ist gegen Berührung unempfindlich, entzündet sich aber augenblicklich an der Luft. Mit Wasser und wäBr. Agentien erfolgt explosionsartige Zersetzung, die durch vorheriges Anfeuchten mit Benzol gemäßigt werden kann. Auch durch Methanol, Äthanol, Benzol, Äther, Dioxan und Dimethylformamid wird er mehr oder weniger rasch zersetzt.

$\text{K}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H})_2$ (234.9) Ber. Pd 45.41 K 33.28 Gef. Pd 45.0 K 33.1

6. $\text{K}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{CH}_3)_2$: Ein Gemisch von 635 mg (4 mMol) $\text{Pd}(\text{CN})_2$ und 660 mg (8.5 mMol) KC_2CH_3 wird in 70 ccm flüssigem Ammoniak gelöst und nach Filtration mit einer filtrierten

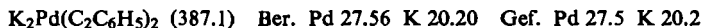
Lösung von 274 mg (7 mMol) *Kalium* in 40 ccm flüssigem Ammoniak versetzt. Unter augenblicklicher Entfärbung der blauen Kaliumlösung fällt der zitronengelbe Komplex aus, der nach Filtration 8–10mal mit je 30–40 ccm flüssigem Ammoniak gewaschen wird. Nach 4–bis 6stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß erhält man die Verbindung als hellgelbes Pulver in etwa 50-proz. Ausb.



Der Komplex, ganz analog auch aus $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ erhältlich, gleicht in allen Eigenschaften dem $\text{K}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H})_2$.

Zur *gaschromatographischen Untersuchung* der bei der Zersetzung der Komplexe $\text{K}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H})_2$ und $\text{K}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{CH}_3)_2$ entwickelten Gasgemische wurden die Verbindungen i. Vak. langsam in eine auf -50° gekühlte, gesätt. Lösung von KCN in Methanol/Äthanol (1:1) eingetragen. Das abgepumpte Gasgemisch wurde mit einem Perkin-Elmer-Fraktometer 116 analysiert und enthielt $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_2\text{H}_6 = 380 : 119 : 1$ bzw. $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} : \text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_3\text{H}_8 = 960 : 39 : 1$.

7. $\text{K}_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$: Eine Lösung von 635 mg (4 mMol) $\text{Pd}(\text{CN})_2$ und 1150 mg (8.2 mMol) $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in insgesamt 70 ccm flüssigem Ammoniak wird nach Filtration mit einer filtrierten Lösung von 274 mg (7 mMol) *Kalium* in 40 ccm Ammoniak versetzt. Sofort fällt ein voluminöser, orangefarbener Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit weinrot bis violett gefärbt ist. Man hält die Suspension etwa 30 Min. im Sieden, filtriert und wäscht 5 bis 6mal mit je 40–50 ccm flüssigem Ammoniak. Nach 5–6stdg. Trocknen bei Raumtemperatur i. Hochvak. unter Lichtausschluß erhält man den nun strohgelben Komplex in etwa 50-proz. Ausb.



Der Komplex, der auch aus $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ zugänglich ist, gleicht in allen Eigenschaften weitgehend dem Äthinyl- und Propinylkomplex.

Magnetische Messung:

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = -185 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -210 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -175 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Ber. aus Inkrementen } -177 \cdot 10^{-6}$$