

Chem. Ber. 116, 823–826 (1983)

Basische Metalle, XXXIX¹⁾

Oxidative Additionsreaktionen von HCl und CF₃CO₂H an Phosphanpalladium(0)-Komplexe

Helmut Werner* und Werner Bertleff

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

Eingegangen am 23. Juni 1982

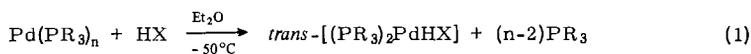
Basic Metals, XXXIX¹⁾

Oxidative Addition Reactions of HCl and CF₃CO₂H to Phosphanepalladium(0) Complexes

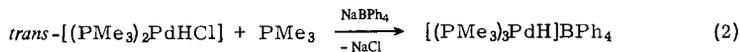
Pd(PMe₃)₄, Pd(PMePh₂)₄, and Pd(PiPr₃)₃ react with HCl at low temperatures to form *trans*-[(PR₃)₂PdHCl] (1–3). The corresponding complex *trans*-[(PiPr₃)₂PdH(OCOCF₃)] (4) is obtained from Pd(PiPr₃)₃ and CF₃CO₂H. The reactions of Pd(PMe₃)₄ and Pd(PPh₃)₄ with benzyl bromide lead to *trans*-[(PR₃)₂Pd(CH₂Ph)Br] (7, 8).

Kürzlich hatten wir darüber berichtet, daß die Phosphanpalladium(0)-Komplexe Pd(PMe₃)₄, Pd(PMePh₂)₄ und Pd(PiPr₃)₃ sehr bereitwillig mit Alkyl-, Aryl- und Acylhalogeniden reagieren²⁾. Dabei entstehen vorwiegend die Neutralverbindungen *trans*-[(PR₃)₂Pd(R')X] (R' = Me, Ph, COMe, COPh; X = Cl, I), die für PR₃ = PMe₃ problemlos in die BPh₄-Salze der Kationen [(PR₃)₃PdR']⁺ überführbar sind.

Wie wir jetzt fanden, sind ausgehend von Pd(PMe₃)₄, Pd(PMePh₂)₄ und Pd(PiPr₃)₃ auch entsprechende Hydridopalladium-Komplexe *trans*-[(PR₃)₂PdHX] (1–4) zugänglich. Verbindungen dieses Typs waren bisher nur mit PPh₃ und sehr sperrigen Phosphanen wie PCy₃ und PtBu₃ bekannt^{3–5)}.

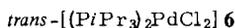


	PR ₃	X
1	PMe ₃	Cl
2	PMePh ₂	Cl
3	PiPr ₃	Cl
4	PiPr ₃	CF ₃ CO ₂



1

5



1 und 2 sind in festem Zustand bei –30°C unter N₂ etwa einen Tag lang haltbar. In Lösung zersetzen sie sich dagegen sehr rasch. Vermutlich besitzen 1 und 2, ebenso wie 4, in CH₂Cl₂-Lösung

eine fluktuierende Struktur, da im ^1H -Spektrum keine PH-Kopplung des Signals des hydridischen Wasserstoffatoms auftritt. Die Reaktion von **1** mit PMe_3 führt in Gegenwart von NaBPh_4 zu der Verbindung **5**, die wir schon früher aus $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ und $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{NaBPh}_4$ in Ethanol erhielten²⁾.

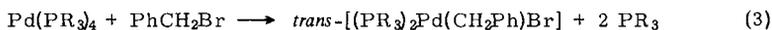
Der Komplex **3**, der auch aus $(\text{PiPr}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$ und HCl entsteht⁶⁾, ist im Gegensatz zu **1** und **2** sehr stabil. Seine *trans*-Konfiguration (und seine auch in Lösung starre Struktur) geht aus der Tripletttaufspaltung des Pd-H-Signals im ^1H -NMR-Spektrum hervor (siehe Tab. 1). Mit einem Überschuß an HCl reagiert **3** zu *trans*- $[(\text{PiPr}_3)_2\text{PdCl}_2]$ (**6**). Die schon früher^{3,7)} beobachtete Empfindlichkeit der Palladium-Hydrid-Bindung in *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdHCl}]$ gegenüber Säuren wird damit bestätigt.

Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Komplexe **1–4**, **7** und **8** (IR: in Nujol, ν in cm^{-1} ; ^1H -NMR: in CH_2Cl_2 , δ in ppm gegen TMS int., für PdH TMS ext.; ^{31}P : in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 10:1, δ in ppm gegen 85proz. H_3PO_4 ext.; *J* und *N* in Hz)

Komplex	IR $\nu(\text{PdH})$	$\delta(\text{PR}_3)$	^1H <i>N</i>	$\delta(\text{PdR})$	<i>J</i> (PH)	^{31}P δ
1	2015	1.42 (vt)	5.6	-17.21 (s, br)		
2	2040 1990	2.12 (s, br) 7.45 (m)		-12.13 (s, br)		
3	2000	1.30 (vq) 2.27 (m)	21.0	-14.21 (t)	4.5	54.21 (s)
4	2065 ^{a)}	1.29 (vq) 2.20 (m)	21.0	-19.08 (s, br)		
7		1.37 (vt)	6.4	3.0 (t) 7.17 (m)	8.0	
8		7.42 (m) ^{b)}		2.77 (s, br) 7.42 (m) ^{b)}		24.63 (s)

a) Als Film. – b) Signale der *PPh*- und CH_2Ph -Protonen überlagern sich.

Die Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$ und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit Benzylbromid ergeben in sehr guten Ausbeuten die Verbindungen **7** und **8**. Eine gleichzeitige Bildung von $[(\text{PMe}_3)_2\text{PdBr}]_2$ ²⁾ bzw. $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdBr}]_2$ ⁸⁾ ist nicht nachweisbar. Wir nehmen daher an, daß **7** und **8** durch oxidative Addition von PhCH_2Br an $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ und nicht durch primären Einelektronentransfer und einen nachfolgenden Radikalkettenmechanismus entstehen. Letzterer wird für die Bildung von *trans*- $[(\text{PEt}_3)_2\text{PtBr}_2]$ aus $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ und PhCH_2Br postuliert⁹⁾.



7: R = Me

8: R = Ph

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Fräulein R. Schedl, Frau E. Ullrich und Frau M. Rothenburger für die Durchführung von Elementaranalysen zu besonderem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\text{Pd}(\text{PR}_3)_n$ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt¹⁰⁾. – NMR: Varian T 60 und XL 100. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

Darstellung der Chlorohydridopalladium(II)-Verbindungen trans-[(PR₃)₂PdHCl] (1–3): Zu einer Lösung von ca. 1.0 mmol $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PMePh}_2)_4$ oder $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_3$ in 10 ml Ether wird bei -50°C eine genau äquimolare Menge HCl (gesättigte Lösung in Ether; Gehaltsbestimmung durch Titration) gegeben. Nach 20 min Rühren bei -50°C wird rasch filtriert und mit wenig kaltem Ether gewaschen. Die auf der Fritte verbleibenden blaßgelben luftempfindlichen Produkte werden i. Vak. getrocknet. Ausbeuten und analytische Daten: Tab. 2. – MS für **3**: $m/e = 496$ (21 %; $(\text{PiPr}_3)_2\text{PdCl}_2^+$), 462 (100; M^+), 426 (98; $\text{M}^+ - \text{HCl}$), 266 (49; PdPiPr_3^+).

Tab. 2. Ausbeuten und analytische Daten für die Verbindungen 1–4 und 6–8

Komplex	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)		C	H	Pd
1 <i>trans</i> -Chlorohydridobis(trimethylphosphan)palladium(II)	23	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{ClP}_2\text{Pd}$ (295.0)	Ber. Gef.	24.42 24.68	6.44 6.54	
2 <i>trans</i> -Chlorohydridobis(methyldiphenylphosphan)palladium(II)	91	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClP}_2\text{Pd}$ (419.2)	Ber. Gef.	57.48 57.82	5.01 5.38	
3 <i>trans</i> -Chlorohydridobis(triisopropylphosphan)palladium(II)	77	$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{ClP}_2\text{Pd}$ (463.3)	Ber. Gef.	46.66 46.58	9.35 9.26	
4 <i>trans</i> -Hydrido(trifluoroacetato)bis(triisopropylphosphan)palladium(II)	40	$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (540.9)	Ber. Gef.	44.41 45.50	7.96 7.38	
6 <i>trans</i> -Dichlorobis(triisopropylphosphan)palladium(II)	57	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (497.8)	Ber. Gef.	43.43 43.00	8.44 8.58	
7 <i>trans</i> -Benzylbromobis(trimethylphosphan)palladium(II)	72	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BrP}_2\text{Pd}$ (429.6)	Ber. Gef.	36.33 36.33	5.82 5.76	24.78 25.04
8 <i>trans</i> -Benzylbromobis(triphenylphosphan)palladium(II)	71	$\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{BrP}_2\text{Pd}$ (802.0)	Ber. Gef.	64.40 63.87	4.70 4.52	13.27 13.00

Darstellung von trans-[(PiPr₃)₂PdH(OCOCF₃)] (4): Eine Lösung von 580 mg $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_3$ (1.0 mmol) in 10 ml Methanol wird mit einigen Tropfen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Es tritt sofort eine Aufhellung der Lösung ein. Nach 30 min wird i. Hochvak. eingeeengt, der verbleibende ölige Rückstand mit Methanol/Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 2.

Darstellung von [(PMe₃)₃PdH]BPh₄ (5): Eine Lösung von 100 mg **1** (0.30 mmol) in 5 ml Methanol wird rasch mit 50 μl PMe_3 (0.5 mmol) und einem Überschuß (ca. 1 mmol) NaBPh_4 versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der mit Methanol/Ether gewaschen und aus THF/Ethanol umkristallisiert wird. Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit denjenigen einer authentischen Probe²⁾.

Darstellung von trans-[(PiPr₃)₂PdCl₂] (6): Eine Lösung von 290 mg $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_3$ (0.5 mmol) in 5 ml Ether wird bei -50°C mit einem Überschuß an HCl (gesättigte Lösung in Ether) versetzt.

Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmt und nach 2 h das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein blaßgelber Feststoff, der aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert wird. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 2.

Darstellung von trans-[(PR₃)₂Pd(CH₂Ph)Br] (7, 8): Eine Lösung von ca. 1.0 mmol Pd(PMe₃)₄ bzw. Pd(PPh₃)₄ in 10 ml Ether wird mit einem ca. 3fachen Überschuß von PhCH₂Br versetzt. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen und nach 10 min Rühren wiederum umkristallisiert. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 2. – MS für 7: $m/e = 428$ (1%; M⁺), 418 (16; (PMe₃)₂PdBr₂⁺), 352 (6; M⁺ – PMe₃), 339 (94; (PMe₃)₂PdBr⁺), 258 (100; Pd(PMe₃)₂⁺).

- 1) XXXVIII. Mitteil.: H. Werner, B. Heiser, B. Klingert und R. Dölfel, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 2) H. Werner und W. Bertleff, J. Chem. Res. (M) **1978**, 2720; (S) **1978**, 201.
- 3) K. Kudo, M. Hidai, T. Murayama und Y. Uchida, J. Chem. Soc. D. **1970**, 1701.
- 4) T. Hosokawa und P. M. Maillis, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4924 (1973); D. J. Mabbott und P. M. Maillis, J. Organomet. Chem. **102**, C 34 (1975).
- 5) H. C. Clark, A. B. Goel und S. Goel, Inorg. Chem. **18**, 2803 (1979).
- 6) W. Bertleff und H. Werner, Z. Naturforsch., Teil B **37** (1982), im Druck.
- 7) F. Cariati, R. Ugo und F. Bonati, Inorg. Chem. **5**, 1128 (1966).
- 8) G. Schmid und L. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 994 (1971).
- 9) A. V. Kramer und J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7832 (1974); siehe auch T. L. Hall, M. F. Lappert und P. W. Lednor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1448.
- 10) W. Kuran und A. Musco, Inorg. Chim. Acta **12**, 187 (1975).

[199/82]