

Journal of Organometallic Chemistry, 105 (1976) 127—138
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON PALLADIUM-BIS(CYANMETHANID), $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$, UND EINIGEN PHOSPHIN- UND AMIN-KOMPLEXEN VOM TYP $\text{L}_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$

GÜNTHER OEHME, KARL-CHRISTIAN RÖBER und HORST PRACEJUS*

*Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaft der DDR, Bereich
 Komplexkatalyse Rostock, Buchbinderstrasse 5-6, 25 Rostock (D.D.R.)*

(Eingegangen den 6. August 1975)

Summary

Palladium phosphine and amine bis(cyanomethanide) complexes of the general type $\text{L}_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ have been prepared by reaction of lithium cyanomethanide with L_2PdCl_2 . Some of these compounds are converted into each other by exchange of ligands. The reaction of [bis(diphenylphosphino)ethane]-palladium bis(cyanomethanide) with PdCl_2 in acetonitrile or the reaction of (*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-diaminoethane)palladium bis(cyanomethanide) with HCl in dioxane gives the ligand-free compound $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$. All described compounds can be handled in air and have a relatively high thermal stability.

Zusammenfassung

Durch Reaktion von Lithiumcyanmethanid mit Phosphin- und Amin-palladiumchlorid-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung L_2PdCl_2 wurden die entsprechenden Bis(cyanmethanid)-Komplexe, $\text{L}_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$, dargestellt. Die Verbindungen sind z.T. durch Ligandaustausch ineinander umwandelbar. Die ligandfreie Verbindung $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ ist durch Umsetzung von Bis(diphenylphosphino)äthan-palladium-bis(cyanmethanid) mit Palladiumchlorid in Acetonitril oder *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan-palladium-bis(cyanmethanid) mit Chlorwasserstoff in Dioxan zugänglich. Alle beschriebenen Verbindungen lassen sich an der Luft handhaben und zeigen relativ grosse thermische Stabilität.

Einleitung

Über Cyanmethanid-Verbindungen von Übergangsmetallen liegt bisher relativ wenig Material vor [1-3]. Spezielle, durch Neutralliganden stabilisierte Palladium- und Platin-cyanmethanid-Komplexe vom Typ $\text{L}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}$ wur-

den durch oxydative Addition von Chloracetonitril an Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) [4] bzw. -platin(0) [5,6] erhalten. Analog sind auch kovalente Palladiumderivate des Acrylnitrils bequem zugänglich [7].

Wir erwarteten ursprünglich in Palladium-cyanmethanid-Verbindungen reaktionsfähige Intermediäre, über die eine C—C-Verknüpfung zweier Cyanmethylreste zu Succinonitril möglich sein sollte [8]. Deshalb synthetisierten wir zunächst Quecksilber-bis(cyanmethanid) und setzten dies mit Palladiumchlorid um, erhielten aber ein 1/1-Addukt, das sich mit Tri(n-butyl)phosphin wieder in seine Ausgangskomponenten zerlegen liess [9]. Eine Übertragung der Cyanmethylgruppe von Quecksilber auf Palladium findet unter den sonst üblichen milden Bedingungen, wie sie z.B. in Arbeiten von Heck [10] angewendet werden, nicht statt.

In der vorliegenden Arbeit werden Methoden zur Darstellung von Palladium-cyanmethanid-Verbindungen mitgeteilt, die uns als Modellverbindungen die Frage beantworten sollten, ob prinzipiell eine C—C-Verknüpfung möglich ist.

Die Ergebnisse der pyrolytischen Zersetzung einiger dieser Verbindungen wurden bereits mitgeteilt [11].

Präparative Ergebnisse

Nach Calvin und Coates [12] sind durch neutrale Liganden stabilisierte σ -Alkyl- und σ -Arylpalladium-Verbindungen zugänglich, indem man die entsprechenden Ligand-palladium-halogenide mit Grignardverbindungen oder Lithiumorganylen umsetzt. Entsprechend stellten wir Bis(cyanmethanid)palladium-Komplexe gemäss folgender Reaktionsgleichung dar:



($L_2 = 2 PPh_3, 2 n-Bu_3P, Ph_2PCH_2CH_2PPh_2, Dipyriddy$)

Lithiumcyanmethanid wird in situ aus Lithiumbutyl und Acetonitril erzeugt [13]. Bei Einsatz von deuteriertem Acetonitril können die für spektroskopische Untersuchungen interessanten Dideuterocyanmethylderivate dargestellt werden.

Wir haben auch versucht, das von Krüger [14] beschriebene Natriumcyanmethanid anstelle der Lithiumverbindung einzusetzen, erhielten aber nur Produkte, die auf Selbstkondensation der Natriumverbindung zurückzuführen waren.

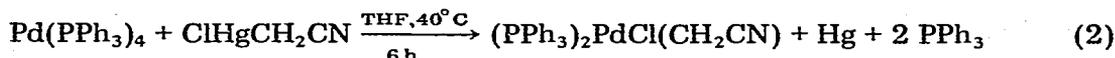
Dagegen wird die Darstellung eines Dicyanmethanid-palladium-Komplexes aus Bis(triphenylphosphin)-palladium-dichlorid und Natriumdicyanmethanid beschrieben [15].

In Reaktion 1 liegen (ausser bei $L_2 = 2 n-Bu_3P$) beide Reaktionspartner in Suspension vor, weshalb die Ausbeuten auch in günstigen Fällen etwa 70% nicht übersteigen.

Für $(PPh_3)_2Pd(CH_2CN)_2$ hat sich deshalb ein Zweistufenverfahren bewährt: Zunächst wird $(PPh_3)_2Pd(CH_2CN)Cl$ durch oxydative Addition von Chloracetonitril an $Pd(PPh_3)_4$ in Benzol dargestellt [4] und im folgenden Schritt bei $-70^\circ C$

in Tetrahydrofuran gelöst mit LiCH_2CN umgesetzt. Die Ausbeute beträgt dann 75%, und das Produkt fällt sehr rein an.

Von Sokolov und Mitarbeitern wurde kürzlich die Synthese von σ -Organoplatin-Komplexen durch Reaktion zwischen Organoquecksilberverbindungen und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ beschrieben [16]. Tatsächlich konnten wir entsprechend der Reaktionsgleichung 2. Bis(triphenylphosphin)-palladium-cyanmethanid-chlorid



in einer Ausbeute von 50% erhalten. Die analoge Umsetzung mit $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ führte dagegen auch unter drastischeren Bedingungen nicht zur gewünschten Bis(cyanmethanid)-Verbindung.

Von den dargestellten Komplexen nimmt Bis(triphenylphosphin)palladium-bis(cyanmethanid) eine Schlüsselstellung ein. Durch chelatisierende Liganden, wie Bis(diphenylphosphino)-äthan, 1,10-Dipyridyl und *o*-Phenanthrolin, können beide Triphenylphosphinliganden bei Raumtemperatur verdrängt werden, und man erhält bequem eine Reihe weiterer Komplexe.

Die Umsetzung mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan (TMED) fordert ein Erhitzen des Phosphinkomplexes im Amin auf dessen Siedepunkt (121°C). Bei direktem Umsatz von (TMED) PdCl_2 mit LiCH_2CN in THF ist der Bis(cyanmethyl)-Komplex nur in schlechter Ausbeute (10-15%) zugänglich.

Der Aminkomplex lässt sich aus Dioxan umkristallisieren, ist leicht löslich in Acetonitril und kann mit Phosphinen zu Phosphinkomplexen umgesetzt werden. Auf diesem Wege konnten wir z.B. Bis[tri(*p*-tolyl)-phosphin]-palladium-bis(cyanmethanid) (VI) darstellen.

Wie eine Zusammenstellung in Tabelle 1 zeigt, sind die von uns synthetisierten Komplexe des Typs $\text{L}_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ thermisch stabile Verbindungen, die sich an der Luft bequem handhaben lassen. Die Triphenyl- und Tri(*n*-butyl)-phosphin-Komplexe lassen sich aus Eisessig umkristallisieren, aber in 0.6 molarer Lösung von HCl in Dioxan tritt bei Siedetemperatur Protolyse der Pd—C-Bindung ein. Im Gegensatz zu den Quecksilbercyanmethanidverbindungen [10] fanden wir gaschromatographisch stets weniger als die theoretische Menge Acetonitril, besonders bei den schwerlöslichen Komplexen VIII, IX und X, was auf unvollständige Zersetzung zurückzuführen ist. Bei Verwendung von DCl/Dioxan konnte massenspektrometrisch (GC-MS-on line) bei den Komplexen I, III, V, VII und VIII einfach deuteriertes Acetonitril nachgewiesen werden.

Pyrolytische Zersetzungen bei 300°C [11] führen bei den Komplexen mit aromatischen Phosphinen zu Reaktionsprodukten zwischen Liganden und Cyanmethylrest, aber nicht zu Succinonitril, das durch Dimerisierung zweier Cyanmethylreste in Analogie zu anderen Bis(alkyl bzw. aryl)-palladium-Verbindungen entstehen könnte [12,17].

Wir haben deshalb nach zwei Methoden das ligandfreie Palladium-bis(cyanmethanid) XI bzw. XII dargestellt.

(1). Entsprechend der Reaktionsgleichung 3 erhielten wir durch Phosphinüber-

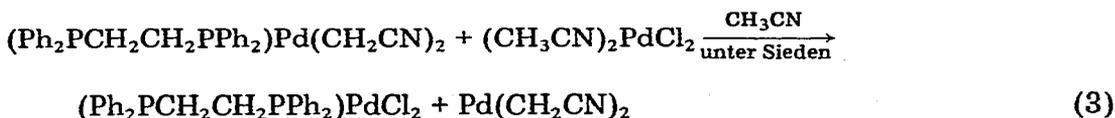


TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN VON PALLADIUM-BIS(CYANMETHANID)-VERBINDUNGEN

Erläuterungen: dipy = 1,10-Dipyridyl, *o*-phen = *o*-Phenanthrolin, TMED = *N,N,N',N'*-Tetramethyldiaminoäthan
 Z. = Zersetzung, sh = Schmelz, w = wenig intensiv, m = mittel intensiv, t = Triplett, mp = Multiplett, s = Singlett.

Kurz- zeichen	Verbindung	Fp (°C)	$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1}) Nujol o. KBr-Pressling	in DMSO	$\nu(\text{Pd}-\text{C})^c$ (cm^{-1})	$\tau(\text{CHCN})^f$ (ppm)	$J(\text{H}-\text{C}^1\text{P})$ (Hz)
I	(PPh ₃) ₂ Pd(CH ₂ CN) ₂	172 (Z.)	2194, 2184(sh), 2201(sh)	2186	582w d	9,48t ^k	0,5
II	(PPh ₃) ₂ Pd(CD ₂ CN) ₂		2199	2196			
III	(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)Pd(CH ₂ CN) ₂	209-215 (Z.)	2194	2190	579w d	8,53mp ^{g, l}	j
IV	(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)Pd(CD ₂ CN) ₂		2200, 2180(sh)	2199			
V	[(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ P] ₂ Pd(CH ₂ CN) ₂	123	2186	2183	581w	9,24 ^k	k
VI	[(<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃ P] ₂ Pd(CH ₂ CN) ₂	179-184	2197, 2190(sh)	2193	580w	8,72mp ^g	j
VII	(TMED)Pd(CH ₂ CN) ₂	148-150 (Z.)	2192	2192	601m	9,09 ^g	
VIII	(dipy)Pd(CH ₂ CN) ₂	233 (Z.)	2179, 2190	2194	612, 605 ^w	8,55 ^h	
IX	(<i>o</i> -phen)Pd(CH ₂ CN) ₂	>280 (Z.)	2185, 2194	a	596w	a	
X	(<i>o</i> -phen)Pd(CD ₂ CN) ₂		2193	a	538w		
XI	Pd(CH ₂ CN) ₂	>225 (Z.)	2239	2196 ^b	593w ^e	8,59s ⁱ	
XII	Pd(CD ₂ CN) ₂		2244	2200 ^b	538w ^c		

^a Unlöslich. ^b In Pyridin. ^c Mögliche Zuordnung (als KBr-Pressling). ^d Durch Aromatenbanden überlagert. ^e Stark verbreitert. ^f Auf TMS bezogen. ^g In CDCl₃. ^h In DMSO-*d*₆ bei 150°C. ⁱ In Pyridin-*d*₆. ^j Nicht analysiert. ^k Durch CH₃-Triplett überlagert. ^l $\tau = 8,80$ ppm in DMSO-*d*₆.

tragung in siedendem Acetonitril eine leicht graugrüne, sehr schwer lösliche Substanz, die in ihren analytischen Daten dem Palladium-bis(cyanmethanid) entspricht. Arbeitet man nur wenig unterhalb des Siedepunktes von Acetonitril, so ist der Niederschlag dunkelbraun bis schwarz und enthält metallisches Palladium. Wahrscheinlich kann sich besonders in der Siedehitze rasch ein Koordinationspolymeres abscheiden, das, durch seine Schwerlöslichkeit bedingt, im Gegensatz zu gelösten Komplexen stabil ist.

(2). Der Tetramethyläthylendiamin-Komplex VII wurde in Acetonitril gelöst und unter Eiskühlung mit einer dem Amin äquivalenten Menge HCl in Dioxan umgesetzt. Dabei bildet sich sofort eine farblose feinkristalline Niederschlag, ~~der noch Aminhydrochlorid und Ausgangskomplex enthält. Man reinigt zunächst~~ mit wässrigem Acetonitril, dann durch mehrfache Extraktion mit siedendem Acetonitril. Sowohl ein Überschuss an HCl als auch eine erhöhte Reaktions-temperatur führen bei der Umsetzung des Aminkomplexes zu einer Protolyse der Pd—C-Bindung.

Ein Versuch, Palladiumchlorid oder Bis(benzonitril)-palladium-chlorid oder Lithiumtetrachloropalladat(II) mit Lithium-cyanmethanid bei -70°C in THF umzusetzen, führte stets nur zu farblosen, schleimigen Produkten, die sich bei langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur schwarz färbten.

Das nach Verfahren 1 dargestellte Präparat enthält zunächst noch etwas Phosphin, das nach Verfahren 2 dargestellte noch etwas TMED. Erst nach langwieriger Extraktion mit siedendem Acetonitril erhält man praktisch analysenreine Verbindungen. Offensichtlich liegt $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ als Koordinationspolymeres vor, in dem bei niedermolekularen Bestandteilen die Endgruppen (Phosphin bzw. Amin) ins Gewicht fallen. Palladium-bis(cyanmethanid) ist thermisch bis etwa 220°C stabil und ergibt bei der Pyrolyse als einziges flüchtiges Produkt Acetonitril. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich, wenig löslich in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sehr gut löslich in Pyridin, allerdings unter Komplexbildung. Erhitzt man es in Dimethylformamid, dem eine äquivalente Menge Dipyridyl zugesetzt wurde, kurzzeitig bis zum Siedepunkt und lässt die Lösung abkühlen, so scheidet sich der Dipyridylkomplex VIII aus. Unter vergleichbaren Bedingungen kann man aus der Pyridinlösung den *o*-Phenanthrolin-Komplex IX darstellen oder durch Erhitzen mit TMED Komplex VII.

Eine UV-photolytische Zersetzung von $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ konnten wir auch nach mehrstündiger Bestrahlung einer Suspension in Methanol nicht beobachten. Ebenso ist die einmal isolierte Verbindung wohl wegen ihrer Schwerlöslichkeit einer Protolyse in Dioxan/HCl nicht zugänglich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in Palladium-bis(cyanmethanid) eine stabile Organometallverbindung und keinesfalls ein reaktionsfähiges Intermediäres vorliegt. Ähnliches wurde auch vom kürzlich synthetisierten Kupfer-cyanmethanid mitgeteilt [18].

In der Palladiumchemie sind uns bisher drei reine, isolierte Verbindungen mit σ -Bindungen zu Kohlenstoff ohne stabilisierende Liganden bekannt geworden: σ -(β -Chlorvinyl)-palladiumchlorid [19], Tetra(methoxycarbonyl)-palladacyclopentadien [20] und σ -Benzyl-palladiumchlorid [21]. In allen Fällen liegen durch Eigenassoziation koordinativ gesättigte Verbindungen vor.

Spektroskopische Charakterisierung

In Tabelle 1 sind für die untersuchten Verbindungen einige $^1\text{H-NMR}$ und IR-Daten angeführt. Im Vergleich zu organischen Substitutionsprodukten des Acetonitrils sind die Signale der Cyanmethyl-Protonen nach ziemlich hohen Feldstärken verschoben; diese Beobachtung wurde jedoch ganz allgemein bei σ -Alkylverbindungen der Übergangsmetalle [22] und auch bei Carbanionenstrukturen [23] gemacht.

In der Literatur findet man für Natriumcyanmethanid τ 9.07 ppm in Pyridin- d_5 [14], Lithiumcyanmethanid τ 8.85 ppm in DMSO- d_6 [24] und Quecksilber-bis(cyanmethanid) in Aceton- d_6 τ 8.2 ppm [10]. Wie Messungen von Komplex III in CDCl_3 und DMSO- d_6 zeigen, ist der Lösungsmittelleffekt so gross, dass Vergleiche von τ -Werten, die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen wurden, nur bedingt möglich sind.

Für die Phosphinkomplexe I und V lässt sich aus der Kopplung $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ (Triplett) eine *trans*-Struktur ableiten. Für einen *cis*-Komplex würde man im einfachsten Falle wie in $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{PdCl}(\text{CH}_2\text{CN})$ ein Doppeldublett erwarten [4]; für den entsprechenden Bis(cyanmethanid)-Komplex III finden wir aber ein wesentlich komplizierteres Signal (wahrscheinlich $ABA'B'X_2$), was dafür spricht, dass keine genau quadratisch planare, sondern eine verdrillte Struktur vorliegt, die zur Nichtäquivalenz der CH_2CN -Protonen führt. Auch im Spektrum des Bis(tri-*p*-tolylphosphin)-Komplexes VI liegt ein Signal höherer Ordnung vor, das nach Lage und Kontur einer *cis*-Struktur angehören könnte. Da wir diese Verbindung unter sehr milden Bedingungen aus dem *cis*-Komplex VII dargestellt haben, ist ein solcher Befund durchaus plausibel.

Die Signallagen der Aminkomplexe VII und VIII sind wegen der unterschiedlichen Aufnahmebedingungen nicht vergleichbar. Palladium-bis(cyanmethanid) (XI) liegt in Pyridin gelöst als Pyridinkomplex vor, wofür auch das IR-Spektrum spricht.

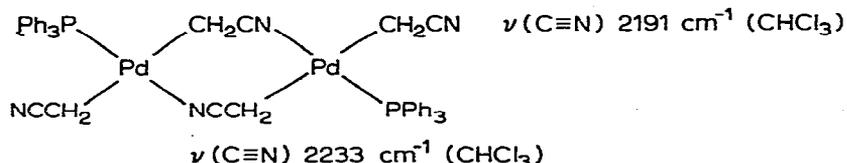
In den IR-Spektren der ligandstabilisierten Komplexe I bis X wird die $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingungsfrequenz bei etwa 2200 cm^{-1} gefunden, d.h. im Vergleich zu Acetonitril um etwa 60 cm^{-1} erniedrigt, was durch eine starke Polarisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung in Richtung eines Carbanions zu erklären wäre. Zwei Argumente sprechen gegen das alleinige Wirken dieses Effektes: (i) ist die Bindung gegen protolytische Reagentien ziemlich beständig und (ii) ist die Intensität der $\text{Pd}-\text{C}$ -Valenzschwingungsbande nur gering*.

Nach Vorstellungen von Green [25] kann eine β -ständige Cyangruppe mit den Orbitalen eines Übergangsmetalls in Wechselwirkung treten (" β -Effekt"), was eine Frequenzerniedrigung zur Folge hat. Wenn, wie in den analogen Cyanidkomplexen, eine direkte Orbitalwechselwirkung ("Rückbindung") möglich ist, sind die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden bis $2130\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ verschoben [26].

In den Festkörperspektren der Verbindungen I, IV, VIII und IX liegen komplexe $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden vor. Diese Aufspaltung ist zum Teil schon bei der analogen Deuteroverbindung aufgehoben (X). Gelöst in Dimethylsulfoxid liegt bei allen Komplexen nur eine $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande vor.

* Unsere Zuordnung begründet sich teilweise nur auf einen Vergleich der Spektren der Liganden, der Komplexe L_2PdCl_2 und der Komplexe $\text{L}_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$. In den Deuteroverbindungen ist $\nu(\text{Pd}-\text{C})$ um $40\text{-}45\text{ cm}^{-1}$ erniedrigt (siehe auch [24]).

Bis(triphenylphosphin)-palladium-bis(cyanmethanid) (I) und auch Bis-(tri-*p*-tolylphosphin)-palladium-bis(cyanmethanid) (VI) haben in den Lösungsmitteln Chloroform, Tetrahydrofuran und Benzol neben einer Bande bei ca. 2180 cm^{-1} eine schwächere bei ca. 2230 cm^{-1} . Das Intensitätsverhältnis dieser Banden ist vom Lösungsmittel und auch von der Temperatur abhängig, aber die Extinktion der höherfrequenten Bande steigt stets auf Kosten der der niederfrequenten. Es ist wahrscheinlich, dass ein Phosphin dissoziiert und der verbleibende Rest beispielsweise folgendermassen assoziiert:



Ein ähnlicher Strukturvorschlag wurde von Matsumoto und Mitarbeitern für einen analogen Palladium-bis(chlorcyanmethanid)-Komplex gemacht [27].

Tatsächlich geht in unseren Komplexen mit dem Erscheinen der höherfrequenten Bande eine Erniedrigung des osmometrisch gemessenen Molekulargewichtes konform. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge Pyridin verschwindet die Assoziatbande, da die Brückenstruktur gelöst wird, ebenso fehlt sie in den komplexierenden Lösungsmitteln Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.

Für die ligandfreie Verbindung XI bzw. XII wird die Frequenz der (C≡N)-Bande bei 2239 bzw. 2244 cm^{-1} , also wesentlich höher als in den ligandstabilisierten Verbindungen, gefunden. Diese Beobachtung und eine charakteristische Verbreiterung aller Banden im Spektrum (Fig. 1) sprechen dafür, dass ein Koordinationspolymeres vom Typ A vorliegt. Die (C≡N)-Frequenz ergibt sich

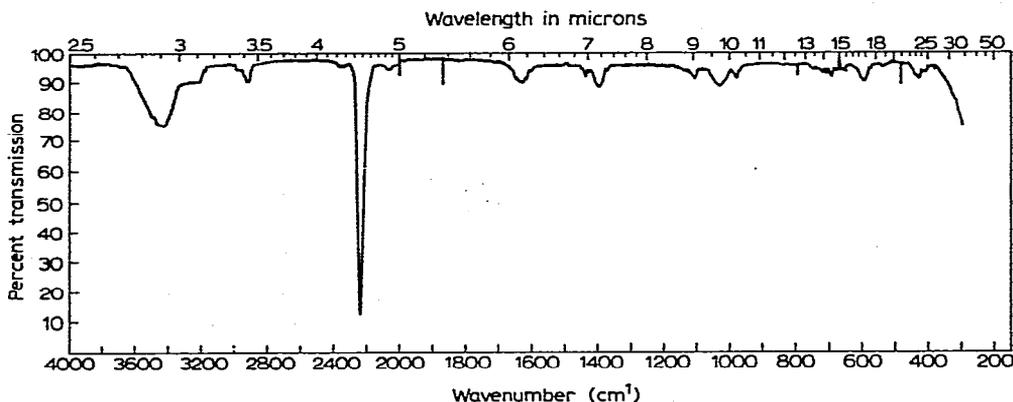
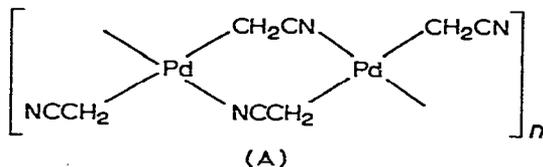


Fig. 1. Infrarotspektrum von $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ (KBr-Pressling ϕ 20 mm; 1.5 mg in 800 mg KBr).

als Summe zweier Effekte: (i) Durch die σ -Pd—C-Bindung tritt eine Erniedrigung um ca. 60 cm^{-1} im Vergleich zu Acetonitril ein, während (ii) die Koordination über den Nitrilstickstoff eine Frequenzhöhung von ca. 50 cm^{-1} zur Folge hat [28].

In Pyridin gelöst haben die Verbindungen $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden bei 2196 und 2200 cm^{-1} , was für ein Aufbrechen der Brückenstrukturen spricht.

Experimenteller Teil

Analytik

Die Bestimmung der C-, H- und N-Werte erfolgte nach der Verbrennungsanalyse im Mikroverfahren.

Phosphor wurde nach dem Aufschluss der Substanz im Schönigerkolben und Umsatz zu Cerium(III)-phosphat über eine komplexometrische Rücktitration bestimmt [29].

Zur Palladiumanalyse wurden je nach Gehalt 20-50 mg Substanz mit einigen Tropfen Schwefelsäure verkohlt und dann mit 2-3 g Kaliumhydrogensulfat 20-30 Min bei 750°C im Muffelofen erhitzt. In der Regel lag dann eine klare braune Schmelze vor, die in Wasser vollständig löslich war. Etwa zurückbleibende Pd-Körnchen wurden in wenigen Tropfen Königswasser gelöst. In der neutralisierten Lösung wurde Palladium nach [30] mit Nioxim gravimetrisch bestimmt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in einem Beckman IR-12-Spektrophotometer, die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in einem Varian-A-60-Spektrometer bzw. in einem Spektrometer BS 487 C der Fa. Tesla.

Die Molekulargewichte wurden in einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer bestimmt.

Das Verfahren der Protolyse bzw. Deuterolyse von Cyanmethanid-Verbindungen und die anschliessende gaschromatographische Trennung und z.T. massenspektrometrische Identifizierung des Acetonitrils wurde bereits in [10] beschrieben.

Bis(triphenylphosphin)-palladium-bis(cyanmethanid) (I)

(1). Aus $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ und LiCH_2CN . $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$: 3 g (16.9 mMol) PdCl_2 wurden Rückfluss in 400 ml Acetonitril gelöst, heiss filtriert und mit einer Lösung von 9 g (34.3 mMol) PPh_3 in 100 ml Acetonitril versetzt. Es bildete sich sofort ein feinkristalliner orangefarbener Niederschlag, der analytisch rein war. Ausbeute: 11.2 g (94% d.Th.).

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$: In einem 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Argonzuleitung und Wilke-Rührer, wurden 150 ml THF auf -70°C gekühlt und dazu 22 ml (44 mMol) einer 2 m Lösung n-Butyllithium in n-Hexan gegeben. Nach 10 Min wurden unter starkem Rühren 2.6 ml (49.5 mMol) Acetonitril zugesetzt, und es bildete sich eine milchige Suspension von LiCH_2CN , in die nach 30 Min 11.2 g (16 mMol) $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ anaerob eingebracht wurden. Danach wurde noch 1 h bei -70°C gerührt und innerhalb 2 h auf ca. 0°C aufgewärmt. Zur kräftig gerührten Mischung wurden nun 20 ml 20%ige NaCl-Lösung gegeben, dann wurde die obere, bräunlichgelbe THF-Phase abdekandiert und (noch immer anaerob) über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abkühlen auf -70°C schieden

sich wenig gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, aber nicht näher untersucht wurden. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrfach mit Äther digeriert. Es hinterblieben 8.1 g I, d.s. 72% d.Th. Man reinigt am besten durch Extraktion auf der Fritte mit siedendem Benzol. Dabei verbleibt ein Teil der beigefarbenen Verbindung analytisch rein auf der Fritte, ein anderer Teil kristallisiert mit 1 Mol Benzol aus der Lösung und kann in der Trockenpistole (CCl_4) über P_4O_{10} in die benzolfreie Verbindung überführt werden. Gef.: C, 67.60; H, 4.78, N, 3.85; Pd, 15.1%; MG (osmometrisch in CHCl_3 bei 37°C) zeitabhängig von 709 bis 605. $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (711.08) ber.: C, 67.57; H, 4.82; N, 3.94; Pd, 14.98%.

(2). Aus $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{CH}_2\text{CN})$ und LiCH_2CN . $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{CH}_2\text{CN})$ [4]: 4.5 g (3.9 mMol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurden anaerob bei 50°C in 70 ml Benzol gelöst. Unter kräftigem Rühren wurden dazu 0.5 ml (8 mMol) Chloracetonitril gegeben. Die Lösung hellte sich auf, und nach etwa 20 Min begann die Ausscheidung des feinkristallinen beigefarbenen Produktes, das etwas Benzol gebunden enthält, zur Weiterverwendung aber geeignet ist. Ausbeute: 2.5 g (d.s. 91% d.Th.).

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$: Zu einer stark gerührten Mischung von 50 ml THF, 5 ml 2 m Lsg. n-Butyllithium in Hexan (10 mMol) und 0.58 ml (11 mMol) Acetonitril wurde bei -70°C eine ebenfalls auf -70°C gekühlte Lösung von 5.1 g (7.35 mMol) $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{CH}_2\text{CN})$ in 90 ml THF gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1. Ausbeute: 3.75 g (d.s. 72% d.Th.).

$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{CH}_2\text{CN})$ aus $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und ClHgCH_2CN

1.5 g (1.42 mMol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurden anaerob unter leichtem Erwärmen in 30 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.43 g (1.5 mMol) $\text{HgCl}(\text{CH}_2\text{CN})$ in 30 ml THF versetzt. Die Mischung färbte sich sofort dunkel (Hg-Abscheidung) und wurde 5 h gerührt. Der graue Niederschlag (0.2 g) war vollständig in konz. Salpetersäure löslich und erwies sich als Hg (71% d.Th.). Das gelbe Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml abs. Äther digeriert. Es hinterblieb ein gelbes Präzipitat, das in einer Fritte dreimal mit siedendem Benzol extrahiert wurde, wobei eine stark luftempfindliche Substanz herausgelöst wurde und auf der Fritte 0.53 g (53% d.Th.) praktisch reines $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{CH}_2\text{CN})$ hinterblieb. Die Identität mit der auf anderem Wege dargestellten Substanz wurde durch Elementaranalyse und IR-Spektrum gesichert.

Bis(tri-n-butylphosphin)-palladium-bis(cyanmethanid) (V)

Zu einer stark gerührten Suspension von 47 mMol LiCH_2CN in 140 ml THF bei -70°C (s.o.) wurde eine Lösung von $(\text{n-Bu}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ aus 2 g (11.3 mMol) PdCl_2 und 6.4 ml (23 mMol) $\text{n-Bu}_3\text{P}$ in 50 ml THF langsam zugetropft. Dann wurde wie bei I weitergearbeitet. Die THF-Lösung wurde nach dem Trocknen über Na_2SO_4 auf ca. 20 ml konzentriert, wobei gelbliche Kristalle ausfielen, die abgesaugt und mit Pentan gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge liessen sich durch Zusatz von Pentan noch 2 g weniger reine Verbindung gewinnen. Ausbeute: 5.3 g (d.s. 79% d.Th.).

Der Komplex ist in CHCl_3 , CCl_4 , THF, Aceton und Acetonitril sehr gut, in Benzol und Äther gut löslich. Umkristallisiert wurde aus THF/Pentan. Fp: 123°C (Zers.P.: 180°C). Gef.: C, 56.90; H, 10.02; N, 4.86; Pd, 18.7%; MG (osmometrisch

in CHCl_3 bei 37°C): 584. $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (591.13) ber.: C, 56.89; H, 9.89; N, 4.74; Pd, 18.02%.

1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan-palladium-bis(cyanmethanid) (III)

2.35 g (3.3 mMol) I wurden anaerob in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren 1.35 g (3.4 mMol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ zugesetzt. Nach 30 Min wurde im Vakuum zur Trockne eingengt und der Niederschlag zweimal mit je 30 ml abs. Äther digeriert. Es verblieben 1.7 g (88% d.Th.) eines beigefarbenen feinkristallinen Niederschlages, der aus siedendem Acetonitril (50 ml auf 0.5 g) umkristallisiert werden kann. Gef.: C, 61.55; H, 4.60; N, 4.90; Pd, 18.0%; MG (osmometrisch in CHCl_3 bei 37°C): 595. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (584.92) ber.: C, 61.61; H, 4.83; N, 4.79; Pd, 18.21%.

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoäthan-palladium-bis(cyanmethanid) (VII)

(1). Aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$. 0.5 g (0.7 mMol) I wurden in 20 ml (0.134 Mol) TMED 15 Min unter Rühren am Rückfluss gekocht und heiss filtriert. Der kristalline beigefarbene Niederschlag wurde mit 2 ml Benzol gewaschen. Ausbeute: 0.15 g (71% d.Th.). Gef.: C, 39.29; H, 6.54; N, 18.70; Pd, 35.5%; MG (osmometrisch in CHCl_3 bei 37°C): 299. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Pd}$ (302.70) ber.: C, 39.68; H, 6.66; N, 18.51; Pd, 35.18%.

(2). Aus $(\text{TMED})\text{PdCl}_2$ [31] und LiCH_2CN . Zu 140 ml THF wurden bei -70°C 26.2 ml (42 mMol) einer 1.6 m Lösung von Lithiumbutyl in Hexan und dann 2.52 ml (48 mMol) Acetonitril gegeben. Nach 1 h wurde 4.46 g (15.2 mMol) $(\text{TMED})\text{PdCl}_2$ fest zugesetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach der Zersetzung mit NaCl -Lösung wurde die mit Na_2SO_4 getrocknete THF-Lösung auf etwa 10 ml im Vakuum eingengt, wobei sich bräunliche Kristalle ausschieden, die nach IR-Spektrum VII waren. Ausbeute: 0.65 g (14% d.Th.). Ausserdem konnte in den unlöslichen Zersetzungsprodukten IR-spektrometrisch ein erheblicher Anteil $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ nachgewiesen werden.

Bis(tri-p-tolyl-phosphin)-palladium-bis(cyanmethanid) (VI)

0.059 g (0.2 mMol) VII wurden anaerob in 1 ml Acetonitril gelöst, filtriert und zu einer Lösung von 0.14 g (0.46 mMol) Tri-(p-tolyl)phosphin in 4 ml Acetonitril gegeben. Nach 5 Min begann die Kristallisation, nach 5 h wurde abgesaugt und mit Acetonitril und Äther gewaschen. Ausbeute: 0.11 g farbl. Kristalle (d.s. 70% d.Th.). Gef.: C, 69.20; H, 5.76; Pd, 13.4%. MG (osmometrisch in CHCl_3 bei 37°C): 764 und 784. $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (795.24) ber.: C, 69.48; H, 5.83; Pd, 13.39%.

o-Phenanthrolin-palladium-bis(cyanmethanid) (IX)

1.0 g (1.4 mMol) I wurden in 70 ml siedendem Acetonitril gelöst, mit einer Lösung von 0.55 g (2.8 mMol) o-Phenanthrolin in 10 ml Acetonitril gemischt, wobei sich sofort ein voluminöser farbloser Niederschlag bildete, und noch 10 Min unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde heiss filtriert und mit wenig Acetonitril gewaschen. Ausbeute: 0.44 g, aus Mutterlauge weitere 0.02 g (d.s. insgesamt 89% d.Th.). Gef.: C, 51.90; H, 3.41; N, 15.30; Pd, 29.6. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Pd}$ (366.71) ber.: C, 52.41; H, 3.30; N, 15.28; Pd, 29.04%.

Dipyridyl-palladium-bis(cyanmethanid) (VIII)

(1) 0.30 g (1 mMol) VII wurden mit 0.31 g (2 mMol) Dipyridyl in 30 ml Benzol rasch zum Sieden erhitzt, wobei vollständige Lösung bei leichter Gelbfärbung eintrat. Beim Abkühlen bildeten sich leicht gelbliche, filzige Kristalle. Ausbeute: 0.33 g (d.s. 94% d.Th.). Wenig löslich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 und Acetonitril, löslich in DMF, DMSO und HMPT. Gef.: C, 49.30; H, 3.48; N, 16.40; Pd, 30.5%; MG (osmometrisch in DMF bei 90°C): 345. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Pd}$ (342.69) ber.: C, 49.07; H, 3.53; N, 16.35; Pd, 31.08%.

(2) Durch Umsetzung von I mit Dipyridyl wurde der Komplex mit einer Ausbeute von 45% gewonnen.

(3) Den Komplex kann man auch aus $(\text{dipy})\text{PdCl}_2$ und LiCH_2CN bei -70°C analog der Vorschrift für I darstellen. Es fiel zunächst ein unreines festes Produkt an, das mit Aceton gewaschen und aus DMF bei 60°C umkristallisiert wurde. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ca. 50%, die Ausbeute an umkristallisierter reiner Verbindung 25%.

Palladium-bis(cyanmethanid), (XI bzw. XII)

(1) Aus $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ und $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$. 1.17 g (2 mMol) III wurden in 100 ml Acetonitril anaerob zum Sieden erhitzt, mit einer ebenfalls siedenden Lösung von 0.52 g (2 mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ in 20 ml Acetonitril gemischt und noch 20 Min am Sieden gehalten. Bereits nach etwa 2 Min schied sich ein gelbgrüner, flockiger Niederschlag aus, der nach der angegebenen Reaktionszeit heiss abgesaugt und noch fünfmal mit siedendem Acetonitril auf der Fritte (G 4) extrahiert wurde. Ausbeute: 0.26 g (70% d.Th.).

(2) Aus $(\text{TMED})\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ und HCl. 0.2 g (0.68 mMol) VII wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und filtriert. Zum Filtrat wurden unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser 2.6 ml (1.3 mMol) einer 0.5 m Lösung von HCl in Dioxan gegeben, wobei sich ein heller, leicht gelblicher Niederschlag bildete. Der Suspension wurden nach 10 Min 5 ml Wasser zugesetzt. Dann wurde abgesaugt, der Niederschlag mit 5 ml Wasser nachgewaschen und auf der Fritte fünfmal mit siedendem Acetonitril extrahiert. Es hinterblieben 0.1 g eines fast farblosen amorphen Pulvers, das gemäss IR-Spektrum mit dem nach vorstehendem Verfahren dargestellten identisch war. Ausbeute: 79% d.Th. Gef.: C, 26.40; H, 2.40; N, 14.7; Pd, 56.6%; MG (osmometrisch in Pyridin bei 60°C): 215 (geringfügige Zersetzung ist im IR-Spektrum nachzuweisen). $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{Pd}$ (186.49) ber.: C, 25.77; H, 2.17; N, 15.03; Pd, 57.11%.

Beim kurzen Aufkochen von XI mit einer äquivalenten Menge Dipyridyl bzw. *o*-Phenanthrolin in DMF kristallisierte in guter Ausbeute Komplex VIII bzw. IX aus.

Dank

Wir danken Frau M. Diehr and Frau A. Modler für experimentelle Hilfe. Ausserdem gilt unser Dank den Herren Dr. E. Gründemann, AdW der DDR, ZIOC, Berlin, und Dr. M. Michalik, Universität Rostock, Sektion Chemie, für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren.

Literatur

- 1 G.N. Schrauzer und R.J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999.
- 2 J.P.K. Ariyaratne und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2976.
- 3 F. Faraone, C. Ferrera und E. Rotondo, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 221.
- 4 K. Suzuki und H. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 385.
- 5 K. Suzuki, H. Yamamoto und S. Kanie, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 131.
- 6 R. Ros, J. Renaud und R. Roulet, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) C4.
- 7 G. Oehme und H. Pracejus, *Z. Chem.*, 14 (1974) 24.
- 8 K.C. Röber, Dissertation, Rostock, 1971.
- 9 J.W. Grimm, K.C. Röber, G. Oehme, J. Alm, H. Mennenga und H. Pracejus, *J. Prakt. Chem.*, 316 (1974) 557.
- 10 R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5518, 5526, 5531, 5535, 5538, 5542, 5546; *ibid.* 91 (1969) 6707.
- 11 G. Oehme und H. Baudisch, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 4129.
- 12 G. Calvin und G.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2008.
- 13 E.M. Kaiser und C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3402; D.N. Crouse und D. Seebach, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3113.
- 14 C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 125.
- 15 H. Yamamoto und K. Suzuki, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C38.
- 16 V.I. Sokolov, V.V. Bashilov, L.M. Anishchenko und O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C41.
- 17 G. Calvin und G.E. Coates, *Chem. Ind. London*, (1958) 160.
- 18 T. Tsuda, T. Nakatsuka, T. Hirayama und T. Saegusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 557.
- 19 O.L. Kaliya, O.N. Temkin, R.M. Flid und L.G. Wolkowa, *Zh. Neorg. Khim.*, 15 (1970) 2562.
- 20 K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 169.
- 21 J.S. Roberts und K.J. Klabunde, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) C13.
- 22 G.W. Parshall und J.J. Mrowca, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 157.
- 23 L.M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1972, S. 262.
- 24 R. Das und C.A. Wilkie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4555.
- 25 G.E. Coates, M.L.H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1968, Vol. II, S. 215.
- 26 P. Rigo und A. Turco, *Coord. Chem. Rev.*, 13 (1974) 133.
- 27 K. Matsumoto, Y. Odaira und S. Tsutsumi, *Chem. Commun.*, (1968) 832.
- 28 D.A. Dows, A. Haim und W.K. Wilmarth, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21 (1961) 33.
- 29 R. Pilschel und H. Wittmann, *Mikrochim. Acta*, (1960) 670.
- 30 R.C. Voter, C.V. Banks und H. Diehl, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 652.
- 31 F.G. Mann und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2772.