

Chem. Ber. 116, 823–826 (1983)

Basische Metalle, XXXIX<sup>1)</sup>**Oxidative Additionsreaktionen von HCl und CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H an Phosphanpalladium(0)-Komplexe**

Helmut Werner\* und Werner Bertleff

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

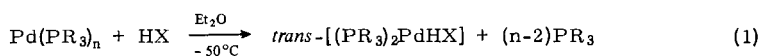
Eingegangen am 23. Juni 1982

**Basic Metals, XXXIX<sup>1)</sup>****Oxidative Addition Reactions of HCl and CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H to Phosphanepalladium(0) Complexes**

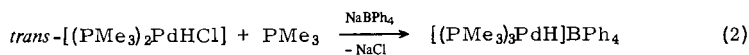
Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(PMePh<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, and Pd(PiPr<sub>3</sub>)<sub>3</sub> react with HCl at low temperatures to form *trans*-[(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdHCl] (1–3). The corresponding complex *trans*-[(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdH(OCOCF<sub>3</sub>)] (4) is obtained from Pd(PiPr<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. The reactions of Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> with benzyl bromide lead to *trans*-[(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(CH<sub>2</sub>Ph)Br] (7, 8).

Kürzlich hatten wir darüber berichtet, daß die Phosphanpalladium(0)-Komplexe Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(PMePh<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und Pd(PiPr<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sehr bereitwillig mit Alkyl-, Aryl- und Acylhalogeniden reagieren<sup>2)</sup>. Dabei entstehen vorwiegend die Neutralverbindungen *trans*-[(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(R')X] (R' = Me, Ph, COMe, COPh; X = Cl, I), die für PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub> problemlos in die BPh<sub>4</sub>-Salze der Kationen [(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdR']<sup>+</sup> überführbar sind.

Wie wir jetzt fanden, sind ausgehend von Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(PMePh<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und Pd(PiPr<sub>3</sub>)<sub>3</sub> auch entsprechende Hydridopalladium-Komplexe *trans*-[(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdHX] (1–4) zugänglich. Verbindungen dieses Typs waren bisher nur mit PPh<sub>3</sub> und sehr sperrigen Phosphanen wie PCy<sub>3</sub> und PtBu<sub>3</sub> bekannt<sup>3–5)</sup>.

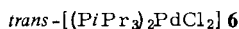


|   | PR <sub>3</sub>    | X                               |
|---|--------------------|---------------------------------|
| 1 | PMe <sub>3</sub>   | Cl                              |
| 2 | PMePh <sub>2</sub> | Cl                              |
| 3 | PiPr <sub>3</sub>  | Cl                              |
| 4 | PiPr <sub>3</sub>  | CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> |



1

5



1 und 2 sind in festem Zustand bei –30°C unter N<sub>2</sub> etwa einen Tag lang haltbar. In Lösung zersetzen sie sich dagegen sehr rasch. Vermutlich besitzen 1 und 2, ebenso wie 4, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung

eine fluktuierende Struktur, da im  $^1\text{H}$ -Spektrum keine PH-Kopplung des Signals des hydridischen Wasserstoffatoms auftritt. Die Reaktion von **1** mit  $\text{PMe}_3$  führt in Gegenwart von  $\text{NaBPh}_4$  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 erhielten<sup>2)</sup>.

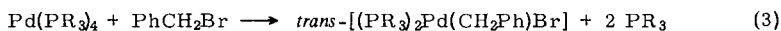
Der Komplex **3**, der auch aus  $(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\text{Pd}(\eta^2\text{-CS}_2)$  und  $\text{HCl}$  entsteht<sup>6)</sup>, ist im Gegensatz zu **1** und **2** sehr stabil. Seine *trans*-Konfiguration (und seine auch in Lösung starre Struktur) geht aus der Tripletttaufspaltung des Pd-H-Signals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum hervor (siehe Tab. 1). Mit einem Überschuß an  $\text{HCl}$  reagiert **3** zu *trans*- $[(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\text{PdCl}_2]$  (**6**). Die schon früher<sup>3,7)</sup> 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,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR: in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  in ppm gegen TMS int., für PdH TMS ext.;  $^{31}\text{P}$ : in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  10:1,  $\delta$  in ppm gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.; *J* und *N* in Hz)

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

a) Als Film. – b) Signale der *PPh*- und  $\text{CH}_2\text{Ph}$ -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  $[(\text{PMe}_3)_2\text{PdBr}]_2$ <sup>2)</sup> bzw.  $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdBr}]_2$ <sup>8)</sup> ist nicht nachweisbar. Wir nehmen daher an, daß **7** und **8** durch oxidative Addition von  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  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  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  postuliert<sup>9)</sup>.



**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 dargestellt<sup>10)</sup>. – NMR: Varian T 60 und XL 100. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

*Darstellung der Chlorohydridopalladium(II)-Verbindungen trans-[(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdHCl] (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  $-50^\circ\text{C}$  eine genau äquimolare Menge HCl (gesättigte Lösung in Ether; Gehaltsbestimmung durch Titration) gegeben. Nach 20 min Rühren bei  $-50^\circ\text{C}$  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;  $\text{M}^+$ ), 426 (98;  $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ), 266 (49;  $\text{PdPiPr}_3^+$ ).

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

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

*Darstellung von trans-[(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdH(OCOCF<sub>3</sub>)] (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 [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PdH]BPh<sub>4</sub> (5):* Eine Lösung von 100 mg **1** (0.30 mmol) in 5 ml Methanol wird rasch mit 50  $\mu\text{l}$   $\text{PMe}_3$  (0.5 mmol) und einem Überschuß (ca. 1 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit denjenigen einer authentischen Probe<sup>2)</sup>.

*Darstellung von trans-[(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (6):* Eine Lösung von 290 mg  $\text{Pd}(\text{PiPr}_3)_3$  (0.5 mmol) in 5 ml Ether wird bei  $-50^\circ\text{C}$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert wird. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 2.

*Darstellung von trans-[(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(CH<sub>2</sub>Ph)Br] (7, 8):* Eine Lösung von ca. 1.0 mmol Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bzw. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 10 ml Ether wird mit einem ca. 3fachen Überschuß von PhCH<sub>2</sub>Br 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert. Ausbeute und analytische Daten: Tab. 2. – MS für 7:  $m/e = 428$  (1%; M<sup>+</sup>), 418 (16; (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdBr<sub>2</sub><sup>+</sup>), 352 (6; M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub>), 339 (94; (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdBr<sup>+</sup>), 258 (100; Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>).

- 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]