

## Dicyanopalladate(0) und Tricyano(phenyl)palladate(II)

Reinhard Nast\*, Jürgen Bülck und Reinhard Kramolowsky

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 25. März 1975

Durch Reduktion einer Lösung von  $K_2[Pd(CN)_4]$  in fl. Ammoniak mit Kalium gemäß (1) wird  $K_2[Pd(CN)_2]$  dargestellt. Aus Lösungen dieser Verbindung im gleichen Solvens unterhalb  $-40^\circ C$  werden mit großräumigen Kationen gemäß (4) die diamagnetischen, sehr reaktiven Komplexe  $Ba[Pd(CN)_2]$  und  $[R_3R'P]_2[Pd(CN)_2]$  ( $R = C_6H_5$ ;  $R' = C_6H_5, CH_3$ ) gefällt. Oberhalb  $-40^\circ C$  erfolgt die Redoxreaktion (8), wobei einerseits die schon bekannten Komplexe  $[Pd(R_2R'P)_4]$  gefällt und andererseits die neuartigen ammoniaklöslichen Anionen  $[Pd(C_6H_5)(CN)_3]^{2-}$  gebildet werden, die mit Onium-Ionen  $[R'R_3E]^+$  ( $E = P, As$ ) als diamagnetische reaktionsfähige Verbindungen  $[R'R_3P]_2[Pd(C_6H_5)(CN)_3]$  bzw.  $[R_4As]_2[Pd(C_6H_5)(CN)_3]$  gemäß (9) fällbar sind. – Die Struktur der dargestellten komplexen Anionen wird anhand IR-, Raman- und  $^1H$ -NMR-spektroskopischer Daten diskutiert.

### Dicyanopalladates(0) and Tricyano(phenyl)palladates(II)

Reduction of  $K_2[Pd(CN)_4]$  in liquid ammonia ( $-40^\circ C$ ) according to (1) leads to the formation of the diamagnetic anions  $[Pd(CN)_2]^{2-}$  which can be precipitated by bulky cations such as  $Ba[Pd(CN)_2]$  and  $[R_3R'P]_2[Pd(CN)_2]$  ( $R = C_6H_5$ ;  $R' = C_6H_5, CH_3$ ), respectively. Above  $-40^\circ C$  the redox reaction (8) occurs with precipitation of the already known complexes  $[Pd(R_2R'P)_4]$  as well as with formation of the novel  $[Pd(C_6H_5)(CN)_3]^{2-}$  ions which can be precipitated with onium ions  $[R'R_3E]^+$  ( $E = P, As$ ) as  $[R'R_3P]_2[Pd(C_6H_5)(CN)_3]$  and  $[R_4As]_2[Pd(C_6H_5)(CN)_3]$ , respectively. – The structure of the complex anions are discussed in connection with i. r., Raman-, and  $^1H$  n.m.r. data.

Komplexe Cyanide und Acetylide von Übergangsmetallen weisen im allgemeinen den gleichen Formeltyp auf. So bilden von den  $d^{10}$ -Metallen der Nickelgruppe  $Ni^0$  vierfach koordinierte Komplexe des Typs  $[Ni(CN)_4]^{4-}$ <sup>1)</sup> und  $[Ni(C\equiv CH)_4]^{4-}$ <sup>2)</sup>,  $Pt^0$  dagegen Koordinationsverbindungen des Typs  $[Pt(CN)_2]^{2-}$ <sup>3)</sup> und  $[Pt(C\equiv CH)_2]^{2-}$ <sup>4)</sup>. Scheinbar widersprüchlich zu dieser allgemeinen Regel verhält sich  $Pd^0$ , von dem Alkynyl-Komplexe des Typs  $[Pd(C\equiv CH)_2]^{2-}$  isoliert wurden<sup>5)</sup>, während nach älteren Literaturangaben<sup>6)</sup> ein Tetracyanopalladat(0)  $K_4[Pd(CN)_4]$  existent sein soll.

Es wurde daher die Darstellung der letztgenannten Verbindung erneut versucht.

1) J. W. Eastes und W. M. Burgess, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1187 (1942).

2) R. Nast und K. Vester, Z. Anorg. Allg. Chem. 279, 146 (1955).

3) R. Nast und H. D. Moerler, Chem. Ber. 102, 2050 (1969).

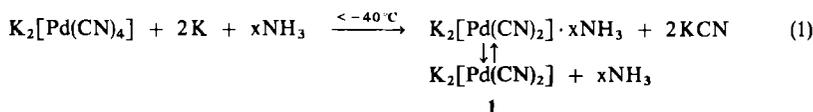
4) R. Nast und W. D. Heinz, Chem. Ber. 95, 1478 (1962).

5) R. Nast und W. Hörl, Chem. Ber. 95, 1470 (1962).

6) W. Fernelius und J. Burbage, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1489 (1943).

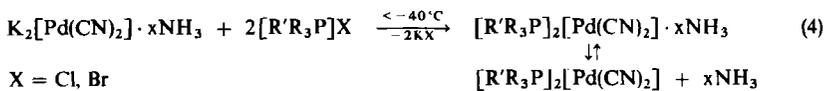
## 1. Darstellung und Eigenschaften von Dicyanopalladaten(0)

Zur Darstellung wurde zunächst nach den älteren Literaturangaben<sup>6)</sup> verfahren und eine Lösung von Kalium-tetracyanopalladat(II) in fl. Ammoniak mit 2 Äquivalenten von metallischem Kalium umgesetzt. Hierbei zeigte sich, daß die Reduktion oberhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  zu unreinen gelben Produkten führt, bei Temperaturen unterhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  jedoch gemäß der Gleichung (1) ein weißes, kristallines Ammoniakat eines Kalium-dicyanopalladats(0) liefert, das bei Temperaturen unterhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  reversibel zu dem dunkelvioletten, erwartungsgemäß diamagnetischen  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2]$  (1) abgebaut werden kann. Dementsprechend erwies sich der Komplex unter analogen Bedingungen nach Gleichung (2) darstellbar.

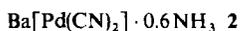


Der Reaktionsablauf nach (1) oder (2) ist unabhängig sowohl von der Menge des zugesetzten Kaliums als auch von der des etwa zugesetzten KCN, so daß sich keinerlei Hinweis auf die Existenz eines Cyanopalladats(I) oder des postulierten  $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  unter diesen Reaktionsbedingungen ergibt.

Das ammoniakfreie 1 ist in allen untersuchten polaren (Piperidin, Triäthylamin, Äther, THF und DMSO) und unpolaren (Benzol) Solventien unlöslich, durch protonenaktive Lösungsmittel (Wasser, Äthanol, verd. Schwefelsäure) erfolgt Zersetzung gemäß (3) ohne erkennbare  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Der Komplex zersetzt sich bei Luftzutritt augenblicklich unter Schwarzfärbung, unter trockenem  $\text{N}_2$  ist er unbegrenzt haltbar.



X = Cl, Br



3: R = R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$

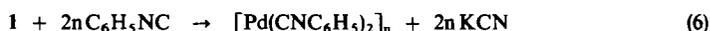
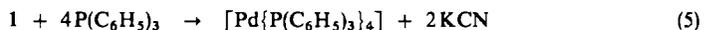
4: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R' =  $\text{CH}_3$

$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2] \cdot x\text{NH}_3$  ist in fl. Ammoniak merklich löslich, und hieraus können mit den großräumigen Kationen  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$ ,  $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^+$  das schwarze diamagnetische 2 sowie die roten Phosphoniumsalze 3 und 4 in guten Ausbeuten erhalten werden, vorausgesetzt, daß die Temperatur nicht über  $-40^{\circ}\text{C}$  gesteigert wird. Die Fällungsreaktionen (4) verlaufen auch hier unter intermediärer Bildung zunächst heller gefärbter Ammoniakate. Diese werden unter Farbvertiefung zu den ganz oder teilweise ammoniakfreien Verbindungen abgebaut, eine Reaktion, die so lange reversibel ist, wie die Produkte noch in  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre unterhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  stehen.

2 gleicht hinsichtlich seiner Löslichkeitsverhältnisse und seines reaktiven Verhaltens weitgehend 1. 3 und 4 sind in den polaren Lösungsmitteln Äthanol, Pyridin, DMSO, DMF, Nitromethan

löslich, wobei sich die Lösungen selbst in  $N_2$ -Atmosphäre innerhalb weniger Minuten unter Gelbfärbung und Ausfällung weißer Produkte zu zersetzen beginnen, so daß Mol.-Massenbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen undurchführbar waren. In Wasser, Benzol und Tetrahydrofuran sind die Produkte unlöslich; bei Luftzutritt färben sich 3 und 4 schlagartig gelb, wobei unter Abgabe von Benzonitril allmählich Farbvertiefung nach braun eintritt.

Um die aus der stöchiometrischen Zusammensetzung der Dicyanopalladate sich ergebende formale Koordinationszahl 2 zur Koordinationszahl 4 aufzufüllen, wurden Lösungen von nach (1) erhaltenem 1 in fl.  $NH_3$  mit Lösungen der  $\pi$ -aciden Liganden  $(C_6H_5)_3P$ ,  $(C_6H_5)_3As$  und  $C_6H_5NC$  in Äther unterhalb  $-40^\circ C$  umgesetzt. Während Triphenylarsin sich als inert erwies, erfolgte mit Triphenylphosphin bzw. Phenylisocyanid Totalsubstitution gemäß (5) und (6).



Die hierbei ausfallenden, schon früher nach anderen Verfahren erhaltenen Verbindungen Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0)<sup>7-9)</sup> und dunkelbraunes Bis(phenylisocyanid)palladium(0)<sup>10)</sup> wurden analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert.

Die IR-Spektren der Dicyanopalladate(0) konnten wegen der extremen Zersetzlichkeit ihrer Lösungen nur an Festkörpern aufgenommen werden und liefern deshalb nur unsichere Informationen über die Struktur dieser Verbindungen.

Tab. 1 läßt erkennen, daß die Dicyanopalladate(0) 1–3 nur je eine IR-aktive  $\nu_{CN}$ -Frequenz aufweisen, wiewies für ein lineares, sp-hybridisiertes Anion  $[N \equiv C - Pd - C \equiv N]^{2-}$  bei Annahme der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  zu fordern ist. Die Frequenzaufspaltung im Methyltriphenylphosphoniumsalz kann durch Symmetrierniedrigung des Anions oder Gitterwechselwirkungen verursacht sein. — Ein Vergleich der  $\nu_{CN}$ -IR-Frequenzen der Palladium(0)-Komplexe 1–3 mit denen des  $K_2[Pd(CN)_4]$  und denen des zu Vergleichszwecken erstmals nach Gleichung (7) hergestellten Tetraphenylphosphonium-tetracyanopalladats(II) (5) läßt die durch eine verstärkte Rückbindung in den  $Pd^0$ -Komplexen zu erwartende Frequenzerniedrigung erkennen.

Tab. 1.  $\nu_{CN}$ -IR-Frequenzen der Dicyanopalladate(0) 1–4 sowie der Tetracyanopalladate(II)  $K_2[Pd(CN)_4]$  und 5

Komplex (Nujolsuspension)	$\nu_{CN}$ ( $cm^{-1}$ )
$K_2[Pd(CN)_2]$ 1	2055 m
$Ba[Pd(CN)_2] \cdot 0.6NH_3$ 2	2060 st, br
$[(C_6H_5)_4P]_2[Pd(CN)_2]$ 3	2035 m
$[CH_3(C_6H_5)_3P]_2[Pd(CN)_2]$ 4	2028 st 2018 st
$K_2[Pd(CN)_4]$	2143 st 2137 st
$[(C_6H_5)_4P]_2[Pd(CN)_4]$ 5	2130 m 2125 m

m = mittel, st = stark, br = breit

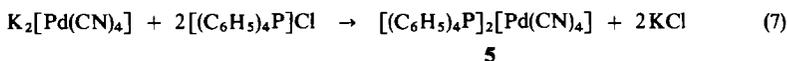
<sup>7)</sup> L. Malatesta und M. Angoletta, J. Chem. Soc. 1957, 1186.

<sup>8)</sup> G. Calvin und G. E. Coates, J. Chem. Soc. 1960, 2008.

<sup>9)</sup> E. O. Fischer und H. Werner, Chem. Ber. 95, 703 (1962).

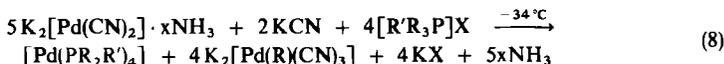
<sup>10)</sup> L. Malatesta, J. Chem. Soc. 1955, 3924.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese IR-spektroskopischen Befunde auch mit einigen anderen, mehrkernigen Strukturen verträglich sind, wie sie in der Koordinationschemie der Pd<sup>0</sup>-Verbindungen häufig auftreten<sup>11)</sup>.



## 2. Darstellung und Eigenschaften von Tricyano(phenyl)palladaten(II)

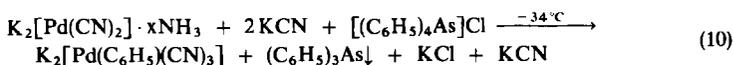
Wie schon erwähnt, gelingt die Reindarstellung der Dicyanopalladate(0) mittels der Fällungsreaktion (4) nur unterhalb von -40°C. Oberhalb dieser Temperatur verläuft, wie eingehende Untersuchungen zeigten, die Reaktion gemäß (8), wobei die als Phosphorane fungierenden Phosphoniumhalogenide einen Teil des Pd<sup>0</sup> zum Tricyano(phenyl)palladat(II) oxidieren. Die als Reduktionsprodukte gebildeten tertiären Phosphine wirken auf noch vorhandenes Dicyanopalladat(0) substituierend gemäß (5) unter Bildung der schon bekannten Tetrakis(triarylphosphin)palladium(0)-Komplexe. Auch das für R' = CH<sub>3</sub> erhaltene, schon bekannte Tetrakis(methyldiphenylphosphin)palladium(0)<sup>12)</sup> wurde analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert.



Nach Filtrieren der in fl. Ammoniak schwerlöslichen Komplexe [Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>R'P}<sub>4</sub>] lassen sich im Filtrat die Tricyano(phenyl)palladat(II)-Anionen mit den großvolumigen Kationen [R'R<sub>3</sub>P(As)]<sup>+</sup> gemäß (9) in guten Ausbeuten als farbloses diamagnetisches 7 und farbloses 8 bzw. 9 fällen. Die Zusammensetzung von 8 wurde ferner durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum seiner kurzlebigen Lösung in Perdeuterioacetonitril gestützt, das ein Intensitätsverhältnis H<sub>ar</sub> : H<sub>al</sub> = 6 : 1 (theoretisch 35 : 6) ergab.



Da Triphenylarsin gegenüber K<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>2</sub>] inert ist, erfolgt bei der Umsetzung mit Tetraphenylarsoniumchlorid analog (8) lediglich die Redoxreaktion (10).



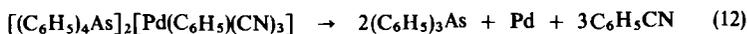
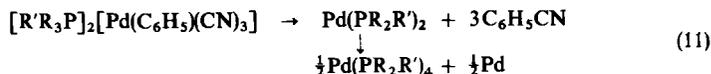
Wiederum kann nach Filtrieren vom schwerlöslichen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>As das [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Anion mit weiterem [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>As]Cl gefällt werden.

Von den festen Onium-tricyano(phenyl)palladaten(II) ist nur 7 unter trockenem N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. 8 und 9 zersetzen sich auch in Schutzgasatmosphäre im Verlauf einiger Wochen unter Gelbfärbung und Abspaltung von Benzonnitril. An feuchter Luft erfolgt die Zersetzung aller Verbindungen innerhalb von 30 Minuten unter Braunfärbung und Benzonnitrilabspaltung.

<sup>11)</sup> P. M. Maitlis, The Organic Chemistry of Palladium, Vol. I, Academic Press, New York und London 1971.

<sup>12)</sup> A. J. Mukhedkar, M. Green und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 3023.

7–9 besitzen keine definierten Schmelzpunkte und beginnen sich oberhalb 110°C zu zersetzen. Sie sind in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, Äthanol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, DMF und Acetonitril zunächst löslich, zerfallen jedoch nach einigen Minuten teilweise gemäß den Gleichungen (11) und (12), wie Analysen und IR-Spektren der Zerfallsprodukte zeigten.



Aus dem Diamagnetismus von 7 kann für das Anion  $[Pd(C_6H_5)(CN)_3]^{2-}$  eine planare Struktur (Punktgruppe  $C_{2v}$ ) mit  $\sigma$ -gebundenen Phenyl-Liganden abgeleitet werden. Hierfür sind drei sowohl IR- als auch Raman-aktive  $C\equiv N$ -Valenzschwingungen ( $2A_1 + B_1$ ) zu erwarten. Die IR-Spektren von 7–9 sind im  $\nu_{C\equiv N}$ -Bereich erwartungsgemäß sehr ähnlich (vgl. Tab. 2). Sie zeigen eine intensive  $\nu_{C\equiv N}$ -Frequenz bei ca. 2106  $cm^{-1}$ , daneben tritt eine Schulter oder Bande mittlerer bis schwacher Intensität bei ca. 2123  $cm^{-1}$  auf<sup>13)</sup>. Von dem thermisch relativ stabilen 7 konnten Raman-Spektren der Festsubstanz und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten werden. Im  $\nu_{C\equiv N}$ -Bereich erscheint hier eine intensive, polarisierte Bande bei 2127 und eine Absorption mittlerer Intensität bei 2107  $cm^{-1}$ <sup>14)</sup>.

Ein Vergleich der  $\nu_{C\equiv N}$ -Frequenzen von 5 mit denen von 7–9 läßt eine deutliche Frequenzerniedrigung beim Übergang von den Tetracyano- zu den Tricyano(phenyl)palladaten(II) erkennen. Daraus folgt, daß der Phenyl-Ligand im Vergleich zum Cyano-Liganden die Elektronendichte am Palladium erhöht, was zu einem erhöhten  $\pi$ -Rückbindungsanteil in den drei Pd–CN-Bindungen führt. Dies stimmt mit Literaturangaben<sup>15)</sup> überein, nach denen das Donor-Acceptor-Verhalten des Phenyl-Liganden hauptsächlich durch seinen  $\sigma$ -Donorcharakter bestimmt wird und die  $\pi$ -Acceptorfähigkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die geringere  $\pi$ -Acceptorstärke des Phenyl-Liganden sollte sich hauptsächlich in der Frequenzlage der Valenzschwingung der zum Phenyl *trans*-ständigen CN-Gruppe ( $A_1^{(1)}$ ) widerspiegeln, die daher gegenüber der symmetrischen Valenzschwingung der *cis*-ständigen Cyano-Liganden ( $A_1^{(2)}$ ) bei niedrigerer Frequenz zu erwarten ist.

Dementsprechend wird die höchstfrequente  $\nu_{C\equiv N}$ -Bande von 7 bei 2127  $cm^{-1}$ , in Übereinstimmung mit ihrem Polarisationszustand, der  $A_1^{(2)}$ -Schwingung zugeordnet. Die antisymmetrische Valenzschwingung der *cis*-CN-Gruppe ( $B_1$ ), für die hohe IR-Intensität zu erwarten ist, und die  $A_1^{(1)}$ -Schwingung absorbieren bei ca. 2106  $cm^{-1}$  praktisch bei gleicher Frequenz und liegen erwartungsgemäß deutlich niederfrequenter als die  $A_1^{(2)}$ -Schwingung.

Im Bereich der  $\nu_{C-C}$ -Schwingungen *k*, *l* (nach der Nomenklatur von Whiffen<sup>16)</sup>) der Phenylringe erscheint bei 7–9 gegenüber 5 eine zusätzliche Bande bei ca. 1560  $cm^{-1}$ , die den *k*, *l*-Ringschwingungen des anionisch koordinierten Phenyl-Liganden zugeschrieben werden kann (vgl. Tab. 2).

<sup>13)</sup> Eventuell könnte diese Bande von 5 herrühren, das entweder als geringfügige Verunreinigung enthalten sein oder durch Zersetzung während der Messung entstehen kann.

<sup>14)</sup> Bei der Messung an der Festsubstanz und besonders der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erscheint nach kurzer Zeit eine Bande bei 2114  $cm^{-1}$ , die auf Zersetzung zurückzuführen ist.

<sup>15)</sup> R. P. Stewart und P. M. Treichel, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2710 (1970), und die darin zit. Lit.

<sup>16)</sup> D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.

Tab. 2. Charakteristische IR- und Raman-Absorptionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Tricyano(phenyl)palladat-(II)-Komplexe 7–9 sowie von 5

Zustand	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ (Ph-kationisch)	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ (Ph-anionisch)
<b>[Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>] 5</b>			
Nujolsusp.	IR: 2130 st 2125 st	1580 m	—
fest	Ra: 2151 st 2138 st		
in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	IR: 2126 st Ra: 2152 st, p 2139 st		
<b>[Ph<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[PdPh(CN)<sub>3</sub>] 7</b>			
Nujolsusp.	IR: 2106 st	1584	1562
fest	Ra: 2127 st 2107 m		
in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	IR: 2126 s 2106 st Ra: 2127 st, p 2108 m	1588	1564
<b>[(CH<sub>3</sub>)Ph<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>[PdPh(CN)<sub>3</sub>] 8</b>			
fest/CsJ	IR: 2120 m, sh 2103 st	1585	1560
<b>[Ph<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>[PdPh(CN)<sub>3</sub>] 9</b>			
Nujolsusp.	IR: 2120 m 2101 st	1570	1557

s = schwach, m = mittel, st = stark, sh = Schulter, p = polarisiert.

Ungeladene Palladium(II)-Phenylverbindungen sind in der Literatur bereits beschrieben worden<sup>11)</sup>, die  $\sigma$ -Tricyano(phenyl)palladate(II) 7–9 sind die ersten anionischen Komplexe dieser Art.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* („Fonds der Chemie“) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Messungen wurden unter absolut luft- und wasserfreien Bedingungen (absolute Lösungsmittel, trockene N<sub>2</sub>-Atmosphäre bzw. Vakuum) durchgeführt. Zur Analyse wurden die Substanzen mit konz. Schwefelsäure bzw. 20proz. Perchlorsäure und konz. Salpetersäure aufgeschlossen und etwa ausgeschiedenes Palladium durch Königswasser wieder in Lösung gebracht. Hierin wurde Palladium gravimetrisch mit Biacetyldioxim bestimmt, Barium und Kalium wurden flammenphotometrisch ermittelt. Phosphor wurde gravimetrisch als Ammoniummolybdatophosphat, Arsen nach reduzierender Destillation aus stark saurer Lösung bromatometrisch titriert. C, H und N wurden durch Halbmikroelementaranalyse bestimmt.

Die magnetischen Messungen an den frisch dargestellten Substanzen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß nach der Methode von Gouy bei 293, 196 und 77.4 K und variablen Feldstärken zwischen 6471 und 9622 Gauß durchgeführt.

IR-Spektren: Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, Perkin-Elmer 225 bzw. 337. — Raman-Spektren: Cary 82, Krypton-Laser-Anregung (647.1 nm).

1. *Kalium-dicyanopalladat(0)* (1): Zu einer filtrierten Lösung von 110 mg (2.82 mmol) Kalium in 40 ml fl.  $\text{NH}_3$  werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Schütteln portionsweise 407.1 mg (1.41 mmol) festes  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  gegeben. Die entfärbte Lösung wird 3 h auf  $-78^\circ\text{C}$  gehalten, das inzwischen ausgefallene farblose  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2] \cdot x\text{NH}_3$  abfiltriert und dreimal mit je 30 ml fl.  $\text{NH}_3$  bei ca.  $-50^\circ\text{C}$  gewaschen. Das Ammoniak wird nun bei  $-40^\circ\text{C}$  abgepumpt, wobei das farblose Ammoniakat in das dunkelviolette ammoniakfreie  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2]$  übergeht. Ausb. ca. 30%,  $\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = -84$  (ber. aus Inkrementen:  $-97$ )  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{Pd}$  (236.6) Ber. C 10.15 K 33.05 N 11.83 Pd 44.96  
Gef. C 10.6 K 32.0 N 12.0 Pd 44.9

2. *Barium-dicyanopalladat(0)* (2): Eine analog 1. aus 132 mg (3.38 mmol) K und 486 mg (1.69 mmol)  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  in 80 ml fl.  $\text{NH}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  erhaltene Lösung von  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2]$  wird mit einer Lösung von 380 mg (1.5 mmol)  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  in 50 ml  $\text{NH}_3$  versetzt. Der augenblicklich ausfallende farblose Niederschlag von  $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_2] \cdot x\text{NH}_3$  wird bei  $-40^\circ\text{C}$  fünfmal mit je 50 ml fl.  $\text{NH}_3$  gewaschen. Im Verlauf von 24 h wird bei  $-40^\circ\text{C}$  Ammoniak abgepumpt. Hierbei geht das Ammoniakat über orange in das schwarze  $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_2] \cdot 0.6\text{NH}_3$  über. Ausb. ca. 80%,  $\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = -90$  (ber. aus Inkrementen:  $-111$ )  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_2\text{H}_{1.8}\text{BaN}_{2.6}\text{Pd}$  (306.0) Ber. C 7.85 H 0.59 Ba 44.88 N 11.89 Pd 34.77  
Gef. C 7.8 H 0.6 Ba 44.9 N 12.1 Pd 35.2

3. *Tetraphenylphosphonium-dicyanopalladat(0)* (3): Eine aus 140 mg (3.59 mmol) K und 516.7 mg (1.8 mmol)  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  in 70 ml fl.  $\text{NH}_3$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) erhaltene Lösung wird unter Rühren mit 1420 mg (3.79 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  in 100 ml  $\text{NH}_3$  versetzt. Das sofort ausfallende rote Produkt wird nach dem Filtrieren sechsmal mit je 30 ml  $\text{NH}_3$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) gewaschen und bei der gleichen Temp. 6 h im Hochvak. getrocknet, wobei das zunächst rote Ammoniakat zu einem dunkelroten Produkt abgebaut wird. Ausb. ca. 85%.

$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$  (837.0) Ber. C 71.74 H 4.82 N 3.35 P 7.40 Pd 12.71  
Gef. C 71.7 H 4.9 N 3.3 P 7.4 Pd 12.5

4. *Tetraphenylphosphonium-tetracyanopalladat(II)* (5): Zu einer Lösung von 563 mg (1.95 mmol)  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  in 100 ml Wasser wird im offenen Becherglas unter Rühren eine Lösung von 1500 mg (4 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  in 100 ml Wasser gegeben. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wird sechsmal mit je 50 ml Wasser gewaschen und 3 h im Hochvak. über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Ausb. ca. 100%.

$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_2\text{Pd}$  (889.2) Ber. C 70.23 H 4.53 N 6.30 P 6.97 Pd 11.96  
Gef. C 70.4 H 5.0 N 6.7 P 6.6 Pd 11.8

5. *Methyltriphenylphosphonium-dicyanopalladat(0)* (4): Zu einer aus 90 mg (2.3 mmol) K und 330.8 mg (1.15 mmol)  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  in 80 ml fl.  $\text{NH}_3$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) erhaltenen Lösung wird bei gleicher Temp. eine Lösung von 855 mg (2.4 mmol)  $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{Br}$  in 70 ml fl.  $\text{NH}_3$  filtriert. Das nach Durchmischen sofort ausfallende hellrote Produkt wird filtriert, viermal mit je 30 ml fl.  $\text{NH}_3$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) gewaschen und 5 h bei dieser Temp. im Hochvak. zum roten  $\text{NH}_3$ -freien Komplex abgebaut. Ausb. ca. 80%.

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$  (713.0) Ber. C 67.37 H 5.09 N 3.93 P 8.69 Pd 14.92  
Gef. C 68.0 H 5.8 N 4.4 P 8.4 Pd 15.0

6. *Lösungen von Kalium-tricyano(phenyl)palladat(II)* (6) in fl.  $\text{NH}_3$ : Die Herstellung solcher Lösungen, die zur Darstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen verwendet werden, kann nach Gleichung (8), am besten jedoch gemäß Gleichung (10) vorgenommen werden.

Eine aus 156 mg (4.0 mmol) K und 578 mg (2.0 mmol)  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  in 70 ml fl.  $\text{NH}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  erhaltene Lösung von  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_2]$  wird mit einer Lösung von 838 mg (2.0 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$

in 60 ml des gleichen Solvens versetzt. Der zunächst gebildete schwach gelbe Niederschlag wird nach kurzem Aufsieden des  $\text{NH}_3$  farblos. Nach Abfiltrieren des praktisch vollständig ausgefallenen Triphenylarsins erhält man als Filtrat die Lösung von  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CN})_3]$ , die, wie im folgenden beschrieben, weiter verarbeitet wird.

7. *Tetraphenylphosphonium-tricyano(phenyl)palladat (II) (7)*: Zu der nach 6. erhaltenen und auf 50 ml eingeeengten Lösung wird eine Lösung von 1500 mg (4.0 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  in 100 ml fl.  $\text{NH}_3$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) gegeben. Das sofort ausfallende farblose Produkt wird fünfmal mit je 30 ml fl.  $\text{NH}_3$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) gewaschen und nach Filtrieren 4 h bei Raumtemp. im Hochvak. getrocknet, wobei keinerlei Farbänderung auftritt. Ausb. ca. 80%.  $\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = -553$  (ber. aus Inkrementen:  $-571$ )  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$  (940.2) Ber. C 72.81 H 4.82 N 4.47 P 6.59 Pd 11.31  
Gef. C 72.8 H 4.9 N 4.5 P 6.7 Pd 11.1

8. *Methyltriphenylphosphonium-tricyano(phenyl)palladat (II) (8)*: Zu 50 ml der nach 6. erhaltenen Lösung wird eine Lösung von 1494 mg (4.0 mmol)  $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{Br}$  in 100 ml fl.  $\text{NH}_3$  gegeben. Diese nur leicht getrübe Lösung wird auf ca. 60 ml eingeeengt und 2 h auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Das nun ausgefallene farblose, kristalline Produkt wird fünfmal mit je 30 ml fl.  $\text{NH}_3$  (ca.  $-60^\circ\text{C}$ ) gewaschen und anschließend filtriert. Ausb. ca. 50%.

$\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$  (816.2) Ber. C 69.16 H 5.06 N 5.15 P 7.59 Pd 13.04  
Gef. C 68.9 H 5.3 N 5.4 P 7.6 Pd 13.6

9. *Tetraphenylarsonium-tricyano(phenyl)palladat (II) (9)*: Zu der nach 6. erhaltenen, auf 25 ml eingeeengten Lösung wird eine Lösung von 1800 mg (4.3 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$  in mindestens 90 ml fl.  $\text{NH}_3$  gegeben, wobei nach Durchmischen sofort der farblose Komplex ausfällt. Nach Filtrieren und fünfmaligem Waschen mit je 30 ml fl.  $\text{NH}_3$  wird das Produkt 4 h bei Raumtemp. im Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 85%.

$\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{As}_2\text{N}_3\text{Pd}$  (1028.2) Ber. C 66.58 H 4.41 As 14.57 N 4.09 Pd 10.35  
Gef. C 65.8 H 5.7 As 14.2 N 4.0 Pd 10.3

[139/75]