

DARSTELLUNG CYCLOMETALLIERTER, HALOGENVERBRÜCKTER ZWEIKERNKOMPLEXE DES PALLADIUMS UND PLATINS

HANS-PETER ABICHT*

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
 DDR-4020 Halle/Saale, Weinbergweg 16 (D.D.R.)*

(Eingegangen den 11. März 1986)

Summary

A new synthesis has been described for the monometallated binuclear complexes of the type $[\mu\text{-BrM}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ER}_2)]_2$ ($M = \text{Pd, Pt; E} = \text{P, As}$). The halogen-bridged binuclear palladium and platinum complexes are readily obtained by the oxidative addition of *o*-bromobenzyl-diorgano-phosphines and -arsines, respectively to $M(\text{dba})_2$ (dba = dibenzylideneacetone). The resulting compounds are characterized by NMR spectroscopic data. The reactions with PPh_3 and *o*- $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ have been discussed.

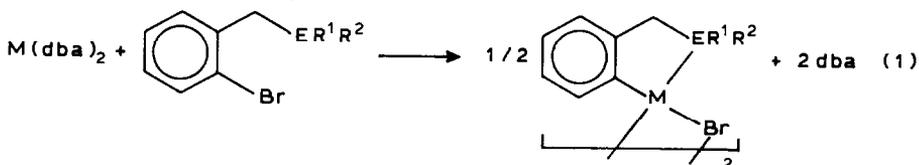
Zusammenfassung

Eine neue Synthese für monometallierte Zweikernkomplexe des Typs $[\mu\text{-BrM}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ER}_2)]_2$ ($M = \text{Pd, Pt; E} = \text{P, As}$) wird beschrieben. Die halogenverbrückten Zweikernkomplexe des Palladiums und Platins sind durch oxidative Addition der *o*-Brombenzyl-diorganophosphine bzw. -arsine an $M(\text{dba})_2$ (dba = Dibenzylidenacetone) leicht erhältlich. Die resultierenden Verbindungen werden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Reaktionen mit PPh_3 und *o*- $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ werden diskutiert.

Monometallierte, halogenverbrückte Zweikernkomplexe stellen vielseitig verwendbare Startverbindungen für weiterführende Synthesen dar [1–3]. Während ein allgemein anwendbarer Syntheseweg für monometallierte, halogenverbrückte Palladiumkomplexe mit Phosphor als Donoratom gefunden wurde [4], versagt diese methode im Fall des Platins, bei dem die Tendenz zur Bildung verbrückter Zweikernkomplexe ohnehin gering ist. Cyclometallierte Phosphorkomplexe des Platins sind auf "klassischem" Wege nur durch Einsatz sterisch anspruchsvoller Phosphine bzw. durch elektronische Unterstützung, wie entsprechende Substituenten am Liganden oder eine geeignete Elektronendichte am Metall, möglich [5]. Besonders

vom Palladium ist bekannt, dass sich Metall(0)-Spezies unter milden Bedingungen in Aryl-Halogen-Bindungen einschleiben [6–8]. Auch gelang mit Phosphinkomplexen des Palladiums eine elektrochemische Cyclometallierung, jedoch verliefen diese Reaktionen unter den von uns gewählten Bedingungen nicht einheitlich ab [9].

Zur Darstellung cyclopalladierter Stickstoffverbindungen hat sich die Verwendung des Bis(dibenzylidenacetone)-palladiums(0) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) als sehr vorteilhaft erwiesen [10,11]. Eigene Untersuchungen ergaben nun, dass sowohl das $\text{Pd}(\text{dba})_2$ als auch das $\text{Pt}(\text{dba})_2$ mit *o*-Brombenzylorganophosphinen oder -arsinen die Titelverbindungen in hoher Reinheit und guten Ausbeuten liefern (Gl. 1).

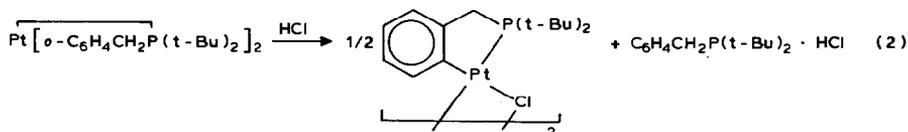


Nr.	M	E	R ¹ R ²
I	Pd	P	Ph
II	Pt	P	Ph
III	Pd	P	PhMe
IV	Pd	P	<i>t</i> -Bu
V	Pt	P	<i>t</i> -Bu
VI	Pd	As	Me
VII	Pt	As	Me

Die Strukturen von I–VI werden NMR-spektroskopisch gestützt (Tabelle 1), wobei im Falle der Verbindungen des Palladiums Übereinstimmung mit den auf anderem Wege synthetisierten Komplexen festzustellen ist [4,12]. Die Arsen-Komplexe wurden zusätzlich analytisch charakterisiert. Für V beispielsweise manifestiert sich die erfolgte Cyclometallierung zusätzlich durch eine Kopplung des Pt mit dem *ortho*-Proton des Phenylringes ($\delta(\text{H}_o)$ 7.69 ppm; $^3J(\text{PtH})$ 56.4 Hz). In der Mehrzahl werden die Komplexe als *cis/trans*(*asym/sym*)-Isomerengemische erhalten.

Während im Falle der Bis-chelate $\overline{\text{M}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2)_2}$ die chemischen Verschiebungen der P-Atome mit identischem Rest R für Pd und Pt nahezu gleich sind [13], ergeben sich für die Komplexpaare I/II und IV/V überraschend Differenzen von 23 bzw. 29 ppm.

Die cyclometallierten Komplexe $\overline{\text{M}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2)_2}$ reagieren mit etherischer HCl in Chloroform unter sofortiger Spaltung der M–C-Bindungen, wobei die "normalen" Benzylorganophosphin-Komplexe resultieren [14]. Eine Ausnahme macht der Komplex mit M = Pt und R = *t*-Bu, wo nach Umsetzung mit HCl das chlorverbrückte Analagon von V identifiziert werden kann (Gl. 2) ($\delta(\text{P})$ 71.9 ppm (s), $^1J(\text{PtP})$ 4.729 Hz; $\delta(\text{P})$ 71.7 ppm (s), $^1J(\text{PtP})$ 4.727 Hz).



Die Spaltung nur einer M–C-Bindung im Falle bis-cyclometallierter Platinkomp-

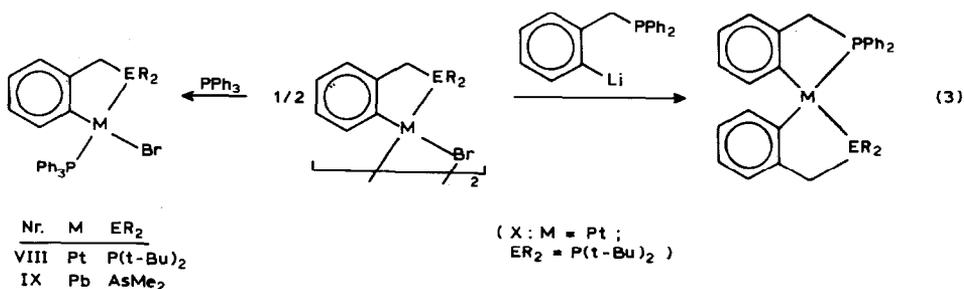
TABELLE 1

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN VON I-VI (δ(ppm); J(Hz))

Nr.	³¹ P	¹ H				
	δ(P) [J(PtP)]	δ(PCH ₂) [² J(PH)]	δ(P-t-Bu) [³ J(PH)]	δ(PMe)	δ(AsCH ₂)	δ(AsMe)
I	56.18 (s)					
II	33.65 (s)					
	[4.712]					
III ^a	32.87 (s)					
	[4.754]					
	48.98 (s)	~ 3.5 ^b		~ 2.0 ^b		
	49.10 (s)					
	49.26 (s)					
IV	100.9 (s)	3.24	1.37 (d)			
		[10.0]	[14.0]			
V	101.2 (s)					
	71.65 (s)	3.04 (d)	1.37 (d)			
	[4.639]	[9.85]	[14.2]			
	71.79 (s)	³ J(PtH)	1.39 (d)			
	[4.641]	43.6 Hz	[14.2]			
VI					3.44 (s)	1.64 (s)

^a *dl*- und *meso*-Form sowie *cis/trans*-Isomere. ^b Schlecht aufgelöst.

lexe mit HCl beobachteten bereits Cheney und Shaw [15]. Ausgewählte Versuche zur chemischen Reaktivität sind in Gl. 3 zusammengefasst.



Mit Triphenylphosphin wird wie üblich die Halogeno-Brücke gespalten, und es werden die Einkernkomplexe VIII und IX erhalten. Erwartungsgemäss stehen sich in beiden Verbindungen der anionische Phenylligand mit seinem grossen *trans*-Einfluss und das Halogen mit einem relativ geringen *trans*-Einfluss in *trans*-Position gegenüber, da dies zu einer Stabilisierung des Systems führt. Dieser Sachverhalt wird durch die spektroskopischen Eigenschaften untermauert. Für den Komplex VIII beträgt die ²J(PP) 410.9 Hz, was für eine *trans*-Konfiguration zu erwarten ist. Die anderen ³¹P-NMR-Daten sind: δ(P(t-Bu)) 75.9 ppm (d); ¹J(PtP) 3.088 Hz; δ(PPh) 30.6 ppm (d); ¹J(PtP) 2.946 Hz. Im Falle der Verbindung IX zeigt die AsMe-Resonanz im ¹H-Spektrum Dublettstruktur mit einer ⁴J(PH) von 1.05 Hz, was wiederum die *trans*-Stellung des PPh₃-Liganden belegt (δ(AsMe) 1.70 ppm (d); δ(CH₂) 3.46 ppm(s)).

Wie schon vom entsprechenden Palladium-Vertreter bekannt [14], setzt sich auch V mit dem *o*-Lithiobenzylidiphenylphosphin zum asymmetrischen Metallacyclus X in glatter Reaktion um. Wie die ^{31}P -NMR-Daten belegen, entsteht erwartungsgemäss ausschliesslich der *cis*-Komplex. Die sehr kleine Kopplungskonstante $J(\text{PP})$ 10.7 Hz ist damit zu erklären, dass für Chelate eine derartige Kopplung aus zwei Komponenten besteht, nämlich einem "through-the-metal"- und einem "through-the-backbone"-Anteil. Für Fünfring-Chelate sind diese beiden Teilbeiträge nahezu gleich, besitzen jedoch unterschiedliche Vorzeichen [18]. Die chemischen Verschiebungen der Phosphor-Kerne ($\delta(\text{P}(\text{t-Bu}))$ 80.5 ppm (d); $\delta(\text{PPh})$ 41.1 ppm (d)) sind denen des entsprechenden Pd-Komplexes vergleichbar. Die Pt-P-Kopplungskonstanten liegen mit $J(\text{PtP}(\text{t-Bu}))$ 1.840 Hz und $J(\text{PtP}(\text{Ph}))$ 1.789 Hz ebenfalls im Bereich des Üblichen und zeigen die *trans*-Stellung des "Carbanions" mit seinem starken *trans*-Einfluss zum Phosphor an.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen werden unter Argon und mit ketyltrockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer HA 100-D15 bzw. wie die ^{31}P -NMR-Spektren mit dem Bruker WP-200 aufgenommen. Wenn im Text nicht anders vermerkt, wurde CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf HMDS (^1H) bzw. 85%iger H_3PO_4 (^{31}P). Die Angabe der Kopplungskonstanten erfolgte in Hz. Ein positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldshift. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; die Ausbeuten nicht optimiert.

$\text{Pd}(\text{dba})_2$ bzw. $\text{Pt}(\text{dba})_2$ werden nach leicht modifizierten Literaturvorschriften gewonnen [16,17].

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Zweikernkomplexe I–VII

5–10 mmol des entsprechenden Phosphins oder Arsins werden mit ca. 60 ml Benzol gelöst und die äquimolare Menge $\text{M}(\text{dba})_2$ bei RT zugefügt. Man rührt die

TABELLE 2

EINZELDATEN DER ZWEIKERNKOMPLEXE I–VII

Nr.	Ausbeute (%)	Schmelzpunkt (°C)/Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analysen (Gef. (ber.)(%))	
				P	Br
I	79	260–264 hellgelb	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (922.79)	6.36 (6.71)	17.59 (17.31)
II	63	> 350 gelbbraun	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$ (1100.17)	5.13 (5.63)	14.03 (14.52)
III	95	218–222 hellgelb	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (798.76)	7.32 (7.75)	20.37 (20.00)
IV	68	244–247 gelb	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (842.92)	7.01 (7.34)	18.61 (18.95)
V	58	329–333 braun	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$ (1020.30)	5.78 (6.07)	16.01 (15.66)
VI	77	210–213 grünlich gelb	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{Br}_2\text{Pd}_2$ (762.62)		21.40 (20.95)
VII	63	281 (Z.) gelbbraun	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{Br}_2\text{Pt}_2$ (940.02)		17.26 (16.99)

Mischung 1 h bei RT, anschliessend 1 h bei 40°C und schliesslich 0.5 h, bei 70°C. Die resultierende Mischung wird gegebenenfalls noch etwas eingengt und der Rückstand abfiltriert. Mit CHCl₃ (HCl-frei) extrahiert man daraus die Komplexverbindungen, die nach Einengen der Lösung mit MeOH gefällt werden. Gegebenenfalls wird nochmals aus CHCl₃/MeOH umkristallisiert (Einzeldaten siehe Tabelle 2).

{[o-(Di-t-butylphosphinomethyl)phenyl]-triphenylphosphin-platin(II)-monobromid}
(VIII)

0.3 g V und 0.15 g PPh₃ werden in ca. 25 ml CHCl₃ 3 h bei RT gerührt. Man filtriert von etwas Ungelösten ab, engt ein und fällt mit MeOH stäbchenförmige, hellgelbe Kristalle. Ausbeute: 0.25 g (55.5%); Fp. 196–199°C. C₃₃H₃₉BrP₂Pt (772.24).

{[o-(Dimethylarsinomethyl)phenyl]-triphenylphosphin-palladium(II)-monobromid} (IX)

1.29 g VI und 0.9 g PPh₃ werden, wie vorstehend beschrieben, in 25 ml CHCl₃ umgesetzt. Es resultieren gelblich-graue Mikrokristalle. Ausbeute: 1.72 g (78.5%); Fp. 135–138°C. C₂₇H₂₇AsBrPPd (643.41).

{[o-(Di-t-butylphosphinomethyl)phenyl]-[o-(diphenylphosphinomethyl)phenyl]-platin(II)} (X)

1.1 g *o*-Brombenzoldiphenylphosphin werden, wie beschrieben, metalliert [19]. Die resultierende Mischung wird auf –5°C gekühlt und 1.65 g V portionsweise zugegeben. Man lässt auf RT erwärmen und rührt noch 3 h bei dieser Temperatur. Man filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht in der angegebenen Reihenfolge mit MeOH, H₂O, MeOH und Ether. Umkristallisieren aus CHCl₃/MeOH liefert einen graubraunen Feststoff. Ausbeute: 1.65 g (75.7%); Fp. 228–230°C. C₃₄H₄₀P₂Pt (705.35).

Literatur

- 1 C. Arlen, M. Pfeffer, O. Bars und D. Grandjean, *J. Chem. Soc.*, (1983) 1535.
- 2 H.-P. Abicht und K. Issleib, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 201.
- 3 H.-P. Abicht, *Z. Chem.*, 24 (1984) 387.
- 4 H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 500 (1983) 31.
- 5 E.M. Hyde, B.L. Shaw und I. Shepherd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1696.
- 6 P. Fitton und E.A. Rick, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 287.
- 7 K.J. Klabunde und F.J.Y. Low, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7674.
- 8 T.L. Hall, M. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1448.
- 9 H.-P. Abicht und H. Tanneberg, *Wiss. Z. Univ. Halle*, XXXI, 1982, H. 1, S. 151.
- 10 P.W. Clark und S.F. Dyke, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 421.
- 11 P.W. Clark und S.F. Dyke, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 389.
- 12 B.L. Shaw und M.M. Truelock, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 517.
- 13 H.-P. Abicht, *Promotion-B-Schrift*, Univ. Halle, 1982.
- 14 H.-P. Abicht und K. Issleib, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) 265.
- 15 A.J. Cheney und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 754.
- 16 Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai und Y. Ishii, *Chem. Commun.*, (1970) 1065; M.F. Rettig und P.M. Maitlis, *Inorg. Synth.*, 17 (1977) 135.
- 17 K. Moseley und P.M. Maitlis, *Chem. Commun.*, (1971) 982.
- 18 S.O. Grim, R.C. Barth, J.D. Mitchell und J. Delgado, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1776.
- 19 H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 422 (1976) 237.