

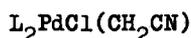
ÜBER DIE PYROLYTISCHE ZERSETZUNG EINIGER  $\sigma$ -CYANMETHYL- UND  $\sigma$ -CYANVINYL-  
PALLADIUM-ARYLPHOSPHIN-KOMPLEXE

G. Oehme und H. Baudisch

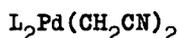
Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische  
Chemie, Bereich Komplekxkatalyse, 25 Rostock, DDR

(Received in Germany 30 September 1974; received in UK for publication 14 October 1974)

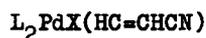
Im Rahmen von Arbeiten über Eigenschaften und das Reaktionsverhalten von  
 $\sigma$ -Cyanmethyl- und  $\sigma$ -Cyanvinyl-palladium-phosphin-Komplexen der Typen



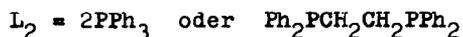
I



II



III



interessierten uns die pyrolytischen Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen.

Komplexe des Typs I und III wurden durch oxydative Addition von Chloracetonitril /1/, Cyanmethylquecksilberchlorid /2/,  $\beta$ -Chloracrylnitril oder  $\beta$ -Bromacrylnitril /3/ an  $Pd(PPh_3)_4$  und nachfolgenden Phosphinaustausch dargestellt, Komplexe des Typs II durch Umsetzung von  $LiCH_2CN$  mit  $L_2PdCl_2$  in THF bei  $-70^\circ C$  /4/. Aus dem Komplex  $(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)Pd(CH_2CN)_2$  konnten wir durch Umsetzung mit  $(CH_3CN)_2PdCl_2$  in siedendem Acetonitril eine phosphinfreie polymere Verbindung der stöchiometrischen Zusammensetzung  $Pd(CH_2CN)_2$  gewinnen /2/, deren Pyrolysedaten hier mit angegeben werden.

Zur Pyrolyse wurden je 0,05 mMol Substanz in einer mit Argon gefüllten Mikrosublimationsapparatur 1 Minute in ein  $300^\circ C$  heißes Metallbad getaucht, nach dem Abkühlen die löslichen Reaktionsprodukte in  $100 \mu l$  Dioxan aufgenommen und on-line über GC/MS getrennt und identifiziert (LKB 9000; Säule: 5 % Fluhyzon auf Chromosorb G, 3 m; Trägergas: He; Temperaturprogrammierung). Die quantitative Bestimmung der Komponenten erfolgte nach vorheriger Eichung zunächst infrarotspektroskopisch im Bereich der Nitrilvalenzschwingungsbanden und anschließend im Gaschromatographen (GCHF 18.3 der Fa. Giede; Säule: 20 % Fluhyzon auf Chromosorb G, 4 m;  $180^\circ C$ ; FID; Trägergas Ar: 50 ml/Min).

## T a b e l l e

Pyrolyseprodukte von  $\sigma$ -Cyanmethyl- u.  $\sigma$ -Cyanvinylpalladium-Verbindungen  
(Zersetzung von 0,05 mMol bei 300 °C. Trennung u. Identifizierung durch  
GC/MS "on-line". Angaben in mMol, Spuren, Sp:  $\leq$  0.0003 mMol)

Molpeak ( $\frac{m}{e}$ )	41a)	53a)	112b)	104b)	103a)	117b)	129b)	129b)	154b)
Verbindung									
1	(P-P)Pd(CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub>	0.06	-	Sp	0.003	0.0016	-	-	0.0022
2	P <sub>2</sub> Pd(CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub>	0.03	-	-	0.007	0.003	-	-	0.0044
3	(P-P)PdCl(CH <sub>2</sub> CN)	0.025	-	0.0007	Sp	0.001	0.003	-	0.0016
4	P <sub>2</sub> PdCl(CH <sub>2</sub> CN)	0.007	-	Sp	-	0.001	0.005	-	0.0014
5	o-phen Pd(CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub>	0.065	-	-	-	-	-	-	-
6	Pd(CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub>	0.05	-	-	-	-	-	-	-
7	(P-P)PdCl(HC=CHCN)	-	Sp	0.0003	0.0003	0.014	-	Sp	Sp
8	P <sub>2</sub> PdCl(HC=CHCN)	-	Sp	0.002	-	0.014	-	0.0022	0.0017
9	P <sub>2</sub> Pd(H <sub>2</sub> C=CClCN) <sup>d)</sup>	-	Sp	0.001	-	0.005	-	Sp	0.0015
10	P <sub>2</sub> PdBr(HC=CHCN)	-	Sp	0.0016 <sup>c)</sup>	-	0.01	-	Sp	0.001
11	P <sub>2</sub> PdCl(CH=CHONH <sub>2</sub> )	-	Sp	0.01	-	0.005	-	0.0026	0.0084

M: 41 = Acetonitril, 53 = Acrylnitril, 112 = Chlorbenzol, 104 = Styrol, 103 = Benzonitril,  
117 = Benzylcyanid, 129 = cis- bzw. trans-Zimtsäurenitril, 154 = Diphenyl

Konzentrationsbestimmung: a) = IR; b) = GC; c) M: 157 = Brombenzol; d) Der Komplex mit  $\alpha$ -Chlor-  
acrylnitril liegt wahrscheinlich als  $\pi$ -Olefin-Komplex vor.

P<sub>2</sub> = 2PPh<sub>3</sub> P-P = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> o-phen = ortho-Phenanthrolin

Die Reaktionsprodukte sind in der Reihenfolge ihres Erscheinens im Gaschromatogramm in der Tabelle dargestellt. Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Während bei den Cyanvinylverbindungen Acrylnitril nur in Spuren nachzuweisen ist, tritt bei allen Cyanmethylverbindungen Acetonitril als Hauptprodukt der Pyrolyse auf, im Falle der phosphinfreien Verbindungen 5 und 6 als einzige flüchtige Komponente. Die Ausbeuten liegen um 50 %. Setzt man für 6 die volldeuterierte Verbindung ein, entsteht fast ausschließlich  $D_3C-CN$ .
2. Bei allen phosphinhaltigen Komplexen entstehen noch eine Reihe aromatischer Verbindungen - Chlorbenzol, Brombenzol, Benzylcyanid, cis- und trans-Zimtsäurenitril -, die formal aus einem Phenylring des Phosphins und einem  $\sigma$ -gebundenen Liganden gebildet werden. Ihre Ausbeuten liegen zwischen  $\sim 30$  und  $\sim 1$  %, geringere noch eindeutig nachweisbare Mengen sind als Spuren angegeben. Wenn durch Eliminierung aus Bis(diphenylphosphino)äthan intermediär Äthylen entstehen kann, wurden auch kleine Anteile Styrol nachgewiesen.
3. In einer Nebenreaktion wird bei allen Phosphinkomplexen etwas Diphenyl gebildet.
4. Unerwartet war das Entstehen von Benzonitril, weil dies eine C-C-Spaltung als Konkurrenzreaktion zur Pd-C-Bindungsspaltung voraussetzt. Das Verhältnis Benzonitril/Benzylcyanid ist etwas von den übrigen Liganden abhängig: für 1 u. 2 ist es  $>1$ , für 3 u. 4  $<1$ . Bei den Cyanvinylverbindungen 7, 8, 9 u. 10 entsteht wesentlich mehr Benzonitril als Zimtsäurenitril. Eine Sonderstellung nimmt das Amid 11 ein, aber hier kann der Mechanismus durch die notwendige Abspaltung von Wasser beeinflusst sein.
5. Dimere, die durch Zusammentritt zweier Cyanmethyl- oder Cyanvinylreste entstehen könnten, wurden in keinem Fall beobachtet.

In der neueren Literatur existieren einige Arbeiten über die Spaltung von Arylphosphinen, die mit Nickel /5/ oder Palladium /6/ koordiniert sind. Allgemein konnten ein radikalischer Mechanismus und ein Verlauf über Orthometallierung oder Arine ausgeschlossen werden.

Unsere Ergebnisse lassen sich am zwanglosesten erklären, wenn man einen polaren Ablauf in der Koordinationssphäre des Metalls annimmt; eine elektrophile Phenylgruppe des koordinierten Phosphins reagiert mit einem nukleophilen Liganden. Da die Pd-C-Bindung stark polarisiert ist, kann

sich - wie an der niedrigen IR-Frequenz bei  $\sim 2200/\text{cm}$  zu erkennen ist - die Cyanidgruppe in Cyanmethyl- und Cyanvinylresten vorbilden, was die Spaltung der C-CN-Bindung erfolgreich mit der Spaltung der Pd-C-Bindung konkurrieren läßt.

Bei der Pyrolyse der Gemische  $\text{Pd}(\text{CD}_2\text{CN})_2/(\text{P-P})\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ , o-phen  $\text{Pd}(\text{CD}_2\text{CN})_2/(\text{P-P})\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2$  und o-phen  $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CN})_2/(\text{P-P})\text{Pd}(\text{CD}_2\text{CN})_2$  wurden Benzylcyanid-d<sup>0</sup>, -d<sup>1</sup> und -d<sup>2</sup> annähernd im Verhältnis 1 : 0.8 : 0.4 gefunden. Ursachen dafür sind wahrscheinlich eine rasche Ligandübertragung im Reaktionsgemisch und ein durch Palladium katalysierter H-D-Austausch. Tatsächlich konnten wir auch bei der Pyrolyse von  $(\text{P-P})\text{Pd}(\text{CD}_2\text{CN})_2$  als Verteilungsmuster für Benzylcyanid-d<sup>0</sup>, -d<sup>1</sup>, -d<sup>2</sup> 0.7 : 1 : 0.8 beobachten. Für einen intramolekularen Reaktionsablauf haben wir keine schlüssigen Beweise.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß der Komplex  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{HC}=\text{CH}-\text{COOCH}_3)$ , in dem der Methoxycarbonylvinyl-Rest elektronisch dem Cyanvinylrest ähnlich ist, nach einem vergleichbaren Mechanismus pyrolysiert wird. In den Pyrolyseprodukten fanden wir neben Chlorbenzol, Diphenyl und cis- bzw. trans-Zimtsäuremethylester auch Benzoesäuremethylester. Das Prinzip der Spaltung einer C-C-Bindung, die mit einer M-C-Bindung in Wechselwirkung steht, ist also keinesfalls nur auf palladiumsubstituierte Nitrile beschränkt.

Wir danken Frau A. Modler und Frau M. Diehr für experimentelle Hilfe.

#### Literatur:

- 1) K. Suzuki u. H. Yamamoto, J. organometal. Chem. 33, 22 (1971)
- 2) G. Oehme, K. C. Röber u. H. Pracejus, in Vorbereitung
- 3) G. Oehme u. H. Pracejus, Z. Chem. 14, 24 (1974)
- 4) K. C. Röber, Dissertation, Universität Rostock 1971
- 5) A. Nakamura u. S. Otsuka, Tetrahedron Letters 1974 (5), 463
- 6) D. K. Coulson, Chem. Commun. 1968, 1530;  
K. Kikukawa, T. Yamane, M. Takagi u. T. Matsuda, J. chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 695;  
T. Yamane, K. Kikukawa, M. Takagi u. T. Matsuda, Tetrahedron 29, 955 (1973);  
R. Asano, I. Moritani, Y. Fuchiwara u. S. Teranishi, Bull. chem. Soc. Japan 46, 2910 (1973)