

Preliminary communication

Dichlor(2,3-diphenylcyclopropenyliden)palladium(II)*

KARL ÖFELE

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Januar 1970)

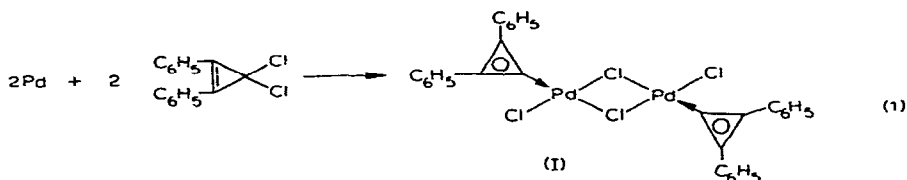
Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0), dargestellt aus 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropen und $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ ¹, ist der erste und bisher einzige Übergangsmetallkomplex mit einem einzähligen Carbenliganden, der nicht durch ein Heteroatom stabilisiert wird. Die Stabilität dieser Verbindung, welche selbst die des analogen Pentacarbonylchrom-Komplexes mit dem stark nucleophilen Imidazolinylliden-Liganden² übertrifft, ist überraschend hoch. Sie zeigt, dass die Einbeziehung des leeren *p*-Orbitals am Carben-Kohlenstoff in ein cyclisch konjugiertes π -Elektronensystem die Komplexbildung nucleophiler Carbene mit Übergangsmetallen ausserordentlich begünstigt.

Die Synthese weiterer Carbenkomplexe nach dem angegebenen Verfahren beschränkt sich allerdings auf die wenigen Metalle, von denen zweifach negativ geladene Carbonylmetallat-Ionen bekannt sind. Da die Bildung von Carbenkomplexen dabei noch häufig durch Nebenreaktionen zurückgedrängt wird, wurden neue Methoden zur Darstellung von Komplexverbindungen cyclischer Carbene gesucht.

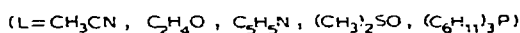
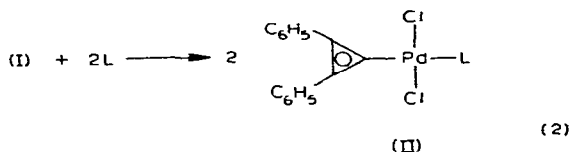
Bei der hohen Reaktivität geminaler Dihalogenide vom Typ des 1,1-Dichlorcyclopropens bot sich dabei auch deren direkte Umsetzung mit Übergangsmetallen als möglicher Syntheseweg an. Die Metalle Palladium und Platin schienen für eine 1/1-Reaktion unter Bildung von Carben-Halogen-Metallkomplexen besonders geeignet zu sein, da sie mit *n*- und π -Donatoren eine grosse Anzahl stabiler Komplexe des Typs $[\text{Hal}_2\text{ML}]_2$ bilden. Ausserdem ist bekannt, dass metallisches Palladium mit Allylhalogeniden zu π -Allyl-Halogen-Komplexen reagiert³

Die Umsetzung von sauerstoff- und wasserfreiem Palladiummohr mit der äquivalenten Menge 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropen in siedendem Benzol lieferte nach 24 Std. ein Gemisch von nicht umgesetztem Palladium und fast farblosen schwerlöslichen Kristallen. Durch Extraktion mit siedendem Methylenchlorid liess sich daraus eine hellgelbe kristalline Verbindung isolieren, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_3\text{Cl}_2\text{Pd}$ ermittelt wurde. Demnach schien die Reaktion wie erwartet nach Gleichung (1) abgelaufen zu sein. Die Ausbeute betrug 76% bez. auf eingesetztes Dichlordiphenylcyclopropen.

*Vorgetragen auf der Hauptversammlung der Ges.deutscher Chemiker am 15. - 20. September 1969 in Hamburg.



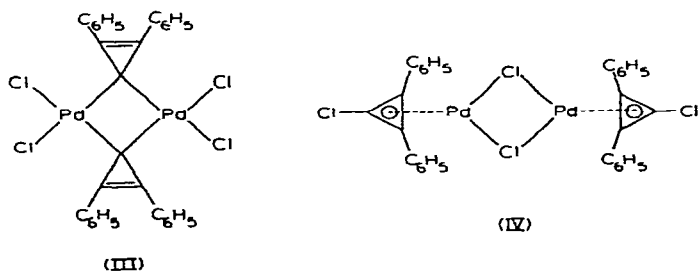
Die diamagnetische und völlig luftstabile Verbindung ist im hohen Vakuum nicht sublimierbar und schmilzt unter Zersetzung bei 215° . Sie ist nahezu unlöslich in Hexan, Benzol und Äther, und nur wenig löslich in Methylenchlorid. In Lösungsmitteln mit stärkerem Donatorcharakter wie Tetrahydrofuran, Acetonitril, Pyridin und Dimethylsulfoxid löst sich I unter Spaltung der Halogenbrücken und Bildung einkerniger Komplexe II (Gl. 2). Erst durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° mit starken Donatoren wie Pyridin



und Tricyclohexylphosphin im Überschuss lässt sich auch der organische Ligand abspalten, wobei di-substituierte Komplexe *trans*- L_2PdCl_2 entstehen. (I) und (II) sind damit wesentlich stabiler als die meisten Palladiumkomplexe mit einzähligen Kohlenstoff-Liganden. Die Pd-C-Bindung scheint ähnlich fest zu sein, wie in den jüngst von Ernp und Baird dargestellten Phosphenylid-Palladiumkomplexen⁵.

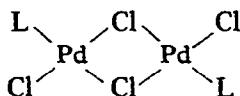
STRUKTUR

Die geringe Löslichkeit von I verhinderte bisher die Bestimmung des Molekulargewichts und die Aufnahme eines NMR-Spektrums. Die Additionsverbindung ($L = (\text{CD}_3)_2\text{SO}$) dagegen zeigt im NMR-Spektrum (in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) nur die 2 Multipletts der Phenylprotonen bei τ 1.5 und 2.2 (Intensitätsverhältnis 2/3). Eine Umlagerung des Diphenylcyclopropen-Ringes scheint demnach bei der Reaktion mit Palladium nicht einzutreten. Dieses Kriterium schliesst allerdings für den neuen Komplex die Strukturen III und IV mit der gleichen Bruttoszusammensetzung wie I noch nicht aus. Ein Triphenylcyclopropenyl-Palladiumkomplex



ähnlich IV ist bereits von Moiseev *et al.* beschrieben worden⁵.

Zwingende Argumente für einen dimeren Carbenkomplex der Strukturformel I mit quadratisch planarer Anordnung der Liganden liefern jedoch die IR-Spektren; die beschriebene Palladiumverbindung zeigt 3 starke Banden bei 352, 287 und 268 cm^{-1} (in Nujol), welche sich unschwer den für Komplexe des Typs



charakteristischen drei Pd–Cl-Valenzschwingungen⁶ zuordnen lassen; an ihrer Stelle treten nämlich im Spektrum des I analogen Dibrom(diphenylcyclopropenyliden)palladiums 2 Banden bei 256 und 167 cm^{-1} auf. Die Tatsache, dass sich im Bereich von 3500 bis 500 cm^{-1} das IR-Spektrum dieser Br-Verbindung mit dem des Cl-Komplexes deckt, bietet ein zusätzliches Argument gegen Struktur IV, weil hier unterschiedliche Kohlenstoff–Halogen-Schwingungsbanden auftreten müssten.

Die IR-Spektren der Additionsverbindungen II mit L = Pyridin bzw. Acetonitril zeigen nur eine einzige Metall–Halogen-Bande bei 351 cm^{-1} , die bei den analogen Br-Komplexen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_3\text{PdLBr}_2$ nach 261 cm^{-1} verschoben ist. Sie entspricht der Palladium–Halogen-Valenzschwingung in Komplexen des Typs *trans*-L₂PdHal₂⁷. Die Bindung zusätzlicher Donatorliganden erfolgt nach Öffnung der Halogenbrücken in I also in *trans*-Stellung zum Carben; *cis*-Isomere konnten bisher nicht beobachtet werden. Das ist im Hinblick auf die vor kurzem von Richards *et al.* veröffentlichten Platin–Carbenkomplexe $[\text{PtX}_2(\text{PR}_3)\{\text{C}(\text{R})\text{NHPH}\}]^8$ bemerkenswert, bei welchen der Phosphinligand in *cis*-Stellung zum Carben gebunden ist. Die Anwendungsmöglichkeit der neuen Carbenkomplex-Synthese auf weitere Metalle und Halogenverbindungen wird zur Zeit untersucht.

DANK

Herrn Professor Dr. E.O. Fischer danke ich für die grosszügige Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 K. Öfele, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1032; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 7 (1968) 950.
- 2 K. Öfele, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P42.
- 3 E.O. Fischer und G. Bürger, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 702.
- 4 P.A. Arnup und M.C. Baird, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 65.
- 5 J.J. Moiseev, M.N. Vargaftik und Ya.K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1964) 775.
- 6 R.J. Goodfellow, P.L. Goggin and L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1897.
- 7 G.E. Coates and C. Parkin, *J. Chem. Soc.*, (1963) 421.
- 8 E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards and G.A. Sim, *Chem. Commun.*, (1969) 1322.