

ALKINYLVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN

XXXIX *. PLANARE PALLADIUM(II) KOMPLEXE DES TYPES *trans*-[*p*-C₆H₄(C≡CPd(X)(PEt₃)₂)₂]⁽ⁿ⁺²⁾⁺ (n = SUMME DER IONENLADUNGEN VON X)

R. NAST * und A. BEYER

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

(Eingegangen den 11. Januar 1980)

Summary

Preparation and properties of the diamagnetic planar complexes *trans*-[*p*-C₆H₄(C≡CPd(X)(PEt₃)₂)₂] (X = Cl, Br, I, NCS) and *trans*-[*p*-C₆H₄(C≡CPd(X)(PEt₃)₂)₂](ClO₄)₂ (X = PEt₃, pyridine) are described. The structures of the compounds have been determined by ³¹P and ¹H NMR spectroscopy. The IR spectra are discussed.

Zusammenfassung

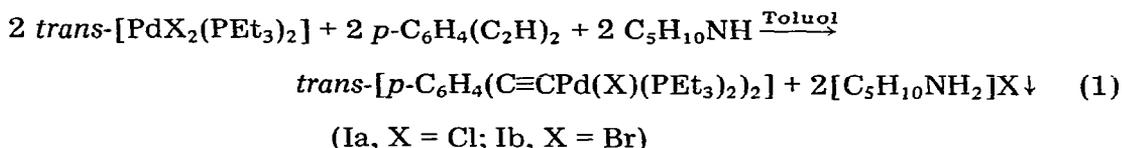
Darstellung und Eigenschaften der diamagnetischen, planaren Komplexe *trans*-[*p*-C₆H₄(C≡CPd(X)(PEt₃)₂)₂] (X = Cl, Br, I, NCS) und *trans*-[*p*-C₆H₄(C≡CPd(X)(PEt₃)₂)₂](ClO₄)₂ (X = PEt₃, Pyridin) werden beschrieben. Die Strukturen der Verbindungen wurden ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die IR-Spektren werden diskutiert.

Vor einigen Jahren wurden planare, zweikernige Platin(II)-komplexe des Typs *trans*-[(PEt₃)₂(X)PtC≡CC₆H₄C≡CPt(X)(PEt₃)₂] (Et = C₂H₅) beschrieben [2], in denen 2 Zentralatome über eine *p*-Ethinylphenylethinyl-Brücke verknüpft werden [3] und die, je nach Ladung von X (−1 oder 0), elektroneutral oder kationisch sind. Die hierbei benutzten Darstellungsverfahren sind, wie im Folgenden gezeigt wird, prinzipiell auch zur Isolierung analoger Palladium(II) komplexe geeignet.

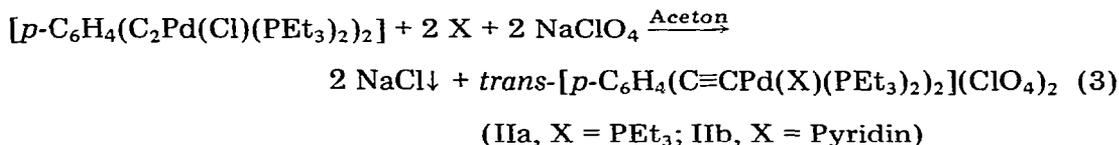
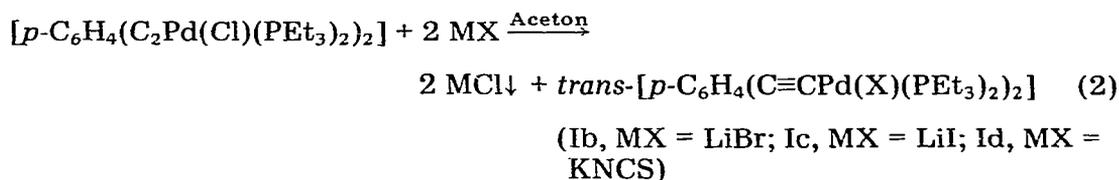
* XXXVIII. Mitteil. s. Lit. 1.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

Die Chloro- und Bromokomplexe dieses Typs entstehen in guten Ausbeuten durch direkte Umsetzung von *trans*-[PdX₂(PEt₃)₂] mit *p*-Diethylbenzol gemäss Gl. 1, wenn dessen Deprotonierung durch Zusatz von Piperidin ermöglicht wird.



Der Chloroligand in Ia ist, wie der im analogen Platinkomplex [2], gemäss Gl. 2 durch anionische und gemäss Gl. 3 durch ungeladene Liganden X leicht austauschbar.



Die Umsetzungen 2 und 3 liefern in guten Ausbeuten die in Lösung monomeren Neutralkomplexe des Typs I und die als Perchlorate isolierbaren Kationenkomplexe des Typs II, deren Lösungen Äquivalentleitfähigkeiten starker 3-ioniger Elektrolyte zeigen.

Alle Verbindungen sind luftbeständig, diamagnetisch, nicht unzersetzt schmelzbar und in Wasser praktisch unlöslich. Die gut kristallisierenden, braun-orangefarbenen Neutralkomplexe I sind leicht löslich in Toluol, Benzol, CHCl₃ und CH₂Cl₂, mässig löslich in Aceton, Acetonitril, Ethanol, Ether und praktisch unlöslich in Petrolether. Von den gelblichen Kationenkomplexen II ist IIa leicht löslich in Aceton, CHCl₃ und CH₂Cl₂, mässig löslich in Methanol und unlöslich in Benzol und Ether, während IIb nur in Dimethylformamid (DMF) gute Löslichkeit zeigt.

Kern- und IR-spektroskopische Untersuchungen

Die *trans*-planare Koordinationsgeometrie beider Pd-Atome der Komplexe des Typs I sowie von IIb ergibt sich aus dem Auftreten nur je eines Resonanzsignals in deren ³¹P-NMR-Spektren (Tabelle 1). Im Spektrum von IIa hingegen, dessen Molekülion vier zur C≡C-Gruppe *cis*-ständige und zwei hierzu *trans*-ständige P-Atome enthält (4 P¹ + 2 P²), erscheinen erwartungsgemäss zwei Resonanzsignale, wobei das in grösserer Intensität auftretende Dublett den P¹-, das schwächere

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{Pd}(\text{X})(\text{PEt}_3)_2)_2]$ (TYP I) UND $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{Pd}(\text{X})(\text{PEt}_3)_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ (TYP II)

Komplex	X	Lösungsmittel	$\delta(^{31}\text{P})^a$ (ppm)
Ia	Cl	CHCl_3	17.9
Ib	Br	CHCl_3	16.6
Ic	I	CHCl_3	14.9
Id	NCS	CHCl_3	20.1
IIa	PEt_3	CHCl_3	19.8, 20.6 13.0, 13.8, 14.5
IIb	Pyridin	DMF	17.4

^a Positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung bedeutet Resonanzsignal bei kleinerer Feldstärke als das des externen Standards 85-proz. H_3PO_4 ; dementsprechend sind auch die Vorzeichen der in Lit. 2 und 4 angegebenen $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte zu ändern.

Triplet den P^2 -Kernen zugeordnet wird. Der aus den Aufspaltungen ablesbare Mittelwert der Kopplungskonstanten $J(\text{P}^1\text{P}^2)$ 28.2 Hz liegt in dem auch bei anderen *cis*-planaren Palladium(II)-Komplexen beobachteten Bereich [5,6]. Der Gang der $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der Neutralkomplexe I läuft parallel zu dem der Komplexe *trans*- $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{Pt}(\text{X})(\text{PEt}_3)_2)_2]$ [2] sowie *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}-o)(\text{X})(\text{PEt}_3)_2]$ [4] und lässt eine wachsende Verstärkung der dativen σ -Bindung $\text{P} \rightarrow \text{Pd}$ in Richtung $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ vermuten.

Die ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3 , interner Standard TMS = 0) aller Komplexe des Typs I zeigen je 3 Signalgruppen und sind einander so ähnlich, dass das des Iodokomplexes Ic stellvertretend für alle übrigen betrachtet werden kann. In diesem liegen die chemischen Verschiebungen (ppm) bei $\delta(^1\text{H})_{\text{ar}}$ 7.15 (Dublett), $\delta(^1\text{H})_{\text{CH}_2}$ 2.04 (Multipllett) und $\delta(^1\text{H})_{\text{CH}_3}$ 1.11 (scheinbares Quintett), wobei das Aufspaltungsmuster der Methylprotonen (Intensitätsverhältnis 1/4/6/4/1) charakteristisch ist für das *trans*-ständiger PEt_3 -Liganden planarer Komplexe [7].

Die IR-Spektren der Komplexe zeigen, mit Ausnahme der gelöschten $\nu(\text{HC}\equiv)$ -Frequenz (3260 cm^{-1}), nahezu lagekonstant alle Schwingungen des *p*-Diethinylbenzols [8,9]. Ihre $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen (Tabelle 2) sind nur wenig kleiner als die der analogen Platinkomplexe [2] und liegen wie diese, aus dort

TABELLE 2

IR-AKTIVE $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ - UND $\nu(\text{Pd}-\text{P})$ -FREQUENZEN (cm^{-1})^a VON Ia–Id UND IIa–IIb IN KBr/CsI

Komplex	X	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{Pd}-\text{P})$
Ia	Cl	2115st	418s
Ib	Br	2115st	418s
Ic	I	2115st	412s
Id	NCS	2100sst(br) ^b	418s
IIa	PEt_3	2115m	415m
IIb	Pyridin	2125m	418s

^a sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach. ^b Zuordnung unsicher, da von $\nu(\text{N}\equiv\text{CS})$ überlagert.

dargelegten Gründen, deutlich über der des *p*-Diethinylbenzols (2100 cm^{-1}). Die $\nu(\text{Pd}-\text{P})$ -Schwingungen von Ia–Ic sind nach Lage und Intensität denen von *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}-o)(\text{X})(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [4] sehr ähnlich, während eine Zuordnung der in den letztgenannten Komplexen deutlich erkennbaren $\nu(\text{Pd}-\text{X})$ -Frequenzen schwieriger ist; lediglich eine im IR-Spektrum von Ia erscheinende schwache Bande bei 320 cm^{-1} kann der $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ -Schwingung zugeschrieben werden. Die IR-Spektren von IIa und IIb zeigen beide die starke, verbreiterte $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ -Bande bei 1090 cm^{-1} sowie die mittelstarke $\delta(\text{Cl}-\text{O})$ -Schwingung bei 625 cm^{-1} an nahezu gleicher Stelle wie in den analogen Platin-komplexen [2].

Im IR-Spektrum von festem Id erscheint bei 825 cm^{-1} eine mittelstarke, scharfe Bande, die in den Spektren der übrigen Komplexe sowie des *p*-Diethinylbenzols fehlt und der $\nu(\text{C}-\text{S})$ -Schwingung zugeordnet wird. Sie ist nach Lage und Intensität fast identisch mit der bei 828 cm^{-1} auftretenden des festen *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}-o)(\text{NCS})(\text{PEt}_3)_2]$ [4], das röntgenographisch als *N*-Thiocyanatokomplex identifiziert wurde [10]. Da zudem die $\nu(\text{C}-\text{S})$ -Frequenzen planarer *S*-Thiocyanatokomplexe von Palladin(II) erfahrungsgemäss in einem längerwelligen Bereich ($680\text{--}720\text{ cm}^{-1}$) auftreten [11], ist Id sehr wahrscheinlich ein *N*-Thiocyanatokomplex.

Experimenteller Teil

Alle Analysen wurden nach früher beschriebenen Verfahren [4,6] durchgeführt, die Molmassen dampfdruckosmometrisch in Benzol (37°C) bestimmt und die Äquivalentleitfähigkeiten λ_V ($\text{cm}^2\text{ mol}^{-1}\ \Omega^{-1}$) bei den Verdünnungen V (l mol^{-1}) in bekannter Weise [4] gemessen.

IR-Spektren wurden mit dem Perkin–Elmer-Gitter-Spektrometer 325, ^1H -NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrometer WH 90 der Bruker-Physik AG bei 90 MHz und ^{31}P -NMR-Spektren mit dem gleichen Gerät nach dem Puls-Fourier-Transform-Verfahren bei 36.44 MHz aufgenommen.

trans- $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{PdCl}(\text{PEt}_3)_2)_2]$ (Ia). Zu einer mit 15 ml Piperidin versetzten Lösung von 51.9 mg (0.41 mmol) *p*-Diethinylbenzol (“H₂PDB”) in 25 ml Toluol wird eine Lösung von 348 mg (0.84 mmol) *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ in 10 ml Toluol getropft und das Gemisch 8 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Filtration des ausgefällten Piperidiniumchlorids wird das Filtrat im Vakuum zur Trockene verdampft und der gelbbraune Rückstand in 10 ml heissem Ethanol gelöst. Aus der dunkelbraunen Lösung scheidet sich beim Abkühlen braunes, kristallines Ia aus, das nach Filtration 2mal mit je 2 ml eiskaltem Ethanol gewaschen und 2 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 250 mg (69%). (Gef.: C, 46.39; H, 7.35; Cl, 8.4; P, 13.4; Pd, 23.6. Mol.-Gew., 894. $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Pd}_2$ ber.: C, 46.38; H, 7.33; Cl, 8.05; P, 14.07; Pd, 24.17%. Mol.-Gew., 880.4.)

trans- $[p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{PdBr}(\text{PEt}_3)_2)_2]$ (Ib). Ausgehend von 49 mg (0.38 mmol) H₂PDB und 407 mg (0.81 mmol) *trans*- $[\text{PdBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ wird genau wie bei Ia verfahren, die goldbraunen Plättchen von Ib werden wie dort gewaschen und getrocknet. Ausbeute 295 mg (81%). (Gef.: C, 42.07; H, 6.61; Br, 15.6; P, 13.1; Pd, 21.5. Mol.-Gew., 1030. $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{P}_4\text{Pd}_2$ ber.: C, 42.13; H, 6.65; Br, 16.49; P, 12.78; Pd, 21.95%; Mol.-Gew., 969.4.)

trans-[p-C₆H₄(C₂PdI(PEt₃)₂)₂] (Ic). Ein Gemisch von 121 mg (0.14 mmol) Ia und 93 mg (0.55 mmol) LiI · 2 H₂O werden in 35 ml Aceton 2.5 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur wird der Rückstand durch 3maliges Waschen mit je 10 ml Wasser vom LiCl und LiI befreit. Nach Trocknen und Umkristallisieren aus 15 ml Aceton erhält man Ic als dunkelbraune Kristalle. Ausbeute 120 mg (80%). (Gef.: C, 38.97; H, 6.07; P, 11.2; Pd, 20.0. Mol.-Gew., 1245. C₃₄H₆₄I₂P₄Pd₂ ber.: C, 38.40; H, 6.07; P, 11.65; Pd, 20.01%. Mol.-Gew., 1063.4.)

trans-[p-C₆H₄(C₂Pd(NCS)(PEt₃)₂)₂] (Id). Ein Gemisch von 222 mg (0.25 mmol) Ia und 106 mg (1.09 mmol) KSCN werden in 35 ml Aceton umgesetzt und weiterverarbeitet wie bei Ic beschrieben. Schliesslich wird ein 2. Mal aus einem 1/1-Gemisch von Aceton und Ether umkristallisiert und Id als rotorangefarbene Kristalle erhalten. Ausbeute 173 mg (75%). (Gef.: C, 46.89; H, 7.03; N, 3.03; P, 13.9; Pd, 23.3; S, 6.8. Mol.-Gew., 924. C₃₆H₆₄N₂P₄Pd₂S₂ ber.: C, 46.71; H, 6.97; N, 3.02; P, 13.38; Pd, 22.99; S, 6.93%. Mol.-Gew., 925.7.)

trans-[p-C₆H₄(C₂Pd(PEt₃)₂)(ClO₄)₂] (IIa). 345 mg (0.39 mmol) Ia und 146 mg (1.04 mmol) NaClO₄ · H₂O werden in 50 ml Aceton gelöst und nach Zugabe von 0.13 ml (0.89 mmol) Triethylphosphin unter Rühren 90 Minuten auf Raumtemperatur gehalten. Nach Filtration des ausgefällten NaCl wird das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur verdampft, der Rückstand in 10 ml Ether suspendiert, filtriert und 3mal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Nach 3 stündigem Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur wird IIa als gelbliches Pulver erhalten. Ausbeute 360 mg (74%). (Gef.: C, 44.26; H, 7.63; P, 13.7; Pd, 16.1. C₄₆H₉₄O₈Cl₂P₆Pd₂ ber.: C, 44.39; H, 7.61; P, 14.93; Pd, 17.09%. Mol.-Gew., 1244.8.) Aequivalentleitfähigkeiten in Aceton (20°C): λ₁₉₆ = 89.5, λ₇₈₅ = 121, λ₃₁₄₄ = 139, λ₆₂₈₉ = 141, λ₁₂₆₅₈ = 142.

trans-[p-C₆H₄(C₂Pd(Pyridin)(PEt₃)₂)(ClO₄)₂] (IIb). 181.6 mg (0.21 mmol) Ia und 380 mg (2.71 mmol) NaClO₄ · H₂O werden in 50 ml Aceton gelöst und mit 0.13 ml (1.61 mmol) Pyridin versetzt. Anschliessend wird wie bei IIa verfahren und IIb als hellgelbes Kristallpulver erhalten. Ausbeute 210 mg (88%). (Gef.: C, 45.16; H, 6.38; N, 2.40; P, 10.5; Pd, 17.5. C₄₄H₇₄O₈N₂Cl₂P₄Pd₂ ber.: C, 45.30; H, 6.39; N, 2.40; P, 10.62; Pd, 18.24%. Mol.-Gew., 1166.6.) Aequivalentleitfähigkeiten in DMF (20°C): λ₄₅₀ = 59, λ₁₈₀₁ = 65, λ₇₁₉₄ = 72, λ₁₄₄₉₂ = 77.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt.

Literatur

- 1 R. Nast und A. Santos, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 R. Nast und J. Moritz, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 81.
- 3 U. Behrens, K. Hoffmann, J. Kopf und J. Moritz, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 91.
- 4 R. Nast und V. Pank, J. Organometal. Chem., 129 (1977) 265.
- 5 F.B. Ogilvie, J.M. Jenkins und J.G. Verkade, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 1916.
- 6 R. Nast, H.P. Müller und V. Pank, Chem. Ber., 111 (1978) 1627.
- 7 S.I. Shupack, E. Billig, R.J.H. Clark, R. Williams und H.B. Gray, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 4594.

- 8 R. Nast und J. Moritz, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2822.
- 9 L. Ballester Reventos, A. Santos Macias, V. Moreno Martinez und M. Cano Esquivel, *An. Quim.*, **72** (1976) 158.
- 10 U. Behrens und K. Hoffmann, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) 273.
- 11 A. Turco und C. Pecile, *Nature*, **191** (1961) 66.