

**BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)AMID-KOMPLEXE DES PLATINS,
PALLADIUMS UND NICKELS. KRISTALLSTRUKTUR DES
N-METHYLIERUNGSPRODUKTS $\{CH_3N[(C_6H_5)_2P]_2\}_2Pd^{2+} 2SO_3F^-$**

HUBERT SCHMIDBAUR*, SYBILLE LAUTESCHLÄGER und BEATRIX MILEWSKI-MAHRLA
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046
Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. März 1983)

Summary

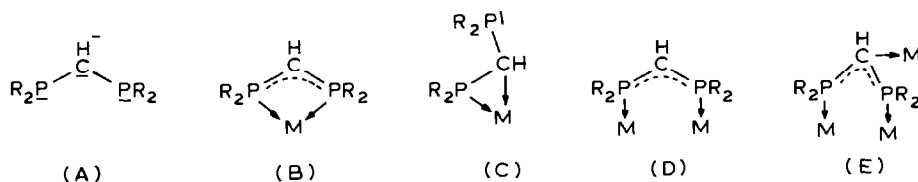
Reaction of lithiated bis(diphenylphosphino)amine, $[(C_6H_5)_2P]_2N^- Li^+$, with K_2PtCl_4 or $PdCl_2$ (in the presence of trimethylphosphine) yields the homoleptic bis[bis(diphenylphosphino)amide] complexes I and II, respectively. With $NiCl_2/(CH_3)_3P$ the chloro-bridged dinuclear complex III is obtained. A symmetrical bonding of the $Ph_2P=N=PPh_2$ anion to the metal through the phosphorus atoms is indicated for these diamagnetic, deep-yellow (I, II) or red (III) complexes by ^{31}P NMR spectroscopy ($J(PtP)$ 1812 Hz for I). I and II are dissolved in CF_3COOH with protonation at the nitrogen atoms to give bis(diphenylphosphino)amine complexes IV and V, respectively ($J(PtP)$ 2080 Hz for IV). IV and V are 1:2 electrolytes in CH_3NO_2 . Methylation of I–III with CH_3OSO_2F leads to the bis(diphenylphosphino)methylamine complexes VI–VIII, of which the palladium compound VII has been structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. VII contains a planar CNP_2PdP_2NC skeleton and is thus based on planar ligand arrays both at Pd and at the two N atoms.

Zusammenfassung

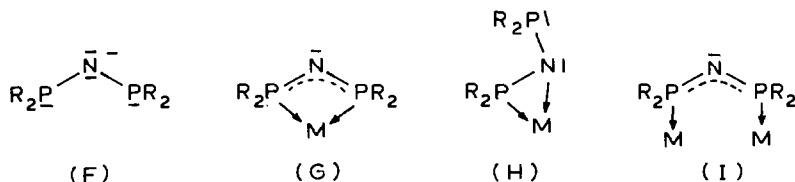
Die Umsetzung von lithiiertem Bis(diphenylphosphino)amin, $Li^+ [(C_6H_5)_2P]_2N^-$, mit K_2PtCl_4 oder $PdCl_2$ (jeweils in Gegenwart von Trimethylphosphin) ergibt die homoleptischen Bis[bis(diphenylphosphino)amid]-Komplexe I bzw. II. Mit $NiCl_2/P(CH_3)_3$ wird der chlor-verbrückte zweikernige Komplex III erhalten. Die symmetrische Bindung der $Ph_2P=N=PPh_2$ Anionen erfolgt in diesen diamagnetischen, tiefgelb (I, II) bzw. rot (III) gefärbten Komplexen über die Phosphor-Atome, wie u. a. durch die ^{31}P -NMR-Spektren nachweisbar ist ($J(PtP)$ 1812 Hz in I). Beim Auflösen von I, II in CF_3COOH erfolgt Protonierung an den N-Atomen zu den Bis(diphenylphosphino)amin-Komplexen IV bzw. V ($J(PtP)$ 2080 Hz in IV). IV und V sind 1:2-Elektrolyte in CH_3NO_2 . Die Methylierung von I–III mit CH_3OSO_2F führt zu den Bis(diphenylphosphino)methylamin-Komplexen VI–VIII, von denen

die Palladium-Verbindung durch Einkristall-Röntgenbeugung strukturell charakterisiert wurde. VII enthält ein planares $\text{CNP}_2\text{PdP}_2\text{NC}$ Skelett und baut sich damit auf planare Ligandanordnungen sowohl am Palladium- als auch an den beiden Stickstoff-Atomen auf.

Der Bis(diorganophosphino)methanid-Ligand A findet in jüngster Zeit wieder [1] steigendes Interesse, da seine komplexbildenden Eigenschaften am Metall eine breite strukturelle Variation zulassen, je nach den geometrischen und elektronischen Anforderungen des Gesamtsystems. Wechselwirkungsschemata der Typen B bis D sind in der Literatur zum Teil schon mehrfach vertreten [2–11]. Dazu kommt eine gewisse Bedeutung der Komplexe für die Derivatisierung am Methanid-Kohlenstoffatom [10].



Der isoelektronische Bis(diorganophosphino)amid-Ligand [9,13] F ist entsprechend vielseitig in seinem Koordinationsvermögen, doch stehen hier vielfach noch detaillierte Untersuchungen aus [9,13–15]



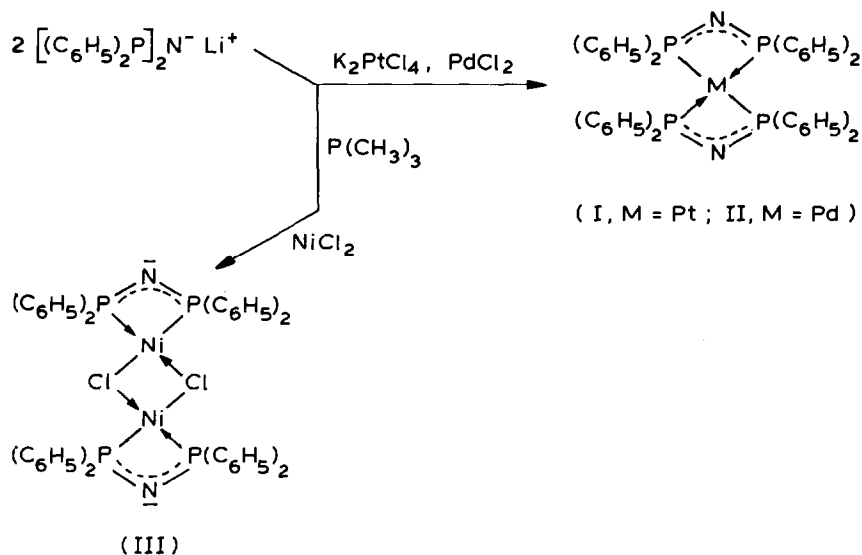
Neben Beispielen für die Typen G und I konnten jüngst u.a. auch erstmals Komplexe vom Typ H isoliert und röntgenographisch gesichert werden [15].

Wir berichten nun über die Synthese von Komplexen des Liganden F ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit den d^8 -Metallen der VIII. Gruppe, deren CH-Analoga (Ligand A, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) ebenfalls vor kurzem beschrieben worden sind [12].

Synthese und Eigenschaften der Komplexe

Zur Darstellung der Komplexverbindungen wird zunächst Bis(diphenylphosphino)amin [13] mittels n-Butyllithium am Stickstoffatom metalliert [14]. Die weiteren Umsetzungen des gebildeten N-Lithiobis(diphenylphosphino)amids mit $\text{K}_2\text{PtCl}_4/\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in Tetrahydrofuran bzw. mit $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ oder $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ im gleichen Solvens liefern im Falle von Platin und Palladium die 2:1-Komplexe I und II, im Falle von Nickel dagegen auch mit Ligandüberschuss nur

den 1:1-Komplex III:

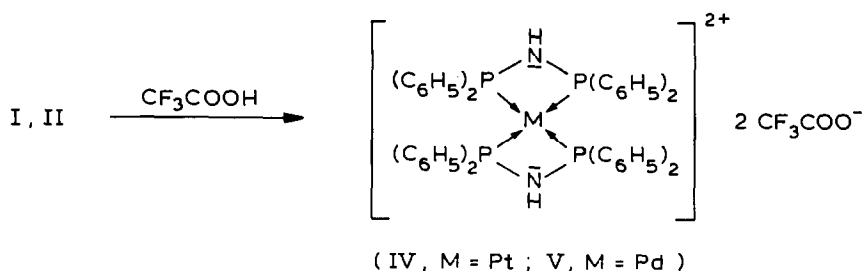


I ist ein thermochromer gelblicher Feststoff, der gegen Luft und Wasser beständig ist und erst bei 330°C unter Rotfärbung schmilzt. Das tiefgelbe II hat ähnliche Eigenschaften und zersetzt sich bei 260°C. Beide Verbindungen sind in allen gängigen Solventien schwer löslich und werden nur von Trifluoressigsäure unter Protonierung gut aufgenommen (s.u.).

Der Nickelkomplex III ist rot gefärbt, Zers. temp. 220°C. Die gefundenen Verhaltensweisen sind nicht unähnlich denen, die für die Methanid-Analoga (B) beschrieben werden [1,3,4,12], so dass auf verwandten Aufbau zu schliessen ist. Die Strukturen sind dort röntgenographisch gesichert [4,12]. Der über die NMR-Spektren feststellbare Diamagnetismus lässt eine quadratisch-planare Umgebung der Metalle erwarten.

Spektren und Derivate

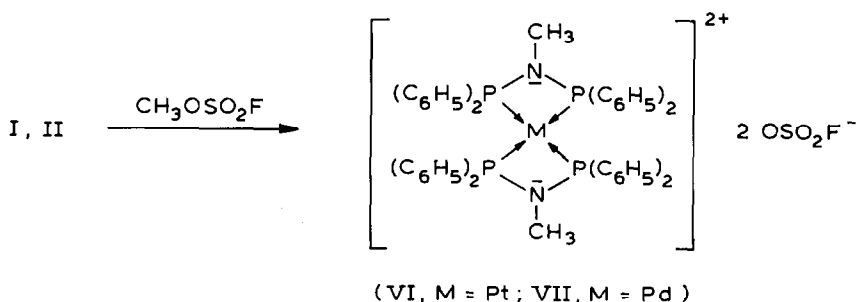
Die ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen von I und II in $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$ zeigen jeweils nur ein Singulettsignal, das im ersteren Fall von Satelliten der $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ -Kopplung begleitet ist. Diese Spektren belegen die Äquivalenz aller vier P-Atome und ihre unmittelbare Bindung an die Metallatome ($^1J(\text{PtP})$ 2080 Hz), sind jedoch vermutlich den doppelt protonierten Formen IV bzw. V zuzuordnen. Die aus den CF_3COOH -Lösungen zurückgewonnenen Produkte zeigen nämlich in CH_3NO_2 elektrische Leitfähigkeit von 2:1-Elektrolyten (ca. $110 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ bei c $5 \cdot 10^{-4} \text{mol l}^{-1}$). Die gelbe Farbe der Komplexe I und II verschwindet beim Auflösen der Materialien in CF_3COOH , und die isolierten CF_3COOH -Addukte sind farblos. Offenbar ist nur der Ligand F ein Chromophor für den sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums. IV ist aus $\text{CHCl}_3/\text{Toluol}$ kristallin erhältlich. (Eine Röntgenbeugungsanalyse ist im Gange).



Die IR-Absorptionen $\nu(\text{P}_2\text{N})$ bei 920 und 850 cm^{-1} für die Komplexe I und II werden bei der Protonierung mit CF_3COOH auf 825 cm^{-1} erniedrigt, was die Reduzierung der PN-Bindungsordnung andeutet.

Unter deutlicher Reaktion werden I und II auch in Chloressigsäureethylester aufgelöst. Die ^{31}P -NMR Spektren dieser Lösungen zeigen zahlreiche Signale von Zersetzungsprodukten, daneben aber bei $\delta 25$ (I) bzw. 25.5 ppm (II) die Resonanzen der jeweiligen Komplexe. $^1J(\text{Pt-P})$ beträgt in diesem Medium 1812 Hz , vermutlich der Wert des noch nicht veränderten Materials. Die Zersetzung schreitet rasch weiter fort, und I oder II können nicht unverändert zurückgewonnen werden. Als Grund ist eine N-Alkylierung anzunehmen.

Entsprechend können I und II mit Fluorsulfonsäuremethylester ("magic methyl") quantitativ N-methyliert werden. Unter Entfärbung entstehen die Metallkomplexe des Bis(diphenylphosphino)methylamins VI und VII. Aus III wird entsprechend VIII erhalten:



Die farblosen Methylierungsprodukte VI–VIII sind in stark polaren Solventien (DMSO) löslich und zeigen darin neue ^{31}P -Singulettsignale (VI: $^1J(\text{PtP}) 2163 \text{ Hz}$). Im ^1H -NMR-Spektrum treten Triplettssignale der CH_3 -Gruppen auf, $^3J(\text{PH}) 4 \text{ Hz}$. Lösungen von VI–VIII in CH_3NO_2 haben bei 22°C Leitfähigkeiten von ca. $180 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($c 5.10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$), womit erneut 2:1-Elektrolyte angezeigt sind. Die Daten sichern die formulierten Strukturen. (Zur Festlegung struktureller Details wurde von VII eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (s.u.)).

Dieses Reaktionsverhalten gegenüber Säuren und Alkylierungsmitteln entspricht gut den Befunden bei den Methanid-Analoga und ist insofern von Bedeutung, als damit im Komplex die Einführung neuer Substituenten möglich ist. Der Aufbau des Liganden am Komplex wäre immer dann von Interesse, wenn der freie Ligand nicht zugänglich ist oder bei der Komplexbildung zu geringe Metallaffinität zeigt.

Röntgenstrukturanalyse des Methylierungsprodukts VII

Die farblosen Kristalle von VII (aus Nitromethan) enthalten zwei Moläquivalente Lösungsmittel und sind nur von mässiger Qualität, sodass das Ergebnis der Strukturbestimmung nicht ganz befriedigen kann.

Die Genauigkeit ist jedoch vor allem bezüglich des Grundgerüsts des Kations völlig ausreichend, um die wichtigsten Strukturkriterien festzulegen.

Danach ist, wie in den Fig. 1 und 2 unmittelbar erkenntlich, das Palladiumatom pseudo-quadratisch planar von vier Phosphoratomen umgeben, die ihrerseits paarweise durch eine Methylimino-Gruppe verknüpft sind. Die zweizählige Drehachse verläuft senkrecht zur PdP_4 -Ebene durch das Metallatom und die beiden Solvensmoleküle und führt auch die beiden Anionen ineinander über (siehe Experimentaltteil). Die beiden Stickstoffatome sind mit ihren Substituenten C(1) und P(1), P(2) annähernd planar konfiguriert, sodass auch insgesamt für das $\text{CNP}_2\text{PdP}_2\text{NC}$ -Gerüst eine fast planare Anordnung resultiert (Fig. 2).

Tabelle 3 gibt Winkel zwischen den entsprechenden Ebenen an. Die mit einer relativ hohen Lagegenauigkeit behafteten Phenylreste sind oberhalb und unterhalb der "PdP₄-Ebene" angeordnet, doch wird wegen der verschiedenen Verdrillungen kein weiteres Symmetrieelement erzeugt.

Die Pd-P-Abstände betragen 230.2(2) bzw. 230.4(3) pm, die P-N-Abstände 170.2(9) bzw. 169.5(8) pm, was für den Metallacyclus PdP_2N eine entsprechend starke Abweichung von einer quadratischen Geometrie bedeutet; der Abstand $d(\text{N}-\text{C}(1))$ beläuft sich auf 148.5(15) pm.

In den SO_3F -Anionen kann nicht zwischen Sauerstoff- und Fluoratomen unterschieden werden, da die Verfeinerungsrechnungen lediglich ein verzerrtes Tetra-

(Fortsetzung s. S. 66)

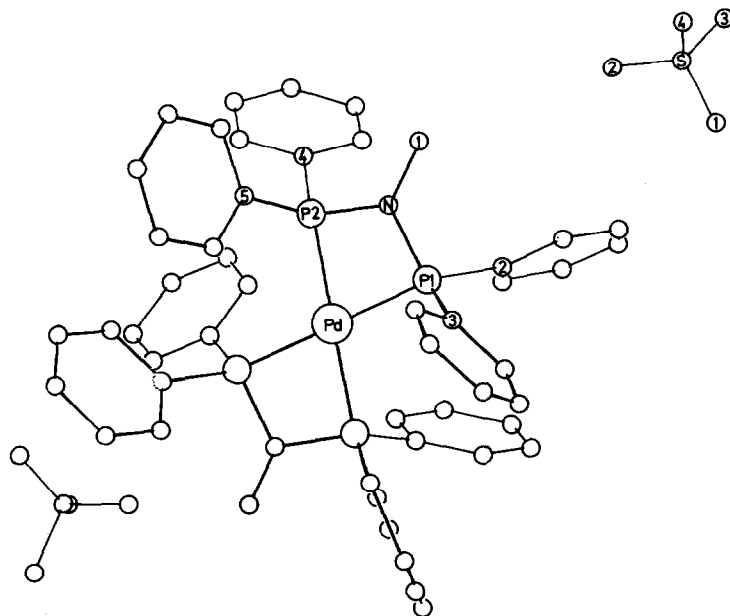


Fig. 1. Projektion von Kation und Anionen (ausgehend von der xz -Ebene jeweils rel. zu x und z um 40° geneigt). Die beiden Nitromethan-Moleküle sind nicht eingezeichnet. Bezüglich der Anionen siehe Text.

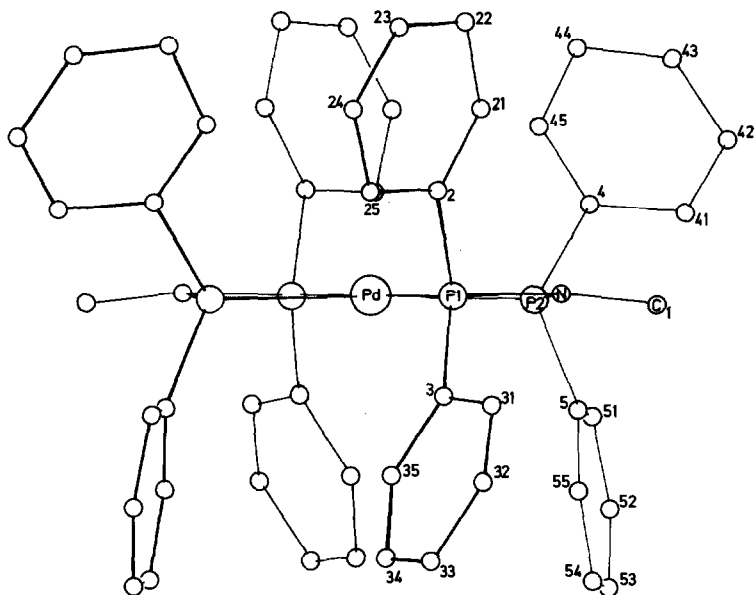


Fig. 2. Projektion des Kations des Komplexes VII auf die xy -Ebene. Das Diagramm zeigt die angenäherte Planarität des $\text{CNP}_2\text{PdP}_2\text{NC}$ -Gerüsts und die vertikal durch das Pd-Atom verlaufende zweizählige Drehachse. Anionen und Solvensmoleküle sind nicht gezeichnet.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°)

Pd–P(1)	230.2(2)	P(1)–C(2)	182.8(11)
Pd–P(2)	230.4(3)	P(1)–C(3)	176.4(12)
P(1)–N	170.2(9)	P(2)–C(4)	179.4(12)
P(2)–N	169.5(8)	P(2)–C(5)	179.1(11)
N–C(1)	148.5(15)		
P(1)–Pd–P(2)	70.29(11)		
P(1)–N–P(2)	102.6(5)		
P(1)–N–C(1)	128.6(8)		
P(2)–N–C(1)	127.7(8)		
Pd–P(1)–N	93.4(3)		
Pd–P(1)–C(2)	116.5(4)		
Pd–P(1)–C(3)	119.5(4)		
N–P(1)–C(2)	109.2(5)		
N–P(1)–C(3)	109.9(5)		
C(2)–P(1)–C(3)	107.1(5)		
Pd–P(2)–N	93.6(3)		
Pd–P(2)–C(4)	119.9(4)		
Pd–P(2)–C(5)	114.5(4)		
N–P(2)–C(4)	110.6(5)		
N–P(2)–C(5)	109.7(5)		
C(4)–P(2)–C(5)	107.6(5)		

TABELLE 2

WINKEL ZWISCHEN FLÄCHENNORMALEN (°)

Ebene 1	Ebene 2	
Pd-P(1)-P(2)	P(1)-P(2)-N	3.8
P(1)-P(2)-N	P(1)-N-C(1)	11.8
P(1)-N-C(1)	P(2)-N-C(1)	14.6

Gleichung der besten Ebene durch Pd-P(1)-N-C(1)-P(2)

$$0.0225x + 0.9997y - 0.0096z - 1.3184 = 0$$

TABELLE 3

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON VII ^a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i>
P(1)	0.1062(2)	0.0872(2)	0.34602(11)	
P(2)	0.1349(2)	0.0842(2)	0.23172(11)	
Pd	0.0000(0)	0.08647(9)	0.25000(0)	
S	0.4483(3)	0.0665(2)	0.5664(2)	
O(1)	0.3929(8)	0.0434(8)	0.6026(5)	
O(2)	0.4096(8)	0.0553(9)	0.4985(6)	
O(3)	0.5263(7)	0.0109(8)	0.5827(5)	
O(4)	0.4849(14)	0.1476(8)	0.5857(9)	
N	0.1885(5)	0.0897(6)	0.3105(4)	
C(1)	0.2832(7)	0.0803(9)	0.3405(5)	
C(2)	0.1122(7)	0.1804(7)	0.3958(5)	1.8(2)
C(21)	0.1425(8)	0.2519(8)	0.3786(6)	3.3(2)
C(22)	0.1418(9)	0.3273(9)	0.4131(7)	4.3(3)
C(23)	0.1025(9)	0.3222(8)	0.4631(6)	3.4(3)
C(24)	0.0688(8)	0.2506(8)	0.4785(6)	3.3(3)
C(25)	0.0720(7)	0.1777(7)	0.4458(5)	2.4(2)
C(3)	0.1183(8)	0.0003(7)	0.3971(5)	2.1(2)
C(31)	0.1823(8)	0.0079(7)	0.4565(5)	2.6(2)
C(32)	0.1891(7)	0.0748(8)	0.4937(5)	3.1(2)
C(33)	0.1362(9)	0.1441(8)	0.4737(6)	3.4(3)
C(34)	0.0758(8)	0.1419(8)	0.4171(6)	3.4(3)
C(35)	0.0655(7)	0.0701(7)	0.3770(5)	2.4(2)
C(4)	0.1672(8)	0.1682(7)	0.1886(5)	2.5(2)
C(41)	0.2419(8)	0.1614(8)	0.1652(6)	2.9(3)
C(42)	0.2652(8)	0.2248(8)	0.1310(6)	3.6(3)
C(43)	0.2121(9)	0.2956(9)	0.1179(6)	4.0(3)
C(44)	0.1370(9)	0.3046(9)	0.1400(6)	3.9(3)
C(45)	0.1176(8)	0.2371(8)	0.1757(6)	3.0(2)
C(5)	0.1610(7)	0.0120(7)	0.1991(5)	1.8(2)
C(51)	0.1488(8)	0.0176(7)	0.1331(6)	2.6(2)
C(52)	0.1550(8)	0.0979(8)	0.1078(5)	3.3(2)
C(53)	0.1683(9)	0.1672(8)	0.1455(6)	3.3(3)
C(54)	0.1790(8)	0.1613(8)	0.2109(6)	3.5(3)
C(55)	0.1761(7)	0.0825(8)	0.2377(5)	2.8(2)
N(3)	0.0000(0)	0.416(2)	0.25000(0)	8.8(6)
C(62)	0.0000(0)	0.343(2)	0.25000(0)	5.7(5)
N(2)	0.0000(0)	0.2897(5)	0.25000(0)	7.5(0)
C(61)	0.0000(0)	0.208(2)	0.25000(0)	7.6(7)
O(7)	0.0550(13)	0.3301(11)	0.2713(9)	8.0(0)
O(6)	0.065(2)	0.4563(15)	0.2526(13)	8.0(0)

(fortgesetzt)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
P(1)	1.7(1)	2.1(1)	1.3(1)	-0.0(1)	0.4(1)	-0.2(1)
P(2)	1.6(1)	2.2(1)	1.5(1)	-0.0(1)	0.4(1)	-0.0(1)
Pd	1.84(6)	2.07(6)	1.38(5)	0.00(0)	0.51(4)	0.00(0)
S	7.4(3)	3.7(2)	5.8(2)	-0.9(2)	4.2(2)	-0.6(2)
O(1)	7.4(7)	8.4(7)	6.5(6)	-1.4(6)	4.1(6)	-3.2(6)
O(2)	5.8(7)	15.2(12)	5.5(6)	-6.3(8)	1.5(5)	-1.3(7)
O(3)	4.8(6)	10.3(9)	5.6(6)	-1.6(6)	-0.7(5)	3.2(6)
O(4)	25.6(18)	4.4(7)	20.9(16)	6.7(9)	16.6(14)	5.1(8)
N	1.7(4)	2.6(4)	1.8(4)	-0.1(4)	0.1(3)	-0.5(4)
C(1)	1.9(5)	5.1(7)	3.0(5)	-0.6(6)	0.7(4)	0.7(6)

^a Isotroper Temperaturfaktor: $T = \exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$; anisotroper Temperaturfaktor: $T = \exp(-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*))$.

oder ergeben. Eine C_{3v} -Symmetrie lässt sich nicht erkennen.

Einzelheiten sind den Tabellen 1, 2 und 3 zu entnehmen. Die Abbildungen enthalten die gewählte Atomnumerierung.

Die Strukturanalyse beweist ungeachtet ihrer nicht befriedigenden Genauigkeit, dass die Methylierung von II mit "magic methyl" am Stickstoffatom eintritt und die Umwandlung von einem Diphosphinoamid- in einen Diphosphinoamin-Komplex einleitet.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Untersuchungen wurden zum Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter einer Inertgasatmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

IR: Perkin-Elmer 577, Nujol-Emulsionen zwischen KBr- oder CsI-Platten.

NMR: Jeol C 60 HL, PMX 60, FX 60; Bruker HX 90. Leitfähigkeit: Philips, PW 9501.

Ausgangsmaterialien. Trimethylphosphin [17], Bis(diphenylphosphino)amin [16]; Lithium-bis(diphenylphosphino)amid [14]; K_2PtCl_2 [18]; $PdCl_2$: Fa. Merck-Schuchardt, München-Hohenbrunn; $NiCl_2$ [18].

Bis[P,N,P-bis(diphenylphosphino)amido]platin(II) (I)

1.67 g Bis(diphenylphosphino)amin (4.33 mmol) werden in 25 ml Toluol gelöst und mit 2.4 ml einer 1.76 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan bei 0°C lithiiert. Der anfallende farblose Niederschlag wird filtriert, zweimal mit 5 ml n-Hexan gewaschen und in Tetrahydrofuran aufgenommen. Zu dieser Lösung (20 ml) gibt man 0.9 g getrocknetes K_2PtCl_4 (2.16 mmol) und 0.07 ml Trimethylphosphan (als Lösungsvermittler). Die Reaktionsmischung wird 12 h am Rückfluss erhitzt, wobei ein leicht gelb gefärbter Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert, zuerst mit THF und Toluol, dann abschliessend mit Wasser gewaschen und i.Vak. getrocknet, Ausb. 1.8 g (86.4%). Gelbfärbung ab 80°C, Braunfärbung ab 260°C, Schmp. 330°C unter Rotfärbung.

Gef.: C, 58.38; H, 4.08; N, 2.73; P, 12.39. $C_{48}H_{40}N_2P_4Pt$ (963.8) ber.: C, 59.79; H, 4.18; N, 2.90; P, 12.85%.

Bis[P,N,P-bis(diphenylphosphino)amido]palladium(II) (II)

Zur Darstellung von II wird wie bei I beschrieben verfahren. Aus 0.5 g $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ (1.85 mmol) entstehen 1.4 g Produkt (Ausbeute 86.4%). Gelber Feststoff, ab 180°C Rotfärbung, Schmp. 260°C (rote Schmelze).

Gef.: C, 65.13; H, 4.64; N, 3.13; P, 13.86. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_4\text{Pd}$ (875.16) ber.: C, 65.87; H, 4.60; N, 3.20; P, 14.07%.

Bis[P,N,P-bis(diphenylphosphino)amido]- μ,μ -dichlorodinickel(II) (III)

Man verfährt wie bei I und II, hält aber eine Temperatur von -15°C ein. Das Produkt wird nur mit THF und Diethylether gewaschen. Aus 0.3 g $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ (1.06 mmol) werden 0.52 g Produkt erhalten (51.2%). Roter Feststoff, ab 150°C Braunfärbung, Schmp. 220°C.

Gef.: C, 57.92; H, 4.25; N, 2.42; P, 12.01; Ni, 12.57; Cl, 8.22. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ni}_2\text{P}_4$ (957.08) ber.: C, 60.18; H, 4.20; N, 2.93; P, 12.94; Ni, 12.26; Cl 7.41%.

Protonierung

Suspensionen von I, II oder III in Chloroform ergeben bei Zusatz von überschüssiger Trifluoressigsäure unter Entfärbung des suspendierten Materials klare Lösungen, aus denen nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. farblose Feststoffe erhalten werden. Die Produkte sind aber nicht solvatfrei, und nur IV wird aus CHCl_3 /Toluol in kristalliner Form isoliert. IV: Schmp. 181°C; löslich in CHCl_3 .

Methylierung

Zu Suspensionen von I–III in Toluol werden bei 0°C zwei Äquivalente $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ gegeben und die Reaktionsgemische auf 25°C erwärmt. III wird sofort, II nach ca. 2 h, I erst nach 12 h völlig (unter Entfärbung) umgesetzt. Bei Abziehen der flüchtigen Anteile verbleiben farblose (VI,VII) bzw. gelbe (VIII) Produkte, die teilweise solvathaltig sind.

VI: Schmp. 260°C; VII: Schmp. 220°C (Zers.); VIII: Schmp. 214°C (Zers.). Löslich in CH_3NO_2 und DMSO.

Gef.: Cl, 6.0. $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ni}_2\text{P}_4 \cdot 2\text{SO}_3\text{F}$ (1185.26) ber.: Cl, 5.98%.

NMR-Spektren (30°C)

δ in ppm, J in Hz. I ($\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) $\delta(\text{P})$ 25.0; $J(\text{PtP})$ 1812. IV (CF_3COOH) $\delta(\text{P})$ 23.0; $J(\text{PtP})$ 2080. VI (DMSO- d_6) $\delta(\text{P})$ 38.1; $J(\text{PtP})$ 2163. $\delta(\text{CH}_3)$ 2.5 t, $J(\text{PH})$ 4. II ($\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) $\delta(\text{P})$ 25.5. V (CF_3COOH) $\delta(\text{P})$ 29.6. VII (DMSO- d_6) $\delta(\text{P})$ 44.5, $\delta(\text{CH}_3)$ 2.7 t; $J(\text{PH})$ 4. III (CH_3NO_2) $\delta(\text{P})$ 57. VIII (DMSO- d_6) $\delta(\text{P})$ 52.3, $\delta(\text{CH}_3)$ 2.4 (überlagert).

Strukturlösung

Kristalldaten: $\text{PdP}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{N}_2(\text{CH}_3)_2^{2+} \cdot 2\text{FSO}_3^- \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2 = \text{PdC}_{52}\text{H}_{52}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_4\text{S}_2$, Molmasse 1225.38. Monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Int. Tab. Nr. 15) $Z = 4$, a 1602.1(4), b 1597.7(3), c 2175.9(4) pm, β 106.01(2)°, V 5353.6 $\times 10^6$ pm³, ρ_{ber} 1.5 g/cm³.

Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁) wurden unter Kühlung 4164 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) vermessen (Mo- K_α , λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator). Davon wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 2815

Strukturfaktoren mit $F_o \geq 4.2\sigma(F_o)$ zur Strukturbestimmung herangezogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Lage des Palladiumatoms wurde mit Hilfe der Patterson-Methode in der Raumgruppe $C2/c$ bestimmt. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Syntex-XTL) konvergierte für 199 Parameter gegen $R_1 = 0.098$ bzw. $R_w = 0.101$. Wasserstoffatome wurden teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Ihre Orts- und Temperaturparameter wurden fest gehalten.

Das Kation besitzt eine zweizählige Achse durch das Palladiumatom in Richtung der y -Achse. Die beiden Nitromethanmoleküle lassen sich auf der zweizähligen Achse nur mangelhaft mit hohen Standardabweichungen verfeinern, die Wasserstoffatome an den Methylgruppen sind nicht lokalisierbar. Ob eine Fehlordnung oder ein Raumgruppenproblem vorliegt, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

Verfeinerungsrechnungen in der Raumgruppe Cc lieferten für das Kation sehr unrealistische Abstände und Winkel, weshalb die Lösung in der Raumgruppe $C2/c$ vorgezogen wurde.

Die mangelhafte Lokalisierbarkeit der beiden Lösungsmittelmoleküle zusammen mit der mässigen Kristallqualität bedingen den relativ hohen R -Wert und die hohen Standardabweichungen der Atomparameter.

Dank

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn Bad Godesberg.

Literatur

- 1 K. Issleib und H.P. Abicht, J. Prakt. Chem. 312 (1970) 456. K. Issleib, H.P. Abicht und H. Winkelmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 388 (1972) 89.
- 2 A. Camus, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio, J. Organomet. Chem. 60 (1973) C39.
- 3 H. Schmidbaur und J.R. Mandl, Angew. Chem., 89 (1977) 679; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 640.
- 4 J.-M. Bassett, J.R. Mandl und H. Schmidbaur, Chem. Ber., 113 (1980) 1145.
- 5 H. Schmidbaur, J.R. Mandl, J.M. Bassett, G. Blaschke und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber., 114 (1981) 4333.
- 6 J.W.A. van der Velden, J.J. Bour, F.A. Vollenbrock, P.T. Beurskens und J.M.M. Smits, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 1162; J.W.A. van der Velden, F.A. Vollenbrock, J.J. Bour, P.T. Beurskens, J.M.M. Smits und W.P. Bosman, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 100 (1981) 148.
- 7 C.E. Briant, K.P. Hall und D.M.P. Mingos, J. Organomet. Chem., 229 (1982) C5.
- 8 H.H. Karsch, Angew. Chem., 94 (1982) 923; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 921.
- 9 H. Schmidbaur, S. Schnatterer, K.C. Dash und A.A.M. Aly, Z. Naturforsch.B, 38 (1983) 62.
- 10 B.L. Shaw und S. Al-Jibori, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 286.
- 11 J. Browning, G.W. Bushwell und K.R. Dixon, J. Organomet. Chem., 198 (1980) C11.
- 12 M.P. Brown und A.Y. Avari, J. Organomet. Chem., 236 (1982) C33.
- 13 D.F. Clemens, H.H. Sisler und W.S. Brey, Inorg. Chem., 5 (1966) 527.
- 14 J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch.B, 35 (1977) 762. J. Ellermann und W. Gruber, Z. Naturforsch.B, 28 (1973) 310.
- 15 H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und B. Milewski-Mahrla, Chem. Ber., 116 (1983) 1403.
- 16 H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem., 349 (1967) 225.
- 17 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem., 4 (1974) 149.
- 18 G. Brauer, Handbuch d. Präp. Anorg. Chemie, 1. Auflage, Ferdin. Enke-Verlag Stuttgart, 1956, S. 1185 bzw. 1154.