

## Polyspirocyclische Komplexe des Palladiums mit Phosphor-Yliden

Hubert Schmidbaur\* und Hans Peter Scherm

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 27. Mai 1977

### Polyspirocyclic Complexes of Palladium with Phosphorus Ylides

Bis(trimethylphosphine)palladium(II) chloride reacts with trimethyl(methylene)phosphorane, 1-methyl-1-methylene- $\lambda^5$ -phospholane and -phosphorinane to form polyspirocyclic dimers of the general formula  $\{R_2P(CH_2)_2Pd-\mu,\mu'-[R_2P(CH_2)_2]_2-Pd(CH_2)_2PR_2\}$ ,  $R_2 = (CH_3)_2$ ,  $-[CH_2]_4-$  and  $-[CH_2]_5-$  (3–5). With  $(CH_3)_3P=CH_2$  an ionic precursor  $\{(CH_3)_2P(CH_2)_2Pd[CH_2P(CH_3)_3]_2\}^+Cl^-$  (2) has been detected.

Die Koordinationschemie der Triorganoalkylenphosphorane ist außerordentlich mannigfaltig, und speziell mit den Metallen der Nickel-Triade sind in jüngster Zeit eine ganze Reihe neuartiger, von Yliden abgeleiteter metallorganischer Verbindungen entdeckt worden<sup>1–3)</sup>. Die für den Einsatz zur homogenen Katalyse potentiell interessanten Derivate des Palladiums waren bisher meist nur mit resonanzstabilisierten Yliden genauer studiert worden<sup>2)</sup>. Die hier beschriebenen Untersuchungen mit drei teilweise erst kürzlich zugänglich gewordenen, einfachen Phosphor-Yliden sollten die spezifischen Reaktionsweisen und Strukturmerkmale aufzeigen und Vergleiche mit dem Nickelsystem<sup>2b,c)</sup> erlauben. Aus diesem Grunde wurden auch entsprechend analoge Ausgangsmaterialien gewählt.

Eine Suspension von Bis(trimethylphosphin)palladium(II)-chlorid (1) in Benzol reagiert mit Trimethyl(methylen)phosphoran im Molverhältnis 1 : 4 unter Bildung eines farblosen, kristallinen Niederschlags, der bei Behandlung mit Methylenchlorid in die Komponenten Tetramethylphosphonium-chlorid und den salzartigen Ylidkomplex 2 aufgetrennt werden kann<sup>4)</sup>. Die benzo-

<sup>1)</sup> Nickel: <sup>1a)</sup> F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* **10**, 293 (1972). — <sup>1b)</sup> H. H. Karsch, H. F. Klein und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **107**, 93 (1974). — <sup>1c)</sup> H. H. Karsch und H. Schmidbaur, ebenda **107**, 3684 (1974). — <sup>1d)</sup> W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2847 (1974). — <sup>1e)</sup> D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **107**, 3706 (1974).

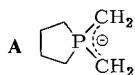
<sup>2)</sup> Palladium: <sup>2a)</sup> J. Adlkofer, Dissertation, Univ. Würzburg 1974. — <sup>2b)</sup> K. Itoh, H. Nishiyama, T. Ohnishi und Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **76**, 401 (1974). — <sup>2c)</sup> H. Nishiyama, K. Itoh und Y. Ishii, ebenda **87**, 129 (1975). — <sup>2d)</sup> K. Itoh, M. Fukui und Y. Ishii, ebenda **129**, 259 (1977). — <sup>2e)</sup> Y. Oosawa, T. Miyamoto, T. Saito und Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1975**, 33. — <sup>2f)</sup> Y. Oosawa, T. Saito und Y. Sasaki, ebenda **1975**, 1259. — <sup>2g)</sup> M. Kato, H. Urabe, Y. Oosawa, T. Saito und Y. Sasaki, ebenda **1976**, 51. — <sup>2h)</sup> N. Sugita, T. Miyamoto und Y. Sasaki, ebenda **1976**, 659. — <sup>2i)</sup> H. Takahashi, Y. Oosawa, A. Kobayashi, T. Saito und Y. Sasaki, ebenda **1976**, 15. — <sup>2j)</sup> P. A. Arnup und M. C. Baird, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 65 (1969). — <sup>2k)</sup> R. Lett, G. Chassaing und A. Marquet, *J. Organomet. Chem.* **111**, C 17 (1976). — <sup>2l)</sup> E. T. Weleski, J. L. Silver, M. D. Jansson und J. L. Burmeister, ebenda **102**, 365 (1975).

<sup>3)</sup> Platin: Vgl. Lit. <sup>2a,c,g,h,i,j,l)</sup>. — <sup>3a)</sup> W. C. Kaska, D. K. Mitchell und R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **47**, 391 (1973). — <sup>3b)</sup> N. Sugita, T. Miyamoto und Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1976**, 659.

<sup>4)</sup> Vgl. H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).



röntgenographischen Untersuchungen an kupfer-<sup>5)</sup>, gold-<sup>6, 7)</sup>, nickel- und kobaltanalogen<sup>14)</sup> Verbindungen bekannt.



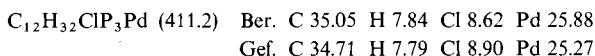
Es ist bemerkenswert, daß neben **3** und **5** auch der Komplex **4** auffallende thermische Stabilität besitzt, obwohl das zu seiner Synthese verwendete Phospholan selbst unbeständig ist<sup>7)</sup>. In diesem Fall führt die Koordination zum Metall demnach zu einer Stabilisierung des Ylid-Substrats.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Herrn Doz. Dr. F. H. Köhler danken wir für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, der Fa. *Hoechst AG*, Werk Knapsack, für Chemikalien-spenden.

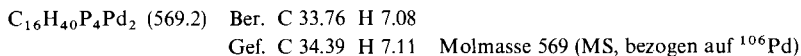
## Experimenteller Teil

*[Dihapto-dimethylphosphoniumbis(methylido)]bis(trimethylphosphoniummethylido)palladium(II)-chlorid (2) und Bis[μ-dimethylphosphoniumbis(methylido)]-bis[dihapto-dimethylphosphoniumbis(methylido)palladium(II)] (3):* Zu einer Suspension von 1.03 g [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (**1**) (3.1 mmol, *cis* oder *trans*) in 50 ml Benzol gibt man langsam eine Lösung von 1.13 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub><sup>8)</sup> (12.5 mmol) in 10 ml Benzol. Nach 10h Rühren wird heiß filtriert, mit heißem Benzol nachgewaschen und der Niederschlag i. Vak. getrocknet. Seine Extraktion mit 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> liefert neben einem Rückstand von [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]Cl (IR, NMR, Schmp.) eine Lösung von **2**, die nach Abziehen des Solvens i. Vak. ein farbloses, luftstabiles Material ergibt. Ausb. 1.0 g (78%), löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ethanol, Wasser (langsame Zersetzung), Schmp. 185–186°C. Elektr. Leitfähigkeit in Wasser bei 25°C Λ<sub>0</sub> = 97.4 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> (1:1-Elektrolyt).

IR (Nujol): νPdC 495, 458 und 432 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.): CH<sub>2</sub> δ = -0.57 und +0.34, je d, 4H, J(PCH) 6.4 bzw. 14.6 Hz; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P + 1.58, d, 6H, J(HCP) 12.4 Hz; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P + 1.76, d, 18H, J(HCP) 13.6 Hz. {<sup>31</sup>P}: 4s. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, auf TMS umgerechnet): CH<sub>2</sub> δ = -18.8 und -2.1, je d, 2C, J(CP) 51.5 bzw. 30.9 Hz; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P 22.6, d, 2C, J(CP) 33.8 Hz; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P 15.0, d, 6C, J(CP) 54.4 Hz. — <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = 17.3, s, und 23.3, s.



Das auf 1 ml i. Vak. eingeeengte Filtrat ergibt auf Zusatz von 10 ml Pentan einen farblosen, luftstabilen Niederschlag von **3**. Ausb. 180 mg (20%), löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Benzol und Toluol, Schmp. 146°C (DSC). — IR (Nujol): νPdC 510, 449 und 428 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (Benzol, TMS ext., +60°C): CH<sub>2</sub> δ = -0.35 und +0.96, je d, 8H, J(HCP) 5.4 und 13.5 Hz; CH<sub>3</sub> 1.25 und 1.35, je d, 12H, J(HCP) 11.6 bzw. 11.6 Hz. — {<sup>31</sup>P}: 4s.



*Bis[μ-phospholaniumbis(methylido)]-bis[dihapto-phospholaniumbis(methylido)-palladium(II)] (4) und Bis[μ-phosphorinaniumbis(methylido)]-bis[dihapto-phosphorinaniumbis(methylido)palladium(II)] (5):* Wie oben für **3** beschrieben, entsteht aus 0.66 g **1** (2 mmol) und 1.08 g 1-Methyl-

<sup>5)</sup> G. Nardin, L. Randaccio und E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* **74**, C23 (1974).

<sup>6a)</sup> H. Schmidbauer, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 2236 (1977). — <sup>6b)</sup> H. Schmidbauer, J. R. Mandl, A. Frank und G. Huttner, ebenda **109**, 466 (1976).

<sup>7)</sup> H. Schmidbauer, H. P. Scherm und U. Schubert, *Chem. Ber.* **111**, 764 (1978).

<sup>8)</sup> H. Schmidbauer und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).

1-methylen- $\lambda^5$ -phospholan<sup>7)</sup> in 50 ml Toluol nach 12 h bei 20°C ein Niederschlag von 1,1-Dimethylphospholanium-chlorid (IR, NMR, Schmp.) und eine Lösung von **4**. Ausb. 210 mg (31%), Schmp. 142°C (DSC) aus heißem Toluol; farblose, luftstabile Kristalle, löslich in Benzol.

IR:  $\nu_{\text{PdC}}$  518, 482 und 430  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol, TMS ext., 60°C):  $\text{CH}_2\text{Pd}$   $\delta = -0.04$  und  $+1.17$ , je d, 8H,  $J(\text{HCP})$  5.2 bzw. 12.9 Hz;  $\text{CH}_2$  (Ringe): 2.27–1.37, m, 32H. –  $\{^{31}\text{P}\}$ : s, s, m. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 60°C, auf TMS umgerechnet):  $\text{CH}_2\text{Pd}$   $\delta = -13.05$  und 6.68, je d, 4C,  $J(\text{CP})$  41.2 bzw. 36.8 Hz;  $\text{CH}_2\text{P}$  (Ring- $\alpha$ )  $+37.19$  und 32.74, je d, 4C,  $J(\text{CP})$  32.4 und 32.4 Hz;  $\text{CH}_2$  (Ring- $\beta$ )  $+26.14$ , s, 4C, und  $+25.36$ , d, 4C,  $J(\text{CCP})$  4.9 Hz. –  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (wie oben,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 26.7$ , s, und 55.4, s.

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Pd}_2$  (673.3) Ber. C 42.81 H 7.18 Pd 31.60

Gef. C 42.42 H 7.06 Pd 30.86 Molmasse 673 (MS, bezogen auf  $^{106}\text{Pd}$ )

Aus 0.66 g **1** (2 mmol) und 1.04 g 1-Methyl-1-methylen- $\lambda^5$ -phosphorin<sup>9)</sup> (8 mmol) werden in 50 ml Benzol nach 3 h bei 20°C ein Niederschlag von 1,1-Dimethylphosphorinanium-chlorid (IR, NMR, Schmp.) und eine Lösung von **5** erhalten. Ausb. 230 mg (31%), Schmp. 154°C (Zers., DSC) aus heißem Benzol. Würfelförmige, luftstabile, farblose Kristalle, löslich in Toluol. – IR:  $\nu_{\text{PdC}}$  495, 450 und 429  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (wie **4**):  $\text{CH}_2\text{Pd}$   $\delta = -0.21$  und  $+1.10$ , je d, 8H,  $J(\text{HCP})$  5.2 bzw. 13.1 Hz;  $\text{CH}_2$  (Ring) 2.31–0.62, m, 40H. –  $\{^{31}\text{P}\}$ : s, s, m.

$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{P}_4\text{Pd}_2$  (729.4) Ber. C 46.10 H 7.74

Gef. C 45.94 H 7.96 Molmasse 729 (MS, bezogen auf  $^{106}\text{Pd}$ )

<sup>9)</sup> H. Schmidbaur und H. P. Scherm, Chem. Ber. **110**, 1576 (1977).