

Journal of Organometallic Chemistry, 102 (1975) 145–152
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PALLADIUM(II)CHLORID-KOMPLEXE VON SILYLIERTEN THIAZOL-, IMIDAZOL- UND PYRIDINDERIVATEN

PETER JUTZI* und HERMANN HEUSLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D 87 Würzburg, Am Hubland (B.R.D.)
 (Eingegangen den 12. Juni 1975)

Summary

By treating $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ with different benzothiazolyl-, benzimidazolyl- and pyridylsilanes the PdCl_2 -complexes of these heterocycles are formed. It is shown by solvolysis experiments, that the reactivity of the particular silicon-carbon(heterocycle) bond in these complexes is strongly reduced. This is a confirmation of the proposed reaction mechanism for substitution reactions with these silylated heterocycles. In complexes with a Si-H-group a decrease of the hydridic character of the silicon bonded hydrogen is caused by the increased $-J$ -effect of the heterocycles.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ mit verschiedenen Benzthiazolyl-, Benzimidazolyl- und Pyridylsilanen entstehen die PdCl_2 -Komplexe dieser Heterocyclen. Durch Solvolyseversuche wird gezeigt, dass die Reaktivität der jeweiligen Silicium-Kohlenstoff(Heterocyclen)-Bindung in diesen Komplexen stark reduziert ist. Dies bestätigt den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für Substitutionsreaktionen an derartigen silylierten Heterocyclen. In Komplexen mit einer Si-H-Funktion wird durch den verstärkten $-J$ -Effekt der Heterocyclen eine Abnahme des Hydridcharakters des siliciumständigen Wasserstoffs verursacht.

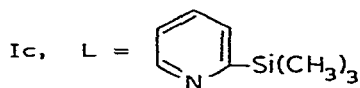
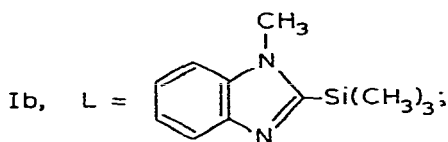
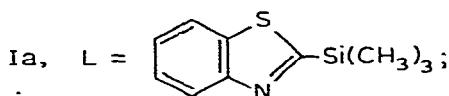
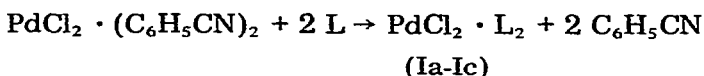
Thiazolyl- und Imidazolylsilane besitzen äusserst reaktive Si-C(Heterocyclen)-Bindungen. Dies haben wir zu einer Reihe von Substitutionsreaktionen ausgenutzt, bei denen ein primärer elektrophiler Angriff am Imino-Stickstoff des jeweiligen Heterocyclen diskutiert wird [1–4]. Zur weiteren Absicherung des vorgeschlagenen Mechanismus galt es zu prüfen, ob die Fixierung des Imino-Stickstoffs durch Komplexbildung einen spürbaren Einfluss auf die Reaktivität der Si-C-Bindungen hat.

Zweifach heterocyclisch substituierte Silane dienen uns als Modellsubstanzen zur Synthese von Silacyaninsystemen [1,2]. Hier galt es zu untersuchen, ob durch Komplexbildung die elektronenziehende Wirkung des heterocyclischen Liganden derart verstärkt wird, dass es zu einer Umpolarisierung in der Si—H-Funktion kommt und damit die Ausbildung eines resonanzstabilisierten π -Systems ermöglicht wird.

Unter diesen Aspekten haben wir Palladium(II)chlorid-Komplexe von verschiedenen silylierten Heterocyclen untersucht. Wir berichten hier über deren Synthese und einige Eigenschaften.

Darstellung

Palladium(II)-Komplexe mit Stickstoff-Aromaten sind schon seit langem bekannt. Die zur Darstellung von Pyridin- und Benzthiazolkomplexen beschriebenen Verfahren [5–7] beinhalten Reaktionen im wässrigen Milieu und kommen wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der silylierten Heterocyclen nicht in Frage. Wir entschieden uns deshalb für eine schon früher zur Darstellung von Dichlor-di(4-methylthiazol)-palladium(II) angewandte Methode [8]: Durch Umsetzung von Dichlor-di(benzonitril)-palladium(II) mit den jeweiligen Heterocyclen L in Methylenchlorid erhielten wir die gewünschten Verbindungen des Typs Ia-Ic:



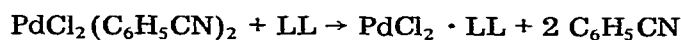
Die Komplexe Ia-Ic kristallisieren zum Teil aus der Lösung aus oder werden mit Diäthyläther ausgefällt. Sie fallen in gelben Kristalle an, die bis über 150°C stabil sind. Im Gegensatz zu den nichtkomplexierten Heterocyclen erweisen sie sich als unempfindlich gegen Atmosphärien und können über Monate hinaus ohne Zersetzungserscheinungen gelagert werden. Die von Ib und Ic in Äthylenbromid durchgeführten kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen die monomere Struktur dieser Verbindungen. Ia erweist sich als schlecht löslich in Äthylenbromid, was eine zusätzliche Koordination über die Schwefelatome des Heterocyclen nahelegt.

Die Zuordnung der Pd—Cl-Streckschwingungen in den IR-Spektren von Ia-Ic sollte Aufschluss darüber geben, ob die planaren Komplexe in der *cis*- oder

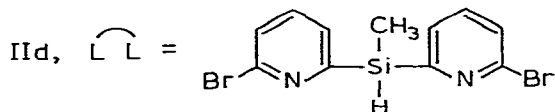
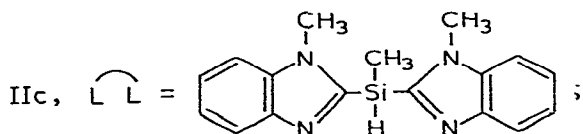
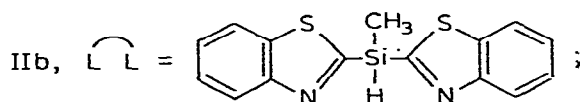
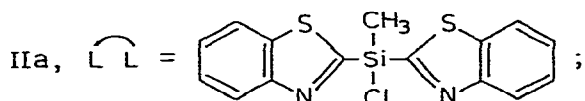
trans-Konfiguration vorliegen. Für *trans*-PdCl₂ · L₂-Verbindungen mit lokaler D_{2h}-Symmetrie wird nur eine ν(Pd—Cl)-Schwingung im Bereich zwischen 360 und 350 cm⁻¹ beobachtet, während *cis*-planare Komplexe mit lokaler C_{2v}-Symmetrie zwei IR-aktive Streckschwingungen aufweisen, die in Abhängigkeit von den Liganden L zwischen 335 und 265 cm⁻¹ auftreten [9]. Eine eindeutige Zuordnung der Pd—Cl-Valenzschwingungen in Ia und Ib ist nicht möglich, da die jeweiligen Heterocyclen in dem erwarteten Bereich selbst stark absorbieren. Im IR-Spektrum von Ic tritt eine Bande bei 352 cm⁻¹ auf, die wir der Pd—Cl-Valenzschwingung eines *trans*-Komplexes zuordnen. Im *trans*-PdCl₂ · 2 Pyridin wird die Bande bei 350 cm⁻¹ der Pd—Cl-Schwingung zugeschrieben [10].

In den ¹H-NMR-Spektren beobachtet man für die Protonen der Trimethylsilylgruppen in den Komplexen Ia-Ic im Vergleich zu denjenigen der freien silylierten Heterocyclen eine Tieffeldverschiebung von 0.5–0.7 ppm. Diese wird durch die Koordination des jeweiligen Iminostickstoffs an das Übergangsmetall hervorgerufen. Die Abnahme der Elektronendichte am N-Atom wird durch die Elektronen des Ringsystems teilweise kompensiert, was zur Folge hat, dass die Abschirmung der C(2)-ständigen Trimethylsilylgruppen geschwächt und eine Resonanz bei niedrigeren Feldstärken beobachtet wird.

Zweifach heterocyclisch substituierte Silane fungieren bei der Umsetzung mit Dichlor-di(benzonitril)-palladium(II) in Methylenchlorid als zweizählige Liganden, was zu Komplexen des Typs IIa-IId führt:



(IIa-IId)



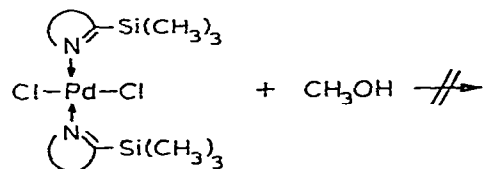
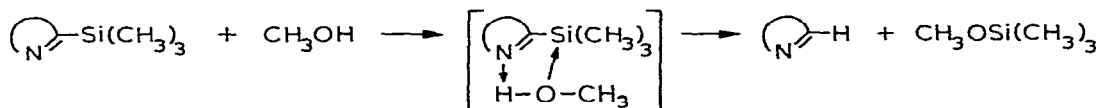
Während Verbindung IIa bei Raumtemperatur in guter Ausbeute als gelbe, kristalline Verbindung dargestellt werden kann, wird bei den anderen Reaktionen nach obigem Schema bei Raumtemperatur das Ausfallen von elementarem Palladium bei gleichzeitiger Gasentwicklung beobachtet. Hierfür ist die reduzierende Wirkung der Si—H-Funktion in den jeweiligen Silanen verantwortlich zu machen.

Führt man die Umsetzungen dagegen bei -78°C durch, so kann man diese Redoxreaktionen umgehen und die gewünschten Komplexe I Ib, I Ic und I Id in Form gelb bis gelbbrauner Kristalle und in guten Ausbeuten darstellen. Die Verbindungen I Ia-I Id lösen sich sehr schlecht in wenig polaren aprotischen Lösungsmitteln, woraus wir auf das Vorliegen oligomerer am Palladium *trans*-verknüpfter Einheiten schliessen, in welchen die zweizähligen Liganden jeweils zu verschiedenen Pd-Zentren koordinieren. In den IR-Spektren lassen sich die für eine *trans*-Struktur zu erwartenden Pd-Cl-Valenzschwingungen wiederum nicht eindeutig zuordnen, da in dem erwarteten Frequenzbereich Absorptionen der heterocyclischen Liganden auftreten. Im festen Zustand erweisen sich die Komplexe als recht stabil gegen Atmosphärien und thermische Behandlung. Bei Lösungsversuchen in stark polaren aprotischen Lösungsmitteln tritt Zersetzung der Verbindungen ein.

Zur Reaktivität der Si-C-Bindung in den Komplexen Ia-Ic

Wie schon kurz erwähnt, ist die Hydrolyseanfälligkeit der komplexierten heterocyclisch substituierten Silane wesentlich geringer als diejenige der nichtkomplexierten Verbindungen. Die stark reduzierte Reaktivität der jeweiligen Si-C-Bindung kommt auch bei gezielt durchgeführten Solvolyseversuchen zum Ausdruck. Hierzu wurden die einzelnen Verbindungen in Methylenchlorid als Lösungsmittel mit stöchiometrischen Mengen an absolutem Methanol umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

Während bei Raumtemperatur Benzthiazol-2-yltrimethylsilan innerhalb von 20 Min, N-Methylbenzimidazol-2-yltrimethylsilan in einer exothermen Reaktion umgehend und Pyridyl-2-trimethylsilan innerhalb von 48 Stunden mit Methanol zu Methoxytrimethylsilan und dem jeweiligen entsilylierten Heterocyclus abreakieren, beobachtet man bei der Umsetzung der Komplexe Ia-Ic mit Methanol nach dreitägigem Rühren und anschliessendem dreistündigem Kochen am Rückfluss keine Anzeichen einer Reaktion:



Die erstaunliche Stabilität der Si-C-Bindungen in den Komplexen Ia-Ic lässt sich dadurch erklären, dass der Primärschritt einer Spaltungsreaktion, der Angriff am Imino-Stickstoff des Heterocyclus, in den Komplexen verständlicherweise nicht erfolgen kann. Dieser Befund kann als weiterer Beweis dafür gewertet werden, dass Substitutionsreaktionen bei obigen Verbindungen über einen Übergangszustand unter Einbeziehung des Imino-Stickstoffs des jeweiligen Heterocyclus ablaufen [1,2,11].

TABELLE 1

Si-H-VALENZSCHWINGUNGEN IN DEN FREIEN UND KOMPLEXIERTEN SILANEN

Verb.	$\nu(\text{Si-H})(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Si-H})(\text{cm}^{-1})$ im freien Liganden
Ib	2230	2180
Ic	2230	2195
IId	2230	2140

Zur Polarität der Si-H-Bindung in den Komplexen I Ib-IId

Von diagnostischem Wert für die Polarität einer Si-H-Bindung ist die Lage der jeweiligen Si-H-Valenzschwingung [12]. In den IR-Spektren der Komplexe I Ib-IId findet man diese Schwingung im Vergleich zu den nichtkomplexierten Silanen bis zu 90 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (Tab. 1). Dies ist ein eindeutiger Hinweis für die Reduzierung des Hydridcharakters des siliciumständigen Wasserstoffs. Der $-J$ -Effekt des heterocyclischen Liganden wird also durch die Komplexbildung noch verstärkt. Ein positiv polarisierter Wasserstoff, der für die Ausbildung von Silacyaninsystemen vorausgesetzt werden muss [2], liegt in diesen Si-H-Systemen jedoch noch nicht vor.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz), Werte in ppm von TMS zu niedrigeren Feldstärken, (S = Singulett, M = Multiplett, Intensitäten in eckigen Klammern); IR-Spektren: Perkin-Elmer 457, Angaben in cm^{-1} (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach); C,H,N-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Äthylenbromid bestimmt.

Dichlor-bis(benzthiazol-2-yltrimethylsilan)-palladium(II) (Ia), Dichlor-bis(N-methyl-benzimidazol-2-yltrimethylsilan)-palladium(II) (Ib) und Dichlor-bis(pyridyl-2-trimethylsilan)-palladium(II) (Ic) (siehe Tab. 2)

1.15 g (3 mmol) $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ [13] werden in 15 ml Methylenchlorid gelöst. Zu der dunkelroten Lösung wird das jeweilige Silan, gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 , bei Raumtemperatur zugetropft. Nach einigen Minuten hellt die Lösung auf. Ia fällt unter den Reaktionsbedingungen als gelber Niederschlag an, Ib und Ic kristallisieren erst nach Abkühlen der Lösung auf -10°C . Nachfällung mit Diäthyläther liefert die endgültigen Ausbeuten. Die Verb. Ia-Ic werden abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ia: $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$: 1.05 S [9]; $\delta(\text{H}(\text{Aromat.}))$: 7.33-8.05 M [4]. IR (in Nujol): 3090w, 1575w, 1460s, 1415m, 1340w, 1285(sh), 1260s, 1170w, 1085w, 1030m, 1020w, 950w, 885s, 870m, 845vs(br), 765vs, 730s, 720m, 640m, 620m, 525w, 440w, 390s, 365s, 345m cm^{-1} .

Ib: $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$: 1.05 S [9]; $\delta(\text{NCH}_3)$: 3.97 S [3]; $\delta(\text{H}(\text{Aromat.}))$: 7.33-7.70 M [4]. IR (in Nujol): 1615w, 1605w, 1540w, 1445s,

TABELLE 2

ANSÄTZE, AUSBEUTEN, ZERS. PUNKTE, MOL.-GEWICHTE UND ANALYSEN DER VERBINDUNGEN Ia-Ic

Verb.	Silan [Lit.]	Silan g (mmol)	Ausb. g (%)	Zers. P. (°C)	Summenformel	Mol.-Gew. gef. (ber.)	Analysen gef. (ber.) (%)		
							C	H	N
Ia	C ₁₀ H ₁₃ NSSi [1]	1.25 (6)	1.6 (91)	160	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ PdS ₂ Si ₂	(592.05)	39.91 (40.57)	4.13 (4.43)	4.72 (4.73)
Ib	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Si [2]	1.22 (6)	1.1 (53)	202	C ₂₂ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ PdSi ₂	571 (586.01)	45.07 (45.09)	5.34 (5.50)	9.49 (9.56)
Ic	C ₈ H ₁₃ NSi [11]	0.90 (6)	1.2 (84)	178	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ PdSi ₂	470 (479.88)	39.81 (40.05)	5.18 (5.46)	5.82 (5.84)

TABELLE 3

ANSÄTZE, AUSBEUTEN, ZERS. PUNKTE UND ANALYSEN DER VERBINDUNGEN IIa-IId

Verb.	PdCl ₂ · (C ₆ H ₅ CN) ₂		Silan [Lit.]	Silan g (mmol)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Reakt. Temp. (°C)	Ausb. g (%)	Zers. P. (°C)	Summenformel	Analysen gef. (ber.) (%)		
	g (mmol)	CH ₂ Cl ₂ (ml)								C	H	N
IIa	1.15(3)	(20)	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ S ₂ Si [2]	1.04 (3)	(5)	20	1.35 (86)	165	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ PdS ₂ Si	35.29 (34.37)	2.25 (2.11)	5.44 (5.34)
IIb	1.45(3.8)	(25)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ S ₂ Si [2]	1.20 (3.8)	(10)	-78	1.15 (62)	133	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ PdS ₂ Si	37.36	2.57	5.91
IIc	0.57(1.5)	(5)	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ Si [1]	0.46 (1.5)	(10)	-78	0.17 (24)	145	C ₁₇ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ PdSi	41.81	3.75	11.59
IId	1.53(4)	(20)	C ₁₁ H ₁₀ Br ₂ N ₂ Si [14]	1.44 (4)	(10)	-78	1.3 (62)	173	C ₁₁ H ₁₀ Br ₂ Cl ₂ N ₂ PdSi	42.21 (24.28)	3.75 (1.88)	11.59 (5.23)

1410m, 1345m, 1335(sh), 1295w, 1270w, 1265s, 1255m, 1245m, 1170m, 1130w, 1105w, 1015w, 945w, 860vs(br), 845(sh), 815w, 770m, 765vs, 760vs, 750vs, 645m, 555m, 445w, 385m, 370m, 330s, 315w cm^{-1} .

IC: $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$: 0.95 S [9]; $\delta(\text{H}(\text{Aromat.}))$: 9.17-9.37 M [1]; 7.47-7.70 M [2]; 7.10-7.40 M [1]. IR (in Nujol): 1595m, 1570w, 1425m, 1290m, 1275m, 1265s, 1250m, 1175m, 1145s, 1110w, 1045m, 850vs(br), 780s, 770s, 735s, 660w, 635m, 490w, 460s, 400s, 360s, 350s cm^{-1} .

Dichlor-dibenzthiazol-2-ylmethylchlorsilan-palladium(II) (IIa), Dichlor-dibenzthiazol-2-ylmethylsilan-palladium(II) (IIb), Dichlor-di(N-methylbenzimidazol-2-yl)methylsilan-palladium(II) (IIc) und Dichlor-di(6-brompyridyl-2)-methylsilan-palladium(II) (IId) (siehe Tab. 3)

Zu einer Lösung von $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ in Methylenchlorid werden die jeweiligen Silane bei den in Tab. 3 angegebenen Reaktionstemperaturen langsam zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert die ausgefallenen Verbindungen IIa bzw. IIc ab, die Verbindungen IIb bzw. IId kristallisieren erst nach Abkühlung der Lösung auf -10°C (evtl. ausgefallenes Palladium vorher abtrennen). Nachfällung mit Diäthyläther liefert die endgültigen Ausbeuten. Die Verbindungen IIa-IIId werden abfiltriert und i. Vak. getrocknet. IR (in Nujol):

IIa: 3075s, 1567m, 1460vs, 1455vs, 1430s, 1400s(br), 1340m, 1315m, 1280(sh), 1275s, 1260m, 1205w, 1170m, 1165(sh), 1150w, 1110(sh), 1100(sh), 1095s, 1025m, 940s, 890m (Doppelbande), 865s, 835m, 780vs, 770s, 755s, 735m, 730vs, 710m, 620m, 605m, 595m, 530(sh), 520s, 445m, 435s, 390s, 380m, 360s(br), 275m cm^{-1} .

IIb: 2230m, 1567m, 1430m, 1335m, 1310w, 1280(sh), 1270m, 1250m(br), 1167m, 1110(sh), 1100s, 1090(sh), 1043s, 1025m, 980w(br), 935m, 890m (Doppelbande), 863w, 780vs, 770vs, 760s, 755vs, 735s, 730s, 710m, 690m, 620s, 605m, 595m, 550m, 530(sh), 523s, 515(sh), 495s(br), 440(sh), 425s, 390s, 380s, 355s, 340(sh) cm^{-1} .

IIc: 2230w, 1615w, 1610w, 1345m, 1310m, 1275w, 1260s, 1165m, 1020w, 875m, 840s, 825m, 770s, 755vs, 560w, 555w, 450w, 410m, 385w, 365m, 345(sh), 335m, 325(sh) cm^{-1} .

IId: 2230w, 1610(sh), 1580s(br), 1550(sh), 1430m, 1275m(br), 1150s, 1125s, 795vs(br), 770(sh), 695w, 650w, 555m, 460-410m(br) cm^{-1} .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, Chem. Ber., 106 (1973) 594.
- 2 P. Jutzi und W. Sakriss, Chem. Ber., 106 (1973) 2815.
- 3 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, J. Organometal. Chem., 40 (1972) C 61.
- 4 P. Jutzi, H.J. Hoffmann, K. Beier und K.H. Wyes, J. Organometal. Chem., 82 (1974) 209.
- 5 F. Krauss und F. Brodkorb, Z. Anorg. Allg. Chem., 165 (1927) 73.
- 6 Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Palladium, Berlin, Vol. 65, 1942.

- 7 J.E. House jr. und Pik-Shing-Lau, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 223.
- 8 M.N. Hughes und K.H. Rutt, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 414.
- 9 G.E. Coates und C. Parkin, *J. Chem. Soc.*, 421 (1963).
- 10 R.J.H. Clark und Ch.S. Williams, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 350.
- 11 D.G. Anderson, M.A.M. Bradney und D.E. Webster, *J. Chem. Soc. B* (1968) 450.
- 12 C.J. Attridge, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 259.
- 13 M.S. Karasch, R.S. Seyler und R.F. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 882.
- 14 P. Jutzi und H. Heusler, in Vorbereitung.