

Wolfgang Beck und Karlheinz Schmidtner

Palladiumhalogenid-Komplexe mit dem Di-tert.-butylstickstoffoxid-Radikal $[\text{XPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 9. Mai 1967)

Das Radikal Di-tert.-butylstickstoffoxid reagiert mit PdCl_2 , $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ und PdB_2 unter Bildung der diamagnetischen, zweikernigen Komplexe $[\text{XPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Nach dem IR-Spektrum enthalten die Verbindungen Halogenbrücken; die Bindung des $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NO}$ -Liganden an das Palladium wird diskutiert.

In Fortführung unserer Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten von organischen Stickstoffoxid-Radikalen berichten wir hier über Umsetzungen von Palladium(II)-halogeniden mit dem Di-tert.-butylstickstoffoxid, $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NO}$. Bei den Kobaltkomplexen²⁾ des Typs $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) deuten die magnetischen Untersuchungen auf Spinpaarung der freien Radikal-Elektronen mit Metall-Elektronen hin. Elektronenbeugungsmessungen³⁾ am Di-tert.-butylstickstoffoxid zeigen für die N–O-Bindung einen merklichen Mehrfachbindungscharakter; dies wurde auch aus der Lage der $\nu(\text{NO})$ -Bande abgeleitet²⁾. Von *Krinitzkaya* und *Dobryakow*⁴⁾ wurde in wäßriger Lösung ein Kupfer(II)-Komplex mit dem Stickstoffoxid-Radikal 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxid nachgewiesen. Auch hier wird angenommen, daß eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektron des Radikals und dem ungepaarten d-Elektron des Kupfers(II) erfolgt.

Beim Schütteln einer Suspension von Palladium(II)-chlorid oder -bromid mit dem flüssigen Di-tert.-butylstickstoffoxid-Radikal (Molverhältnis 1 : 12) färbt sich die Lösung allmählich dunkelbraun. Die Umsetzung ist nach etwa 2 Tagen beendet und liefert nach Aufarbeitung $[\text{XPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in rotbraunen Kristallen. Die Chlorverbindung ist auch aus festem Natrium-tetrachloropalladat(II), $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, und $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NO}$ zugänglich, wobei die Reaktion merklich schneller erfolgt. Die Palladiumkomplexe $[\text{XPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ entsprechen im Formeltyp der Nitrosylverbindung $[\text{CIPdNO}]_n$ ⁵⁾; das Di-tert.-butylstickstoffoxid-Radikal verhält sich hier demnach formal wie Stickstoffmonoxid.

1) XII. Mittel. über Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen; XI. Mittel.: *W. Beck* und *K. Noack*, *J. organometal. Chem.*, im Druck.

2) *W. Beck*, *K. Schmidtner* und *H. J. Keller*, *Chem. Ber.* **100**, 503 (1967).

3) *B. Andersen* und *P. Andersen*, *Acta chem. scand.* **20**, 2728 (1966).

4) *L. A. Krinitzkaya* und *S. N. Dobryakow*, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. khim.* **1966**, 582, C. A. **65**, 6705 c (1966).

5) *J. Smidt* und *R. Jira*, *Chem. Ber.* **93**, 162 (1960).

Mit Wasser zersetzen sich die in Benzol und Chloroform gut löslichen Komplexe allmählich unter Bildung eines Palladiumspiegels. In saurer und alkalischer Lösung wird rasch und praktisch quantitativ Palladiummetall abgeschieden; die bei der Zersetzung entstehenden organischen Verbindungen wurden massenspektroskopisch untersucht. Tab. 3 gibt die bei der alkalischen Hydrolyse von $[\text{ClPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ erhaltenen Massenzahlen. Als Ion größter Intensität erscheint das durch die Methylgruppen stabilisierte $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Bruchstück. Ferner wurde das Di-tert.-butylstickstoffoxid-Radikal sowie Di-tert.-butylamin nachgewiesen. Daß letzteres bei der Hydrolyse entsteht, ist nicht unerwartet; auch bei der Zersetzung von Diphenylstickstoffoxid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NO}$, wurde von *Wieland*⁶⁾ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ festgestellt.

Die Verbindungen $[\text{XPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ sind nach Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol *zweikernig* gebaut. Im Gegensatz zu den Kobalthalogenid-Komplexen mit dem Di-tert.-butylstickstoffoxid-Radikal erwiesen sich die Palladiumverbindungen im festen Zustand wie auch in benzolischer Lösung als *diamagnetisch*. Im EPR-Spektrum einer Benzol-Lösung von $[\text{ClPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ werden zwar die Linien des freien Radikals gefunden, jedoch ist die Radikal-Konzentration äußerst gering; nach der NMR-Methode⁷⁾ konnte kein Paramagnetismus festgestellt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum der Lösungen der Komplexe tritt nur *ein* Signal der Methylprotonen der tert.-Butylgruppen auf; demnach sind eindeutig *nur* Methylprotonen im Komplex vorhanden.

Im IR-Spektrum der Palladiumkomplexe werden die Schwingungen der tert.-Butylgruppen — z. B. durch Vergleich mit den IR-Absorptionen von festem Di-tert.-butylperoxid⁸⁾ — leicht als solche erkannt (Tab. 1). Die Banden unterhalb 600/cm können vor allem den Metall-Ligand-Schwingungen sowie den CC_3 - und C_2NO -Deformations- und Rocking-Schwingungen zugewiesen werden. Letztere sind vermutlich wie die den Banden bei 1260—1170/cm und 700/cm zugehörigen Schwingungen stark miteinander gekoppelt, so daß eine Klassifizierung nach Schwingungsformen nicht sinnvoll erscheint⁹⁾. Gegenüber dem freien Radikal und den $\text{Co}[\text{ON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\text{X}_2$ -Verbindungen (X = Halogen) treten bei den Palladiumkomplexen zwei *neue* intensive Banden bei 1100 und 1020/cm auf, die im Bereich von N—O-Einfachbindungen liegen.

Hingegen tritt bei den Palladiumkomplexen keine Bande bei 1340/cm ($\nu(\text{NO})$) auf. Die sehr intensive Bande der Chloroverbindung bei 254/cm ist zweifellos eine Pd—Cl—Pd-Brücken-Valenzschwingung. So liegt die entsprechende Brückenschwingung in dem Äthylenkomplex $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2]_2$ bei 270/cm¹⁰⁾, während für eine Reihe von planaren *cis*- und *trans*-Verbindungen des Typs L_2PdCl_2 (L = Ligand) die $\nu(\text{PdCl})$ -Schwingung der endständigen Pd—Cl-Gruppen stets bei 300—350/cm beobachtet wird¹¹⁾.

⁶⁾ H. Wieland und K. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 215 (1920).

⁷⁾ H. P. Fritz und K. Schwarzhan, J. organometal. Chem. **1**, 208 (1964).

⁸⁾ D. C. McKean, J. L. Duncan und R. K. M. Hay, Spectrochim. Acta [London] **23A**, 605 (1967).

⁹⁾ W. Hüttner und W. Zeil, Spectrochim. Acta [London] **22**, 1007 (1966).

¹⁰⁾ H. P. Fritz und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **96**, 1675 (1963); vgl. auch M. S. Lupin, J. Powell und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1966 A**, 1410.

¹¹⁾ J. R. Durig, R. Layton, D. W. Sink und B. R. Mitchell, Spectrochim. Acta [London] **21**, 1367 (1965).

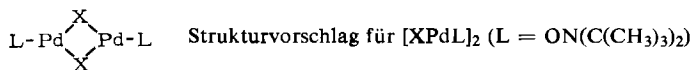
Tab. 1. IR-Absorptionen von Di-tert.-butylstickstoffoxid (flüssig) und [XPdL]₂-Komplexen (fest in Nujol sowie in KBr)(X = Cl, Br; L = ON(C(CH₃)₃)₂)^{a)}

L	[ClPdL] ₂	[BrPdL] ₂	Zuordnung
2975 sst ^{b)}	2964 st	2976 st	v _{as} (CH ₃)
2915 (sch)	2921 (sch)	2935 (sch)	v _s (CH ₃)
1481 sst	1475 st	1479 st	} δ _{as} (CH ₃)
1458 m(sch)	1454 (sch)	1456 (sch)	
	1438 (sch)	1440 (sch)	
	1394 st	1396 st	
1390 st	1394 st	1396 st	} δ _s (CH ₃)
1366 sst	1374 sst	1374 sst	
1343 s-m			v(NO)
1241 st	1259 m	1259 m	} C(CH ₃) ₃
1218 st	1238 s-m	1240 s-m	
1190 sst	1180 st(sch)	1181 st	
1171 s(sch)	1165 sst	1167 sst	
	1096 st	1098 sst	
1026 s	1040 s	1038 s	ρ(CH ₃)
	1022 st	1021 st	v(NO)?
929 s-m	931 s(b)	927 s(b)	} ρ(CH ₃)
901 s-m	904 s	903 s	
843 s-m			} C(CH ₃) ₃
707 s-m	707 m-st	700 m-st	
630 m	597 m-st	596 m-st	
	547 m-st	544 m-st	} C(CH ₃) ₃
	534 m-st	532 m-st	
	460 s	455 (sch)	
	445 m	446 m	} C(CH ₃) ₃
	425 m-st	424 m	
	400 (sch)	400 (sch)	
	387 s	385 s	
	338 (sch)		
	295 (sch)	305 s	} v(Pd-Cl-Pd)
	254 sst	255 s	

^{a)} Aufgenommen mit einem Perkin Elmer Spektrographen Mod. 21 (NaCl-Prisma) und einem Beckman Gerät IR 12.

^{b)} Intensitäten: st = stark, sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, (sch) = Schulter, (b) = breit.

Für die Verbindungen [XPdON(C(CH₃)₃)₂]₂ wird das in der Abbild. angegebene Modell mit zwei Halogenbrücken vorgeschlagen.



Eine damit vergleichbare Struktur mit Chlorbrücken wurde für den Allylpalladiumchlorid-Komplex [C₃H₅PdCl]₂ festgestellt¹²⁾ (L = Allyl). Unter der Annahme, daß der Di-tert.-butylstickstoffoxid-Ligand nur eine Koordinationsstelle besetzt, würde dem Palladium hier die ungewöhnliche Koordinationszahl 3 zukommen. Die IR-Banden bei 1100/cm und 1020/cm¹³⁾ im Bereich der Valenzschwingung einer

¹²⁾ E. O. Fischer und H. Werner, „Metal π-Complexes“, Vol. 1, S. 176, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966.

¹³⁾ Möglicherweise ist das Auftreten von zwei intensiven Banden durch Kopplung der v(NO)-Schwingung mit anderen gleichrassigen Schwingungen zu erklären.

NO-Einfachbindung deuten darauf hin, daß im Komplex der Ligand als $(C(CH_3)_3)_2NO^\ominus$ und damit Palladium in der formalen Oxydationszahl +2 vorliegt. Mit dem Vorliegen des Anions von Di-tert.-butylhydroxylamin im Komplex läßt sich auch die Abscheidung von Palladiummetall in der wäßrigen Lösung der $[XPdON(C(CH_3)_3)_2]_2$ -Verbindungen zwanglos erklären. Die Annahme, daß der $(C(CH_3)_3)_2NO$ -Ligand im Sinne von



an das Palladium gebunden ist, liegt nahe. Wie bei Nitrosyl-Metall-Komplexen ist jedoch für die Verbindungen des Typs $[XPdON(C(CH_3)_3)_2]_2$ auf jeden Fall Diamagnetismus zu erwarten, gleichgültig, ob man den Liganden im Komplex formal als $R_2NO^\ominus[Pd^{II}]$, $R_2NO^0[Pd^I]$ oder $R_2NO^\ominus[Pd^0]$ auffaßt.

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für die Unterstützung durch Institutsmittel. Herrn Dr. J. Müller sind wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, Herrn Dr. W. Pfab, Badische Anilin- & Soda-Fabrik Ludwigshafen, für wertvolle Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir aufrichtig für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

1. Darstellung von $[XPdON(C(CH_3)_3)_2]_2$ ($X = Cl, Br$): 2.94 g (10 mMol) $Na_2[PdCl_4]$ oder 1.77 g (10 mMol) $PdCl_2$ bzw. 2.66 g (10 mMol) $PdBr_2$ werden mit 17.4 g (120 mMol) Di-tert.-butylstickstoffoxid¹⁴⁾ in einem Schlenk-Rohr 2 Tage geschüttelt. Nach Zugabe von Benzol erhält man eine dunkelbraune Lösung, die filtriert wird. Beim Einengen oder nach Zugabe von Petroläther scheiden sich rotbraune Kristalle ab, die abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden. Die Verbindungen sind in Benzol und Chloroform gut, in Petrol- und Diäthyläther praktisch nicht löslich. Ausbeute ca. 70% aus $PdCl_2$ bzw. 80% aus $Na_2[PdCl_4]$, 75% aus $PdBr_2$.

$[ClPdON(C(CH_3)_3)_2]_2$ (572.0) Ber. Pd 37.20 C 33.57 H 6.34 Cl 12.40 N 4.90 O 5.59
(aus $Na_2[PdCl_4]$) Gef. Pd 36.9 C 33.98 H 6.27 Cl 12.1 N 4.86 O 5.6
Mol.-Gew. 550, 580 (osmometr. in Benzol)

NMR (in Benzol mit TMS als innerem Standard): $C(CH_3)_3$ 8.52 τ .

$[BrPdON(C(CH_3)_3)_2]_2$ (660.9) Ber. Pd 32.20 C 29.05 H 5.49 Br 24.18 N 4.24
Gef. Pd 31.8 C 29.42 H 5.53 Br 25.4 N 4.21
Mol.-Gew. 700 (osmometr. in Benzol)

NMR (in Benzol): $C(CH_3)_3$ 8.45 τ .

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der früher angegebenen Methode¹⁵⁾ gemessen. χ_g ist in $cm^3 g^{-1}$, χ_{Mol} in $cm^3 Mol^{-1}$ angegeben. χ_{Mol}^P ist der aus den Pascalschen Inkrementen berechnete Wert.

¹⁴⁾ A. K. Hoffmann, A. M. Feldman, E. Gelblum und W. G. Hodgson, J. Amer. chem. Soc. **86**, 639 (1964).

¹⁵⁾ W. Hieber und J. G. Floss, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 (1957).

Tab. 2. Magnetisches Verhalten von $[\text{XPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)
 (nach Messungen von Dr. K. Stetter)

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{P}}$
$[\text{ClPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$			
294	-0.310	-177	-328
195	-0.148	-84	
77	-0.350	-200	
$[\text{BrPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$			
295	-0.288	-190	-348
195	-0.415	-274	
77	-0.141	-93	

2. Zersetzung von $[\text{ClPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ in wäßrig-alkalischer Lösung: Man versetzt 1 g $[\text{ClPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ mit 2 n NaOH, es scheidet sich Palladiummetall ab. Nach dem Ausschütteln mit Äther wird die Ätherschicht über MgSO_4 getrocknet, filtriert und der Äther i. Vak. abgezogen. Der braune schmierige Rückstand wurde massenspektroskopisch untersucht (Tab. 3). Um die Anzahl der Bruchstücke und ihre Intensität im Massenspektrometer möglichst gering zu halten, wurde eine niedrige Ionisierungsenergie gewählt.

Tab. 3. Massenspektrum der bei der alkalischen Hydrolyse von $[\text{ClPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ erhaltenen Zersetzungsprodukte; aufgenommen mit einem Atlas CH 4-Massenspektrometer und der Ionenquelle TO 4. Die Probe wurde direkt in der Ionenquelle verdampft. Ionisierungsenergie = 18 eV

MZ	Intensität	Zuordnung	
57	sst	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	Fragment
58	s	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	Isotopenpeak
74	s	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}^+$	Molekülpeak
88	m	$(\text{CH}_3)_3\text{CNOH}^+$	aus $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{NOH}?$
89	ss	$(\text{CH}_3)_3\text{CNOH}^+$	Isotopenpeak
114	ss	$((\text{CH}_3)_3\text{C})_2^+$	Molekülpeak
129	s	$((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NH}^+$	Molekülpeak
144	m	$((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}^+$	Molekülpeak
145	ss	$((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{NO}^+$	Isotopenpeak

[203/67]