

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

XXXIII *. Einfluß der Substituenten am Silicium auf Stabilität und Zerfallsprodukte von Bissilyl-Komplexen des Palladiums, $(R_3'P)_2Pd(SiR_3)_2$

Ulrich Schubert * und Christine Müller

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. April 1989)

Abstract

Bissilyl complexes of Pd^{II} , $(R_3'P)_2Pd(SiR_3)_2$, are stable in the presence of electron-withdrawing silyl groups (e.g. $SiCl_3$) or if the elimination of disilane is prevented by use of suitable chelate ligands. Reaction of *cis*- L_2PdMe_2 ($L = MePh_2P$) with $H_2SiMePh$ or H_2SiPh_2 gives the complexes *cis*- $L_2Pd(SiHR_2)_2$ (**2**) that are only detected spectroscopically; they decompose rapidly by cleavage of $H_2Si_2R_4$. Reaction of L_2PdMe_2 with H_2SiPh_2 not only yields the bissilyl complex, but also $HSiMePh_2$; with $HSiPh_3$ only $SiMe_2Ph_2$, but no corresponding bissilyl complex is formed. In contrast, the distinctly more stable complex $Pd(Ph_2PCH_2-CH_2SiMe_2)_2$ (**3**) is obtained by reaction of L_2PdMe_2 with $Ph_2PCH_2CH_2SiMe_2H$. Silanes containing chloro substituents ($HSiCl_3$, $HSiCl_2Me$, $SiCl_4$) do not react with L_2PdMe_2 to give silyl complexes but undergo chloro/methyl exchange instead to give L_2PdCl_2 and methylated silanes. *Trans*- $L_2Pd(SiCl_3)_2$ (**4**) was prepared by a novel route, viz., reaction of L_2PdCl_2 with $HSiCl_3$ and KH . On thermolysis of **4** L_2PdCl_2 is formed in place of Si_2Cl_6 .

Zusammenfassung

Bissilyl-Komplexe des Pd^{II} , $(R_3'P)_2Pd(SiR_3)_2$, sind stabil, wenn elektronenziehende Silylreste (z.B. $SiCl_3$) vorhanden sind oder wenn die Eliminierung von Disilan durch Verwendung geeigneter Chelat Liganden verhindert wird. Bei der Reaktion von *cis*- L_2PdMe_2 ($L = MePh_2P$) mit $H_2SiMePh$ oder H_2SiPh_2 können die Komplexe *cis*- $L_2Pd(SiHR_2)_2$ (**2**) nur spektroskopisch nachgewiesen werden; sie zersetzen sich rasch unter Abspaltung von $H_2Si_2R_4$. Umsetzung von L_2PdMe_2 mit

* XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

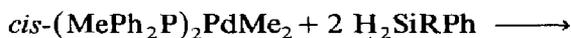
H_2SiPh_2 ergibt neben dem Bissilyl-Komplex auch HSiMePh_2 ; mit HSiMePh_2 wird nur SiMe_2Ph_2 , aber kein entsprechender Bissilyl-Komplex mehr gebildet. Dagegen führt die Umsetzung von $\text{cis-L}_2\text{PdMe}_2$ mit $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ zum deutlich stabileren Komplex $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2$ (3). Silane mit Chlorsubstituenten (HSiCl_3 , HSiCl_2Me , SiCl_4) reagieren mit L_2PdMe_2 nicht zu Silyl-Komplexen, sondern unter Chlor/Methyl-Austausch zu L_2PdCl_2 und methylierten Silanen. $\text{Trans-L}_2\text{Pd}(\text{SiCl}_3)_2$ (4) wurde auf einem neuen Weg durch Reaktion von L_2PdCl_2 mit HSiCl_3 und KH dargestellt. Thermolyse von 4 ergibt kein Si_2Cl_6 , sondern Rückbildung von L_2PdCl_2 .

Während Platin(II)-Silyl-Komplexe zu den am längsten und besten untersuchten Übergangsmetall-Komplexen mit Silyl-Liganden gehören, ist über entsprechende Palladium-Verbindungen vergleichsweise wenig bekannt. Dies gilt ganz besonders auch für die in dieser Arbeit behandelten Bissilyl-Komplexe des Typs $(\text{R}_3'\text{P})_2\text{Pd}(\text{SiR}_3)_2$, obwohl sie als potentielle oder nachgewiesene Zwischenstufen bei Pd-katalysierten Disilan-Reaktionen [2] oder der Disilan-Bildung aus Monosilanen [3] erhebliche praktische Bedeutung haben. Die ersten isolierbaren Pd^{II} -Bissilyl-Komplexe wurden durch Umsetzung von $\text{R}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ oder HSiRCl_2 mit $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{PdCl}_2$ ($\text{R} = \text{Cl}$, Alkyl, Aryl) [4] oder $(\text{Me}_2\text{PhP})_4\text{Pd}$ ($\text{R} = \text{Cl}$) [5] erhalten. Die Synthese eines entsprechenden SiF_3 -substituierten Komplexes $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SiF}_3)_2$ gelang kürzlich durch Metallatom-Synthese ausgehend von Si_2F_6 [6]. Die einzigen isolierten Bissilyl-Komplexe des Palladiums, die keine Halogen-substituierten Silyl-Liganden enthalten, sind die durch HCl -Eliminierung aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ und $\text{HMe}_2\text{SiXSiMe}_2\text{H}$ ($\text{X} = \text{O}$, CH_2) dargestellten Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SiMe}_2\text{XSiMe}_2)$, bei denen die beiden Silyl-Reste Teil des Metalla-Vierlings sind [7]. Wir berichten in dieser Arbeit über systematische Untersuchungen zum Einfluß der Substituenten am Silicium auf die Darstellbarkeit, Stabilität und Zerfallsreaktionen von Komplexen $(\text{R}_3'\text{P})_2\text{Pd}(\text{SiR}_3)_2$.

Ergebnisse

Dimethyl-Komplexe des Platins, $(\text{R}_3'\text{P})_2\text{PtMe}_2$, reagieren mit HSiR_3 bzw. H_2SiR_2 in Abhängigkeit vom Phosphan-Liganden unterschiedlich schnell und in Abhängigkeit von den Substituenten am Silicium zu unterschiedlichen Produkten: ausgehend von $(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{PtMe}_2$ werden mit HSiPh_3 oder $\text{HSi}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ die Hydrido-Silyl-Komplexe $\text{cis}-(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{H})\text{SiR}_3$ gebildet, mit HSiPh_2Me oder H_2SiPh_2 dagegen die stabilen Bissilyl-Komplexe $\text{cis}-(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{SiR}_3)_2$. Einige andere Silane, wie HSiEt_3 oder $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ reagieren nicht. Wird der PPhMe_2 -Ligand durch das weniger basische PPh_2Me ersetzt, erfolgt die Umsetzung des Dimethyl-Komplexes mit H_2SiPh_2 zum Bissilyl-Komplex erst bei höherer Temperatur [9].

Im Unterschied dazu reagiert der entsprechende Palladium-Komplex $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdMe}_2$ mit H_2SiMePh oder H_2SiPh_2 bereits bei Raumtemperatur schnell unter Abspaltung von Methan, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde. Die entstehenden Komplexe sind aber anders als ihre Platin-Analoga sehr temperaturempfindlich und zersetzen sich, besonders in Lösung, rasch unter Abscheidung von kolloidalem Pd. ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung frisch dargestellter Proben belegen jedoch die Bildung der Bissilyl-Komplexe **2a, b** (Gl. 1).



(1)

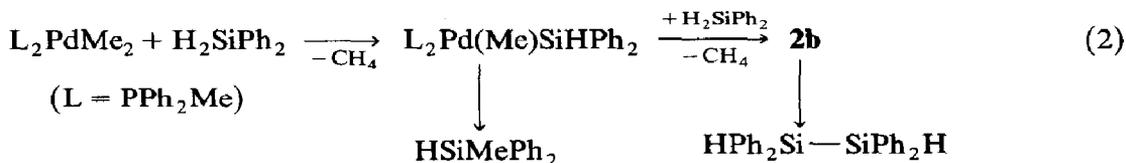


2a: R = Me

2b: R = Ph

Da das einzige im ^{31}P -NMR-Spektrum neu auftretende Signal auch im off-resonance Experiment ein Singulett ist, und im 1H -NMR-Spektrum Signale in den Bereichen, die für metallgebundene Methylgruppen oder Wasserstoffatome typisch sind, fehlen, kann sowohl ein Hydrido-Silyl- als auch ein Methyl-Silyl-Komplex ausgeschlossen werden. Ein Dublett im 1H -NMR-Spektrum für die Methylgruppe des Phosphan-Liganden beweist die *cis*-Konfiguration der Komplexe **2a,b** [9]. Die Resonanzen der Si-H und Si-Me-Protonen liegen, wie für Metallkomplexe typisch, bei höheren Feld als entsprechende unkoordinierte Silane.

Die den Komplex **2b** enthaltende Reaktionslösung zeigt noch weitere Signale im 1H - und ^{29}Si -NMR-Spektrum. Durch GC-Analyse und spektroskopische Vergleiche mit authentischen Verbindungen konnten 1,1,2,2-Tetraphenyldisilan und Methyl-diphenylsilan eindeutig nachgewiesen werden. Dies legt den in Gl. 2 wiedergegebenen Reaktionsablauf nahe.



Der primär gebildete Methyl-Silyl-Komplex spaltet entweder HSiPh₂Me ab (wie dies in geringem Umfang auch bei der Umsetzung von (Me₂PhP)₂PtMe₂ mit H₂SiPh₂ beobachtet wurde [8]) oder addiert ein zweites Diphenylsilan-Molekül unter Bildung von **2b**. Das im ersten Schritt entstandene HSiPh₂Me reagiert offensichtlich langsamer als H₂SiPh₂ mit dem (Di-)Methyl-Komplex, denn das Reaktionsgemisch enthält laut GC-Analyse eindeutig kein SiMe₂Ph₂ oder Si₂Me₂Ph₄ (ein Signal im Gaschromatogramm konnte allerdings nicht zugeordnet werden).

Reduktive Eliminierung von Disilanen aus Übergangsmetall-Silyl-Komplexen ist im Unterschied zu entsprechenden Diorganyl-Komplexen bisher nur wenig untersucht. Neben wenigen Reaktionen ausgehend von isolierten Bissilyl-Komplexen [10–12] gibt es auch Beispiele für metallkatalysierte Verknüpfungen von Silylresten durch Dehydrierung von H-Silanen, bei denen Bissilyl-Komplexe möglicherweise als Zwischenstufen durchlaufen werden [3,13]. Da bei vielen carbonylhaltigen Bissilyl-Komplexen die Bildung von *Disiloxanen* (unter Beteiligung der CO-Liganden) gegenüber der reduktiven Eliminierung von *Disilan* bevorzugt ist [11,14], sind carbonylfreie Komplexe wie **2** zur Untersuchung der Disilan-Abspaltung besonders geeignet. Während Disilan-Eliminierung bei entsprechenden Platin-Komplexen (R₃P)₂Pt(SiPhMe₂)₂ erst beim 40-stündigen Erhitzen auf 80°C erfolgt und von Umverteilungsreaktionen begleitet wird [12], zerfallen die Palladium-Komplexe **2** bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Disilanen.

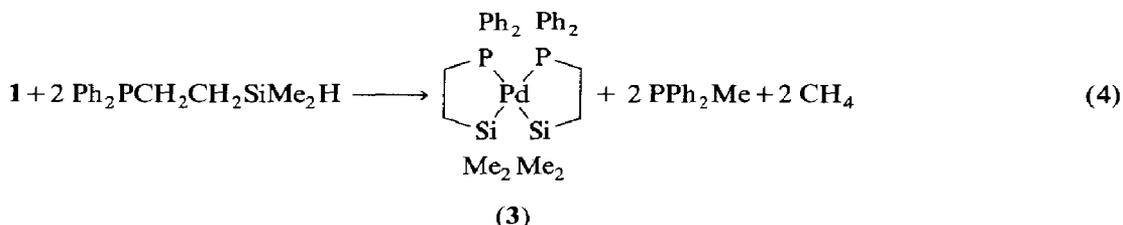
Der Dimethyl-Komplex **1** reagiert auch mit Methyl-diphenylsilan bereits bei Raumtemperatur. Anders als bei der Umsetzung mit Diorganylsilanen (Gl. 1,2)

entsteht dabei aber kein Disilan, sondern nur Dimethyldiphenylsilan (Gl. 3).



Geht man davon aus, daß auch bei dieser Reaktion zunächst ein Methyl-Silyl-Komplex gebildet wird, dann ist in diesem Fall die reduktive Eliminierung des methylierten Silans gegenüber der Bildung des Bissilyl-Komplexes eindeutig bevorzugt.

Dies gilt aber nicht generell für primäre Silane. Komplex **1** reagiert bereits bei -40°C mit $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ unter Methan-Abspaltung und Verdrängung der PPh_2Me -Liganden zum Chelat-Bissilyl-Komplex **3** (Gl. 4), der in Substanz isoliert werden konnte und trotz ähnlicher elektronischer Verhältnisse der Liganden deutlich stabiler ist als die Bissilyl-Komplexe **2** mit nicht-chelatisierenden Liganden.



Die Frage, ob die Silylgruppen in **3** *cis*- oder *trans*-ständig sind, läßt sich anhand der spektroskopischen Daten nicht sicher beantworten, doch gehen wir davon aus, daß **3** wie analoge Pt-Komplexe *cis*-Konfiguration hat. Diese wurden durch Umsetzung von $\text{Pt}(\text{COD})_2$, $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiR}_2\text{H}$ dargestellt und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert [15].

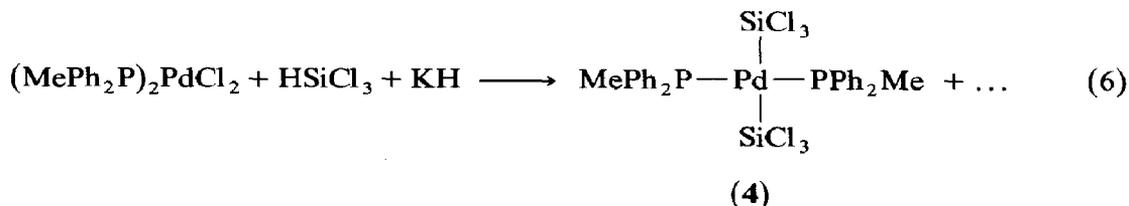
Durch Einbindung des Silylrestes in einen Chelat-Liganden wird also eine Stabilisierung von Pd^{II}-Bissilyl-Komplexen erreicht. Interessanterweise ergibt die Umsetzung von **1** mit den Silanen $\text{HMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ oder $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ selbst bei tiefen Temperaturen nur Zersetzungsprodukte, obwohl die angestrebten Komplexe $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdSiMe}_2\text{XSiMe}_2$ ($\text{X} = \text{C}_2\text{H}_4$ oder $o\text{-C}_6\text{H}_4$) zu **3** elektronisch sehr ähnlich sind. Offensichtlich ist bei **3** die reduktive Eliminierung der Si-Si-Bindung wegen Anbindung der Silylreste an die Phosphoratome nicht möglich oder stark erschwert.

Umsetzungen von **1** mit halogenierten Silanen (HSiCl_3 , HSiCl_2Me oder SiCl_4) verlaufen völlig anders. Es entstehen keine Silyl-Komplexe, sondern unter Chlor/Methyl-Austausch der Dihalogen-Komplex $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdCl}_2$ und methylierte Silane (Gl. 5). Es bestimmt also nicht mehr die Si-H-Funktion, sondern die Si-Cl-Funktion die Reaktivität der Silane. Damit gleicht **1** den Gold-Komplexen R_3PAuMe , die mit halogenierten Silanen ebenfalls ausschließlich unter Chlor/Methyl-Austausch reagieren [16].



Zur Klärung der Frage, ob auch halogenierte Disilane durch reduktive Eliminierung aus Bissilyl-Komplexen des Pd^{II} zugänglich sind, wurde $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{Pd}(\text{SiCl}_3)_2$ (**4**) hergestellt. Die Synthese von $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SiR}_3)_2$ mit chlorierten Silylresten wurde ohne Daten zur Charakterisierung der Komplexe bereits beschrieben [4,5], wir haben **4** aber auf einem neuen Weg dargestellt. Gibt man zur Suspension von KH in

einer THF-Lösung von HSiCl_3 den Dichloro-Komplex $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdCl}_2$, bildet sich **4** bei Raumtemperatur im Laufe von 4 Tagen (Gl. 6).



Da für die Methylgruppe am Phosphor im ^1H -NMR-Spektrum ein (virtuelles) Triplett beobachtet wird, müssen die Silylgruppen *trans*-ständig angeordnet sein [9]. In Benzol-Lösung zerfällt **4** im Laufe von 4 Tagen bei Raumtemperatur vollständig in $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdCl}_2$. Durch Erhitzen auf 70°C kann dieser Prozeß auf 4 h verkürzt werden. Siliciumhaltige Zersetzungsprodukte wurden nicht identifiziert, doch konnte gaschromatographisch die Bildung von Si_2Cl_6 ausgeschlossen werden.

Diskussion

Im Unterschied zu Bissilyl-Komplexen des Pt^{II} sind Verbindungen des Typs $(\text{R}_3'\text{P})_2\text{Pd}(\text{SiR}_3)_2$ nur unter bestimmten Bedingungen stabil, wobei der die Stabilität begrenzende Faktor die reduktive Eliminierung von Disilan sein dürfte. In diesem Punkt gleichen Bissilyl-Komplexe Diorganyl-Komplexen, bei denen mit Pd^{II} als Zentralmetall Eliminierung der Organylreste unter C-C-Verknüpfung ebenfalls leichter abläuft als bei entsprechenden Pt^{II} -Komplexen [17]. Stabile Pd^{II} -Bissilyl-Komplexe werden zum einen mit stark elektronenziehenden Silylresten (SiCl_3 , SiF_3) erhalten. Bei Thermolyse des Bis(trichlorsilyl)-Komplexes **4** wird (wegen der *trans*-Stellung der Silylreste?) kein Disilan eliminiert, vielmehr erfolgt Halogen-Übertragung vom Silicium zum Metall. Stabilisierung kann zum anderen auch dadurch erreicht werden, daß die Ausbildung energieärmer Si-Si-Bindungen verhindert wird. Dies dürfte beim Chelat-Komplex **3** der Fall sein, bei dem die gegenseitige Annäherung der Siliciumatome durch Verwendung des Phosphinoalkylsilyl-Liganden erschwert oder gar blockiert ist. Bei den schon früher dargestellten Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}\overline{\text{SiMe}_2\text{XSiMe}_2}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{CH}_2$) [7] würde reduktive Eliminierung zu sehr gespannten Dreiringen führen. Verlängerung der Gruppe X um ein Glied labilisiert die entsprechenden Bissilyl-Komplexe ganz entscheidend, möglicherweise weil nunmehr entsprechende 1,2-Disilacyclobutan-Derivate, die als stabile Verbindungen bekannt sind, ausgebildet werden können.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff durchgeführt; alle Lösungsmittel waren nach üblichen Verfahren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Verwendete Geräte: IR-Spektrometer Perkin-Elmer, Modell 1310; NMR-Spektren: Varian T60, JEOL FX 90Q, Bruker AC 200. Gaschromatograph Shimadzu GC-8A mit einer PB OV-210/Q-Quarzkapillarsäule (25 m \times 0.32 mm).

Verbesserte Darstellung von *cis*-(MePh_2P) $_2\text{PdMe}_2$ (**1**) [18]

Zu einer auf -40°C gekühlten Suspension von 137 mg (0.24 mmol)

(MePh₂P)₂PdCl₂ in 40 ml Diethylether werden mit einer Spritze langsam 2.2 ml einer 1.6 *m* LiMe-Lösung in Diethylether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur klärt sich die Reaktionslösung. Es wird noch 16–20 h bei Raumtemp. gerührt, dann das überschüssige LiMe durch Filtrieren der Lösung über Al₂O₃ der Aktivitätsstufe V hydrolysiert. Die Al₂O₃-Schicht wird mit Ether nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der so erhaltene farblose Feststoff wird zweimal mit je 3 ml Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 107 mg (84%). ¹H-NMR (CH₂Cl₂) δ -0.1 (dd, 6H, Pd Me), 1.38 (d, 6H, PMe, ²J(PCH) 6 Hz). ³¹P-NMR (C₆D₆) δ 6.0 (s).

Umsetzung von **1** mit H₂SiMePh

Zur Lösung von 73 mg (0.14 mmol) **1** in 1 ml C₆H₆/C₆D₆ werden bei Raumtemperatur 33 mg (0.27 mmol) H₂SiMePh gegeben. Die rasch einsetzende, heftige Gasentwicklung, die mit einer Farbänderung der Lösung von farblos nach hellorange einhergeht, ist nach wenigen min. beendet. Die Lösung wird sofort NMR-spektroskopisch untersucht; nach kurzer Zeit zersetzt sich der spektroskopisch nachgewiesene Komplex **2a**. ³¹P-NMR (C₆D₆) δ -1.2 (s). ¹H-NMR (C₆H₆) δ 2.97 (m, 1H, SiH), 1.11 (d, 6H, PMe, ²J(PCH) 3 Hz), -0.39 (m, 6H, SiMe).

Umsetzung von **1** mit H₂SiPh₂

Zu eine Lösung von 107 mg (0.20 mmol) **1** in 1.5 ml C₆H₆/C₆D₆ werden bei Raumtemperatur 73 mg (0.40 mmol) H₂SiPh₂ gegeben. Es tritt sofort Gasentwicklung ein, die nach ca. 2.5 h abgeklungen ist. Das gebildete Gas wird durch Koinjektion mit einer authentischen Probe als Methan identifiziert (Molekularsieb-Säule 5 Å, 10' × 1/8"; Trägergas He 45 ml/min, *T*(Inj.) 95°C, *T*(WLD-Det.) 80°C, *T*(Säule) 40°C; *R*_t 5.1 min). Die hellorange Reaktionslösung wird ²⁹Si-, ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch sowie gaschromatographisch (Koinjektion mit authentischen Proben) untersucht. ²⁹Si-NMR (C₆D₆) δ -17.20 (s, HSiMePh₂), -18.44 (s, H₂Si₂Ph₄), mehrere Signale von -19 bis -21 ppm. ³¹P-NMR (off resonance, C₆D₆) δ -2.0 (s). ¹H-NMR (C₆H₆) δ 5.17 (q, HSiMePh₂), 0.30 (d, HSiMePh₂, ²J(HSiCH) 4 Hz); 5.94 (s, H₂Si₂Ph₄); 5.10 (s, H₂SiPh₂); 4.47 (s, SiH in **2b**), 1.48 (d, PMe in **2b**, ²J(PCH) 4 Hz). Gaschromatographie der Reaktionslösung *T* (Inj., Det.) 290°C: (a) flow 31.6 ml/min, *T* (Säule) 120–280°C (16°/min): *R*_t 7.4 min (H₂Si₂Ph₄); (b) flow 28.6 ml/min, *T* (Säule) 120°C: *R*_t: 2.9 (?), 3.1 (H₂SiPh₂), 4.1 min (HSiMePh₂).

Umsetzung von **1** mit HSiMePh₂

Zur farblosen Lösung von 66 mg (0.12 mmol) **1** in 1 ml C₆H₆ werden bei Raumtemp. 30 mg (0.25 mmol) HSiMePh₂ gegeben. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung innerhalb von 10 min tiefbraun und es scheidet sich elementares Pd ab. NMR-spektroskopisch ist kein Silyl-Komplex zu beobachten. Die Bildung von Si₂Me₂Ph₄ kann durch Gaschromatographie ausgeschlossen werden: flow 30 ml/min, *T* (Inj., Det.) 290°C, *T* (Säule) 120–280°C (16°/min): *R*_t 2.4 min (SiMe₂Ph₂).

Umsetzung von **1** mit Ph₂PCH₂CH₂SiMe₂H (Darstellung von **3**)

Die farblose Lösung von 229 mg (0.43 mmol) **1** in 20 ml Diethylether wird bei -40°C tropfenweise mit 232 mg (0.85 mmol) Ph₂PCH₂CH₂SiMe₂H [19] versetzt.

Das Reaktionsgemisch nimmt unter langsamer Gasentwicklung eine intensive Gelbfärbung an und es kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch unkoordiniertes PPh_2Me nachgewiesen werden. Nach 4 h bei -40°C wird im Vak. bei dieser Temperatur auf 5 ml eingengt. Bei Zugabe von 10 ml Petrolether fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird auf -78°C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und am Hochvak. getrocknet. Ausb. 115 mg **3** (42%), Fp. 43°C (Zers.). Die Verbindung zerfällt bei Raumtemp. auch unter Schutzgas langsam, läßt sich aber bei -30°C längere Zeit aufbewahren. Gef.: C, 59.23; H, 6.96. $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{PdSi}_2$ (649.2) ber.: C, 59.20; H, 6.21%. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2) δ 37.1 (s). ^1H -NMR (CD_2Cl_2) δ 7.35–7.78 (m, 20H, Ph), 1.19 (m, 4H, PCH_2), 0.79 (m, 4H, SiCH_2), -0.04 (d, 12H, SiMe , $^4J(\text{PPdSiCH})$ 0.8 Hz).

Umsetzung von **1** mit HSiCl_3

Zur farblosen Lösung von 113 mg (0.22 mmol) **1** in 10 ml Diethylether wird unter Eiskühlung 60 mg HSiCl_3 gegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung gelb. Es wird 2 h bei 0°C gerührt. In einem dann aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum kann HSiCl_2Me im Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen werden. Die Lösung wird eingengt und mit 8 ml Petrolether versetzt. Der ausgefallene Komplex $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdCl}_2$ wird abfiltriert, dreimal mit je 2 ml Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 62 mg (48%). Bei Verwendung von SiCl_4 oder HSiMeCl_2 betragen die Ausbeuten 41 bzw. 44%. Gef.: C, 53.81; H, 4.57. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (577.4) ber.: C, 54.05; H, 4.53%. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren sind mit authentischen Proben identisch.

Darstellung und Thermolyse von *trans*-(MePh_2P) $_2\text{Pd}(\text{SiCl}_3)_2$ (**4**)

Zu einer Suspension von 0.50 g (12.5 mmol) KH in einer Lösung von 1.80 g (13.3 mmol) HSiCl_3 in 25 ml THF gibt man portionsweise 0.16 g (0.28 mmol) $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdCl}_2$ und rührt dann 4 d bei Raumtemperatur, wobei Gasentwicklung und Farbaufhellung der Lösung beobachtet wird. Nach Filtration über Celite und Nachwaschen mit 10 ml Diethylether wird das Filtrat im Vak. auf 2–3 ml eingengt und mit 8 ml Petrolether versetzt. Das dabei erhaltene feste **4** wird zweimal mit je 3 ml Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 72 mg (32%), Fp. 102°C (Zers.). ^{31}P -NMR (off resonance, C_6D_6) δ 14.0 (s). ^{29}Si -NMR (C_6D_6) δ 17.0. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ 132.6, 130.7, 127.9, 127.5 (C_6H_5), 16.4 (vt, CH_3). ^1H -NMR (C_6D_6) δ 7.2–8.0 (m, 20H, Ph), 2.14 (vt, 6H, Me). 54 mg (0.07 mmol) **4** werden in 5 ml C_6H_6 gelöst und auf 70°C erhitzt. Die gelbe Lösung verfärbt sich innerhalb von 4 h über dunkelrot und kirschrot nach gelb. Durch dann aufgenommene ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wird $(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{PdCl}_2$ im Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen. Gaschromatographische Untersuchung der Reaktionslösung ergibt keinen Hinweis auf Si_2Cl_6 .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und der Wacker-Chemie GmbH und Degussa AG für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 U. Kirchgäßner und U. Schubert, Chem. Ber., im Druck.
- 2 M.D. Curtis und P.S. Epstein, Adv. Organomet. Chem., 19 (1981) 213.
- 3 K.A. Brown-Wensley, Organometallics, 6 (1987) 1590.
- 4 W.H. Atwell und G.N. Bokerman (Dow Corning Corp.), DOS 2,260,215(1973). Chem. Abstr. 79: 92382 h(1973).
- 5 C. Eaborn, R.W. Griffiths und A. Pidcock, J. Organomet. Chem., 225 (1982) 331.
- 6 T.R. Bierschenk, M.A. Guerra, T.J. Juhlke, S.B. Larson und R.J. Lagon, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4855.
- 7 M.D. Curtis und J. Greene, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 6362.
- 8 C. Eaborn, A. Pidcock und R. Ratcliff, J. Organomet. Chem., 66 (1974) 23.
- 9 D.A. Redfield und J.H. Nelson, Inorg. Chem., 12 (1973) 15; F. Glockling und K.A. Hooton, J. Chem. Soc. A, (1967) 1066.
- 10 Y. Kiso, K. Tamao und M. Kumada, J. Organomet. Chem., 76 (1974) 95. T.J. Groshens und K.J. Klabunde, J. Organomet. Chem., 259 (1983) 337.
- 11 H. Sakurai, K. Sakamoto und M. Kira, Chem. Lett., (1987) 1075.
- 12 T. Kobayashi, T. Hayashi, H. Yamashita und M. Tanaka, Chem. Lett., (1988) 1411.
- 13 I. Ojima, S. Inaba, T. Kogure und Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 55 (1973) C7. C. Aitken, J.F. Harrod und E. Samuel, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4059. M.F. Lappert und R.K. Maskell, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 217. M. Tanaka, T. Kobayashi, T. Hayashi und T. Sakakura, Appl. Organomet. Chem., 2 (1988) 91.
- 14 M. Knorr, J. Müller und U. Schubert, Chem. Ber., 120 (1987) 879. M. Knorr, Dissertation, Universität Würzburg (1988).
- 15 R.D. Holmes-Smith, S.R. Stobart, T.S. Cameron und K. Jochem, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 937.
- 16 J. Meyer, J. Willnecker und U. Schubert, Chem. Ber., 122 (1989) 223.
- 17 S.E. Himmel und G.B. Young, Organometallics, 7 (1988) 2440 und die dort zit. Lit.
- 18 F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura und A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54 (1981) 1868.
- 19 R.D. Holmes-Smith, R.D. Osei und S.R. Stobart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, (1983) 861.