

Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe des 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrids: Darstellung, Eigenschaften, Reaktionen mit Methanol

Hermann J. Becher*, Walter Bensmann und Dieter Fenske

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster/W.

Eingegangen am 20. April 1976

Darstellung und Eigenschaften von 1:1-Komplexen aus Nickelhalogeniden bzw. Palladiumchlorid und Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid (**1**) werden beschrieben. Die Komplexe enthalten planar koordinierte Metallatome und bilden bei der Kristallisation aus Aceton oder 1,2-Dichlorethan Einschlußverbindungen mit dem jeweiligen Lösungsmittel (**2–9**). In Gegenwart von Methanol wandeln sie sich in die entsprechenden Komplexe des 2,3-Bis(diphenylphosphino)-maleinsäure-monomethylesters (z. B. **10**) bzw. bei Methanolüberschuß und erhöhter Temperatur in solche des 2,3-Bis(diphenylphosphino)acrylsäure-methylesters (z. B. **12**) um. Aus diesen Komplexen werden die bisher unbekanntenen Liganden (**11**, **13**) durch Verdrängungsreaktionen freigesetzt.

Nickel(II) and Palladium(II) Complexes of 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleic Anhydride. Preparation, Properties, and Reactions with Methanol

Synthesis and properties of 1:1 complexes of nickel halides or PdCl₂ with 2,3-bis(diphenylphosphino)maleic anhydride (**1**) are described. The complexes contain planar coordinated metal atoms. Their crystallisation from acetone or 1,2-dichloroethane yields clathrate compounds with the solvent (**2–9**). In the presence of methanol **2–9** are converted into the corresponding complexes of 2,3-bis(diphenylphosphino)maleic acid monomethyl ester (e. g. **10**) and with excess methanol at elevated temperature into such of 2,3-bis(diphenylphosphino)acrylic acid methyl ester (e. g. **12**). These new ligands (**11**, **13**) are set free by substitution reactions of their complexes.

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid (**1**) gibt als zweizähliger Ligand Substitutionsderivate von Metallcarbonylen, die sich durch besondere Farbigkeit auszeichnen¹⁾. Zur weiteren Untersuchung der Ligandeneigenschaften von **1** prüften wir auch sein Komplexbildungsvermögen mit Übergangsmetallen in positiven Oxidationsstufen und wählten dazu Ni²⁺ und Pd²⁺ aus, bei denen Komplexe mit chelatbildenden Phosphinen wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylen aus den Metallsalzen und den Liganden durch Umsetzung in Alkoholen wie Ethanol dargestellt worden sind^{2,3)}. Bei einer entsprechenden Umsetzung von Nickelhalogeniden mit **1** in Methanol und Ethanol beobachteten wir aber eine Beteiligung des Lösungsmittels

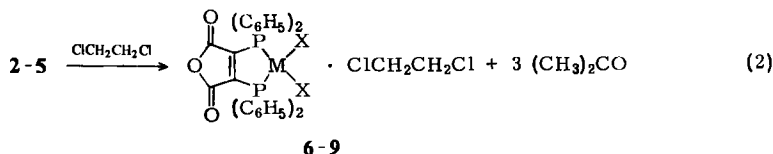
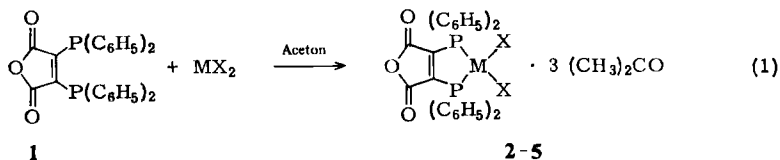
¹⁾ D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. **107**, 117 (1974); **108**, 2115 (1975).

²⁾ M. J. Hudson, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A **1968**, 40; dort weitere Literaturhinweise.

³⁾ C. A. McAuliffe und D. W. Meek, Inorg. Chem. **8**, 904 (1969).

am Reaktionsablauf. Daher wählten wir für weitere Untersuchungen Aceton als Lösungsmittel.

In diesem Reaktionsmedium liegen die eingesetzten Nickelhalogenide ganz überwiegend als ungelöster Bodenkörper vor. Trotzdem tritt nach der Zugabe von **1**, das in Aceton gut löslich ist, bei mäßigem Erwärmen rasche Komplexbildung ein, die am Verbrauch des grünen Nickelsalzes und der Ausscheidung eines roten Reaktionsproduktes verfolgt werden kann. Im Gegensatz dazu wird in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie 1,2-Dichlorethan auch nach Stunden noch keine Veränderung des eingesetzten Nickelhalogenids beobachtet. Auf die angegebene Art wurden die Verbindungen **2**, **3** und **4** dargestellt. Der analoge Palladiumkomplex **5** wurde aus **1** und dem in Aceton löslichen $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ erhalten.



	2,6	3,7	4,8	5,9
M	Ni	Ni	Ni	Pd
X	Cl	Br	I	Cl

2-5 kristallisieren aus Aceton als Addukte der Komplexe mit dem Lösungsmittel. Diese sind nach den bisher vorliegenden Befunden als Einschlußverbindungen aufzufassen (vgl. weiter unten). Die Farbe der Nickelkomplexe vertieft sich in der Reihe **2-4** erwartungsgemäß von rot bis schwarz-violett. **5** bildet gelbe, prismatische Kristalle. Alle Verbindungen sind in Dimethylformamid gut, in Aceton, Methylchlorid und Acetonitril mäßig, in Chloroform und Dioxan nur wenig löslich. Keine Löslichkeit wurde in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Ether festgestellt. Die Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge $4 > 3 > 2 > 5$ ab. Das Aceton ist in den Addukten nicht sehr fest gebunden. Es wird bei ihrer Aufbewahrung an der Luft oder beim Waschen mit Ether allmählich abgegeben, wobei amorphe Produkte entstehen. In den überwiegend von den Banden des Liganden **1** beherrschten IR-Spektren von **2-5** erkennt man die Anwesenheit des Acetons an dessen charakteristischen Banden bei 2995, 1698 und $1370/1360 \text{ cm}^{-1}$, von denen nur $\nu_{\text{C=O}}$ gegenüber der Beobachtung an reinem Aceton (1718 cm^{-1}) deutlich erniedrigt ist. Die in freiem Aceton bei 1221 cm^{-1} auftretende starke IR-Bande wird in den Spektren von einer intensiven Absorption des komplexgebundenen Ligandenmoleküls überlagert. Aus diesen geringen Verschiebungen der Acetonbanden folgt, daß die Wechselwirkung zwischen Aceton und den Komplexmolekülen in **2-5** schwach ist, wie es für Einschlußverbindungen

zu erwarten ist. Auch das Massenspektrum der Verbindung 3 zeigt, daß in der Gasphase Komplexmoleküle und Aceton getrennt vorliegen. Man beobachtet als größtes Massenteilchen das Molekülion des acetonfreien Komplexes, allerdings mit geringer Intensität, verglichen zu derjenigen der zahlreichen Spaltstücke. Die Zuordnung der Molekülmasse ließ sich durch die Vermessung von 10 Isotopenkomponenten erhärten, die auf Grund der natürlichen Häufigkeit der Ni-, Br- und C-Isotope im solvensfreien Komplex von 3 bei $m/e = 682 - 691$ erwartet werden können und deren relative Intensität mit der berechneten Verteilung völlig übereinstimmt.

Bei der Umkristallisation der Komplexe 2–5 aus 1,2-Dichlorethan wird das Aceton verdrängt. Man erhält die Komplexmoleküle nunmehr als Addukte mit 1,2-Dichlorethan (6–9) entsprechend der Reaktion (2).

Diese neuen Addukte sind bei Raumtemperatur luftbeständig. In Lösung wird das Dichlorethan frei, wie das ¹H-NMR-Spektrum von 8 in [D₉]-*N,N*-Dimethylacetamid zeigt. Man beobachtet das Signal des 1,2-C₂H₄Cl₂ in der normalen Lage und in der relativen Intensität entsprechend einem Verhältnis Ligand zu C₂H₄Cl₂ = 1 : 1. Die IR-Spektren der Verbindungen 6–9 lassen keine Banden des darin enthaltenen C₂H₄Cl₂ erkennen, da alle beobachteten Absorptionen auch bei den Acetonaddukten 2–5 auftreten. Untereinander unterscheiden sie sich nur in den Metall-Halogenschwingungen, die in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von vergleichbaren Komplexen²⁾ bei 352/328 cm⁻¹ (2 und 6) bzw. 320/300 cm⁻¹ (5 und 9) liegen. In den Bromiden und Iodiden sind sie unterhalb des Meßbereichs, d. h. < 280 cm⁻¹ zu erwarten und wurden dementsprechend nicht gefunden. Alle übrigen Banden stammen von Schwingungen des Liganden 1 her. Sie stimmen nicht nur in den Verbindungen 2–9 bis auf geringfügige Bandenverschiebungen oder ange deutete Aufspaltungen überein, sondern werden auch in den früher beschriebenen Metall(0)-Komplexen des Liganden 1¹⁾ in den gleichen Wellenzahlbereichen beobachtet. Von ihnen sind zur Charakterisierung des ditertiären Phosphinliganden in den Komplexen neben den typischen Schwingungen der –P(C₆H₅)₂-Gruppen⁴⁾ besonders die Banden bei 1840 (m), 1770 (st), 1225 ± 10 (st), 905 ± 10 (mst) und 555 ± 10 (mst) cm⁻¹ geeignet, die zur Maleinsäureanhydridgruppe in dem Liganden gehören. Die ν_{C=C}-Bande ist nicht mit Sicherheit festzulegen, da sie offenbar wie bei den Metallcarbonylderivaten von 1¹⁾ mit einer P(C₆H₅)₂-Absorption bei 1582/1570 cm⁻¹ zusammenfällt.

Die Absorptionsspektren von 1,2-Dichlorethanlösungen der Verbindungen 6–8 wurden im Bereich von 350–750 nm gemessen. Man beobachtet jeweils ein starkes Maximum mit den folgenden Werten für ν_{max} und ε:

	6	7	8
ν _{max}	21200	20300	18200 cm ⁻¹
ε	2250	2730	2640 mol ⁻¹ · Liter · cm ⁻¹

Im Vergleich zu den analogen Nickelhalogenidkomplexen der Liganden Bis(diphenylphosphino)ethan⁵⁾ und *cis*-Bis(diphenylphosphino)ethylen³⁾, die im gleichen Bereich ebenfalls nur eine Bande besitzen, ist ν_{max} um 500–1000 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben und ε etwas vergrößert. Man kann aus diesem Spektrum für 6–8 auf die gleiche

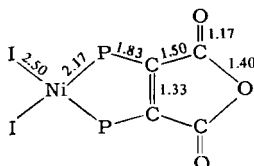
⁴⁾ H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

⁵⁾ G. R. van Hecke und W. D. Horrocks jr., Inorg. Chem. 5, 1968 (1966).

planare Koordination des Ni-Atoms wie in den Vergleichsverbindungen schließen. In Übereinstimmung hiermit ergab die magnetische Untersuchung der Verbindungen Diamagnetismus.

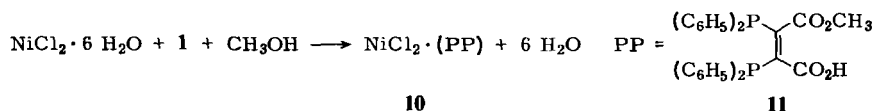
Eine endgültige Bestätigung der Ligandenanordnung und weitere strukturelle Einzelheiten lieferte eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **8**. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnam* mit den Achsen $a = 21.379$, $b = 8.314$, $c = 18.345$ Å sowie $Z = 4$.

Die $C_2H_4Cl_2$ -Moleküle liegen in röhrenartigen Hohlräumen parallel zur *b*-Achse. Eine Auswahl der gefundenen Bindungsabstände geht aus dem folgenden Formelbild hervor.



Der Ni-P-Abstand in **8** ist 0.1 Å kürzer als in den Komplexen $NiCl_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ ⁶⁾ und $NiBr_2 \cdot 2P(C_2H_5)_3$ ⁷⁾, von denen der erstere Ni in verzerrt tetraedrischer, der letztere in planarer *trans*-Koordination enthält. Weitere Einzelheiten der Struktur werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Mit Methanol reagieren die Verbindungen **2–9** schon bei Raumtemperatur. Man erhält die dabei entstehenden festen Produkte in guter Ausbeute, wenn man bei der Komplexbildung zwischen **1** und den Metallhalogeniden Lösungen des Liganden in Aceton mit Methanollösungen des jeweiligen Metallhalogenids zusammengibt. Die neuen Verbindungen wurden als Komplexe des Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-monomethylesters identifiziert, die durch Öffnung des Anhydridringes in **1** unter Methanolanlagerung entstehen, entsprechend folgendem Beispiel:



Bei rascher Fällung aus wenig Methanol wurde **10** als gelbes Addukt mit 1–2 Formeleinheiten Methanol erhalten. Bei langsamer Kristallisation aus viel Aceton fiel es dagegen ohne Lösungsmiteilschluß an. Da eine Umkristallisation des ausgefallenen Komplexes nicht gelang, wurde zu seiner weiteren Charakterisierung der darin enthaltene Ligand Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-monomethylester (**11**), der bisher nicht bekannt war, aus dem Komplex durch *o*-Phenanthrolin verdrängt. **11** kristallisiert aus Diethylether als gelbes Addukt mit einer Formeleinheit des Lösungsmittels. Dieses wird beim Aufbewahren langsam abgegeben. Eine Lösung des Adduktes in Deuteriochloroform zeigt im ¹H-NMR-Spektrum die Wasserstoffatome des Komplexmoleküls und des beim Lösen freiwerdenden Diethylethers in der erwarteten Lage und im richtigen Intensitätsverhältnis.

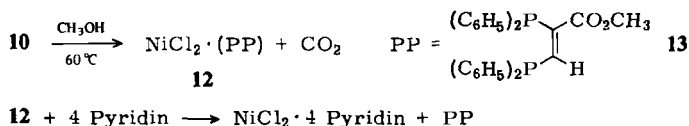
⁶⁾ G. Garton, D. E. Henn, H. M. Powell und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1963**, 3625.

⁷⁾ V. Scatturin und A. Tureo, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 447 (1958).

Der dem Komplex **10** entsprechende Komplex des Liganden **11** mit PdCl₂ ist farblos, diejenigen mit NiBr₂ und NiI₂ sind bronzefarben bzw. rostbraun. Ihre IR-Spektren stimmen im Bereich der über 360 cm⁻¹ liegenden Ligandenschwingungen mit denen von **10** vollständig überein.

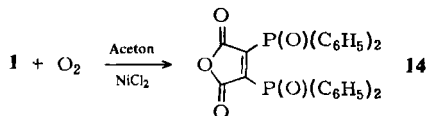
Während die Öffnung des Anhydridringes in **1** bei seiner Komplexbindung an NiCl₂ in Gegenwart von Methanol so rasch erfolgt, daß nur die Komplexe mit **11**, nicht aber diejenigen mit **1** ausfallen, verläuft die entsprechende Reaktion bei der nicht komplexgebundenen Verbindung **1** nur langsam. Aus einer Lösung von **1** in Methanol konnte nach 24 Stunden bei Raumtemperatur etwa 45% Monomethylester isoliert werden.

Behandelt man den gelben Komplex **10** mit überschüssigem Methanol bei etwa 60°C, so wandelt er sich in einen roten Komplex (**12**) um. Zur Charakterisierung von **12** wurde der darin enthaltene Ligand durch eine Verdrängungsreaktion mit Pyridin, bei der methanol-unlösliches NiCl₂·4Pyridin entsteht, freigesetzt und aus Methanol kristallisiert. Er fällt dabei in tiefgelben, gut ausgebildeten Kristallen an und wurde als 2,3-Bis(diphenylphosphino)acrylsäure-methylester (**13**) identifiziert. Setzt man ihn in Methanol mit NiCl₂ um, so entsteht wieder der rote Komplex **12**. Demnach haben sich die folgenden Reaktionen abgespielt:



Die leichte CO₂-Abspaltung aus dem komplexgebundenen Maleinsäure-monomethylesterderivat **11** ist überraschend. Sie erfolgt in langsamer Reaktion schon bei 10°C, wenn man **11** mit NiCl₂ in überschüssigem Methanol einige Tage stehenläßt. Im Gegensatz dazu beobachtet man an der freien Verbindung **11** selbst nach längerer Einwirkung von siedendem Methanol keine CO₂-Abspaltung.

Damit erfährt **11** durch die Komplexbildung eine ähnliche Steigerung des Reaktionsvermögens, wie sie weiter oben für den NiCl₂-Komplex von **1** in seiner Reaktivität gegenüber Methanol zum Ausdruck kam. In diesem Zusammenhang ist auch unsere Beobachtung zu sehen, daß bei der Reaktion von **1** mit NiCl₂ in Aceton bei Zutritt von Luftsauerstoff neben dem Komplex **2** 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid (**14**) gebildet wird.

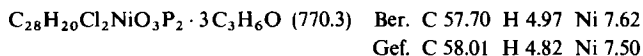


In Abwesenheit von NiCl₂ wird **1** dagegen nicht durch Luftsauerstoff oxidiert.

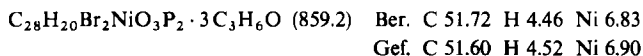
Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer Perkin-Elmer 457. — Bereich 1000–300 nm: Spektrometer Zeiss M 4 QIII. — ¹H-NMR-Spektren: In CDCl₃, sofern nicht anders vermerkt; Varian A 60. — Alle Versuche wurden unter Stickstoff durchgeführt.

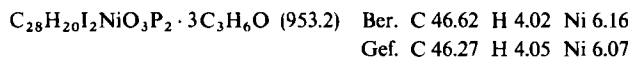
[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]dichloronickel(II)-3-Aceton (2): Ein Gemisch von 1.5 g (3.21 mmol) 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid (1), 0.8 g (3.38 mmol) NiCl₂ · 6H₂O und 150 ml Aceton wird unter Rühren erwärmt. Nach kurzer Zeit fällt ein roter kristalliner Niederschlag aus. Nach Beendigung der Reaktion wird in der Siedehitze vom nicht umgesetzten Nickelchlorid abfiltriert. Nach Abkühlung scheiden sich aus der Lösung rote Kristalle ab. Ausb. 2.0 g (80%).



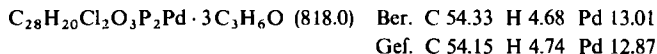
[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]dibromonickel(II)-3-Aceton (3): Analog zu 2 aus 1.5 g (3.21 mmol) 1 und 0.9 g (3.31 mmol) NiBr₂ · 3H₂O. Ausb. 2.1 g (80%). Rotbraune Kristalle.



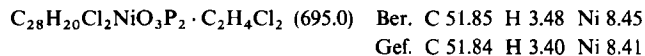
[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]diiodonickel(II)-3-Aceton (4): Analog zu 2 aus 1.5 g (3.21 mmol) 1, 0.8 g (3.38 mmol) NiCl₂ · 6H₂O und 1.2 g (7.33 mmol) Kaliumiodid. Ausb. 1.9 g (65%). Schwarz-violette Kristalle.



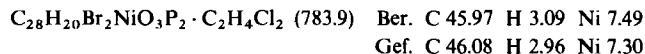
[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]dichloropalladium(II)-3-Aceton (5): Zu einer Lösung von 0.50 g (1.44 mmol) PdCl₂ · 2C₆H₅CN in 50 ml Aceton wird eine Lösung von 0.67 g (1.44 mmol) 1 in 50 ml Aceton getropft. Unter Farbumschlag nach Orange fällt ein kristalliner, gelber Niederschlag aus. Ausb. 1.10 g (90%).



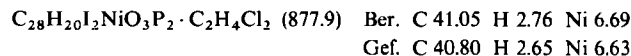
[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]dichloronickel(II)-(1,2-Dichlorethan) (6): 1.5 g 2 werden aus 150 ml 1,2-Dichlorethan umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (80%). Rote Nadeln.



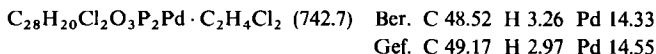
[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]dibromonickel(II)-(1,2-Dichlorethan) (7): Analog zu 6 aus 3. Ausb. 1.1 g (80%). Rotbraune Nadeln.



[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]diiodonickel(II)-(1,2-Dichlorethan) (8): Analog zu 6 aus 4. Ausb. 1.1 g (80%). Schwarze Nadeln. — ¹H-NMR: C₂H₄ τ = 6.3 (s, 4H); C₆H₅ 2.3 und 2.6 (m, 20H) in [D₉]-N,N-Dimethylacetamid.



[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid]dichloropalladium(II)-(1,2-Dichlorethan) (9): Analog zu 6 aus 5. Ausb. 1.0 g (70%). Gelbe Nadeln.



[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-monomethylester]dichloronickel(II) (**10**): Zu einer Lösung von 0.51 g (2.14 mmol) NiCl₂ · 6H₂O in 30 ml Methanol wird eine Lösung von 1.00 g (2.14 mmol) **1** in 50 ml Aceton getropft. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun. In der Kälte fallen gelb-braune Kristalle aus. Ausb. 0.70 g (50%).

C₂₉H₂₄Cl₂NiO₄P₂ (628.1) Ber. C 55.46 H 3.85 Ni 9.35 Gef. C 55.42 H 4.06 Ni 9.33

[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-monomethylester]-Diethylether (**11**): 5.4 g (8.60 mmol) **10**, 3.4 g (17.15 mmol) 1,10-Phenanthrolin und 80 ml Aceton werden bei Raumtemp. gerührt. Dann wird vom Ni(phen)₂Cl₂-Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird aus Diethylether/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (75%). Gelbe Kristalle. — ¹H-NMR: CO₂H τ = -1.4 (s, 1 H); C₆H₅ 2.7 (m, 20H); CH₂ 6.5 (q, 4H); CH₃ 8.9 (t, 6H); CH₃ 6.8 (s, 3H).

C₂₉H₂₄O₄P₂ · C₄H₁₀O (572.6) Ber. C 69.22 H 5.99 Gef. C 69.40 H 6.01

[2,3-Bis(diphenylphosphino)acrylsäure-methylester]dichloronickel(II) (**12**): Zu 1.00 g (1.75 mmol) **11** in 80 ml Methanol werden 0.42 g (1.77 mmol) NiCl₂ · 6H₂O in 120 ml Methanol gegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot, und nach einiger Zeit fällt ein roter, kristalliner Niederschlag aus. Ausb. 0.65 g (65%).

C₂₈H₂₄Cl₂NiO₂P₂ (584.1) Ber. C 57.58 H 4.14 Ni 10.04 Gef. C 57.30 H 4.13 Ni 9.99

2,3-Bis(diphenylphosphino)acrylsäure-methylester (**13**): 3.0 g (5.14 mmol) **12** werden mit Pyridin im Überschuß versetzt. Der entstandene Ni(py)₄Cl₂-Niederschlag wird abfiltriert und Pyridin i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.00 g (85%). Gelbe Kristalle. — ¹H-NMR: CH τ = 2.2 (d, 1 H); C₆H₅ 2.7 (m, 20H); CH₃ 6.6 (s, 3H).

C₂₈H₂₄O₂P₂ (454.4) Ber. C 74.00 H 5.32 Gef. C 73.59 H 5.27

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid (**14**): Ansatz zur Darstellung von **2** wie oben beschrieben, aber ohne Luftausschluß. Nach Abfiltration von **2** kristallisierte aus dem eingeeengten Filtrat in geringer Menge **14** als weiße, nadelförmige Kristalle. Umkristallisation aus Aceton/Diethylether. Charakteristische IR-Banden: 1859, 1788 (ν_{C=O}), 1200 cm⁻¹ (ν_{P=O}).

C₂₈H₂₀O₅P₂ (498.4) Ber. C 67.48 H 4.05 Gef. C 67.88 H 4.49

[160/76]