

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXXV¹⁾

Komplexe von Palladium(II)-acetylidien mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

Reinhard Nast*, Hans-Peter Müller und Volker Pank

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 28. Juli 1977

Nach den Gleichungen (1) und (2) wurden Komplexe des Typs $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{dpe})]$ sowie $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH-}o)(\text{Cl})(\text{dpe})]$ dargestellt ($\text{dpe} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$). Die cis -Struktur dieser Verbindungen wird durch ihre IR-Spektren bzw. ^{31}P -NMR-Daten belegt. – Die Komplexe $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{R})_2(\text{dpe})]$ reagieren mit überschüssigem $\text{KC}\equiv\text{CR}$ gemäß Gleichung (4) zu den nicht ganz reinen Tetrakis(alkynyl)palladaten(II), $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{R})_4]$. Beide Komplextypen lassen sich gemäß Gleichung (5) oder (6) zu den schon lange bekannten Palladium(0)-Verbindungen $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{R})_2]$ reduzieren.

Alkynyl Compounds of Transition Metals, XXXV¹⁾

Complexes of Palladium(II) Acetylides with 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane

The complexes $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{dpe})]$ and $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH-}o)(\text{Cl})(\text{dpe})]$ have been prepared according to the equations (1) and (2) ($\text{dpe} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$). The cis -structure of these complexes is confirmed by their IR spectra and by ^{31}P NMR data. – The complexes $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{R})_2(\text{dpe})]$ react with excess $\text{KC}\equiv\text{CR}$ to give the not quite pure tetrakis(alkynyl)palladates(II), $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{R})_4]$, according to the equation (4). Both types of complexes can be reduced according to (5) or (6) to the palladium(0) complexes $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{R})_2]$ known long ago.

Alle bisher dargestellten Komplexe von Palladium(II)-acetylidien mit tertiären Phosphinen zeigen nur eine IR-aktive $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz und werden daher unter Annahme lokaler Symmetrie D_{2h} als planare Koordinationsverbindungen $trans\text{-}[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$ ²⁾, C_2H_5 ^{2, 3, 4)}, C_6H_5 ²⁾; $\text{R} = \text{CF}_3$ ³⁾, $\text{HC}=\text{CH}_2$ ²⁾, $\text{C}\equiv\text{CH}$ ²⁾, C_6H_5 ^{2, 4)}, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$ ⁴⁾, $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ²⁾) formuliert.

Im folgenden werden die Darstellung und IR-spektroskopische Charakterisierung sowie einige Reaktionen zwangsläufig cis -konfigurierter, planarer Chelatkomplexe des Typs $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{dpe})]$ und des $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH-}o)(\text{Cl})(\text{dpe})]$ ($\text{dpe} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) beschrieben.

¹⁾ XXXIV. Mitteil.: R. Nast und H. P. Müller, Chem. Ber. 111, 415 (1978).

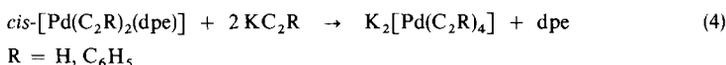
²⁾ H. Massai, K. Sonogashira und N. Hagihara, J. Organomet. Chem. 26, 271 (1971).

³⁾ M. I. Bruce, D. A. Harbourne, F. Waugh und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1968, 356.

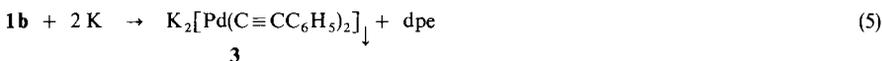
⁴⁾ G. Calvin und G. E. Coates, J. Chem. Soc. 1960, 2008.

(dpe)] mit KC_2R ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$) im Molverhältnis 1:4 umgesetzt. Dabei wandeln sich die zunächst ausfallenden Komplexe **1a** und **b** in hellgelbe, diamagnetische Fällungen um, deren Analysenwerte recht genau der Formel $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{R})_4(\text{dpe})]$ entsprechen. Nach Extraktion mit Ether nähert sich deren Zusammensetzung jedoch der Formel $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{R})_4]$. Im IR-Spektrum der nun grauweißen Produkte sind die für dpe charakteristischen Banden zwischen $660-760\text{ cm}^{-1}$ verschwunden, während eine starke, scharf ausgebildete $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz bei 1949 ($\text{R} = \text{H}$) bzw. 2083 cm^{-1} ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) unverändert geblieben ist.

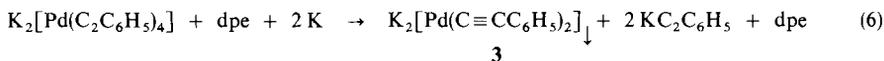
Danach verläuft die Umsetzung, nach Ablauf von (1), gemäß (4) unter Bildung eines äquimolaren Gemisches von dpe und den bisher unbekanntem Tetrakis(alkynyl)palladaten(II), aus dem letztere nach Etherextraktion in noch unreinem Zustand hinterbleiben.



Schließlich wurde eine prinzipiell mögliche Reduktion der Komplextypen **1** und von $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ zu den schon bekannten Kalium-bis(alkynyl)palladaten(0)⁹⁾ am Beispiel von **1b** bzw. eines Gemisches von $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4] + \text{dpe}$ nachgewiesen. Die Reduktion in flüss. NH_3 gemäß (5) führt zur Fällung von reinem Kalium-bis(phenylethynyl)palladat(0) (**3**).



bzw.



Beide Reaktionen liefern nur dann reines **3**, wenn – bezogen auf (5) bzw. (6) – ein 2–3facher Überschuss an K angewendet wird. Dieser führt das in flüss. NH_3 schwer lösliche dpe in ammoniaklösliche Produkte über. Alle früher mitgeteilten Eigenschaften⁹⁾ von **3** wurden bestätigt und seine Zusammensetzung durch C,H-Analyse zusätzlich belegt.

2. Schwingungs- und kernspektroskopische Untersuchungen

Die vom koordinativ 2-zähligen dpe-Liganden erzwungene *cis*-Struktur der Komplexe **1a–c** wird IR-spektroskopisch durch das Auftreten der beiden für lokale C_{2v} -Symmetrie zu fordernden IR-aktiven $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen der Rasse A_1 bzw. B_2 bestätigt. Die höherfrequente Bande kleinerer Intensität wird dabei der A_1 -Schwingung zugeordnet. Ein Nachweis der außerdem zu erwartenden Raman-Aktivität beider Schwingungen konnte wegen Zeretzlichkeit der Komplexe nicht erbracht werden.

Das IR-Spektrum von **2** läßt nur eine $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz bei 2110 cm^{-1} erkennen, die im Raman-Spektrum bei 2107 cm^{-1} erscheint. Offenbar fallen in **2** die beiden Schwingungen $\nu\text{C}\equiv\text{CPd}$ und $\nu\text{C}\equiv\text{CH}$ zusammen, die im IR-Spektrum des kürzlich dargestellten *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}-o)(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) getrennt auftreten⁷⁾. Die *cis*-Struktur des in DMF monomer löslichen Komplexes **2** konnte jedoch ³¹P-NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Während das in DMF gleichfalls monomere *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{dpe})]$ wegen der chemischen Äquivalenz seiner P-Atome nur 1 Signal zeigt, verursachen die beiden unterschiedlich umgebenen ³¹P-Kerne von **2** zwei durch P-P-Kopplung in Dubletts

⁹⁾ R. Nast und W. Hörl, Chem. Ber. **95**, 1470 (1962).

aufgespaltene Resonanzsignale. Der hieraus ablesbare, relativ kleine Mittelwert für $J(\text{P-P})$ von 9 Hz liegt zudem in einem für *cis*-Kopplung charakteristischen Bereich.

Das Auftreten nur *einer* scharf ausgebildeten $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz in **3** spricht – bei Annahme lokaler Symmetrie $D_{\infty h}$ – für einen linearen Bau des Anions $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pd}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]^{2-}$.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen sowie die Vorbereitung der Meßproben wurden unter N_2 -Atmosphäre, sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. In verflüssigtem NH_3 wurde bei ca. -40°C , in verflüssigtem CH_3NH_2 bei ca. -20°C gearbeitet.

Zur Analyse und Bestimmung von χ_{mol} wurde nach früheren Angaben¹⁰⁾ verfahren, die Molmassen wurden dampfdruckosmometrisch in DMF bestimmt, die molaren Leitfähigkeiten λ_V ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$) bei den Verdünnungen V ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$) in bekannter Weise⁷⁾ gemessen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 bzw. 337. – Raman-Spektren: Cary 82, Krypton-Laser-Anregung (641.7 nm), kapillar in fester Form. – ^{31}P -NMR-Spektren: 90 MHz-WH90 FT-NMR-Spektrometer der Bruker Physik AG (Meßfrequenz 36.43 MHz).

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-*cis*-dichloropalladium(II): Die Verbindung wurde ausgehend von $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ nach Literaturangaben dargestellt⁵⁾. Ausb. ca. 80%.

λ_V in DMF (21.8°C): $\lambda_{318} = 5.15$, $\lambda_{995} = 5.06$, $\lambda_{3160} = 6.20$. λ_V in flüss. NH_3 (-34°C): $\lambda_{223} = 139.2$, $\lambda_{692} = 169.7$, $\lambda_{2009} = 241.9$, $\lambda_{6052} = 337.4$, $\lambda_{17580} = 431.2$. – ^{31}P -NMR (DMF, 293 K, ext. Standard 85proz. H_3PO_4): $\delta^{31}\text{P} = 65.4$.

$\text{PdC}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{P}_2$ (575.7) Ber. Pd 18.48 C 54.24 H 4.20
Gef. Pd 18.8 C 54.31 H 4.32 Molmasse 576

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-*cis*-diethinylpalladium(II) (**1a**): Eine Lösung von 642 mg (1.11 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{dpe})]$ in 60 ml flüss. NH_3 wird mit einer filtrierten Lösung von 102 mg (2.12 mmol) NaC_2H in 50 ml flüss. NH_3 versetzt. Der sofort gebildete eigelbe Niederschlag wird 10 min im siedenden NH_3 gerührt, abfiltriert, 3 mal mit je 40 ml flüss. NH_3 gewaschen und 15 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet; braungelbes Pulver, Ausb. ca. 70%.

$\bar{\chi}_{\text{mol}} \cdot 10^6 = -278.7$ (ber. -278.8). – IR (Nujol): $\nu\text{C}\equiv\text{C}$: A_1 1966 m, B_2 1952 st; $\nu\text{H}-\text{C}\equiv$ 3279 cm^{-1} st.

$\text{PdC}_{30}\text{H}_{26}\text{P}_2$ (554.9) Ber. Pd 19.18 C 64.94 H 4.72 P 11.17
Gef. Pd 19.0 C 64.88 H 4.91 P 11.4

Gasanalytische Acetylenbestimmung: Gef. 8.8% C_2H (ber. 9.02%)

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-*cis*-bis(phenylethinyl)palladium(II) (**1b**): Eine Lösung von 473 mg (0.82 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{dpe})]$ in 80 ml flüss. NH_3 wird unter Rühren mit einer filtrierten Lösung von 174 mg (1.61 mmol) $\text{LiC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in 30 ml flüss. NH_3 versetzt. Die sofort gebildete hellgelbe Fällung wird 15 min gerührt, filtriert, 3 mal mit je 30 ml flüss. NH_3 gewaschen und wie **1a** getrocknet. Braungelbes Pulver, Ausb. ca. 70%.

$\bar{\chi}_{\text{mol}} \cdot 10^6 = -389.1$ (ber. -359.7). – IR (Nujol): $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ 2112 Sch, 2101 st; (Pyridin) 2121 s, 2109 cm^{-1} st.

$\text{PdC}_{42}\text{H}_{34}\text{P}_2$ (707.1) Ber. Pd 15.05 C 71.35 H 4.85 P 8.76
Gef. Pd 15.1 C 71.48 H 5.13 P 8.9

¹⁰⁾ R. Nast, J. Bülck und R. Kramolowsky, Chem. Ber. **108**, 3461 (1975).

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-cis-bis(1-propinyl)palladium(II) (**1c**): Zu einer Lösung von 1467 mg (2.55 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{dpe})]$ in 100 ml verflüss. Methylamin werden 312 mg (5.78 mmol) festes LiC_2H_3 gegeben. Die nun orangefarbene Lösung wird filtriert und das Filtrat durch Absieden des CH_3NH_2 bei ca. -6°C auf etwa 20 ml eingengt, wobei allmählich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag auszufallen beginnt. Die Suspension wird 3 h auf -78°C gehalten, dann bei gleicher Temp. filtriert und 3 mal mit je 20 ml flüss. Methylamin gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. über 15 h wird **1c** als orangegelbes Pulver erhalten. Ausb. ca. 30%.

$\bar{\chi}_{\text{mol}} \cdot 10^6 = -212.4$ (ber. -270.4). – IR (Nujol): $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ 2125 Sch, 2110 cm^{-1} s.

$\text{PdC}_{32}\text{H}_{30}\text{P}_2$ (582.9) Ber. Pd 18.25 C 65.93 H 5.19 P 10.62

Gef. Pd 18.2 C 65.98 H 5.20 P 10.1

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-cis-chloro[(2-ethinylphenyl)ethinyl]palladium(II) (**2**): Zu einer Lösung von 910 mg (1.58 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{dpe})]$ in 70 ml flüss. NH_3 wird 0.21 ml (1.68 mmol) 1,2-Diethinylbenzol (H_2ODB) pipettiert. Die fast klare Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel verdampft. Aus dem noch ammoniakfeuchten Rückstand wird überschüssiges H_2ODB durch Extraktion mit ca. 30 ml Benzol (30°C) entfernt und das Produkt nach Filtration während 1 h bei Raumtemp. i. Hochvak. vom anhaftenden Benzol befreit. Anschließend wird die Substanz zur Entfernung von NH_4Cl mit 20 ml Wasser geschüttelt, filtriert und 2 d i. Hochvak. bei Raumtemp. über P_2O_5 getrocknet. Schwach rosafarbenes Pulver (Zers. $> 240^\circ\text{C}$); Ausb. ca. 95%.

IR (DMF): $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ 2110 m, $\nu\text{H}-\text{C}\equiv$ 3300 st, 3290 cm^{-1} Sch. – ^{31}P -NMR (DMF, 293 K, ext. Standard 85proz. H_3PO_4): $\delta^{31}\text{P} = 62.1, 61.9$ ($J(\text{P}-\text{P}) = 7$ Hz), 50.1, 49.8 ($J(\text{P}-\text{P}) = 11$ Hz).

$\text{PdC}_{36}\text{H}_{29}\text{ClP}_2$ (665.4) Ber. Pd 15.99 C 64.98 H 4.39 Cl 5.33 P 9.31

Gef. Pd 15.3 C 65.80 H 4.70 Cl 6.0 P 8.8 Molmasse 668

Kalium-bis(phenylethynyl)palladat(0) (**3**): Durch Umsetzung einer Lösung von 261 mg (1.86 mmol) $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in 60 ml flüss. NH_3 mit einer solchen von 499 mg (0.87 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{dpe})]$ in 40 ml flüss. NH_3 wird **1b** gefällt, abfiltriert, 4 mal mit je 15 ml flüss. NH_3 gewaschen und dann in 30 ml flüss. NH_3 suspendiert. Zur Suspension wird eine filtrierte Lösung von 172 mg (4.4 mmol) Kalium in 60 ml flüss. NH_3 gegeben, wobei **1b** teilweise in Lösung geht. Nach 10 min ist die tiefblaue Lösung dunkelrot geworden, wobei sich orangefelbe Kristalle von **3** abzuscheiden beginnen. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei -78°C wird abfiltriert, die Fällung 3 mal mit je 15 ml flüss. NH_3 gewaschen und 2 h i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Dunkelgelbes Pulver; Ausb. ca. 50%.

IR (Nujol): $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ 2024 cm^{-1} st.

$\text{K}_2\text{PdC}_{16}\text{H}_{10}$ (386.8) Ber. K 20.21 Pd 27.50 C 49.67 H 2.61

Gef. K 20.2 Pd 27.4 C 49.65 H 2.84

Reines **3** kann auch durch Reduktion einer Suspension von ca. 188 mg eines 1:1-Gemisches von $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4] + \text{dpe}$ in 40 ml flüss. NH_3 mit einer Lösung von 226 mg (5.78 mmol) K in 50 ml flüss. NH_3 gemäß (6) erhalten werden. Man verfährt wie oben beschrieben, wäscht **3** jedoch 4 mal mit je 20 ml flüss. NH_3 . Das hierzu benötigte äquimolare Gemenge erhält man durch Umsetzung einer Lösung von 848 mg (6.04 mmol) $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in 80 ml flüss. NH_3 mit einer ebensolchen von 562 mg (0.97 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{dpe})]$ in 60 ml. Vor Bereitung der Suspension wird das abfiltrierte Produkt 3 mal mit je 40 ml flüss. NH_3 gewaschen.

[266/77]