

KATALYTISCHE DIMERISIERUNG VON MALODINITRIL MIT TETRAKIS(TRIPHENYLPHOSPHIN)PALLADIUM(0) UND -PLATIN(0)

KARL SCHORPP, PETER KREUTZER und WOLFGANG BECK
Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland).
(Eingegangen den 16. November 1971)

SUMMARY

Catalytic dimerisation of malodinitrile proceeds giving good yields in the presence of $M(\text{PPh}_3)_4$ or $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$; $X = \text{N}_3, \text{NCO}$), which act as strong Lewis bases.

ZUSAMMENFASSUNG

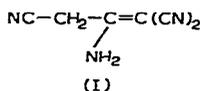
Malodinitril wird in Gegenwart katalytischer Mengen von $M(\text{PPh}_3)_4$ oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$; $X = \text{N}_3, \text{NCO}$) in guten Ausbeuten dimerisiert; die Komplexe wirken hier als starke Lewisbasen.

Oxidative Additionsreaktionen von Protonensäuren an Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) waren in letzter Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen^{1,2}. Diese Reaktionen führen in der Regel zu Hydridoplatin(II)-Komplexen des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX(H)}$ ($X = \text{z.B. CF}_3\text{COO}^3, \text{Phtalimid}^4, \text{HS}, \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^{5,6}$. Entsprechende Reaktionen sind auch mit einigen CH-aciden Verbindungen (z.B. $\text{HCN}^7, \text{HC(CN)}_3^8$, Benzaldehyd, Ameisensäureester⁹) bekannt. Bei der Umsetzung der sehr schwachen CH-Säure Nitromethan mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, die zum Difulminato-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ als stabilem Endprodukt führt, ist eine Hydridverbindung als Zwischenstufe anzunehmen¹⁰. Dagegen bilden sich aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und Acetylaceton oder Malonsäure-diäthylester Olefin-Platin(0)-Komplexe mit den Liganden in der Enolform⁹. Bei diesen Reaktionen ist die Acidität der Säure nicht allein entscheidend, vielmehr spielen weitere Faktoren—insbesondere die Art des zu koordinierenden Säureanions oder die Möglichkeit thermodynamisch günstiger Alternativreaktionen bei ambivalenten Liganden wie Acetylaceton—eine Rolle.

Im Rahmen unserer Arbeiten über oxidative Additionsreaktionen von CH-aciden Verbindungen an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ wurde auch die Umsetzung mit Malodinitril in Benzol untersucht. Ein Dicyanomethanido-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt(H)}[\text{CH(CN)}_2]$ oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt(H)}-\text{N}=\text{C}=\text{CHCN}$ liess sich dabei nicht nachweisen* ; bei grossem Malodi-

* Die stärkere CH-Säure Nitromethan reagiert in Benzol nicht mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, sondern erst in einem protischen Lösungsmittelgemisch (Benzol, Äthanol, Wasser, Nitromethan)¹⁰.

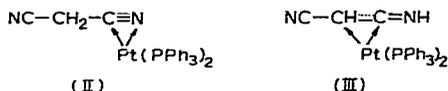
nitrilüberschuss wurde dimeres Malodinitril (1,1,3-Tricyano-2-amino-1-propen) (I) isoliert.



Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Dimerisierung von Malodinitril schon mit katalytischen Mengen an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ oder der entsprechenden Palladium(0)-Verbindung $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ bei 50° in Ausbeuten bis zu 80% erfolgt.

Dimeres Malodinitril entsteht allgemein bei der Einwirkung sehr starker Basen über ein Dicyanomethanid-Carbanion, das nucleophil am C-Atom der CN-Gruppe eines weiteren Malodinitrilmoleküls angreift. Die freie Verbindung wird aus dem gebildeten Salz mit starken Säuren erhalten¹¹.

Wir nehmen an, dass die Aktivierung eines Malodinitril-Moleküls in der hier beschriebenen Reaktion über einen π -Komplex (II) oder (III) erfolgt. Stabile Ver-



bindungen vom Typ (II) [z.B. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCF}_3\text{CN}^{12}$] und (III) [z.B. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{AcacH})^9$ oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})^8$] sind bekannt. Sowohl (II) als auch (III) erscheinen als Zwischenstufe plausibel, da in beiden Fällen die Elektronendichte am Nitrilstickstoff erhöht wird. Dies ist aus Röntgenphotoelektronenspektren von Olefin-Platin(0)-Komplexen zu schliessen, die zeigten, dass Platin in diesen Verbindungen als Elektronendonator fungiert¹³.

Die erhöhte Elektronendichte am Stickstoff ermöglicht einen nucleophilen Angriff an einem weiteren Malodinitril:



Die instabile Zwischenstufe (IV) konnte direkt aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$ und (I) isoliert werden. Die Koordination von (IV) in der Enamin-Form wird durch die beiden $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3322 und 3185 cm^{-1} gestützt.

Gemische aus dimerem und trimerem Malodinitril entstehen in guten Ausbeuten aus $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ bei 80° in Benzol oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ bei 60° in Chloroform*. Dagegen reagieren Malodinitril und Cyanessigsäure mit der Palladium(II)-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ unter $2+3=5$ Cycloaddition der Nitrilgruppe an das Azid und Bildung von Tetrazolato-Komplexen¹⁴. Überraschenderweise katalysieren analoge d^8 Komplexe wie $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{CNO}$), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CN})_2$, die Dimerisierung nicht¹⁵.

* Mit $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ ($\text{R} = n\text{-Bu}, \text{Ph}$) gelingt auch die Dimerisierung von Cyanessigsäuremethylester in Benzol.

EXPERIMENTELLES

Dimerisierung von Malodinitril mit Pt(PPh₃)₄ und Pd(PPh₃)₄ zu 1,1,3-Tricyano-2-Amino-1-propen

Malodinitril (2 g; 30 mMol) wird in 70 ml absol. Benzol in der Wärme gelöst und unter Stickstoffatmosphäre mit 50 mg Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) bzw. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.04 mMol) versetzt. Die klare gelbe Lösung wird am Rückflusskühler mit aufgesetztem Quecksilberventil unter Rühren auf 50° erwärmt. Nach 48 Stdn. werden die ausgefallenen, gut ausgebildeten Kristalle des dimeren Malodinitrils abfiltriert und mehrmals mit warmem Benzol gewaschen. Die Verbindung ist noch durch geringe Spuren des Katalysators gelb gefärbt, beim Umkristallisieren aus heissem Wasser erhält man feine, hell beigefarbene Nadeln vom Schmp. 171–173°. Ausbeute: mit Pt(PPh₃)₄ 1.3 g (65%), mit Pd(PPh₃)₄ 1.6 g (80%). (Gef.: C, 54.58; H, 3.28; N, 42.62. C₆H₄N₄ ber.: C, 54.54; H, 3.05; N, 42.40%.)

Reaktion von Malodinitril in Gegenwart von d⁸-Komplexen

(a). Mit (R₃P)₂Pt(N₃)₂ (R = C₆H₅; n-C₄H₉). Je 1 g Malodinitril (15 mMol) wird in Benzol (40 ml bzw. 80 ml) gelöst und mit 0.34 g (Bu₃P)₂Pt(N₃)₂ bzw. 0.4 g (PPh₃)₂Pt(N₃)₂ versetzt (0.5 mMol) und 4 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Man filtriert den Rückstand ab, wäscht mit wenig kaltem Chloroform, dann mit heissem Benzol (Gef.: C, 53.34; H, 3.12; N, 42.40%. Mol.-Gew. (Massenspektrum), 198. [CH₂(CN)₂]₃ ber.: Mol. Gew., 198.3.)

Im IR-Spektrum wurde durch Vergleich mit unabhängig dargestelltem [CH₂(CN)₂]₂ auch das Dimere nachgewiesen.

(b). Mit (Ph₃P)₂Pt(NCO)₂. Malodinitril (2 g; 30 mMol) und 70 mg (PPh₃)₂Pt(NCO)₂ werden in 80 ml Chloroform gelöst und 48 Stdn. unter Rückfluss auf 60° erwärmt. Anschliessend wird die Lösung im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit warmem Benzol und dann mit wenig Chloroform gewaschen. Man erhält 0.8 g (40%) beigefarbenes Pulver. (Gef.: C, 54.10; H, 4.24; N, 42.52%.) Aus dem Waschbenzol können 0.7 g nicht umgesetztes Malodinitril zurückgewonnen werden.

(c). Mit (Ph₃P)₂PtCl₂, (Ph₃P)₂PdX₂ (X = Cl, Br, CN, CNO), (Ph₃P)₂Ni(CN)₂. Malodinitril dimerisiert in Gegenwart katalytischer Mengen der oben angeführten Verbindungen in CHCl₃ weder bei Raumtemperatur und langen Reaktionszeiten (bis zu 60 Tagen) noch bei 60° (Reaktionsdauer bis zu 100 Stdn.). In allen Fällen wurden nur Milligrammengen des Di- bzw. Trimeren isoliert.

Umsetzung von Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) mit 1,1,3-Tricyano-2-amino-1-propen

Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) 320 mg (0.43 mMol) werden in 30 ml Benzol gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre werden 70 mg (0.53 mMol) dimeres Malodinitril zugegeben. Der Suspension wird tropfenweise soviel absolutes Äthanol zugesetzt, bis sich das dimere Malodinitril fast ganz gelöst hat (3 ml). Nach 3 Stdn. an der Schüttelmaschine entsteht eine klare hellgelbe Lösung. Sie wird im Wasserstrahlvakuum auf etwa 5 ml eingengt. Dabei fallen farblose Kristalle aus, die noch mit braunen öligen Verunreinigungen behaftet sind. Waschen mit wenig kaltem Benzol liefert fast farblose Kristalle, sie werden im Hochvakuum getrocknet und sind in

Stickstoffatmosphäre und unter Ausschluss von Licht einige Wochen unzersetzt haltbar. (Gef.: C, 60.53; H, 4.18; N, 7.84; Mol. Gew. in CHCl_3 , 873. $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{PtN}_4\text{P}_2$ ber.: C, 59.22; H, 4.02; N, 6.58%. Mol. Gew., 851.)

LITERATUR

- 1 R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.*, 3 (1968) 319.
 - 2 D. M. Roundhill, P. B. Tripathy und B. W. Renoe, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 727.
 - 3 K. Thomas, C. J. Nyman, B. W. Renoe, P. B. Tripathy und D. M. Roundhill, in Vorbereitung.
 - 4 D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 254.
 - 5 D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, F. Conti und F. Bonati, *Chem. Commun.*, (1967) 524.
 - 6 R. Ugo, G. La Monica und S. Cenini, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 522.
 - 7 C. D. Cook und G. S. Jauhal, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 31.
 - 8 K. Schorpp, Dissertation, Univ. München, in Vorbereitung.
 - 9 J. Harvie und R. D. W. Kemmitt, *Chem. Commun.*, (1970) 198.
 - 10 W. Beck, K. Schorpp und F. Kern, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 43.
 - 11 R. A. Carboni, D. D. Coffman und E. G. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2838.
 - 12 W. J. Bland, R. D. W. Kemmitt, J. W. Nowell und D. R. Russel, *Chem. Commun.*, (1968) 1065 .
 - 13 C. D. Cook, K. Y. Wan, U. Gelius, K. Hamrin, G. Johansson, E. Olson, H. Siegbahn, C. Nordling und K. Siegbahn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1904.
 - 14 W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3637.
 - 15 U. Kleylein-Sohn, Zulassungsarbeit Univ. München, 1969.
- J. Organometal. Chem.*, 37 (1972)