

## Notizen

Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- $\pi$ -Komplexen, XXXII<sup>1)</sup>

### Zur Reaktivität von Bis(2-methylallyl)palladium und -platin gegenüber tertiären Phosphanen

Alfred Kühn und Helmut Werner\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 12. Oktober 1979

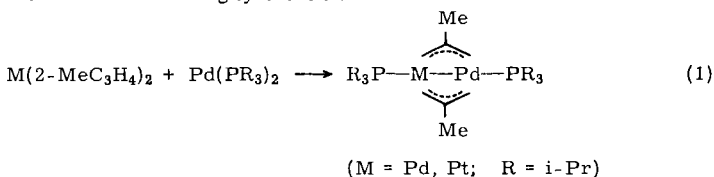
#### Studies on the Reactivity of Metal $\pi$ -Complexes, XXXII<sup>1)</sup>

##### On the Reactivity of Bis(2-methylallyl)palladium and -platinum towards Tertiary Phosphanes

$\text{Pd}(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)_2$  (**1**) reacts with tricyclohexylphosphane to form  $(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{PdPCy}_3$  (**3**) which is fluxional in benzene solution at room temperature. The platinum complex  $(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{-PtP}(\text{i-Pr})_3$  (**4**), obtained from  $\text{Pt}(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)_2$  (**2**) and triisopropylphosphane, is rigid in toluene solution up to 90°C and possesses one *trihapto*-( $\pi$ -) and one *monohapto*-( $\sigma$ -) bonded allylic ligand.

Bis(allyl)-Metallkomplexe des Nickels, Palladiums und Platins sind erstmals von Wilke et al. dargestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Lewis-Basen untersucht worden<sup>2,3)</sup>.  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  reagiert mit überschüssigem CO oder  $\text{PEt}_3$  unter Verdrängung der beiden Allylliganden zu 1,5-Hexadien und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ <sup>4)</sup>. Die Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  mit einer äquimolaren Menge Trimethylphosphan bei -78°C ergibt den Bis( $h^3$ -allyl)-Komplex  $(h^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{NiPMe}_3$ , dessen  $\text{CH}_2$ -Allylprotonen (in *syn*- und *anti*-Position) beim Erwärmen einem raschen Austauschprozeß unterliegen. Als Zwischenstufe wird dabei  $(h^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(h^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PMe}_3$  gebildet<sup>5)</sup>. Die entsprechenden Palladium- und Platinkomplexe,  $(h^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(h^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PMe}_3$  und  $(h^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pt}(h^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PMe}_3$ , werden direkt bei der Reaktion von  $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  und  $\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  mit Trimethylphosphan erhalten<sup>6)</sup>.

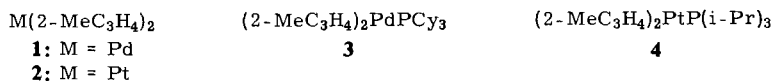
Wir haben kürzlich im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Chemie sandwichartiger Zweikernkomplexe<sup>7)</sup> die in Gl. (1) angegebenen, allylverbrückten Bis(2-methylallyl)-Verbindungen mit Pd-Pd- bzw. Pd-Pt-Bindung synthetisiert<sup>8,9)</sup>.



Da die analogen Komplexe  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}_2(\text{PR}_3)_2$  (M = Pd, Pt) nicht nur ausgehend von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)$  und  $\text{M}(\text{PR}_3)_2$ , sondern – einfacher – auch durch Reaktion von

$C_5H_5M(2-MeC_3H_4)$  und  $PR_3$  im Molverhältnis 1:1 zugänglich sind<sup>10)</sup>, haben wir ebenfalls die Synthesen von  $(\mu-2-MeC_3H_4)_2M_2(PR_3)_2$  aus  $M(2-MeC_3H_4)_2$  und  $PR_3$  versucht und dazu das Verhalten von  $Pd(2-MeC_3H_4)_2$  (**1**) und  $Pt(2-MeC_3H_4)_2$  (**2**) vor allem gegenüber Phosphanen mit sperrigen Resten R studiert.

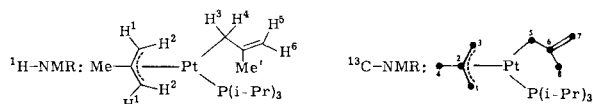
**1** liefert – wie  $Ni(2-MeC_3H_4)_2$  – bei Reaktion mit äquimolaren Mengen  $P(i-Pr)_3$ ,  $P(t-Bu)_3$  oder  $PPh_3$  ölige Produkte, die auch bei längerem Stehenlassen nicht kristallisieren und aus denen im Hochvakuum der Ausgangskomplex **1** absublimiert werden kann<sup>11)</sup>. In den  $^1H$ -NMR-Spektren der Produkte beobachtet man bei Raumtemperatur ein einziges, etwas verbreitertes Signal für die Allylprotonen bei  $\delta \approx 3.3$  (in  $C_6D_6$ ), was auf einen raschen Austauschprozeß über eine  $(h^3-allyl)(h^1-allyl)PdPR_3$ -Zwischenstufe hinweist. Die Äquilibrierung der Allylprotonen in *syn*- und *anti*-Position tritt auch bereits bei Zugabe geringer Phosphanmengen (Verhältnis  $Pd(2-MeC_3H_4)_2: PR_3 \approx 1:0.25$ ) ein.



Bei der Umsetzung von **1** mit  $PCy_3$ <sup>1)</sup> in Pentan bei  $-78^\circ C$  läßt sich ein Komplex der analytischen Zusammensetzung  $(2-MeC_3H_4)_2PdPCy_3$  (**3**) isolieren. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (in  $C_6D_6$ ) zeigt nur ein Signal bei  $\delta = 3.3$  für die acht  $CH_2$ -Protonen der beiden Methylallylliganden, so daß auch hier – zumindest bei Raumtemperatur – wie im Fall von  $C_5H_5Pd(2-MeC_3H_4)PCy_3$ <sup>12)</sup> wahrscheinlich ein strukturdynamisches Molekül vorliegt.

Ein strukturell offensichtlich *starrer* Komplex entsteht bei der Reaktion von **2** mit Triisopropylphosphan. Die in sehr guter Ausbeute erhaltene Verbindung  $(2-MeC_3H_4)_2PtP(i-Pr)_3$  (**4**) bildet farblose Kristalle, die luftstabil und bei Raumtemperatur selbst in Pentan gut löslich sind. Die NMR-spektroskopischen Daten stehen mit dem in Tab. 1 angegebenen Strukturvorschlag in Einklang. Die endständigen Kohlenstoffatome des  $h^3$ -Methylallylliganden geben im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum wie im Fall der Komplexe  $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)PR_3$ <sup>12)</sup> zwei getrennte Signale, die die planare, nicht-symmetrische Koordination am Platin(II) belegen.

Tab. 1.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten von **4**, in  $C_6D_6$  bei  $25^\circ C$  (chemische Verschiebungen  $\delta$  ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten  $J$  in Hz)



	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	Me	Me'
$\delta$	a)	2.98(bs)	2.86(t)	2.57(d)	4.58(bs)	4.82(bs)	2.01(s)	1.69(s)
$J(PH)$			4.5 <sup>b)</sup>	10				
$J(PtH)$					24	24		46
	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup>
$\delta$	49.8(s)	122.8(d)	63.9(d)	26.4(s)	16.3(d)	157.6(d)	100.6(s)	23.9(s)
$J(PC)$		2.2	38.2		5.2	3.7		
$J(PtC)$	33	21	154	21	c)	60	56	c)

a) Verdeckt durch Signale des Phosphans. – b)  $J(HH) = 4.5$ . – c) Satellitensignale nicht nachweisbar oder durch Signale des Phosphans verdeckt.

<sup>1)</sup> Cy =  $c-C_6H_{11}$ .

Der Komplex **4** ist thermisch bemerkenswert stabil. Bei längerem Erhitzen (4–6 h) auf 90°C in [D<sub>8</sub>]Toluol beobachtet man neben Linienverbreiterung und sehr geringer Zersetzung keine Veränderung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums. Es ist somit ausgehend von **4** nicht möglich, einen Zweikernkomplex (μ-2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>[P(i-Pr)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> darzustellen. Die zu **4** analoge Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Pd(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)P(i-Pr)<sub>3</sub> reagiert bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde quantitativ zu (μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(μ-2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pd<sub>2</sub>[P(i-Pr)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>12</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für Sachmittel, den Firmen *BASF* und *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden, Herrn Dr. *W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* für NMR-Messungen, Frau Dr. *G. Lange* für Massenspektren und Fräulein *R. Schedl* und Frau *E. Ullrich* für Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N<sub>2</sub>-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. P(i-Pr)<sub>3</sub> und PCy<sub>3</sub> waren Handelsprodukte und wurden vor dem Gebrauch unter N<sub>2</sub> destilliert. Die Darstellung von **1** und **2** erfolgte nach Literaturangaben<sup>5)</sup>. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60 und XL 100. – <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR: Varian XL 100 und Bruker WH 90-FT. – Massenspektren: Varian MAT CH 7 (70 eV). – IR: Perkin-Elmer 283.

*Bis(2-methylallyl)(tricyclohexylphosphan)palladium (3) und Bis(2-methylallyl)(triisopropylphosphan)platin (4)*: Zur Lösung von 0.5 mmol M(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**1**, **2**) in 10 ml Benzol gibt man 0.5 mmol des Phosphans. Es wird 30 min bei Raumtemp. gerührt, danach das Solvens i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen. Bei Abkühlen der Pentanlösung auf –78°C bilden sich farblose Kristalle. **3**: Ausb. 6%. Zers.-P. 50°C.

C<sub>26</sub>H<sub>47</sub>PPd (497.0) Ber. C 62.83 H 9.53 Gef. C 63.09 H 9.35

**4**: Ausb. 65%. Zers.-P. 50°C. – IR (KBr): ν(C=C) = 1605 cm<sup>-1</sup>. – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 43.3(s), J(PtP) = 3792 Hz. – MS: m/e = 465 (1%, M<sup>+</sup>), 410 (50; – 2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 355 (100; PtP(i-Pr)<sub>3</sub><sup>+</sup>), 305 (29; Pt(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 250 (26; Pt(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>PPt (465.5) Ber. C 43.86 H 7.58 Gef. C 43.76 H 7.53

## Literatur

- 1) XXXI. Mitteil.: *H. Werner* und *H. J. Kraus*, Chem. Ber. **113**, 1072 (1980).
- 2) *G. Wilke*, Angew. Chem. **75**, 10 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 105 (1963).
- 3) *G. Wilke* et al., Angew. Chem. **78**, 157 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 151 (1966).
- 4) *G. Wilke* und *B. Bogdanovič*, Angew. Chem. **73**, 756 (1961).
- 5) *P. W. Jolly*, Privatmitteilung; siehe auch *R. Benn*, *B. Henc*, *P. W. Jolly*, *R. Mynott* und *G. Wilke*, Abstr. of Papers, B 45, IX. Internat. Conf. Organomet. Chem., Dijon 1979.
- 6) *P. W. Jolly*, *G. Wilke*, *C. Krüger* et al., J. Organomet. Chem., im Druck.
- 7) *H. Werner*, Angew. Chem. **89**, 1 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 1 (1977).
- 8) *H. Werner* und *A. Kühn*, Angew. Chem. **89**, 427 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 412 (1977); J. Organomet. Chem. **179**, 439 (1979).
- 9) *H. Werner* und *A. Kühn*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1360 (1978).
- 10) *H. Werner*, *A. Kühn*, *D. J. Tune*, *C. Krüger*, *D. J. Brauer*, *J. C. Sekutowski* und *Yi-Hung Tsay*, Chem. Ber. **110**, 1763 (1977); *A. Kühn* und *H. Werner*, J. Organomet. Chem. **179**, 421 (1979).
- 11) *A. Kühn*, Dissertation Univ., Würzburg 1979.
- 12) *H. Werner*, *A. Kühn* und *Ch. Burschka*, Chem. Ber. **113**, 2291 (1980), vorstehend.