

Journal of Organometallic Chemistry, 426 (1992) 261–266
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22324

Synthese und Struktur von (η^3 -Allyl)palladium(II)benzamidinaten

Frank T. Edelman

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4,
 W-3400 Göttingen (Deutschland)*

Wolfram Ziegler und Ulrich Behrens

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. August 1991)

Abstract

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ reacts with $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$ to give dimeric $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (**1**) in 75% yield. Controlled hydrolysis of **1** yields $[\text{PhC}(\text{NH})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (**2**), which contains unsubstituted benzamidinate anions as bridging ligands. The molecular structure of **2** was determined by an X-ray diffraction study (orthorhombic, space group *Pbcn*, *a* 1816.9(3), *b* 1200.2(2), *c* 941.5(2) pm, *Z* = 4, *R* = 0.040).

Zusammenfassung

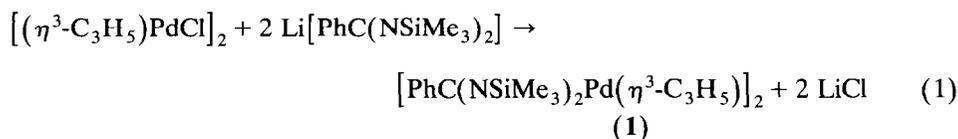
$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ reagiert mit $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$ mit 75% Ausbeute zu dimerem $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (**1**). Kontrollierte Hydrolyse von **1** liefert $[\text{PhC}(\text{NH})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (**2**), das unsubstituierte Benzamidinat anionen als Brückenliganden enthält. Die Molekülstruktur von **2** wurde röntgenographisch bestimmt (orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*, *a* 1816.9(3), *b* 1200.2(2), *c* 941.5(2) pm, *Z* = 4, *R* = 0.040).

Von zahlreichen Haupt- und Nebengruppenelementen kennt man Benzamidinatokomplexe. Diese enthalten als charakteristisches Strukturelement einen meist ebenen, viergliedrigen MN_2C -Ring. Als besonders geeignete Ausgangsmaterialien für die Synthese von Amidinatokomplexen haben sich in den letzten Jahren die *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)benzamidine des Typs $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{NSiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ erwiesen [1]. Mit dem gleichen Erfolg lassen sich auch die Lithium- oder Natriumderivate der Anionen $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ einsetzen [2–5]. Komplexe der

Correspondence to: Dr. F.T. Edelman, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, W-3400 Göttingen, Deutschland.

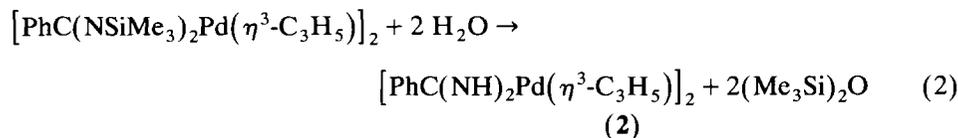
raumerfüllenden $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ -Liganden besitzen meist niedrige Koordinationszahlen am Zentralatom. Außerdem bewirkt die effektive Abschirmung durch die voluminösen Trimethylsilylgruppen eine hervorragende Löslichkeit der Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln. In Einzelfällen wurde auch eine partielle oder vollständige Hydrolyse der silylierten Benzamidinatliganden beobachtet. Sie führt zur schrittweisen Bildung von Bis(trimethylsilyl)benzamidinium- ($[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NHSiMe}_3)_2]^+$) bzw. Amidiniumionen ($[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$). Ein charakteristisches Beispiel ist die Reaktion von *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)benzamidin mit FeCl_3 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen HCl [6]. Dabei erhält man zunächst das *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)amidiniumsalz $[\text{PhC}(\text{NHSiMe}_3)_2]^+\text{FeCl}_4^-$. Dieses reagiert mit überschüssigem Chlorwasserstoff zum Benzamidinium-tetrachloroferrat $[\text{PhC}(\text{NH}_2)_2]^+\text{FeCl}_4^-$ [6]. Wir berichten hier erstmals über eine Reaktion, bei der ein Metallkomplex des unsubstituierten Benzamidinatans $[\text{PhC}(\text{NH})_2]^-$ gebildet wird. Es handelt sich um die Hydrolyse des dimeren Palladiumkomplexes $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (**1**), der seinerseits aus $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ und Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat zugänglich ist.

Die Reaktion von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ mit $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$ wurde im Molverhältnis 1:2 in THF-Lösung durchgeführt. Aus der orangefarbenen Reaktionslösung lassen sich durch Umkristallisation aus Hexan leuchtend gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (**1**) gewinnen:

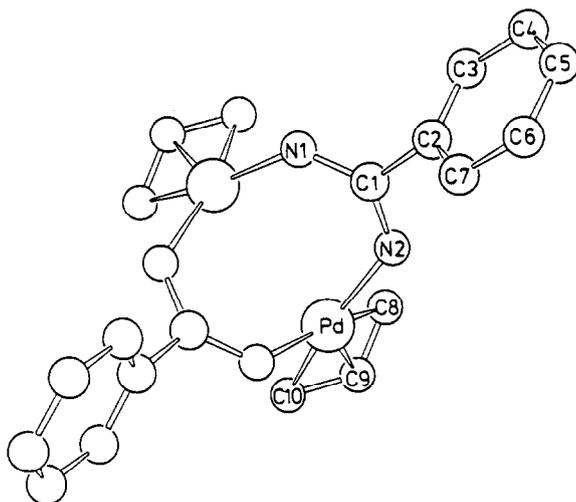


Die mit 75% Ausbeute isolierte Verbindung **1** ist stark hydrolyseempfindlich und auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Hexan hervorragend löslich. An feuchter Luft verwittern die Kristalle von **1** sehr rasch. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** zeigt das typische Signalmuster des η^3 -Allylliganden (AA'BB'X-System). Die beiden Dubletts bei δ 2.35 und 3.54 ppm repräsentieren die *syn*- und *anti*-Protonen an den C-Atomen 1 und 3. Das mittlere Proton erscheint als Multiplett bei 4.58 ppm. Die Trimethylsilylprotonen treten bei 0.00 ppm in Resonanz.

Um ein definiertes Hydrolyseprodukt zu isolieren, wurde **1** in Ether/Hexan mit der stöchiometrischen Menge Wasser zur Reaktion gebracht. Dabei entstand der Benzamidinatokomplex $[\text{PhC}(\text{NH})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (**2**) in nahezu quantitativer Ausbeute als gelber Niederschlag:



Da auch die Verbindung **2** noch hydrolyseempfindlich ist, muß bei der Darstellung ein Überschuss an Wasser vermieden werden. Die Substanz ist lichtempfindlich; Lösungen zersetzen sich relativ schnell. Die Hydrolyse der silylierten Benzamidinatliganden wird im IR-Spektrum durch das Auftreten von NH-Banden bei 3371 und 3330 cm^{-1} sowie durch das vollständige Verschwinden der SiMe_3 -Bande

Fig. 1. Molekülstruktur von **2**.

bei 840 cm^{-1} belegt. Eine Bande bei 1567 cm^{-1} ist der NCN-Gruppierung zuzuordnen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** fehlen erwartungsgemäß die Signale der Trimethylsilylprotonen. Das Signal der NH-Gruppierungen läßt sich nicht beobachten, da vermutlich ein schneller Austausch mit dem Lösungsmittel CDCl_3 stattfindet.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2**

Gelbe Einkristalle der Verbindung **2** wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Hexan auf -35°C erhalten. Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 abgebildet. Tabelle 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Tabelle 1

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter von **2**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Pd	0.02426(3)	0.20624(4)	0.09064(6)	0.0456(5)
N1	0.0570(4)	0.0845(5)	0.4086(8)	0.053(6)
N2	0.1016(3)	0.1042(6)	0.1832(7)	0.052(7)
C1	0.1034(4)	0.0575(6)	0.3087(9)	0.046(7)
C2	0.1632(4)	-0.0257(5)	0.3356(8)	0.045(7)
C3	0.2197(4)	-0.0040(7)	0.4240(11)	0.062(9)
C4	0.2757(5)	-0.0798(7)	0.4453(11)	0.072(11)
C5	0.2762(5)	-0.1786(7)	0.3735(10)	0.067(10)
C6	0.2192(5)	-0.2033(7)	0.2863(10)	0.075(10)
C7	0.1632(5)	-0.1270(6)	0.2666(9)	0.062(9)
C8	0.0930(5)	0.3503(7)	0.0702(13)	0.078(12)
C9	0.0406(8)	0.3507(9)	-0.0304(18)	0.131(21)
C10	-0.0336(6)	0.3383(8)	-0.0137(13)	0.086(12)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2**

Pd–N2	205.8(7)	N2–Pd–N1	93.8(3)
Pd–C8	214.2(9)	N2–Pd–C8	96.9(3)
Pd–C9	209.6(13)	N1–Pd–C10	100.0(3)
Pd–C10	214.1(11)	C1–N1–Pd	129.6(6)
Pd···Pd	312.8(1)	H1–N1–Pd	114.8(36)
Pd–N1	207.7(6)	N1–N1–C1	115.6(37)
N1–H1	87.3(43)	Pd–N2–C1	130.8(5)
N1–C1	130.4(10)	Pd–N2–H2	110.3(40)
N2–H2	89.7(55)	H2–N2–C1	118.8(40)
N2–C1	130.8(10)	N1–C1–N2	122.0(7)
C1–C2	149.7(10)	N2–C1–C2	117.1(7)
C8–C9	134.4(19)	N1–C1–C2	120.9(7)
C9–C10	136.5(18)	C8–C9–C10	128.3(15)
		C8–Pd–Pd–N1	102.4(3)

Zwei Benzamidinatliganden verbrücken ähnlich wie in der von Bear et al. dargestellten Verbindung $(\mu\text{-dpb})_2[\text{Pd}(\text{dpb})_2]$ (**3**) zwei Palladiumatome (dpb = *N,N'*-Diphenylbenzamidinat) [7]. Mit 312.8(1) pm ist der Pd–Pd-Abstand in **2** allerdings erheblich länger als in der Vergleichsverbindung (290.0(1) pm). Während die N–C–N-Winkel der verbrückenden Amidinatliganden in beiden Verbindungen gleich sind, werden bei **2** mit 130.8(5) und 129.6(6)° größere C–N–Pd-Winkel gefunden (**3**: Mittelwert 124°). Außerdem ist der Torsionswinkel N1–Pd–Pd–N2 (8.4°) kleiner als im Komplex **3** (19°). Vermutlich wirkt sich bei **2** eine abstoßende Wechselwirkung der Palladiumatome aus, was durch den geringeren sterischen Anspruch der am Stickstoff unsubstituierten Benzamidinatliganden möglich wird.

Der Pd···Pd-Abstand ist auch im Vergleich zu Bis- μ -acetatodipalladium-Komplexen (294–296 pm [8–10] sowie 287 und 284 pm [11]) sehr lang. Die C–N-Bindungen sind gleich lang und liegen im üblichen Bereich von C–N-Doppelbindungsabständen. Die Stickstoffatome liegen 13 bzw. 17 pm ober- bzw. unterhalb der Pd–C–Pd-Ebene. Der Winkel der beiden Pd–C–Pd-Ebenen zueinander beträgt 95.3°. Der Abstand des Palladiums zur Allylebene beträgt 157(1) pm. Die beiden Allylliganden stehen sich spiegelbildlich gegenüber, während sie im Diallyl-bis(μ -acetato)-dipalladium gleichgerichtet sind [8]. Es bestehen keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter nachgereinigtem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. Die Ausgangsverbindungen $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ [12] und $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$ [2,13] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. IR-Spektren: Perkin–Elmer PE 1720, KBr-Preßlinge. ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY, 80 MHz. Massenspektrum: Varian MAT CH 5. Kristallstrukturanalyse: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Mo-*K*_α-Strahlung (λ 70.926 nm), Graphitmonochromator, Meßtemperatur *T* 20°C. Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung

mit SHELXS-86 und SHELX-76. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

*Bis[μ -{*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato} η^3 -allyl}palladium(II)] (1)*

Zu 3.66 g (10.0 mmol) $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ in 60 ml THF tropft man innerhalb von 15 min unter Rühren eine Lösung von 5.41 g (20.0 mmol) $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$ in 80 ml THF. Es bildet sich eine klare, orangefarbene Lösung, die nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur zur Trockne eingedampft wird. Der Rückstand wird in 100 ml Toluol aufgenommen und zur Entfernung von LiCl durch eine dünne Schicht Celite filtriert. Anschließend wird das Filtrat erneut zur Trockne eingedampft und das Rohprodukt aus 50 ml Hexan umkristallisiert. Man erhält 6.17 g (75%) leuchtend gelbe Kristalle von Schmp. 95°C. Gef.: C, 46.0; H, 6.8; N, 7.1. $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Pd}_2\text{Si}_4$ (822.0) ber.: C, 46.8; H, 6.9; N, 6.8%. IR: 1440sst, 1245st, 1182m, 1004m, 985st, 920m, 841sst, 786m, 753st, 698st, 505m cm^{-1} . MS: m/z 775 ($M - 3\text{CH}_3$, 5%), 760 ($M - 4\text{CH}_3$, 3), 410 ($[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{PdC}_3\text{H}_5$, 21), 395 ($[\text{PhC}(\text{N}_2\text{Si}_2\text{Me}_5)]\text{PdC}_3\text{H}_5$, 263 ($\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2$, 22), 176 (PhCNSiMe_3 , 16), 146 (Si_2Me_6 , 48), 103 (PhCN , 42), 73 (SiMe_3 , 100). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 6.98–7.39 (m, 10H, Ph), 4.85 (m, 2H, H-2), 3.54 (d, 4H, J 6 Hz, H-1,3), 2.35 (d, 4H, J 12 Hz, H-1,3), 0.00 (s, 36H, SiMe₃) ppm.

Bis[μ -(benzamidinato)(η^3 -allyl)palladium(II)] (2)

Zur Lösung von 0.26 g (0.3 mmol) **1** in 10 ml Ether und 3 ml Hexan gibt man unter Rühren 0.02 ml (1.1 mmol) Wasser, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Nach 30 min wird das Produkt abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.16 g (94%) eines gelben, luft- und lichtempfindlichen Pulvers, das bei 92–96°C schmilzt. Gef.: C, 44.8; H, 4.5; N, 10.4. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Pd}_2$ (533.3) ber.: C, 45.0; H, 4.5; N, 10.5%. IR: 3365st, 3330st, 3060m, 1565sst, 1458st, 1285sst, 1130m, 1026m, 918m, 787st, 709m, 700st, 674m, 614m, 491m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.16–7.57 (m, 10H, Ph), 5.45 (m, 2H, H-2), 3.88 (d, 4H, J 6.5 Hz, H-1,3), 2.91 (d, 4H, J 12 Hz, H-1,3) ppm.

Röntgenstrukturanalyse von 2 [14]

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Pd}_2$, $M = 533.3$, Kristallgröße: $0.1 \times 0.08 \times 0.07$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcn$, a 1816.9(3), b 1200.2(2), c 941.5(2) pm, V 2.053 nm³, $Z = 4$, $D_{\text{ber.}}$ 1.71 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 16.0 mm⁻¹, 2374 gemessene und symmetrieunabhängige Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), davon 1262 mit $F > 5\sigma F$ beobachtet, 127 verfeinerte Parameter; $R = 0.040$, $R_w = 0.049$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$).

Dank

Für die großzügige Förderung dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky zu besonderem Dank verpflichtet. Für die Gewährung von Habilitationsstipendien (an F.T.E.) danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- 1 K. Dehnicke, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 295.
- 2 M. Wedler, H.W. Roesky und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) C1.
- 3 M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, D. Stalke und F.T. Edelmann, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 894.
- 4 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 21.
- 5 H.W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1403.
- 6 E. Hartmann, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 575 (1989) 10.
- 7 C.-L. Yao, L.-P. He, J.D. Korp und J.L. Bear, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4389.
- 8 M.R. Churchill und R. Mason, *Nature*, 204 (1964) 777.
- 9 M. Zocchi, G. Tieghi und A. Albinati, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 883.
- 10 W. Wong-Ng, P.-T. Cheng, V. Kocman, H. Lüth und S.C. Nyburg, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2620.
- 11 M.R. Churchill, H.J. Wassermann und G.J. Young, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 762.
- 12 Y. Tatsuno, T. Yoshida und S. Otsuka, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 220.
- 13 R.T. Boéré, R.T. Oakley und R.W. Reed, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 161.
- 14 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55697, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.