

**KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON *o*-ETHINYLPHENYLETHINYLI
 ISOTHIOCYANATO-*trans*-BIS(TRIETHYLPHOSPHIN)-PALLADIUM(II),
 [Pd(NCS)(PEt₃)₂-*o*-C≡CC₆H₄C≡CH]**

U. BEHRENS * und K. HOFFMANN

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D 2000 Ham-
 burg 13, Martin-Luther-King-Platz 6 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. September 1976)

Summary

A single-crystal X-ray diffraction study of the title compound has been done. Coordination around the palladium atom is approximately square planar. The Pd—ligand bond lengths are: Pd—P 2.324(2) and 2.301(2), Pd—N 2.025(7), Pd—C 1.952(7) Å. The Pd—C distance is only 0.04 Å shorter than a single bond. Crystal data: space group *P*2₁/*c*; *a* = 11.633(6), *b* = 12.911(6), *c* = 18.270(10) Å, β = 103.20(2)°; *Z* = 4. The structure has been refined anisotropically to *R* = 0.044 with 2332 reflections [*F*_o > 3σ(*F*_o)].

Zusammenfassung

Es wurde eine Einkristall-Strukturuntersuchung der Titelverbindung durchgeführt. Das Palladiumatom ist annähernd quadratisch-planar koordiniert. Die Pd—Ligand-Bindungslängen betragen: Pd—P 2.324(2) und 2.301(2), Pd—N 2.025(7), Pd—C 1.952(7) Å. Der Pd—C-Abstand ist nur unwesentlich kürzer (0.04 Å) als der in einer Einfachbindung. Kristalldaten: Raumgruppe *P*2₁/*c*; *a* = 11.633(6), *b* = 12.911(6), *c* = 18.270(10) Å; β = 103.20(2)°; *Z* = 4. Die Struktur konvergierte mit 2332 Reflexen [*F*_o > 3σ(*F*_o)] anisotrop gegen einen *R*-Wert von 0.044.

Einführung

Von Nast und Mitarbeitern sind durch Umsetzung von *ortho*- und *para*-Diethinylbenzol bzw. deren Alkalisalzen mit Verbindungen der Übergangsmetalle zahlreiche Komplexverbindungen dargestellt worden [1–7]. Aus *trans*-[Pd(PEt₃)₂-Br₂] und *ortho*-Diethinylbenzol (ODBH₂) in flüssigem Ammoniak entsteht eine Komplexverbindung des Typs *trans*-[Pd(PEt₃)₂(Br)(ODBH)], in der der Ligand

Br⁻ durch andere negativ geladene Atomgruppen (z.B. NCS⁻, CN⁻) ausgetauscht werden kann [6].

Durch eine Röntgenstrukturuntersuchung am [Pd(PEt₃)₂(NCS)(ODBH)] sollten folgende Fragen geklärt werden:

1. Es sollte die Struktur von Verbindungen des Typs [Pd(PEt₃)₂(X)(ODBH)] gesichert werden. Gleichzeitig wurde hierbei erstmalig ein Alkynyl-Palladium-Komplex röntgenographisch untersucht.
2. Es sollte geklärt werden, ob eine koplanare Anordnung von Benzolring und Koordinationsebene am Palladium vorhanden ist.
3. Es sollte geprüft werden, ob der Komplex als Thiocyanato- oder Isothiocyanato-Verbindung vorliegt.
4. Es sollte geklärt werden, ob im festen Zustand eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der freien Ethinylgruppe und dem Schwefelatom der Thiocyanatogruppe vorliegt, was auf Grund von Festkörperinfrarotspektren angenommen worden war [6].

Experimentelles

Einkristalle * der Titelverbindung wurden durch Abkühlen einer in Äther gesättigten Lösung des Komplexes erhalten. Filmaufnahmen zeigten, dass die Kristalle dem monoklinen Kristallsystem angehören mit den systematischen Auslöschungen: $h0l : l = 2n + 1$; $0k0 : k = 2n + 1$. Dies führt eindeutig zur Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , No. 14). Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde ein Kristall der Grösse $0.4 \times 0.4 \times 0.3$ mm auf einem automatischen Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Hilger-Watts) bis zu einem maximalen Beugungswinkel von θ 25° nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Eine Zersetzung im Röntgenstrahl wurde nicht beobachtet.

Die Umwandlung der integrierten Intensitäten in Strukturfaktoren geschah

TABELLE 1
KRISTALLDATEN

Summenformel	C ₂₃ H ₃₅ NP ₂ PdS
Molmasse	525
Raumgruppe	$P2_1/c$
Moleküle/Zelle	4
Berechnete Dichte	1.244 g cm ⁻³
Linearer Absorptionskoeffizient [Mo K _α]	8.6 cm ⁻¹
Zellkonstanten ^a	
<i>a</i>	11.633(6) Å
<i>b</i>	12.911(6) Å
<i>c</i>	18.270(10) Å
β	103.20(2) ^o
Zellvolumen	2672 Å ³

^a Messtemperatur 18°C, Mo-K_{α1} λ = 0.70926 Å.

* Die Züchtung des Einkristalls wurde von Herrn Dipl. Chem. Dr. V. Pank (Universität Hamburg) vorgenommen.

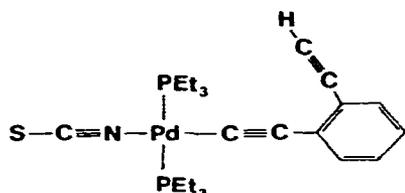


Fig. 1. Schematische Darstellung von *o*-Ethynylphenylethynyl-isothiocyanato-*trans*-bis(triethylphosphin)-palladium(II).

mit Hilfe des Programms ALDASO [8]. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Insgesamt wurden 2332 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ erhalten.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die interatomaren Vektoren zwischen den Palladiumatomen konnten in der dreidimensionalen Pattersonsynthese (Programm FOUR [9]) lokalisiert und die Pd-Koordinaten berechnet werden. Aus nachfolgenden Fouriersynthesen [Programm FOUR] konnten die restlichen Atomlagen entnommen werden.

Die Struktur wurde anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programm ORXFLS3 [10]) verfeinert, wobei die Summe von $(F_o - F_c)^2$ mini-

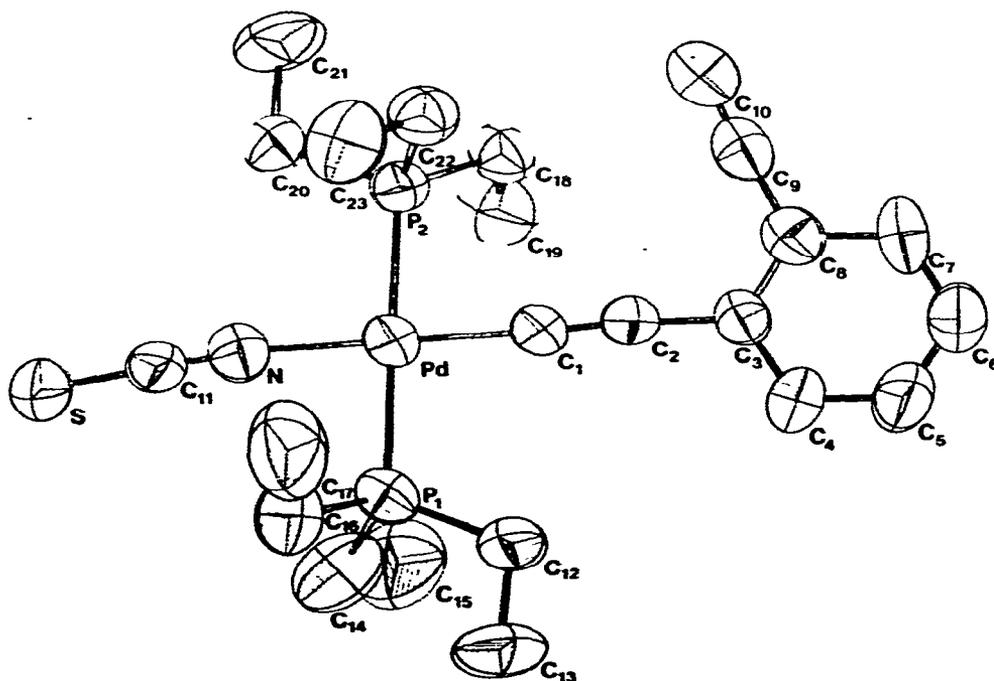


Fig. 2. Die Molekülstruktur mit Angabe der Nummerierung der Atome. Die Ellipsoide der thermischen Bewegung stellen den Bereich 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

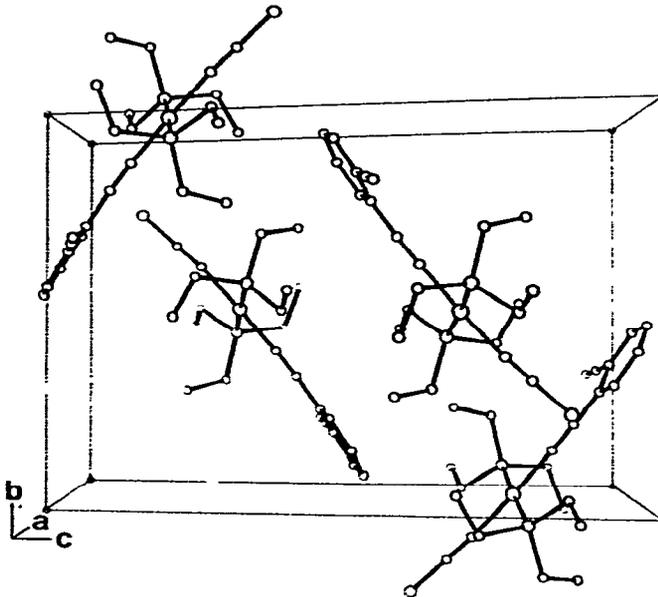


Fig. 3. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle.

malisiert wurde. Wasserstoffatomlagen wurden nicht bestimmt. Der abschließende R -Wert beträgt 0.044 für 2332 signifikante Reflexe.

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 und 2 dargestellt. Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle zeigt Fig. 3. Atomparameter, Temperaturfaktoren,

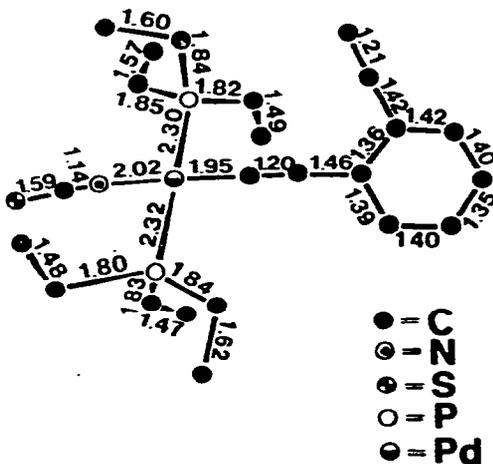


Fig. 4. Bindungsabstände im Molekül.

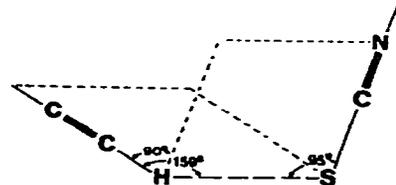


Fig. 5. Intermolekulare Wasserstoffbindung.

TABELLE 2
VERKÜRZUNG DER PALLADIUM-LIGAND-BINDUNGEN

Pd-Ligand	Berechneter Einfachbindungsabstand (Å)	Gemessener Abstand (Å)	Verkürzung (Å)
Pd-P(1)	2.36	2.324(2)	0.04
Pd-P(2)	2.36	2.301(2)	0.06
Pd-N	1.96	2.025(7)	-0.06
Pd-C(1)	1.99	1.952(7)	0.04

interatomare Abstände, Valenzwinkel und LSQ-Ebenen sind in den Tabellen 3–7 aufgeführt. Fig. 4 zeigt die Bindungslängen der asymmetrischen Einheit und Tab. 2 die Verkürzungen in den Palladium-Ligand-Bindungen.

Das Palladiumatom ist annähernd quadratisch von zwei *trans*-ständigen Triethylphosphinliganden, einem über N gebundenen Thiocyanatoliganden und einer Acetylidgruppe umgeben. Es liegt in der Ebene seiner Ligandenatome (Tab. 7). Um die Bindungsverkürzungen (π -Bindungsanteile) in den Metall-Ligand-Bindungen zu berechnen, müssen zum Einfachbindungsradius des Palladiumatoms (1.30 Å) [11] die Einfachbindungsradien vom Phosphor (sp^3 -hybridisiert,

TABELLE 3
ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z
Pd	0.26068(4)	0.50435(4)	0.69505(3)
P(1)	0.4379(2)	0.5708(2)	0.6772(1)
P(2)	0.0815(1)	0.4388(1)	0.7062(1)
S	0.2876(2)	0.7686(2)	0.8790(2)
N	0.2583(5)	0.6211(5)	0.7687(4)
C(1)	0.2655(5)	0.3887(5)	0.6269(4)
C(2)	0.2655(5)	0.3141(5)	0.5879(4)
C(3)	0.2787(5)	0.2227(5)	0.5438(4)
C(4)	0.3879(6)	0.2026(6)	0.5275(5)
C(5)	0.4005(7)	0.1140(6)	0.4863(5)
C(6)	0.3121(7)	0.0444(6)	0.4659(5)
C(7)	0.2027(8)	0.0644(6)	0.4828(5)
C(8)	0.1861(6)	0.1565(6)	0.5221(5)
C(9)	0.0740(7)	0.1732(6)	0.5379(5)
C(10)	-0.0240(8)	0.1840(7)	0.5486(6)
C(11)	0.2698(5)	0.6825(5)	0.8149(4)
C(12)	0.5072(9)	0.4960(11)	0.6128(7)
C(13)	0.6272(14)	0.5511(16)	0.6022(12)
C(14)	0.5492(10)	0.5848(11)	0.7656(9)
C(15)	0.5755(18)	0.4878(24)	0.8083(16)
C(16)	0.4202(13)	0.7043(12)	0.6474(12)
C(17)	0.3166(20)	0.7286(22)	0.5858(16)
C(18)	0.0826(9)	0.3011(10)	0.7288(8)
C(19)	0.1748(14)	0.2746(14)	0.7968(12)
C(20)	0.0233(9)	0.5092(2)	0.7781(6)
C(21)	-0.0917(16)	0.4591(18)	0.7943(12)
C(22)	-0.0310(9)	0.4515(9)	0.6181(8)
C(23)	-0.0358(16)	0.5670(14)	0.5863(10)

TABELLE 4

TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4$)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch:

$$\exp - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pd	107(1)	64(1)	52(1)	-9(1)	18(1)	-9(1)
P(1)	115(2)	75(2)	58(1)	-21(1)	24(1)	-5(1)
P(2)	88(2)	68(2)	46(1)	0(1)	14(1)	-1(1)
S	126(2)	134(2)	83(2)	-3(2)	24(2)	-51(2)
N	139(6)	84(5)	72(4)	-15(5)	42(4)	-17(4)
C(1)	95(6)	66(5)	55(4)	-11(4)	21(4)	-9(4)
C(2)	84(5)	70(5)	61(4)	-5(4)	21(4)	-10(4)
C(3)	99(6)	63(5)	38(4)	-1(4)	7(3)	-4(3)
C(4)	134(6)	83(6)	51(4)	22(5)	27(4)	-5(4)
C(5)	158(8)	88(7)	74(5)	24(6)	39(5)	-10(5)
C(6)	161(9)	88(7)	66(5)	11(6)	23(6)	-20(5)
C(7)	201(9)	69(7)	49(4)	6(6)	19(5)	-21(4)
C(8)	113(6)	72(5)	41(3)	-2(4)	8(3)	6(3)
C(9)	138(7)	71(6)	49(4)	-6(5)	8(4)	-4(4)
C(10)	148(8)	119(9)	75(5)	-25(7)	18(6)	-20(6)
C(11)	93(6)	68(5)	59(4)	-3(4)	25(4)	0(4)
C(12)	124(7)	139(8)	85(5)	-44(7)	57(5)	-46(6)
C(13)	117(8)	175(10)	86(6)	-33(7)	49(6)	5(6)
C(14)	166(10)	169(12)	79(6)	68(8)	16(6)	30(7)
C(15)	197(12)	254(19)	134(9)	66(13)	-20(8)	-51(11)
C(16)	195(12)	106(9)	173(11)	6(8)	69(10)	-47(8)
C(17)	257(15)	211(16)	120(9)	41(11)	-29(9)	-79(10)
C(18)	119(6)	74(6)	56(4)	-5(4)	7(4)	2(4)
C(19)	173(9)	94(8)	84(6)	3(6)	8(6)	23(5)
C(20)	132(7)	102(7)	67(5)	-18(6)	49(5)	-22(5)
C(21)	146(9)	252(15)	106(7)	-44(9)	86(7)	-52(8)
C(22)	110(6)	106(7)	50(4)	-2(5)	12(4)	-1(4)
C(23)	196(9)	114(8)	62(5)	50(7)	13(5)	27(5)

TABELLE 5

INTERATOMARE ABSTÄNDE

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
<i>(a) Abstände vom Palladiumatom</i>			
Pd-P(1)	2.324(2)	Pd-P(2)	2.301(2)
Pd-N	2.025(7)	Pd-C(1)	1.952(7)
<i>(b) Ethinyl-Ligand</i>			
C(1)-C(2)	1.20(1)	C(6)-C(7)	1.40(1)
C(2)-C(3)	1.46(1)	C(7)-C(8)	1.42(1)
C(3)-C(4)	1.39(1)	C(8)-C(3)	1.36(1)
C(4)-C(5)	1.40(1)	C(8)-C(9)	1.42(1)
C(5)-C(6)	1.35(1)	C(9)-C(10)	1.21(1)
<i>(c) Thiocyanato-Gruppe</i>			
N-C(11)	1.14(1)	C(11)-S	1.594(7)
<i>(d) Phosphinliganden</i>			
P(1)-C(12)	1.84(1)	C(12)-C(13)	1.62(2)
P(1)-C(14)	1.83(1)	C(14)-C(15)	1.47(3)
P(1)-C(16)	1.80(1)	C(16)-C(17)	1.48(3)
P(2)-C(18)	1.82(1)	C(18)-C(19)	1.49(2)
P(2)-C(20)	1.85(1)	C(20)-C(21)	1.57(2)
P(2)-C(22)	1.84(1)	C(22)-C(23)	1.60(2)
Mittelwert:	1.83	Mittelwert:	1.54

TABELLE 6
VALENZWINKEL

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(a) Winkel am Palladium</i>			
N—Pd—P(1)	88.0(2)	N—Pd—P(2)	93.7(2)
N—Pd—C(1)	178.1(3)	F(1)—Pd—P(2)	177.1(1)
P(1)—Pd—C(1)	92.1(2)	F(2)—Pd—C(1)	86.2(2)
<i>(b) Ethinyl-Ligand</i>			
Pd(C(1)—C(2))	176(1)	C(1)—C(2)—C(3)	174(1)
C(2)—C(3)—C(4)	119(1)	C(2)—C(3)—C(8)	120(1)
C(3)—C(4)—C(5)	119(1)	C(4)—C(5)—C(6)	122(1)
C(5)—C(6)—C(7)	119(1)	C(6)—C(7)—C(8)	120(1)
C(3)—C(8)—C(7)	119(1)	C(3)—C(8)—C(9)	123(1)
C(7)—C(8)—C(9)	118(1)	C(8)—C(9)—C(10)	177(1)
<i>(c) Thiocyanato-Gruppe</i>			
Pd—N—C(11)	172(1)	N—C(11)—S	179(1)
<i>(d) Phosphin-Liganden</i>			
Pd—P(1)—C(12)	115(1)	Pd—P(1)—C(14)	113(1)
Pd—P(1)—C(16)	111(1)	C(12)—P(1)—C(14)	107(1)
C(12)—P(1)—C(16)	110(1)	C(14)—P(1)—C(16)	100(1)
P(1)—C(12)—C(13)	111(1)	P(1)—C(14)—C(15)	114(2)
P(1)—C(16)—C(17)	117(2)		
Pd—P(2)—C(18)	115(1)	Pd—P(2)—C(20)	112(1)
Pd—P(2)—C(22)	112(1)	C(18)—P(2)—C(20)	108(1)
C(20)—P(2)—C(22)	106(1)	C(18)—P(2)—C(22)	105(1)
P(2)—C(18)—C(18)	112(1)	P(2)—C(20)—C(21)	113(1)
P(2)—C(22)—C(23)	111(1)		

1.06 Å), Kohlenstoff (*sp*-hybridisiert, 0.69 Å) bzw. Stickstoff (*sp*-hybridisiert, 0.66 Å) addiert werden. Die auf diese Weise berechneten Einfachbindungsabstände sind in Tab. 2 mit den gemessenen Abständen verglichen. Es ergeben sich nur sehr geringe Verkürzungen bei den Pd—C und Pd—P-Bindungen, wie sie z.B.

TABELLE 7

LSQ-EBENEN, ABWEICHUNGEN ($\text{Å} \times 10^{-3}$) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Folgende Ebenen sind aufgeführt: I Koordinationsebene des Palladiums, II Benzolring

Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert.

I		II		Winkel zwischen den Ebenen: 14.5°
Pd	-6*	C(3)	2*	
P(1)	41*	C(4)	15*	
P(2)	41*	C(5)	-22*	
N	-39*	C(6)	11*	
C(1)	-42*	C(7)	6*	
C(11)	-194	C(8)	-12*	
S	-409	C(2)	65	
C(2)	-114	C(1)	172	
C(3)	-295	C(9)	-15	
		C(10)	-39	

auch bei ähnlich gebauten Platin—Acetylid—Phosphin-Komplexen beobachtet werden [12,13]. Für die Pd—N-Bindung ergibt sich eine Aufweitung von 0.06 Å (Tab. 2).

Da somit π -Bindungsanteile keine wesentliche Rolle spielen, beobachtet man für die CC-Dreifachbindung (1.20 Å) und CN-Dreifachbindung (1.14 Å) die reinen Mehrfachbindungsabstände (vgl. Acetylen, CC 1.20 Å; Methylisonitril, CN 1.16 Å [14]). Der C—S-Abstand im Thiocyanatliganden erreicht mit 1.59 Å einen ähnlichen Wert wie im Methylthiocyanat [14].

Zum *o*-Phenylenring bilden beide Acetylen substituente eine reine Einfachbindung aus (kovalente Einfachbindungsradien: C(sp^2) 0.74, C(sp) 0.69 Å [14]). Der aromatische Sechsring ist eben (mittlerer C—C-Abstand 1.39 Å) und bildet mit der Palladiumkoordinationsebene einen Winkel von 14.5° aus.

Aus Festkörperinfrarotspektren wurde geschlossen [6], dass sich im festen Zustand intermolekulare Wasserstoffbindungen zwischen der Hydrogenacetylidgruppe des *o*-Diethinylbenzolliganden und dem Schwefelatom der am nächsten gelegenen NCS-Gruppe ausbilden. Diese Annahme wird durch die Strukturbestimmung bestätigt. Die y -Koordinaten des Wasserstoffatoms der Hydrogenacetylidgruppe berechnen sich zu: $x = -0.112$, $y = 0.194$, $z = 0.558$, wenn man einen C—H-Abstand von 1.09 Å zugrundelegt. Es ergibt sich dann ein H \cdots S-Abstand von 2.73 Å. In Fig. 5 ist diese Wasserstoffbindung schematisch dargestellt.

Dank

Wir danken der DFG für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers.

Literatur

- 1 M. Ohlinger, Dissertation, Universität Hamburg, 1966.
- 2 J. Kittsteiner, Dissertation, Universität Hamburg, 1971.
- 3 G. Wallenwein, Dissertation, Universität Hamburg, 1968.
- 4 J. Voss, Dissertation, Universität Hamburg, 1973.
- 5 J. Moritz, Dissertation, Universität Hamburg, 1973.
- 6 R. Nast und V. Pank, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 265.
- 7 R. Nast, J. Voss und R. Kramolowsky, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1511.
- 8 J. Kopf, K. Hoffmann und K. Hoffmann, Universität Hamburg, Unveröffentlichtes Programm, 1974.
- 9 J. Kopf, Universität Hamburg, Unveröffentlichtes Programm, 1975.
- 10 W.R. Busing, K.D. Martin und H.A. Levy, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee.
- 11 P.M. Maithis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Bd. I, Academic Press, New York, 1971, S. 88.
- 12 C.J. Cardin, D.J. Cardin, M.F. Lappert und K.W. Muir, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C70.
- 13 W.H. Baddley, C. Panattoni, G. Bandoli, D.A. Clemente und U. Belluco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5590.
- 14 L.E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Suppl., Chem. Soc. Spec. Publ. No. 18, 1965.