

TETRAMETHYLCYCLOBUTADIEN-PALLADIUMDICHLORID DURCH LIGANDENTRANSFER AUS DEM $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{AlCl}_3$ - σ -KOMPLEX

HEINZ HOBERG ^{*}, HANS JOSEF RIEGEL und KLAUS SEEVOGEL ^{*}

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 01 13 25, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr
(B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Dezember 1981)

Summary

The $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{AlCl}_3$ σ -complex (II), which is formed by cyclodimerisation of 2-butyne and AlCl_3 , reacts with $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ (I) by ligand transfer, giving the $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{PdCl}_2$ π -complex (III). Properties of this first tetramethyl cyclobutadienepalladium complex (III) are reported. The structure determination is based on chemical degradations and in particular on spectroscopic analyses.

Zusammenfassung

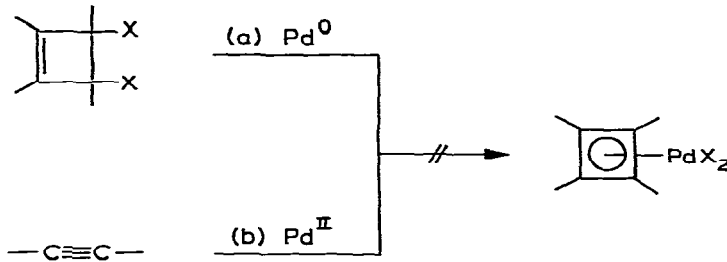
Der durch Cyclodimerisation von 2-Butin an AlCl_3 entstehende $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{-AlCl}_3$ σ -Komplex (II) reagiert mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ (I) im Sinne eines Ligandentransfers zum $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{PdCl}_2$ π -Komplex (III). Eigenschaften dieses erstmals hergestellten Tetramethylcyclobutadien-Palladium Komplexes (III) werden aufgeführt. Die Strukturermittlung beruht auf chemischen Abbaureaktionen und insbesondere auch spektroskopischen Analysemethoden.

Einleitung

Alkine werden bekanntermassen sowohl durch Hauptgruppen- [1] als auch Übergangsmetall-Verbindungen [2] cyclooligomerisiert. Dimere Alkin-Zwischenstufen lassen sich abfangen; so in Form des σ -Komplexes $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{-AlCl}_3$ [3], ausserdem als σ - π -Komplex z.B. beim Palladium [4] und darüber hinaus auch als Bis(σ)-Komplex (Metallacyclopentadien) [5]. Sowohl die σ - π -[4] als auch die Bis(σ)-Komplexe [6] isomerisieren zu π -Cyclobutadien-Übergangsmetall-Verbindungen.

^{*} Korrespondenzautor.
^{*} Spektroskopie.

Wir hatten schon über eine neuartige Methode berichtet, bei der durch Ligandentransfer aus dem $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{AlCl}_3$ - σ -Komplex mit Nickel(0)- bzw. Nickel(II)-Verbindungen der $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiCl}_2$ - π -Komplex, "Criegee-Komplex" [7], entsteht [8]. Es galt nun zu prüfen, ob diese Methode allgemeiner anwendbar ist und sich somit ein Weg zu bisher noch nicht zugänglichen Tetramethylcyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexen eröffnet. Wir wählten zunächst das Palladium, da bekannt ist, dass sowohl die "klassische Methode" [7] mit Palla-

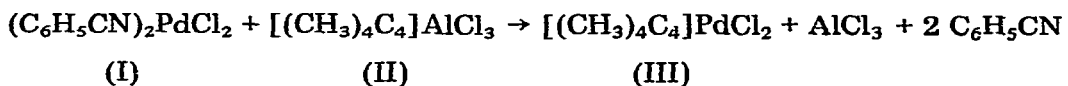


dium(0) (a) [9,9a], als auch die Cyclodimerisation des 2-Butins an Palladium(II)-Verbindungen (b) [10] nicht das Tetramethylcyclobutadien-Palladiumdichlorid liefert.

Als geeignetes Palladiumedukt wählten wir Bis(benzonitril)-Palladiumdichlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, da dieses in Methylchlorid gut löslich ist und auch schon zur Darstellung vielfältiger Alken-Palladium-Komplexe eingesetzt wurde [11].

Darstellung und Eigenschaften

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ (I) liefert in Methylchlorid bei -20°C mit $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{AlCl}_3$ (II) einen feinkristallinen, gelben Niederschlag. Die abgetrennten Kristalle enthalten den angestrebten Palladium-Komplex (III), die jedoch noch zur Entfernung von anhaftendem AlCl_3 einer speziellen Aufarbeitung mit Benzonitril und Ethanol unterworfen werden müssen. Letztlich lässt sich dann III aus Methylchlorid umkristallisieren. Es fällt dabei in wohlausgebildeten, gelben Kristallen [12] in analysenreiner Form in 32% Ausbeute an.

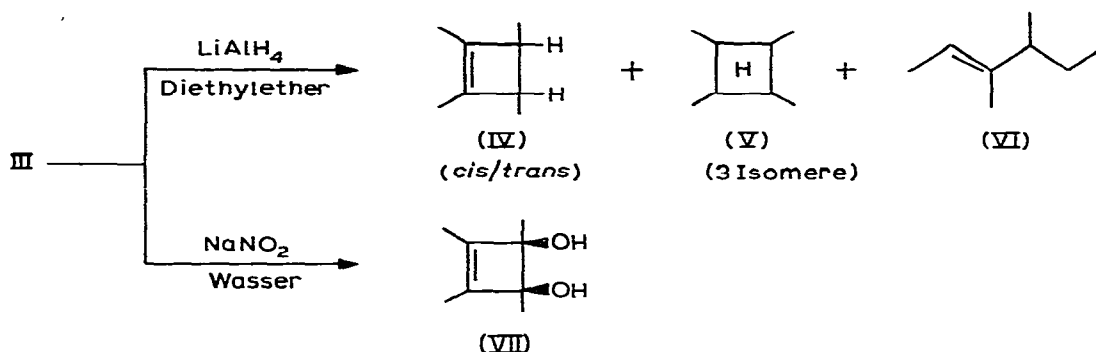


III ist eine an der Luft bei Raumtemperatur stabile, diamagnetische Verbindung, die unter Luftabschluss bei ca. 170°C schmilzt (Zers.). III ist in Benzol, Hexan, Diethylether oder Tetrahydrofuran nur wenig löslich, relativ gut hingegen in Methylchlorid, Chloroform, Acetonitril und Nitromethan. Die vaporimetrisch in CHCl_3 ermittelte relative Molekülmasse von 299 für III (ber.: 286) weist auf eine in Lösung monomere Struktur hin.

Strukturzuordnung

(a) *Chemisch.* Als Strukturbeweise für das in III vorliegende Tetramethylcyclobutadien-Gerüst sind die bei der Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid,

sowie das durch Oxidation mit Natriumnitrit erhaltenen Produkte anzusehen. So entstehen aus III mit LiAlH_4 in Diethylether/Tetrahydrofuran die viergliedrigen Carbocyclen (IV) in 65.7% und V in 22.4% sowie das offenkettige C_8 -Alken (VI) in 1.4% Ausbeute.



Bei Umsetzung von III mit wässrigem NaNO_2 bei 0°C wird in 42% Ausbeute ausschliesslich das cyclische *cis*-Diol (VII) erhalten.

(b) *Spektroskopisch.* Das IR-Spektrum (KBr) von III zeigt im Vergleich zum "Ni-Komplex" [13] nur geringfügige Abweichungen, was sowohl die Bandenlagen als auch die relativen Intensitäten betrifft (Tabelle 1).

TABELLE 1

IR-WELLENZÄHLEN^a AUSGEWÄHLTER INNERLIGANDSCHWINGUNGEN VON III IM VERGLEICH ZUM "Ni-Komplex" IN cm^{-1}

$[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{PdCl}_2$ (III)	1548, s ^b	1400, (sh)m	1287, w	1218, m	1071, s	994, ss	915, w	622 w
$[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{NiCl}_2$	1542, s	1390, (sh)m	1291, w	1205, m	1076, s	999, ss	914, w	622 m

^a Die IR-Spektren wurden mit dem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Valenz- und Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe sind nicht aufgeführt. ^b ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter.

Die signifikante Ähnlichkeit der Spektren belegt eindeutig das Vorliegen strukturgleicher $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]$ -Gerüste für beide Komplexe. Insbesondere wird wie beim "Ni-Komplex" (vgl. Lit. 13) auch beim Palladium-Komplex eine auffallend hohe Lage (1548 cm^{-1}) für die asymmetrische Ringschwingung des komplexierten, cyclischen Systems beobachtet.

Von III konnte im festen Zustand auch das Raman-Spektrum* aufgenommen werden. Hier treten im Bereich der asymmetrischen Ringschwingung zwei Linien bei 1548 cm^{-1} (IR aktiv) und bei 1532 cm^{-1} (IR inaktiv) auf. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Annahme einer lokalen C_{4v} Symmetrie für die C_4 -Cyclus-Palladium-Einheit, wobei den genannten Schwingungen die Rasse *E* bzw. *B*₂ zukommt.

* Gerät: Coderg LRT-700, Erregerlinie 6471 \AA (Krypton-Ionen-Laser, Spectra Physics).

Gerüstschwingungen des Komplexes werden im Ramanspektrum bei 460 und 425 cm^{-1} (Pd-Ring-Valenz- bzw. Ring-Kippschwingung), bei ~ 260 und ~ 215 cm^{-1} (Pd-Cl-Schwingungen) und bei 180 cm^{-1} gefunden.

Das UV/Sichtbar-Spektrum * von $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_4]\text{PdCl}_2$ in Methylenchlorid zeigt Absorptionen bei 365 nm ($\log \epsilon = 3.5$), 270 nm (Schulter) und 238 nm ($\log \epsilon = 4.1$).

Im Vergleich zum analogen Ni-Komplex sind die Banden hypsochrom verschoben. Die relativ starke Verschiebung der langwelligsten Absorption, die im Criegee-Komplex bei 503 nm liegt und einem 4- oder 5-fach koordinierten Nickel(II) zuzuordnen ist [13], entspricht dem Einfluss des Metalls, der aufgrund bekannter spektrochemischer Beziehungen [14] beim Übergang von Nickel zu Palladium zu erwarten ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum weist für die Methylprotonen erwartungsgemäss ein Singulett bei δ 1.53 ppm (CD_2Cl_2) auf. Ebenso belegt das $^{13}\text{C-NMR}$ (Protonen-entkoppelt) Spektrum in CD_2Cl_2 durch zwei Singulette die Äquivalenz der Methylgruppen wie auch die der Ring-C-Atome. Hierbei lässt sich das Signal bei 10.17 ppm der Methyl-Gruppe und das bei 116.08 ppm den Cyclobutadien-C-Atomen zuordnen.

Das MS-Spektrum liefert weder ein Molekülion, noch lassen sich aus den ermittelten Fragmentionen Strukturhinweise für III ableiten.

Experimentelles

Herstellung von III

Zu einer auf -5°C gekühlten Lösung von 6.68 g (17.42 mmol) I [15] in 100 ml Methylenchlorid wird eine auf -20°C gekühlte Lösung von 4.21 g (17.42 mmol) II [3] in 60 ml Methylenchlorid innerhalb von 5 Stdn. getropft und noch ca. 3 Stdn. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine gekühlte Fritte (-10°C) abfiltriert, mehrfach mit gekühltem Chloroform gewaschen, anschliessend am Vakuum getrocknet und der intensiv gelb gefärbte Rückstand (6.15 g) aus einer Lösung von Benzotrifluorid/Methylenchlorid (1/3) umkristallisiert. Die erneut abgetrennten Kristalle (ca. 2.5 g) werden zur Entfernung des noch anhaftenden Aluminiumchlorids mit einer auf 0°C gekühlten Lösung von Ethanol/Tetrahydrofuran (2/1) digeriert. Das zurückbleibende gelbe Pulver wird aus Methylenchlorid umkristallisiert. Erhalten: 1.61 g (5.64 mmol, 32.4%), gelb, Fp.: 170°C (Zers.) Analyse: Gef.: C, 33.62; H, 4.07; Pd, 37.46; Cl, 24.78; Molmasse (Vaporimetr. in Chloroform) 299. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PdCl}_2$ (285.5) ber.: C, 33.66; H, 4.24; Pd, 37.27; Cl, 24.8%.

Umsetzungen von III

(a) *Mit Lithiumaluminiumhydrid.* Zu einer auf -15°C gekühlten Suspension von 0.42 g (1.47 mmol) III in 15 ml Diethylether wird eine Lösung von 61.5 mg (1.62 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml Tetrahydrofuran getropft, wobei eine Farbänderung gelb \rightarrow grün \rightarrow dunkelbraun erfolgt und letztlich metallisches Palladium ausfällt. Das Palladium wird abfiltriert, die Lösung mit 10 ml Wasser

* Gerät: Cary-14.

hydrolysiert, mit Ether extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und die Zusammensetzung des Rückstandes (ca. 0.15 g) im Vergleich mit authentischen Produkten [16] mit Hilfe der GC-MS-Kopplung ermittelt. Erhalten: (a) *cis-trans*-Gemisch (17.2, 48.5%) IV, (b) drei Isomere (11.9; 3.2; 7.3%) V und (c) 1.4% VI. Die Isomeren wurden nicht zugeordnet.

(b) *Mit Natriumnitrit.* Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 0.66 g (2.31 mmol) III in 15 ml Wasser wird eine Lösung von 0.30 g (4.40 mmol) Natriumnitrit in 15 ml Wasser innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei eine Farbänderung über rot nach dunkelbraun eintritt. Man erwärmt allmählich auf 20°C, versetzt mit ca. 2 ml 2 N H₂SO₄, gibt dann ca. 3 g Natriumchlorid zu und extrahiert mehrfach mit ca. 40 ml Cyclohexan. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand (ca. 0.2 g) im Vergleich mit einer authentischen Probe [17] mit Hilfe der IR, MS, GC und ¹H-NMR als das *cis*-Diol VII charakterisiert. Erhalten: 0.14 g (0.99 mmol, 42%) VII, Fp.: 90°C.

Literatur

- 1 W. Schäfer und H. Hellmann, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 518.
- 2 K.P.C. Vollhardt, *Accounts Chem. Res.*, 10 (1977) 1; W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.*, 560 (1948) 1.
- 3 J.B. Koster, G.T. Timmermans und H. v. Bekkum, *Synthesis*, (1971) 69.
- 4 E.A. Kelley und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 167; K. Tatsumi und M. Tsutsui, *J. Molec. Catal.*, 13 (1981) 117.
- 5 P.M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 200 (1980) 161.
- 6 H. Hoberg und W. Richter, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 355.
- 7 R. Criegee und G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, 623 (1959) 1.
- 8 H. Hoberg und H.J. Riegel, *J. Organometal. Chem.*, 229 (1982) 85.
- 9 G. Freund, *Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe* 1965.
- 9a P.L. Timms beschreibt in einem Vortragsreferat aus 1,2,3,4-Tetramethyl-3,4-dichlorocyclobuten bei -100°C mit Palladium-Atomen den [(CH₃)₄C₄]PdCl₂ Komplex erhalten zu haben. Jedoch sind dort weder physikalische noch chemische Daten zur Strukturcharakterisierung angegeben. P.L. Timms in A. Müller und E. Diemann (Eds.), *Transition Metal Chemistry*, Verlag Chemie, 1981, S. 23–30.
- 10 H. Diel, H. Reinheimer, J. Moffatt und P.M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2276.
- 11 P.M. Maitlis in *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. I, Chap. IV, S. 150, Academic Press, New York, 1971.
- 12 C. Krüger und R. Goddard, die Röntgenstrukturanalyse ist in Vorbereitung.
- 13 H.P. Fritz, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 258.
H.P. Fritz, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 415.
- 14 C.K. Jørgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon, Oxford, 1962.
- 15 M.S. Kharasch, R.C. Seyler und F.R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 882.
- 16 P.W. Jolly und G. Wilke, in *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Chap. 9, P. 415, Academic Press, New York, 1975; G. Freund, *Dissertation Technische Hochschule Karlsruhe*, 1965.
- 17 Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 5176K, Sadtler Standard NMR Spectra 368M.