

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ELEKTROREDUKTIVE DIREKTDARSTELLUNG VON Ni(O)-, Pd(O)- UND Rh(O)-PHOSPHIN-KOMPLEXEN¹

Leopold Horner^{ab}; Karlheinz Dickerhof^a; Johann Mathias^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, West Germany ^b Frau Professor Marianne Baudler, Köln, in Anerkennung ihrer bahnbrechenden Untersuchungen auf dem Gebiet der Chemie des,

To cite this Article Horner, Leopold , Dickerhof, Karlheinz and Mathias, Johann(1981) 'ELEKTROREDUKTIVE DIREKTDARSTELLUNG VON Ni(O)-, Pd(O)- UND Rh(O)-PHOSPHIN-KOMPLEXEN¹', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 3, 349 — 356

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077387

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077387>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ELEKTROREDUKTIVE DIREKTDARSTELLUNG VON Ni(O)-, Pd(O)- UND Rh(O)-PHOSPHIN-KOMPLEXEN¹

LEOPOLD HORNER,[†] KARLHEINZ DICKERHOF und JOHANN MATHIAS

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, West Germany

(Received November 7, 1980)

1. Der Ni(O)-Komplex $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ 1 mit zwei Ethylen-1,2-bis (diphenylphosphin)-Partnern (PC_2P) als Ligand wird elektroreduktiv erhalten: (a) aus $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Br}_2]$; (b) aus $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})\text{Br}_2] + \text{PC}_2\text{P}$; (c) aus $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{PC}_2\text{P}$. Die Ausbeuten liegen über 90%.
- Nach Verfahren (b) entstehen auch Komplexe mit zwei unterschiedlichen Liganden, z.B. $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_2]$ 4 $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PC}_3\text{P})]$ 5, $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{AsPh}_3)_2]$, wenn man an Stelle von PC_2P , PPh_3 , PC_3P und AsPh_3 einsetzt. (PC_3P entspricht Trimethylen-1,3-bis (diphenylphosphin). Nach dem Direktverfahren, (c) ist Tetrakis(triphenylphosphin-nickel(O) $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ 6 in einer Ausbeute von 77% zugänglich.
2. $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ 7 entsteht elektroreduktiv nach Verfahren: (a) aus $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$ 8, nach Verfahren 9 (b) aus $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$ 9 und PC_2P und nach; (c) aus $\text{K}_2\text{PdCl}_4 + 2\text{PC}_2\text{P}$.
3. $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ 11 erhält man bei der Elektroreduktion sowohl von $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$ 10 als auch durch Direktsynthese ausgehend von $\text{CoCl}_2 + 2\text{PC}_2\text{P}$ nach (11).
4. $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]$ 12 ist zugänglich durch Elektroreduktion: (a) von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ in Gegenwart von PPh_3 und (b) von $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{PPh}_3$.
5. Die analog angestrebte Darstellung von Cu(O) , Zn(O) und Fe(O) -Phosphinkomplexen gelingt nicht.

1. The Ni(O)-complex $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ 1, containing two ethylene-1,2-bis(diphenylphosphine) ligands (PC_2P), is obtained on electroreduction of: (a) $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Br}_2$; (b) $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})\text{Br}_2] + \text{PC}_2\text{P}$ or (c) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{PC}_2\text{P}$. Yields are greater than 90%.

In process (b), complexes with two differing ligands are obtained on using PPh_3 , PC_3P or AsPh_3 in place of PC_2P . Examples are $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_2]$ 4, $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PC}_3\text{P})]$ 5 and $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{AsPh}_3)_2]$. (PC_3P = Trimethylen-1,3-bis-(diphenylphosphine). Tetrakis(triphenylphosphine)Nickel(O), $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ 6, was obtained in 77% yield from the direct process in analogy to (c) above.

2. $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ 7 was obtained from $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$ 8 on electroreduction using process (a) from $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$ 9 and PC_2P using (b) and from $\text{K}_2\text{PdCl}_4 + 2\text{P}_2\text{P}$ using process (c).

3. $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ 11, was obtained on electroreduction of $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$ 10 as well as via the direct synthesis using $\text{CoCl}_2 + 2\text{PC}_2\text{P}$ described in Ref. 11.

4. $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_4]$ 12 was obtained on electroreduction of (a) $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ in the presence of PPh_3 ; or (b) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{PPh}_3$.

5. Despite much effort, the analogous Cu(O) , Zn(O) and Fe(O) phosphine complexes could not be prepared in a corresponding manner.

Organometall-Komplexe eröffnen der organischen Synthese neue Horizonte. Über den Stand dieser Entwicklung informieren zwei 1975 bzw. 1976 und 1978 erschienene Monographien von J. Tsuji² und H. Alper.³ Bei diesen Umsetzungen spielen Metallorganylen mit Metallen niedriger Wertigkeitsstufen eine herausragende Rolle. Metall-Kom-

plexe dieser Art sind nach Pearson "weich." Sie reagieren daher bevorzugt mit "weichen" organischen Strukturprinzipien, deren Reaktivität durch Wechselwirkung mit dem niederwertigen Metall grundlegend verändert werden kann. Der präparativen Umwandlung konventionell leicht zugänglicher Metallkomplexe höherer Wertigkeit in z.B. Metall-Null-Komplexe kommt daher eine erhebliche synthetische Bedeutung zu. In der vorliegenden Arbeit wird erneut gezeigt, daß hierzu elektroreduktive Methoden besonders geeignet sind.

[†] Frau Professor Marianne Baudler, Köln, in Anerkennung ihrer bahnbrechenden Untersuchungen auf dem Gebiet der Chemie des Phosphors zum 60. Geburtstag gewidmet.

METHODEN ZUR DARSTELLUNG VON METALL(O)-PHOSPHIN-KOMPLEXEN

1 Ligandenaustausch

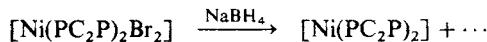
Beispiele:



b) aus Bis- π -Allyl-Nickel mit PC_2P :



2 Reduktion von Metallkomplexen höherer Wertigkeit mit NaBH_4 ⁵



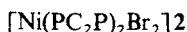
3 Elektroreduktion von Metall-Phosphin-Komplexen höherer Wertigkeit

Einen guten Überblick über den Kenntnisstand im Jahre 1978 und die Anwendungsbreite dieser Methode vermittelt eine Zusammenfassung von R. Poilblanc und P. Lemoine.⁶ Auf ältere Arbeiten von G. Pilloni und M. Martelli⁷ sei hingewiesen.

Der unmittelbare Anlaß für die Veröffentlichung unserer Ergebnisse war eine Kurzmitteilung von Mori, Hashimoto und Ban,⁸ welche die elektroreduktive Darstellung von $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ aus $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in DMF an einer Bleielektrode mit $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ als Leitsalz bekanntgegeben haben.

ELEKTROREDUKTIVE DIREKTSYNTHESE VON METALL-(O)-KOMPLEXEN AUS METALLSALZEN IN GEGENWART VON KOMPLEXLIGANDEN

Wie bereits erwähnt, haben Pilloni und Martelli⁷ Rh-, Co-, Ni-, Pd- und Pt-Phosphin-Komplexe elektrochemisch zu Metall-(O) Komplexen reduziert. Diese Arbeitsweise sei am Beispiel der Elektroreduktion des Dibromobis[ethylen-1,2-bis(diphenylphosphin)]nickel(II)-Komplexes

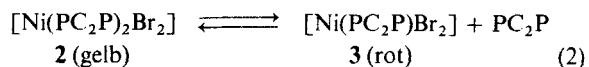


zu Ni(O)-Komplex **1** erläutert (1):



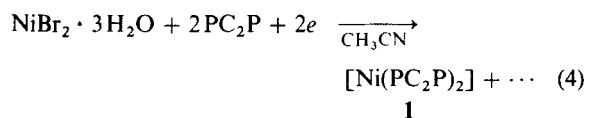
Es handelt sich hierbei um reversible zwei Einelektronenschritte bei $E_{1/2}$: -0.23 und -0.43 (vs. SCE).⁷

Der Reaktionsverlauf ist aber insofern komplizierter, als in Lösung der 2:1-Komplex in einem Gleichgewicht (2) vorliegt.



Wir haben gefunden, daß der 1:1-Komplex **3** in Acetonitril und in Gegenwart von 1 Moläquivalent des Bisphosphins PC_2P nach (3) in einer Ausbeute von 94% zum Nickel(O)-Komplex $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ **1** elektroreduziert werden kann.

Auf der Grundlage dieses Ergebnisses bot sich die Direktsynthese von **1** aus $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und PC_2P nach (4) an:



Auch bei dieser Arbeitsweise entstand der Ni(O)-Komplex **1** in einer Ausbeute von 98%.

Nach der Direktmethode (5) ist auch Tetrakis(triphenylphosphin) Ni(O) **6** in einer Ausbeute von 77% zugänglich.



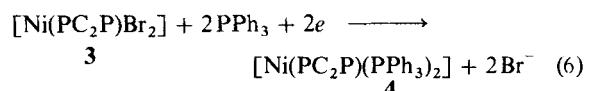
Zum Mechanismus der Elektroreduktion kann nur gesagt werden, daß es sich aus der Sicht polarographischer und cyclovoltammetrischer Messungen um einen zwei-Einelektronenprozess handelt. Die Ni(I)-Zwischenstufe, die offenbar leicht disproportioniert, konnte nicht in Substanz isoliert werden.

HERSTELLUNG VON Ni-(O)-KOMPLEXEN MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHEN LIGANDEN

Führt man die Elektroreduktion von



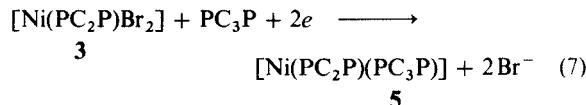
nach (3) nicht in Gegenwart des gleichen Liganden PC_2P durch sondern in Anwesenheit von z.B. Triphenylphosphin (PPh_3), so erhält man nach (6) in einer Ausbeute von 66% den gemischt substituierten Komplex $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_2]$ **4**



Der zu **2** analoge 6-fach koordinierte Komplex konnte nicht isoliert werden. Aus diesem Ergebnis kann mit einem Vorbehalt der Schluß abgeleitet werden, daß Triphenylphosphin mit einer bereits reduzierten Nickelstufe in Wechselwirkung tritt.

Elektroreduziert man nach (7) den 1:1-Komplex $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PC}_3\text{P})]$ (**3**) in Gegenwart von Trimethylen-1,3-bis(diphenylphosphin) (PC_3P), so erhält man orangefarbene Kristalle in einer Ausbeute von 88 %, deren Massenspektrum auf die Bildung des gemischt substituierten Komplexes

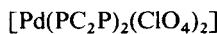
$[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PC}_3\text{P})]$ **5** hinweist.



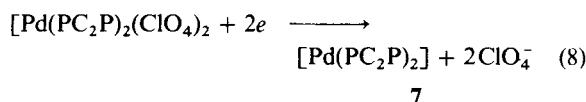
Auch $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{AsPh}_3)_2]$ kann hergestellt aber nicht ohne Zersetzung isoliert werden, wenn man den Komplex **3** bei Anwesenheit von 2 Moläquivalenten Triphenylarsin (AsPh_3) elektroreduziert.

ELEKTROREDUKTIVE DARSTELLUNG VON $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ AUS K_2PdCl_4 UND PC_2P

Martelli und Pilloni⁷ haben, wie bereits erwähnt, den Palladium-bis-chelat-Komplex

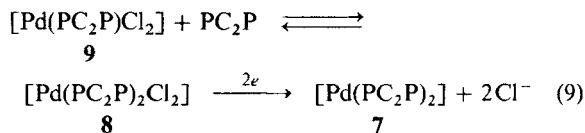


polarographisch und cyclovoltammetrisch untersucht und auch den nach (8) elektrochemisch gebildeten Palladium(O)-Komplex $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ **7** isoliert und charakterisiert.



Die Pd(O)-Komplexe sind im Vergleich zu den entsprechenden Ni(O)-Komplexen weniger sauerstoffempfindlich. Auf Grund der Ergebnisse der italienischen Autoren überrascht es daher nicht, daß auch der Chlorokomplex $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$ **8** bei der Elektroreduktion in DMF/CH₃CN 1:1 an einer Quecksilberkathode in einer Ausbeute von 87 % den Pd(O)-Komplex **7** liefert.

Auch die Elektroreduktion des 1:1-Komplexes $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$ **9** in Gegenwart von PC_2P führt erwartungsgemäß nach (9) in einer Ausbeute von 82 % zum Pd(O)-Komplex **7**.



Der Palladium(O)-Komplex entsteht in einer Ausbeute von 80 % auch im Direktverfahren, wenn man Kaliumtetrachloropalladinat (K_2PdCl_4) in DMF/CH₃CN 1:1 nach Zugabe von zwei Moläquivalenten Ethylen-1,2-bis(diphenylphosphin) (PC_2P) elektroreduziert (10).



Weniger eindeutig verläuft die Elektroreduktion des 1:1-Komplexes **9** bei Anwesenheit von Trimethylen-1,3-bis(diphenylphosphin) (PC_3P) in DMF/CH₃CN 1:1. Man isoliert ein gelbes Pulver **10**, dessen Massenspektrum und Analyse darauf hinweist, daß DMF als Ligand in den Komplex eingetreten ist.

ELEKTROREDUKTIVE DARSTELLUNG VON $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ **11** AUS CoCl_2 UND PC_2P

Die Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphin) Co(O) wird erstmalig von G. Wilke und Mitarb.⁹ beschrieben. Er entsteht aus Kobalt (II)-acetylacetonat mit Ethoxydiethylaluminium und Triphenylphosphin in 75 % Ausbeute. Nach Jacob und Mitarb.¹⁰ bildet sich $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_4]$ in einer unübersichtlichen Reaktion, wenn man Benzyl-lithium auf $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ einwirken läßt. Die Struktur von $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_4]$ wurde durch quantitative Bestimmung des bei der sauren Hydrolyse entstehenden Triphenylphosphins erschlossen.

Nach den bei den analogen Ni-bzw.Pd-Phosphin-Komplexen gewonnenen Erfahrungen haben wir auch Dichlorobis(triphenylphosphin) Co(II) in Gegenwart von Triphenylphosphin elektroreduziert in der Hoffnung, Tetrakis (triphenylphosphin) Co(O) zu erhalten. Trotz Variation des Lösungsmittels (Ethanol, Acetonitril, Acetonitril/Toluol (85:15) und Ethanol/Toluol (85:15) entstand unter diesen Bedingungen immer nur metallisches Kobalt (teilweise als Amalgam) und Triphenylphosphin.

Erfolgreicher verliefen die analogen Versuche ausgehend von Dichlorobis [ethylene-1,2-bis(diphenylphosphin)] Co(II) $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$ **10**.¹¹

Läßt man $2n$ KOH in wäßrig-ethanolischer Lösung unter N_2 bei Raumtemperatur einwirken, so entsteht als Ergebnis einer Disproportionierung $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2]$.¹² Die gleiche Verbindung erhält man (a), wenn man auf die Lösung von



in Benzol metallisches Natrium einwirken läßt¹³ und (b) durch potentiostatische Elektroreduktion von $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$.⁷

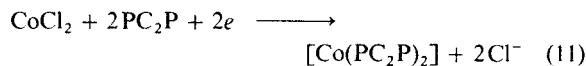
Wir haben uns davon überzeugt, daß auch ohne Potentialkontrolle aus $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$ **10** in Methanol bzw. Ethanol (als Suspension) unter unseren üblichen Elektroysebedingungen



in Gestalt roter Blättchen in einer Ausbeute von 41% entsteht. IR-spektroskopisch kann durch Abwesenheit einer Absorption bei 1884 cm^{-1} gezeigt werden, daß kein Hydridokomplex



gebildet worden war. Bei der Direktsynthese nach (11) ertsteht $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ **11** in einer Ausbeute von 48%.



ELEKTROREDUKTIVE DARSTELLUNG VON TETRAKIS(TRIPHENYLPHOSPHIN) Rh(O) $[\text{Rh}(\text{Ph}_3)_4]$ **12**

$[\text{Rh}(\text{PPH}_3)_4]$ wurde erstmalig von Olson und Keim¹⁴ durch potentiostatische Reduktion des Chlorotris (triphenylphosphin)Rh(I) in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphin in einer Ausbeute von 70% erhalten. Die hellgrünen Kristalle sind diamagnetisch, woraus geschlossen wird, daß **12** dimer ist.

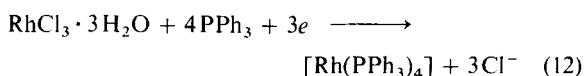


Einen vertieften Einblick in den Verlauf der Elektroreduktion verdankt man Pilloni und Valcher.⁷

$[\text{Rh}(\text{PPH}_3)_4]$ **12** ist auf zwei elektroreduktiven Wegen leicht zugänglich

a) ausgehend von $[\text{Rh}(\text{PPH}_3)_3\text{Cl}]$ und Triphenylphosphin in Acetonitril/Toluol ohne Potentialkontrolle (Ausbeute 69%).

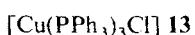
b) aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von Triphenylphosphin nach (12). (Ausbeute 68%).



Die elektroreduktiv erhaltenen Verbindungen **12** zeigen im IR nicht die für $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4]$ typische Hydridbande bei 2140 cm^{-1} .

VERSUCHE ZUR ELEKTROREDUKTIVEN DARSTELLUNG VON Cu(O)-, Zn(O)- UND Fe(O)-PHOSPHINKOMPLEXE

1. Versuche mit Kupfer-Phosphin-Komplexen



ergibt bei der Elektroreduktion in Gegenwart von Triphenylphosphin in Acetonitril/Toluol lediglich Kupferamalgam und Triphenylphosphin.

Auch der aus Kupfer(I)chlorid und Ethylen-1,2-bis(diphenylphosphin) 1:1 entstehende Komplex $[\text{CuClPC}_2\text{P}]_3$ mit noch unbekannter Struktur liefert bei der Elektroreduktion unter den oben angegebenen Bedingungen wider nur Kupferamalgam.

2. Versuche mit Zink-Phosphin-Komplexen

Dichlorobis(triphenylphosphin) Zn(II)¹⁶ führt bei der Elektroreduktion nicht zu den bis heute noch unbekannten $\text{Zn}(\text{PPh}_3)_4$. Bei der üblichen Arbeitsweise entstehen nur Zinkamalgam und Zn (als Spiegel) neben Triphenylphosphin. Das gleiche Ergebnis wird auch bei der Elektroreduktion von Dichloro[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)]Zn (II) $[\text{Zn}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$ beobachtet.

3. Versuche mit Eisen-Phosphin-Komplexen

Die Elektroreduktion sowohl von Dichlorobis [ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)]Fe(II) $[\text{Fe}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$ ¹⁷ als auch der Kombination $\text{FeCl}_2 + 2\text{PC}_2\text{P}$ führt lediglich zur Bildung von metallischem Eisen. Offenbar zerstört sich eventuell gebildetes $[\text{Fe}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ spontan in Eisen und PC_2P .

MASSENSPEKTREN DER DARGESTELLTEN Ni(O)- UND Pd(O)-KOMPLEXE

Die massenspektroskopisch gefundenen Fragmente können Tabelle I entnommen werden.

TABELLE I
Charakteristische Massenzahlen einiger Ni(O)- und Pd(O)-Komplexe

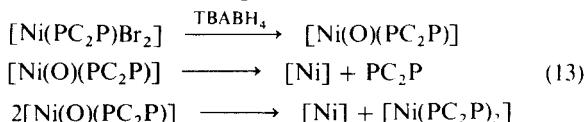
Komplex	MG	Höchste Massenzahlen	Interpretation
1 $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2]$	855,5	853, 854, 855, 856, 857	Molekülpeaks
5 $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PC}_3\text{P})]$	869,6	868, 870, 871	Molekülpeaks
4 $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PPh}_3)_2]$	981,7	262, 263	Molekülpeaks des Triphenylphosphins als Fragment des Komplexes
6 $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3]$	1.105,8	262, 278	Molekülpeaks des Triphenylphosphins und Triphenylphosphinoxide als Fragment des Komplexes
7 $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2]$	903,2	903, 904, 906, 907, 908	Molekülpeaks
10 $[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PC}_3\text{P})]$	917,2	576, 577, 579, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595 805, 807, 808, 809, 810 819, 821, 823, 824	Fragmente bestehend aus $\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})$ DMF/ $\text{Pd}(\text{PC}_3\text{P})$ DMF (MG 577) (MG 591)

Im Massenspektrum des gemischten Komplexes $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})(\text{PC}_3\text{P})]$ 5 findet man als Ergebnis einer Symmetrisierung auch Fragmente, die den symmetrischen Verbindungen $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{PC}_3\text{P})_2]$ entsprechen. Alle weiteren Werte der Tabelle I sprechen für sich und bedürfen keiner weiteren Interpretation.

HYDRIERVERSUCHE VON HEXEN-1 MIT METALL-PHOSPHIN-KOMPLEXEN

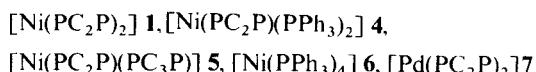
Nach derzeitigem Kenntnisstand müssen hydrieraktive, heterogene und homogen gelöste Metallkatalysatoren koordinativ ungesättigt sein, um die zu hydrierenden ungesättigten Substrate sowie

Wasserstoff zunächst chemisorptiv bzw. komplexchemisch zu binden. Ausgehend von $[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})\text{Br}_2]$ als Modellverbindung wurde in benzolischer Lösung in Gegenwart des zu hydrierenden Olefins in einer H_2 -Atmosphäre mit benzollöslichem Tetrabutylammoniumborhydrid (TBABH_4) der koordinativ ungesättigte Nickelkomplex erzeugt und auf seine Hydriereigenschaften untersucht. Das nach (13) möglicherweise gebildete $[\text{Ni}(\text{O})\text{PC}_2\text{P}]$ ist jedoch zu instabil und zerfällt unter Bildung von metallischem Nickel.



$[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ selbst aktiviert Wasserstoff nicht.

Bei Hydrierversuchen von Hexen-1 mit Metall-Null-Komplexen



und von Cyclohexen mit dem Metall-Null-Komplex $[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2]$ 11 in Benzol als Lösungsmittel wurde keine Wasserstoffaufnahme beobachtet.

Beim Tetrakis(triphenylphosphin)rhodium (O).



wird bei einer Konzentration von 1,2 mmol/l 12 und einem Rh/Cyclohexen-Verhältnis 1:340 nach 5 Stdn. ca. 20 ml Wasserstoff aufgenommen; setzt man 12 mmol/l 12 bei einem Rh/Substrat-Verhältnis 1:34 ein, so sind es nach 3 Stdn. ca. 10 ml Wasserstoff. Wird den Ansätzen nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff nochmals die gleiche Menge Substrat zugesetzt,

TABELLE II

Hydrierversuche von Hexen-1 mit Metallkomplexen nach Behandlung mit Tetrabutylammoniumborhydrid

Komplex	Lösungsmittel	Zeit/ H_2 -Aufnahme
$[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})\text{Br}_2]$	Bzl	20 Std./50 ml
$[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})\text{Br}_2]$	Bzl/EtOH 1:1,5	3 Tage/20 ml
$[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})\text{Br}_2]$	CH_2Cl_2 /Bzl 2:1	—
$[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Br}_2]$	Bzl	18 Std./70 ml
$[\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Br}_2]$	Bzl/EtOH 1:1	—
$[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$	Bzl/EtOH 2,5:1	70 Min./70 ml
$[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$	Bzl/EtOH 2,5:1	75 Min./120 ml
$[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$	Bzl/EtOH 2:1	120 Min./80 ml
$[\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$	Bzl	18 Std./12 ml
$[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$	Bzl	—
$[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$	DMF	—
$[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$	Bzl	—
$[\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$	Bzl/EtOH 1:1	—

TABELLE III

Hydrierversuche von Hexen-1 und Cyclohexen mit μ -Dichlorobis-(hexadien-1,5) und *p*-Phenyl-bis(diphenylphosphin) ($\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$) A und Biphenylen-4,4'-bis(diphenylphosphin) ($\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$) B unter Standardbedingungen

Ligand	Verhältnis Rh:Bisphosphin	Verbrauch H_2 (ml/10 Min)
A	1:0,8	40 ^a
A	1:1,0	62 ^a
A	1:1,2	70 ^a
A	1:1,5	17 ^a
B	1:0,6	10 ^a
B	1:0,8	25 ^a
B	1:1,0	31 ^a
B	1:1,2	11 ^a
B	1:1,0	22 ^b
A	1:1,0	58 ^b
A	1:1,2	73 ^b
PPh_3	1:2,4	135 ^b

^a Hexen-1.

^b Cyclohexen.

so beträgt die Wasserstoffaufnahme nach 5 Stdn. 50 ml bzw. nach 3 Stdn. 70 ml Wasserstoff; die erhöhte Wasserstoffaufnahme wird von einer Braunsfärbung der Ansätze begleitet. Wahrscheinlich zerfällt 12 und bildet metallisches Rhodium, welches für die Hydrierung von Cyclohexen verantwortlich ist.

Unsere Versuche unterscheiden sich insofern von den 1975 von Kagan u. Mitarb.²⁰ mit α,ω -Alkyliden-bisphosphinen als Cokatalysatoren durchgeführten Homogenhydrierungen, als die oben eingesetzten Cokatalysatoren starr sind und keine Rhodiumchelate bilden können. Mit dem Cokatalysator A wird bei einem Verhältnis Rh:A = 1:1,2, bei dem Cokatalysator B bei einem Verhältnis Rh:B = 1:1 die maximale Hydriergeschwindigkeit erzielt. Hierbei übertrifft der Cokatalysator A den Cokatalysator B eindeutig an Wirkung. Die mit Triphenylphosphin beobachtete Aktivierung wird weder von A noch von B erreicht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt und eingesetzt: Ethylen-1,2-bis(diphenylphosphin)⁴ (PC_2P); Trismethylen-1,3-bis(diphenylphosphin)²¹ (PC_3P); *p*-Phenyl-bis(diphenylphosphin)²² ($\text{PC}_6\text{H}_4\text{P}$); 4,4'-Biphenyl-bis(diphenylphosphin)²³ ($\text{PC}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$); Dibromo[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] Nickel(II)²⁴⁻²⁶ [$\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})\text{Br}_2$]; Dibromodi[(ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin))] Nickel(II)^{24,25} [$\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Br}_2$]; Dibromo[trimethylen-1,3-bis(diphenylphosphin)] Nickel(II)²⁵ [$\text{Ni}(\text{PC}_3\text{P})\text{Br}_2$]; Di-

chloro[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] - kobalt(II)¹¹ [$\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2$]; Dichlorobis[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] Kobalt(II)¹¹ [$\text{Co}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2$]; Dichlorobis (triphenylphosphin) - Kobalt(II)²⁸ [$\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$]; Dichloro[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] palladium(II)²⁷ [$\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2$]; Dichlorobis[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] palladium(II)²⁷ [$\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2$]; Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I)³⁰ [$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$]; Chlorobis[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] rhodium(I)²⁹ [$\text{Rh}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}$]; Chlorotris(triphenylphosphin)kupfer(I)¹⁵ [$\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$]; Tris[chloro-ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] kupfer(I)³¹ [$\text{CuCl}(\text{PC}_2\text{P})_3$]; Dichlorobis(triphenylphosphin)Zink(II)¹⁶ [$[\text{Zn}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$; Dichloro[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] Zink(II)¹⁶ [$[\text{Zn}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2]$; Dichlorobis[ethylen - 1,2 - bis(diphenylphosphin)] Eisen(II)¹⁷ [$[\text{Fe}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2]$].

Reduktionen mit NaBH_4

[$\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Br}_2$] (2): Die gelbe Lösung von 0,5 g 2 in 200 ml Aceton/Wasser 1:1 versetzt man mit einer Lösung von 0,6 g NaBH_4 in wenig Wasser (3 mol. Überschuss). Es scheiden sich 0,39 (93 % d.Th.) gelbe Kristalle [$\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})_2$] 1 ab. Schmp. 244°C. Analog erhält man aus [$\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2\text{Cl}_2$] in 87 % Ausbeute [$\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})_2$]. Schmp. 220°C.

Elektroreduktion einiger Metall-Phosphin-Komplexe

Eine für die Elektroreduktion geeignete Elektrolysezelle zeigt Abbildung 1.

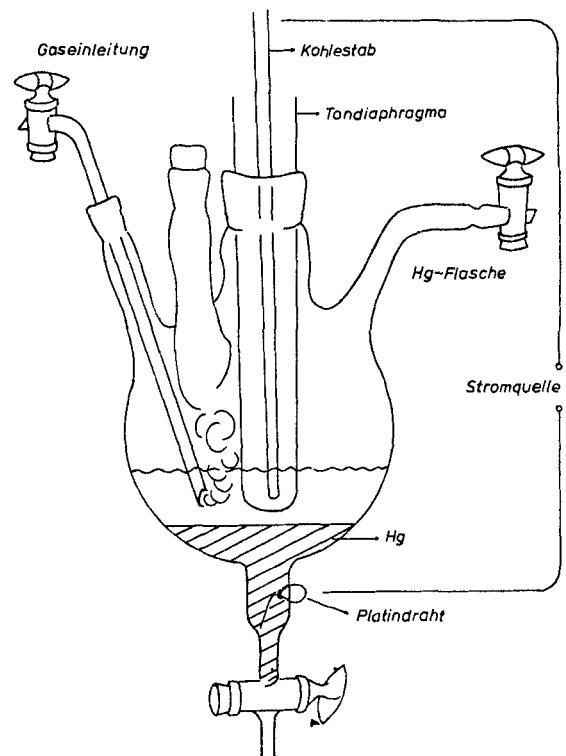


ABBILDUNG 1

TABELLE IV

Elektroreduktive Herstellung einiger Ni(O)- und Pd(O)-Phosphin-Komplexe bei einer Stromstärke von 0.1 A in 150 ml Acetonitril (Versuche 2–6) bzw. 200 ml EtOH/H₂O 1:1 (Versuch 1) bzw. 150 ml EtOH/H₂O 2:1 (Versuch 7). Bei den Versuchen 1–6 wurden jeweils 1.6 g, bei den Versuchen 8–10 jeweils 2 g Tetrabutylammoniumbromid als Leitsalz eingesetzt

		Elektrolyse		Reaktionsprodukt	Ausbeute	Schmp.	Lit.	
	g	mmol	Zeit		g	%	°C	
1	[Ni(PC ₂ P) ₂ Br ₂]	0.9	0.88	29	[Ni(PC ₂ P) ₂]	0.74	98	248–51
2	[Ni(PC ₂ P)Br ₂]	1.0	1.6		[Ni(PC ₂ P) ₂]	1.32	94	244–48
	PC ₂ P}	0.76	1.9					
3	NiBr ₂ · 3H ₂ O	0.5	1.8	60	[Ni(PC ₂ P) ₂]	1.46	95	244–248
	PC ₂ P}	1.5	3.8					
4	[Ni(PC ₂ P)Br ₂]	1.0	1.6	52	[Ni(PC ₂ P)(PC ₃ P)]	1.23	88	220–23
	PC ₃ P}	0.58	1.9					
5	[Ni(PC ₂ P)Br ₂]	1.0	1.6	52	[Ni(PC ₂ P)(PPh ₃) ₂]	1.21	66	180–190
	PPh ₃	0.92	3.5					280–290
6	[NiBr ₂]	0.5	1.8	59	[Ni(PPh ₃) ₄]	1.54	77	118–121
	PPh ₃	1.97	7.5					120–123
7	[Pd(PC ₂ P) ₂ Cl ₂]	1.0	1.0	33	[Pd(PC ₂ P) ₂]	0.80	86	220–224
	[Pd(PC ₂ P)Cl ₂]	1.0	1.73	56	[Pd(PC ₂ P) ₂]	1.28	82	219–220
	PC ₂ P}	0.8	2.0					
9	K ₂ PdCl ₄	0.5	1.5	49	[Pd(PC ₂ P) ₂]	1.08	80	218–220
	PC ₂ P}	1.27	3.2					
10	[Pd(PC ₂ P)Cl ₂]	1.0	1.73	56	[Pd(PC ₂ P)(PC ₃ P)]	1.14	72	
	PC ₃ P	0.82	2.0					

Analysen: [Ni(PC₂P)₂] C₅₂H₄₈P₄Ni (855.5) ber.: C 73.00 H 5.65
gef.: C 72.79 H 5.68.

[Ni(PC₂P)(PC₃P)] C₅₃H₅₀P₄Ni (869.6) ber.: C 73.20 H 5.8
gef.: C 73.68 H 6.05

[Ni(PC₂P)(PPh₃)₂] wird bereits nach wenigen Minuten an der
Luft zum Oxid oxidiert:

C₆₂H₅₄O₂P₄Ni (1013.7) ber.: C 73.36 H 5.37
gef.: C 73.06 H 5.49

[Pd(PC₂P)₂] C₅₂H₄₈P₄Pd (903.2) ber.: C 69.15 H 5.36
gef.: C 68.66 H 5.23

Versuchsbeschreibung

In die Elektrolysezelle werden Lösungen oder Suspensionen der Metall(II)-Komplexe zusammen mit Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) als Leitsalz vorgelegt. Das Tondiaphragma wird ebenfalls mit LM/TBABr gefüllt. Nachdem man ca. 10 min Argon durch die Lösung geleitet hat, das über konz. H₂SO₄ und Ketylösung gereinigt worden war schaltet man die Stromquelle ein. Nach wenigen Minuten überzieht sich meistens die Quecksilberkathode mit einer farbigen Schicht, und ein mikrokristallines Pulver scheidet sich ab. Das Quecksilber lässt man durch den unteren Hahn ab und ersetzt das

Tondiaphragma durch einen Stopfen. Über eine Umkehrfritte (G 3) wird der Feststoff vom Lösungsmittel abgetrennt und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert. Die bei der Elektroreduktion von Ni- und Pd-Verbindungen erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle IV.

[Co(PC₂P)₂]: Eine Lösung von 0.19 g (1.5 mmol) CoCl₂ (wasserfrei), 1.24 (3.1 mmol) PC₂P und 1.6 g Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) in 150 ml absol. Methanol wird solange elektroreduziert, bis sich im Coulometer 70 ml Wasserstoff entwickelt haben. Der rote Niederschlag wird aus Benzol/Ethanol umkristallisiert, Ausbeute 48%, Schmp. 212°C (Zers.).

[Rh(PPh₃)₄]:a) aus [Rh(PPh₃)₃Cl] + PPh₃

Die Lösung von 1.15 g (1 mmol) [Rh(PPh₃)₃Cl] 2.2 g (8.4 mmol) PPh₃ und 1.1 g TBABr in 100 ml Acetonitril/Toluol 85:15 wird bei einem Stromdurchgang von 0.1 A solange elektroreduziert, bis sich im Coulometer 13 ml Wasserstoff entwickelt haben. Nach Zugabe von 15 ml luftfreiem Ethanol erhält man [Rh(PPh₃)₄] Schmp. 166–171°C (Lit.³² 175–179).

b) Aus RhCl₃ · 3H₂O + PPh₃

Eine Lösung von 0.14 g (0.54 mmol) RhCl₃ · 3H₂O, 1.56 g (5.9 mmol) PPh₃ und 0.53 g TBABr in 50 ml Acetonitril/Toluol 85:15 wird bei einem Stromdurchgang von 0.05 A solange elektrolysiert, bis sich im Coulometer 21 ml Wasserstoff entwickelt haben. Aufarbeitung wie oben. Ausb. 68%. Schmp. 158–62°C. Alle Metall(O)-Komplexe sind sehr sauerstoffempfindlich.

Hydrierversuche: Allgemeine Vorschrift

In einer Schüttelente werden 10^{-4} mol Metall(II)-Phosphin-Komplex und 3×10^{-4} mol Tetrabutylammoniumborhydrid vorgelegt, mehrfach evakuiert, mit reinem Wasserstoff aufgefüllt und 20 ml des jeweiligen Lösungsmittels eingespritzt. Die Reduktion des Komplexes kann meist an einer Farbänderung erkannt werden. Man schüttelt ca. 15 Min. unter Wasserstoff und spritzt anschließend 0.8 ml Hexen-1 ein.

Die Hydrieraktivität der einzelnen Metallkomplexe zeigt Tabelle II.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Untersuchungen durch Bereitstellung von Mitteln wirksam unterstützt hat, gebührt unser Dank.

LITERATUR

1. 60. Mitteilung unserer Serie: *Studien zum Vorg. der Wasserstoffübertragung*. 59. Mitteilung E. A. Hall und L. Horner, *Phos. and Sul.*, **9**, 273 (1981).
2. Jiro Tsuji, *Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.
3. Howard Alper, *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, San Francisco, London, Volume I, 1976, Volume II, 1978.
4. J. Chatt and F. A. Hart, *J. Chem. Soc.*, 1378 (1960).
5. J. Chatt, F. A. Hart, und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.*, 2527 (1962).
6. D. De Mantanzon, R. Poilblanc, und P. Lemoine, M. Gross, *Electrochimica Acta*, **23**, 1247 (1978). Dort wird auch auf die Untersuchungen von W. B. Hughes und Lehmkuhl u. Mitarb. hingewiesen, die Nickel(O)-Komplexe elektrochemisch erzeugt und für katalytische Prozesse herangezogen haben.
7. *Electroanal. Chem.*, **4**, 63 (1972); **45**, 483 (1973); **47**, 89 (1973); **50**, 295 (1974); **62**, 397 (1975); *Inorganic Chim. Acta*, **11**, 155 (1974); **13**, 213 (1975).
8. G. M. Mori, Y. Hashimoto, und Y. Ban, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 631 (1980).
9. G. Wilke, E. W. Müller, M. Kröner, P. Heimbach, und H. Breil, *Chem. Abstr.*, **59/14**, 026 (1963).
10. K. Jacob, I. Wiswedel, T. Zeine, und K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **402**, 193 (1973).
11. W. De W. Horrocks, Jr., G. R. van Hecke, und D. De W. Hall, *Inorg. Chem.*, **6**, 694 (1967).
12. A. Sacco und M. Rossi, *Chem. Commun.*, 602 (1965).
13. C. F. Nobile, M. Rossi, und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 698 (1971).
14. D. C. Olson und W. Keim, *Inorg. Chem.*, **8**, 2028 (1969).
15. F. H. Jardine, L. Rule, und A. G. Vohra, *J. Chem. Soc.*, **A** 238 (1970).
16. G. E. Coates und D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, 167 (1964).
17. M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi, und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 115 (1971).
18. G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, **99**, 3602 (1966).
19. L. Horner und H. Siegel, *Liebigs Ann. Chem.*, **751**, 135 (1971), und *Phos.*, **1972**, 209.
20. H. B. Kagan, J. C. Poulin, und T. P. Dang, *J. Organomet. Chem.*, **84**, 87 (1975).
21. K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92**, 1397 (1959).
22. H. Zorn, H. Schindebauer, und H. Hagen, *Monatsheft f. Chemie*, **422** (1964).
23. R. A. Baldwin und M. T. Cheng, *J. Org. Chem.*, **32**, 1572 (1967).
24. G. Booth und J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, 3238 (1965).
25. G. R. van Hecke und W. D. Horrocks Jr., *Inorg. Chem.*, **5**, 1968 (1966).
26. M. J. Hudson, R. S. Nyholm, und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, **A** 40 (1968).
27. A. O. Westland, *J. Chem. Soc.*, **5**, 3060 (1965).
28. F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame, und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1780 (1961).
29. E. Müller, *Dissert. Univ. Mainz* (1969).
30. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* 1711 (1966).
31. F. Cariati und L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.*, **95**, 3 (1965).