

Darstellung und Charakterisierung von Halogeno(diethyldithiocarbamato) (triethyl- und triphenylphosphin)palladium(II)-Komplexen

Mahmoud Daneshi^a und Thorsten Bluhm^{b,*}

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg, Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Düsseldorf,
D-4000 Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 31. Mai 1979. Angenommen 6. August 1979)

Preparation and Characterization of Halo(diethyldithiocarbamato) (triethyl- and triphenylphosphine)palladium(II) Complexes

The Complexes $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]X$ (**1**) and $\text{Pd}(\text{PR}_3)X\text{dtc}$ (**2, 3**) ($\text{dtc} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$; $X = \text{Cl, Br, I}$; $R = \text{Et, Ph}$) have been prepared. Conductivity, susceptibility, UV and IR measurements show that the cations $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]^+$ of **1** and the complexes **2, 3** have square-planar structure.

[*Keywords: Complexes, Pd(II); Conductivity; Palladium, halo(diethyldithiocarbamato)(triethylphosphine) complexes; Palladium, halo(diethyldithiocarbamato)(triphenylphosphine) complexes; Susceptibility*]

Einleitung

In den letzten Jahren ist die Darstellung verschiedener quadratisch-planarer Dithiocarbamato-Komplexe des Nickels(II), $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2(\text{S}_2\text{CNR}'_2)]X$ und $\text{Ni}(\text{PR}_3)X(\text{S}_2\text{CNR}'_2)$ ($R = \text{Alkyl oder Aryl}$; $R' = \text{Alkyl}$; $X = \text{Hal.}, \text{PF}_6, \text{SR}$)¹⁻⁴, gelungen. Über entsprechende Komplexe des Palladiums(II) ist dagegen bisher kaum berichtet worden^{3, 5, 6}. Komplexe dieses Typs sind insofern nützlich, als sich das Ligandenfeld um das Zentralatom sowohl durch das tertiäre Phosphin als auch des X in sehr weiten Grenzen gezielt variieren läßt.

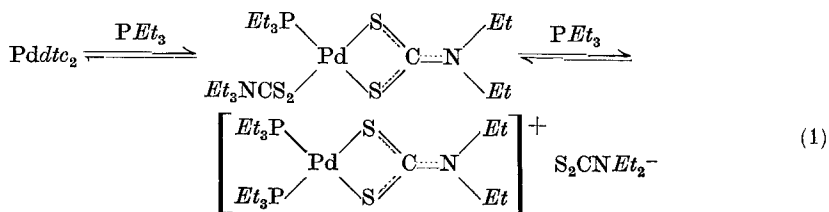
Wir berichten hier über die Darstellung und Eigenschaften der Palladiumkomplexe $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]X$ ($\text{dtc} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$; $X = \text{Cl, Br, I, BPh}_4$) und $\text{Pd}(\text{PR}_3)X\text{dtc}$ ($R = \text{Et, Ph}$; $X = \text{Cl, Br, I}$).

$$[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{dtc}]X$$

Während sich durch direkte Umsetzung von $\text{Ni}(\text{dtc})_2$ mit tertiären aliphatischen und aromatischen Phosphinen in Aceton keine Phosphinaddukte isolieren oder nachweisen lassen⁷, liegt über die Reaktion von $\text{Pd}(\text{dtc})_2$ in Lösung mit Phosphinen der Hinweis vor, daß mit überschüssigem Diphenylmethylphosphin im Laufe von mehreren Stunden Substitutionsprodukte mit Metall—Phosphor-Koordination gebildet werden⁸. Diese Reaktion wurde jedoch nicht näher untersucht, und es wurden keinerlei Reaktionsprodukte isoliert.

Bei der Zugabe von Triethylphosphin zu $\text{Pd}(\text{dtc})_2$ in Aceton verfärbt sich die Lösung von gelb nach hellrot. Die rote Farbe bleibt auch bei hohem Phosphinüberschuß über mehrere Tage erhalten. Es gelang jedoch nicht, eine Palladium—Phosphin-Verbindung zu isolieren. Bei allen Isolierungsversuchen wurde stets $\text{Pd}(\text{dtc})_2$ zurückerhalten. Auch die Aufnahme eines Elektronenanregungsspektrums war nicht möglich, da sich die dazu erforderlichen Lösungen geringer Konzentration unter Stickstoffatmosphäre schnell unter Gelbfärbung zersetzen.

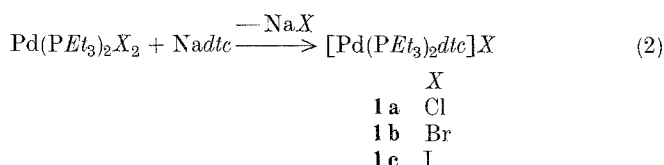
Bei der Zugabe von Triethylphosphin zur Acetonlösung von $\text{Pd}(\text{dtc})_2$ bis zum Molverhältnis 1:1 ergibt sich eine um etwa drei Zehnerpotenzen erhöhte Leitfähigkeit, die sich bei weiterer Zugabe von Triethylphosphin verdoppelt. Im IR-Spektrum der roten Lösung erscheint eine ausgeprägte Doppelbande bei 1006 und 984 cm^{-1} . Dies deutet auf einen teilweise oder ausschließlich einzähnig gebundenen Dithiocarbamato-Liganden^{9,10}. In Analogie zu den Verhältnissen bei Dithiophosphinato-Komplexen¹¹ lassen sich alle Beobachtungen durch reversible Gleichgewichte zwischen $\text{Pd}(\text{dtc})_2$ und einer neutralen Monophosphinpalladium(II)-Verbindung mit einzähnigem Dithiocarbamato-Liganden sowie einem kationischen Bisphosphin-Komplex mit chelatartig gebundenem Dithiocarbamato-Liganden und Dithiocarbamat als Anion interpretieren:



Offensichtlich sind diese Komplexe jedoch nur in Lösung beständig, da beim Aufarbeiten stets $\text{Pd}(\text{dtc})_2$ erhalten wird.

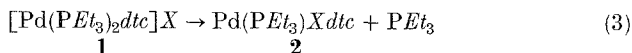
Beim Umsatz von $M(PR_3)_2X_2$ ($M = Ni, Pd$; $R = Ph, Et$; $X = Cl, Br, I$) mit $Nadtc$ im Molverhältnis 1:2 ließen sich ebenfalls keine Phosphinpalladium-Komplexe isolieren. Bei der Aufarbeitung wird $Mdct_2$ neben freiem Phosphin erhalten. Der Ligandenaustausch erfolgt offenbar in allen untersuchten Fällen unter gleichzeitiger Abspaltung des koordinierten Phosphins.

Tropft man aber bei Raumtemperatur zu einer etherischen Lösung von $Pd(PEt_3)_2X_2$ eine Ether/Aceton-Lösung von $Nadtc$ nur bis zum Molverhältnis 1:1, so erhält man analog zu den Nickelverbindungen⁴ die hellgelben kristallinen Komplexe **1**:



Die Komplexe **1** sind unlöslich in Ether und Kohlenwasserstoffen, lösen sich aber sehr gut mit gelber Farbe in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Tetrahydrofuran und Wasser sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Nickelkomplexen⁴ sind die Komplexe **1** sehr stabil und geben auch bei tagelangem Stehenlassen an Luft bei Zimmertemperatur kein Triethylphosphin ab. Die Stabilität nimmt dabei von der Chloro- zur Iodo-Verbindung zu. Nur bei der Chloro-Verbindung gelingt es durch mehrstündiges Erhitzen im Hochvakuum auf 323 K Triethylphosphin abzuspalten wobei der Monophosphin-Komplex **2** entsteht:



Die Bromo- und Iodo-Verbindungen **1 b** und **1 c** geben erst kurz vor dem Zersetzungspunkt Triethylphosphin ab.

In Umkehrung von Gl. (3) gelingt es dagegen, wie bei den entsprechenden Nickelverbindungen⁴, durch Zugabe von Triethylphosphin zur Lösung der Komplexe **2** und Temperaturerniedrigung auf etwa 200 K die Komplexe **1** in hohen Ausbeuten herzustellen.

Die diamagnetischen Komplexe **1** liegen, wie die einleitend erwähnten Komplexe dieses Typs, in quadratisch-planarer ionischer Struktur mit zweizählig koordinierten Diethyldithiocarbamato-Liganden vor. Die ebenfalls denkbaren Strukturmöglichkeiten mit einer Koordinationszahl des Palladiums von fünf bzw. sechs sowie eine tetraedrische Struktur mit der Koordinationszahl vier sind auf Grund der deutlichen Leitfähigkeiten in Nitromethan und den IR-Daten, wie bei den ent-

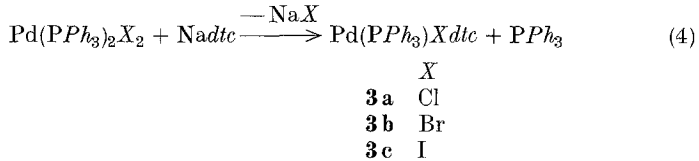
sprechenden Nickel-Komplexen⁴ ausführlich geschildert, auszuschließen.

Die Existenz des Kations $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{dte}]^+$ konnte weiterhin präparativ durch Isolierung als Tetraphenylborat $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{dte}]\text{BPh}_4$ (**4**) aus dem Bromid-Komplex **1b** nachgewiesen werden: **4** zeigt erwartungsgemäß deutliche Leitfähigkeit.

Ferner wird der ionische Aufbau der Komplexe **1** mit quadratisch-planarer Struktur durch die weitgehende Ähnlichkeit der Elektronenanregungsspektren von **1** mit **4** sowie mit den entsprechenden ionischen Nickelkomplexen⁴ bestätigt.

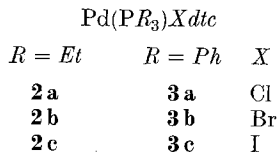
$\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{Xdte}$

Setzt man bei 323 K eine Chloroformlösung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ tropfenweise mit einer Acetonlösung von Nadte bis zum Molverhältnis 1:1 um, so bilden sich die kristallinen Komplexe **3**:



Auch durch Zugabe eines großen Überschusses an Triphenylphosphin zu den Monotriphenyl-Komplexen **3** gelingt es nicht, die den Kationen der Komplexe **1** entsprechenden Kationen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{dte}]^+$ zu isolieren oder in den Reaktionslösungen nachzuweisen. Offenbar sind die Triphenylkomplexe wesentlich instabiler als die Triethylkomplexe **1**. Dafür scheint auch die Tatsache zu sprechen, daß bisher lediglich ein (Dithiocarbamato)bis(triphenyl)palladium(II)-Komplex, nämlich $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{CNMe}_2)]\text{Me}_2\text{SnCl}_3^5$, synthetisiert werden konnte. Die entsprechenden Nickelkomplexe scheinen dagegen wieder stabiler zu sein. Hier ist die Darstellung mehrerer (Dithiocarbamato)bis(triphenyl)-Komplexe, $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)] \text{PF}_6$ ($R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Bu}$)², gelungen.

Als weitere Synthesemöglichkeit für die Komplexe **2** und **3** bot sich, ausgehend von den Erfahrungen bei den entsprechenden Nickelkomplexen⁴, eine Ligandenaustauschreaktion zwischen $\text{Pd}(\text{dte})_2$ und $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ an. Man erhält auf diese Weise in hohen Ausbeuten



Die gelb- bis rotorangefarbenen luftstabilen Komplexe **2** und **3** lösen sich mit ihren Farben sehr gut in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Tetrahydrofuran und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Sie sind weniger gut löslich in Ether und unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Wie aus den Elektronenanregungsspektren hervorgeht zerfallen **2** und **3** im Gegensatz zu den analogen Nickelkomplexen^{4,7} nicht in ihre Ausgangsverbindungen. Daraus folgt, daß die Stabilität dieser Verbindungsklasse vom Nickel zum Palladium zunimmt.

Alle Komplexe **2** und **3** sind diamagnetisch, liegen in organischen Lösungsmitteln monomer vor und besitzen in Nitromethan nur sehr geringe Leitfähigkeiten. Es kann daher die bei Komplexen dieses Typs zu erwartende nichtionische quadratisch-planare Struktur mit der Koordinationszahl vier angenommen werden. Bestätigt wird dies durch die Elektronenanregungs- und IR-Spektren, die, wie bereits bei den analogen Nickelkomplexen geschildert⁴, eine tetraedrische Struktur sowie einzähnig koordinierte Dithiocarbamato-Liganden ausschließen.

Dank

Unser Dank richtet sich an Herrn Dr. R. Kramolosky, Hamburg, für vielfache Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.⁴. Die Darstellung von $\text{Pd}(\text{dtc})_2$ ¹², $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ ¹³, $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$ ¹⁴, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ¹⁵, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ ¹⁴ und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2$ ¹⁶ erfolgte nach Literaturvorschriften.

(Diethyldithiocarbamato)bis(triethylphosphin)palladium(II)-chlorid (**1 a**)

Verfahren 1: 2,31 g (5,6 mmol) $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ in 80 ml Ether wurden tropfenweise unter Rühren mit 1,26 g (5,6 mmol) $\text{Nadtc} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 40 ml Ether und 30 ml Aceton versetzt. Dabei bildete sich ein hellgelber Niederschlag aus **1 a** und NaCl. Nach dem Abfiltrieren wurde **1 a** mit 50 ml Aceton aus dem Niederschlagsgemisch herausgelöst, die Lösung in der Kälte auf etwa 80 ml eingeengt, mit 150 ml Petrolether (50–70 °C) überschichtet und einige h bei Raumtemp. stehengelassen. Es bildeten sich hellgelbe Kristalle, die abfiltriert, mehrfach mit Petrolether gewaschen und 1 h im Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 2,30 g (76%).

Verfahren 2: 0,24 g (0,6 mmol) $\text{Pd}(\text{PEt}_3)\text{Cl}(\text{dtc})$ (**2 a**) wurden in 10 ml Aceton gelöst, mit einer CO_2/MeOH -Mischung gekühlt und tropfenweise unter Rühren mit 0,07 g (0,6 mmol) PEt_3 in 10 ml Aceton versetzt. Dabei wechselte die Farbe von orangegelb nach hellgelb. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. weitere 30 min. gerührt, nach Einengen in der Kälte auf 10 ml mit 100 ml Petrolether überschichtet und mehrere h bei Raumtemp. stehengelassen. Die ausgefallenen nadelförmigen Kristalle wurden abfiltriert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 0,30 g (97%).

IR(CH_2Cl_2): 1525 cm^{-1} (CN). Schmp. 101 °C (Zers.).

UV[CH₂Cl₂; $\tilde{\nu}_{\max}$ (lg ϵ)] etwa 28 000 (2,7), 36 800 cm⁻¹ (4,7). Leitfähigkeit (c/10⁻⁴ mol l⁻¹; Λ/Ω^{-1} cm² mol⁻¹): 165, 64,8; 10,3, 71,4; 2,57, 83,3.

Suszeptibilität (T/K, $\chi/10^{-6}$ cm³ mol⁻¹): 297, — 281; 196, — 229; 77, — 270.

C₁₇H₄₀ClNP₂PdS₂ (544,2). Ber. C 37,52, H 7,72, Cl 6,51, N 2,52,

Gef. C 37,52, H 8,17, Cl 6,50, N 2,51,

Ber. P 11,38, Pd 19,55, S 11,78.

Gef. P 11,31, Pd 18,94, S 12,10.

Molmasse 543 (dampfdruckosmometr. in CHCl₃).

(Diethylthiocarbamato)bis(triethylphosphin)palladium(II)bromid (**1b**)

Verfahren 1: Analog der Darstellung von **1a** wurden 2,51 g (5,0 mmol) Pd(PEt₃)₂Br₂ mit 1,12 g (5,0 mmol) Nadtc · 3 H₂O umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 2,40 g (88%) nadelförmige hellgelbe Kristalle.

Verfahren 2: Analog der Darstellung von **1a** wurden 0,27 g (1,3 mmol) Pd(PEt₃)Br₂ mit 0,11 g (1,3 mmol) PEt₃ umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0,30 g (97%).

IR(CH₂Cl₂): 1524 cm⁻¹ (CN). Schmp. 145 °C (Zers.).

UV[CH₂Cl₂; $\tilde{\nu}_{\max}$ (lg ϵ)] etwa 27 000 (2,7), 36 800 cm⁻¹ (4,7). Leitfähigkeit (c/10⁻⁴ mol l⁻¹, Λ/Ω^{-1} cm² mol⁻¹): 56,1, 71,6; 14,0, 78,0; 1,75, 93,6.

Suszeptibilität (T/K, $\chi/10^{-6}$ cm³ mol⁻¹): 296, — 239; 196, — 224; 77, — 250.

C₁₇H₄₀BrNP₂PdS₂ (570,6). Ber. C 35,78, H 7,01, N 2,45, P 10,85,

Gef. C 35,95, H 7,38, N 2,47, P 10,63,

Ber. Pd 18,64, S 11,23.

Gef. Pd 18,70, S 11,51.

Molmasse 538 (dampfdruckosmometr. in CHCl₃).

(Diethylthiocarbamato)bis(triethylphosphin)palladium(II)iodid (**1c**)

Verfahren 1: Zur Herstellung des Ausgangsproduktes Pd(PEt₃)₂I₂ wurden 4,00 g (11 mmol) PdI₂ in 60 ml CHCl₃ suspendiert und unter Rühren mit 2,62 g (22 mmol) PEt₃ versetzt. Nach 2 h wurde die nunmehr tiefrote Lösung filtriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 5,10 g (78%) orangefarbene Kristalle. Schmp. 136 °C.

Analog der Darstellung von **1a** wurden 2,64 g (4,4 mmol) Pd(PEt₃)₂I₂ mit 1,00 g (4,4 mmol) Nadtc · 3 H₂O umgesetzt. **1c** wurde aus dem abfiltrierten Niederschlagsgemisch mit 30 ml CHCl₃ herausgelöst, die Lösung in der Kälte zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wenig Aceton gelöst. Nach Übersichten mit 150 ml Petrolether fielen nach mehreren Stunden große hellgelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mehrere Male mit Petrolether gewaschen und 1 h im Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 2,05 g (75%).

Verfahren 2: Analog der Darstellung von **1a** wurden 0,45 g (1,1 mmol) Pd(PEt₃)I₂ mit 0,11 g (1,1 mmol) PEt₃ umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0,40 g (96%).

IR(CH₂Cl₂): 1521,5 cm⁻¹ (CN). Schmp. 132 °C (Zers.).

UV[CH₂Cl₂; $\tilde{\nu}_{\max}$ (lg ϵ)] etwa 26 800 (2,7), 36 800 cm⁻¹ (4,7). Leitfähigkeit (c/10⁻⁴ mol l⁻¹, Λ/Ω^{-1} cm² mol⁻¹): 107, 72,0; 13,5, 84,3; 1,68, 97,3.

Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): 297, — 302; 196, — 276; 77, — 302.

$\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{INP}_2\text{PdS}_2$ (617,6). Ber. C 33,06, H 6,48, N 2,26, P 10,03,
Gef. C 32,96, H 6,86, N 2,21, P 10,05,

Ber. Pd 17,22, S 10,38.

Gef. Pd 16,75, S 10,20.

Molmasse 495 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3).

Chloro(diethyldithiocarbamato) (triethylphosphin)palladium(II) (2a)

1,54 g (3,7 mmol) $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ in 80 ml Aceton wurden mit 1,49 g (3,7 mmol) Pddtc_2 versetzt und 10 h unter Rühren und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei löste sich das Pddtc_2 weitgehend auf und die anfängliche gelbe Lösung verfärbte sich orange. Anschließend wurde zur Trockne eingedampft, mit 15 ml Aceton aufgenommen, filtriert, mit 250 ml Petrolether versetzt und mehrere Stunden stehengelassen. Es fielen gelborangefarbene Kristalle aus die abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und 2 h im Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 2,60 g (85%).

IR(CH_2Cl_2): 1522,5 cm^{-1} (CN). Schmp.: 100—102 °C.

UV[CH_2Cl_2 ; $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (lg ϵ)] etwa 21 800 (2,3), 25 500 (3,4), 34 600 cm^{-1} (4,6).

Leitfähigkeit ($c/10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 133, 0,20; 66,5, 0,40.

Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): 297, — 174; 196, — 182; 77, — 202.

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ClINPPdS}_2$ (408,3). Ber. C 32,35, H 6,17, Cl 8,68, N 3,43,

Gef. C 32,33, H 5,97, Cl 8,59, N 3,70,

Ber. P 7,58, Pd 26,05, S 15,70.

Gef. P 7,38, Pd 26,50, S 16,00.

Molmasse 417 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3).

Bromo(diethyldithiocarbamato) (triethylphosphin)palladium(II) (2b)

Analog der Darstellung von **2a** wurden 1,01 g (2,0 mmol) $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_2$ mit 0,81 g (2,0 mmol) Pddtc_2 8 h erhitzt und in gleicher Weise aufgearbeitet.

IR(CH_2Cl_2): 1516,5 cm^{-1} (CN). Schmp. 81 °C.

UV[CH_2Cl_2 ; $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (lg ϵ)] etwa 23 800 (2,3), 26 800 (3,5), 35 500 cm^{-1} (4,6).

Leitfähigkeit ($c/10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 158, 0,40; 78,8, 0,40.

Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): 292, — 170; 196, — 191; 77, — 200.

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{BrNPPdS}_2$ (453,1). Ber. C 29,16, H 5,56, N 3,09, P 6,83,

Gef. C 29,34, H 5,46, N 3,65, P 6,55,

Ber. Pd 23,48, S 14,15.

Gef. Pd 23,98, S 14,01.

Molmasse 441 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3).

Iodo(diethyldithiocarbamato) (triethylphosphin)palladium(II) (2c)

2,97 g (5,0 mmol) $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{I}_2$ in 50 ml CHCl_3 wurden mit 2,01 g (5,0 mmol) Pddtc_2 versetzt und 4 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **2a** beschrieben. Ausb. 4,10 g (82%).

IR(CH_2Cl_2): 1525 cm^{-1} (CN). Schmp.: 86 °C.

UV[CH_2Cl_2 , $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (lg ϵ)] etwa 23 800 (2,3), 29 400 (3,6), 35 600 cm^{-1} (4,5).

Leitfähigkeit ($c/10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 128, 0,31; 64,0, 0,41.

Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): 297, — 164; 196, — 188; 77, — 189.

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{INPPdS}_2$ (499,8). Ber. C 26,43, H 5,04, N 2,80, P 6,19,

Gef. C 26,36, H 5,11, N 3,14, P 6,03,

Ber. Pd 21,29, S 12,83.

Gef. Pd 20,70, S 12,51.

Molmasse 492 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3).

Chloro(diethyldithiocarbamato) (triphenylphosphin) palladium(II) (3a)

Verfahren 1: 3,22 g (4,6 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ wurden in 110 ml CHCl_3 gelöst und tropfenweise unter Rühren bei 323 K mit 1,03 g (4,6 mmol) $\text{Nadtc} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Aceton versetzt. Die Lösung verfärbte sich dabei von hellgelb nach gelborange während gleichzeitig NaCl ausfiel, das nach 1 h weiterem Rühren bei 323 K und anschließendem 2stdg. Stehen abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Aceton gelöst und mit 200 ml Petrolether versetzt. Nach einigen Stunden bildeten sich orangegelbe Kristalle vermisch mit PPh_3 . Der Niederschlag wurde abfiltriert, mehrere Male zur Entfernung des PPh_3 mit wenig Ether gewaschen und 2 h im Hochvak. getrocknet. Ausb. 2,35 g (71%).

Verfahren 2: 0,81 g (1,2 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in 50 ml CHCl_3 wurden mit 0,46 g (1,2 mmol) Pddtc_2 versetzt und 6 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde in der Kälte zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit etwa 20 ml Aceton aufgenommen und mit 150–200 ml Petrolether überschichtet. Nach mehreren Stunden ergaben sich orangegelbe Kristalle, die abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 0,93 g (72%).

IR(CH_2Cl_2): 1525 cm^{-1} (CN) (Lit.⁶ 1527 cm^{-1}). Schmp.: 207–208 °C (Lit⁶ 207–208 °C).

UV(CH_2Cl_2 ; $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ($\lg \epsilon$)] etwa 23 600 (2,5), 28 800 (3,7), 34 400 cm^{-1} (4,5).

Leitfähigkeit ($c/10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 80,9, 0,29; 40,4, 0,41.

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClNPPdS}_2$ (552,4). Ber. C 50,00, H 4,56, Cl 6,42, N 2,53,

Gef. C 49,48, H 4,63, Cl 6,27, N 2,77,

Ber. P 5,61, Pd 19,25, S 11,61.

Gef. P 5,56, Pd 19,10, S 11,90.

Molmasse 526 und 573 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3).

Bromo(diethyldithiocarbamato) (triphenylphosphin) palladium(II) (3b)

Verfahren 1: Analog der Darstellung von **3a** wurden 1,10 g (1,4 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ in 60 ml CHCl_3 mit 3,15 g (1,4 mmol) $\text{Nadtc} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Aceton umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0,65 g (78%) gelborangefarbene Kristalle.

Verfahren 2: Analog der Darstellung von **3a** wurden 1,10 g (1,4 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ mit 0,55 g (1,4 mmol) Pddtc_2 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1,40 g (91%).

IR(CH_2Cl_2): 1516,5 cm^{-1} (CN). Schmp. 182 °C.

UV(CH_2Cl_2 ; $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ($\lg \epsilon$)] etwa 23 000 (2,5), 27 500 (3,5), 34 400 cm^{-1} (4,5).

Leitfähigkeit ($c/10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 71,0 0,98.

- Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): 296, — 227; 196, — 253; 77, — 262.
- $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BrNPPdS}_2$ (596,9). Ber. C 46,28, H 4,22, N 2,35, P 5,19,
Gef. C 46,44, H 4,24, N 2,32, P 5,05,
Ber. Pd 17,82, S 10,74.
Gef. Pd 17,69, S 10,72.
Molmasse 597 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3).

Iodo(diethylthiocarbamato) (triphenylphosphin)palladium(II) (3c)

Verfahren 1: Analog der Darstellung von **3a** wurden 1,62 g (1,5 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2$ in 70 ml CHCl_3 mit 0,41 g (1,5 mmol) $\text{Nadtc} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Aceton umgesetzt. Die hellrote Lösung wurde zur Trockne eingedampft, **3c** aus dem hellroten Rückstand mit 50 ml CHCl_3 herausgelöst und durch Filtration von dem unlöslichen NaI abgetrennt. Das Filtrat wurde nochmals zur Trockne eingedampft und analog **3a** aufgearbeitet. Ausb. 1,00 g (84%) orangerote Kristalle.

Verfahren 2: Analog der Darstellung von **3a** durch Umsetzung von 1,16 g (1,3 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2$ mit 0,53 g (1,3 mmol) $\text{Pd}(\text{dtc})_2$. Ausb. 1,41 g (92%).

$\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 1517,5 cm^{-1} (CN). Schmp. 166 °C.

$\text{UV}[\text{CH}_2\text{Cl}_2; \tilde{\nu}_{\text{max}} (\lg \epsilon)]$ etwa 20 000 (2,0), 24 500 (3,3), 33 600 cm^{-1} (4,5).

Leitfähigkeit ($c/10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 129, 0,37; 64,4, 0,61.

Suszeptibilität (T/K , $\chi/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): 299, — 146; 196, — 138; 77, — 181.

- $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{INPPdS}_2$ (643,9). Ber. C 42,90, H 3,91, N 2,17, P 4,81,
Gef. C 42,97, H 4,06, N 2,13, P 4,83.
Ber. Pd 16,52, S 9,96.
Gef. Pd 16,40, S 10,28.

Molmasse 643 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3).

*(Diethylthiocarbamato)bis(triethylphosphin)palladium(II)-
tetraphenylborat (4)*

1,71 g (3,0 mmol) **1b** in 50 ml Aceton wurden tropfenweise unter Rühren mit 1,03 g (3,0 mmol) NaBPh_4 in 30 ml Aceton umgesetzt. Die Lösung wurde zur Abtrennung des ausgefallenen NaBr filtriert, das Filtrat in der Kälte auf etwa 10 ml eingengt und mit 150 ml Petrolether überschichtet. Nach mehrstündigem Stehen bildeten sich hellgelbe Kristalle, die abfiltriert, mit wenig Petrolether gewaschen und 1 h im Hochvak. getrocknet wurden. Ausb. 1,96 g (81%).

$\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 1527,5 cm^{-1} . Schmp. 166 °C (Zers.).

Leitfähigkeit ($c/10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $\Lambda/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$): 130, 46,6; 16,3, 53,2; 4,06, 59,1.

- $\text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{BNP}_2\text{PdS}_2$ (810,2). Ber. C 60,77, H 7,46, N 1,72, P 7,64,
Gef. C 60,87, H 7,56, N 2,37, P 7,75,
Ber. Pd 13,13, S 7,91.
Gef. Pd 13,30, S 8,07.

Molmasse 676 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3).

Literatur

- ¹ *P. L. Maxfield*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 693 (1970).
- ² *J. A. McCleverty* und *N. J. Morrison*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 541.
- ³ *J. P. Fackler, jr.*, *I. J. B. Lin* und *J. Andrews*, Inorg. Chem. **16**, 450 (1977).
- ⁴ *M. Daneshi* und *Th. Bluhm*, Mh. Chem. **110**, 1357 (1979).
- ⁵ *N. Sonoda*, *S. Araki*, *T. Onishi* und *T. Tanaka*, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 1985 (1974).
- ⁶ *N. Sonoda* und *T. Tanaka*, Inorg. Chim. Acta **12**, 261 (1975).
- ⁷ *M. Daneshi*, Dissertation, Hamburg, 1973.
- ⁸ *J. P. Fackler, jr.*, *J. A. Fetchin* und *W. C. Seidel*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2707 (1968).
- ⁹ *F. Bonati* und *R. Ugo*, J. Organomet. Chem. **10**, 257 (1967).
- ¹⁰ *H. C. Brinkhoff* und *A. M. Grotens*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 252 (1971).
- ¹¹ *J. M. C. Alison*, *T. A. Stephenson* und *R. O. Gould*, J. Chem. Soc. **A 1971**, 3690.
- ¹² *M. Bobtelsky* und *J. Eisenstadter*, Bull. Soc. Chim. Fr. **24**, 708 (1957).
- ¹³ *F. G. Mann* und *D. Purdie*, J. Chem. Soc. **1935**, 1559.
- ¹⁴ *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 65 (Palladium). Weinheim: Verlag Chemie. 1942.
- ¹⁵ *J. Chatt* und *F. G. Mann*, J. Chem. Soc. **1939**, 1622.
- ¹⁶ *P. Senise* und *F. Levi*, Anal. Chem. Acta **30**, 422 (1964).