

Pyridyl-4-diazomethan, ein neuer Ligand in Übergangsmetallkomplexen

Pyridyl-4-diazomethane, a New Ligand in Transition Metal Complexes

HANS-G. BIEDERMANN und HANS-G. SCHMID

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. 28b, 513-514 [1973];
eingegangen am 9. April 1973)

Pyridyl-4-diazomethane, metal complexes

Metallkomplexe mit substituierten Diazomethanen als Liganden, in denen die Diazomethangruppe vollständig erhalten bleibt, waren uns bis jetzt unbekannt. Die Darstellung und Isolierung des Pyridyl-4-diazomethans (Abb. 1) in äußerst reiner, kristalliner Form, die uns erst kürzlich gelungen ist¹, ließ es uns deshalb sinnvoll erscheinen, das Komplexbildungsverhalten dieser bemerkenswert stabilen Diazoverbindung mit den Übergangsmetallchloriden des Fe(II), Co(II) und Ni(II) zu untersuchen.

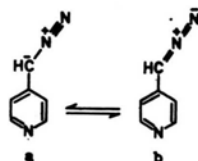


Abb. 1

Beim Zusammengeben von Lösungen des entsprechenden wasserfreien Metallchlorids und PDM in abs. Äthylalkohol unter Inertgasschutz (N_2) fällt nach kurzer Zeit ein feiner Niederschlag aus, der filtriert, mit Alkohol gewaschen und i. Vak. (1 Torr) kurz getrocknet wird. Auf diese Weise erhielten wir mit $MeCl_2$ die Komplexe $MeCl_2(PDM)_2$. $Me = Fe, Co, Ni$.

Bei Zugabe von Säuren erfolgt die bekannte N_2 -Eliminierung, mit der der Gehalt an Diazomethan leicht bestimmt werden kann¹.

Abkürzungen: PDM = Pyridyl-4-diazomethan

Sonderdruckanforderung an Dr. H.-G. BIEDERMANN, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Die magnetischen Momente und die Farben der erstmals dargestellten Verbindungen (Tab. 1) weisen für $FeCl_2(PDM)_2$ und $CoCl_2(PDM)_2$ auf eine tetraedrische^{2,3} und für $NiCl_2(PDM)_2$ auf eine verzerrt oktaedrische⁴ Anordnung der Liganden um das Zentralmetallion hin.

IR-Spektren

Die Verschiebungen der $\nu_{C=N}$ in den Komplexen zu höheren Wellenzahlen (Tab. 1) zeigen eindeutig eine Koordination von PDM über den Ringstickstoff an das Zentralmetallion^{5,6}. Trotz der Verschiebung der $\nu_{N=N}$ der Diazomethangruppe in den Komplexen im Vergleich zur $\nu_{N=N}$ des freien PDM, erscheint eine Komplexbildung über die Diazomethangruppe als wenig wahrscheinlich. Die beachtliche Zunahme der N-N-Bindung der am Co(II) koordinierten PDM läßt auf eine, durch die Koordination bedingte, Verschiebung der N-N-Bindungsordnung in Richtung der Dreifachbindung (Formel a) schließen.

Experimentelles

Darstellung von $FeCl_2(PDM)_2$: Unter Inertgasschutz (N_2) werden 0,38 g wasserfreies $FeCl_2$ in 30 ml absolutem Äthanol gelöst und tropfenweise unter starkem Rühren mit 0,45 g PDM (frisch destilliert!) in 20 ml abs. Äthanol versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und i. Vak. (1 Torr) ca. eine Stde. bei Raumtemperatur getrocknet.

Analyse: Ber.: Fe 28,02 C 39,4 H 2,75 N 22,98,
Gef.: Fe 27,8 C 40,23 H 3,28 N 21,29

Darstellung von $CoCl_2(PDM)_2$: 0,2 g $CoCl_2$, gelöst in 10 ml abs. Äthanol, werden unter Rühren zu 0,2 g PDM in 5 ml abs. Äthanol getropft. Waschen und Trocknen wie oben.

Analyse: Ber.: C 39,3 H 2,73 N 22,88,
Gef.: C 39,0 H 2,93 N 22,32.

Darstellung von $NiCl_2(PDM)_2$: 0,5 g PDM in ca. 20 ml Äthanol werden zu 0,3 g $NiCl_2$ in 40 ml abs. Äthanol unter kräftigem Rühren getropft. Sonst wie unter $FeCl_2(PDM)_2$ beschrieben.

Analyse: Ber.: Ni 16,01 C 39,4 H 2,74 N 22,9,
Gef.: Ni 15,73 C 40,3 H 3,1 N 22,01.

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden an einer Gouyschen Waage durchgeführt.

Tab. I. Magnetische und IR-spektroskopische Angaben zu den dargestellten Verbindungen.

Verbindung	X Mol(10 ⁶)	μ_{eff} [BM]	Farbe	$\nu_{C=N}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{N=N}$ [cm ⁻¹]
PDM			gelborange	1590	2066
$FeCl_2(PDM)_2$	10895	5,09 \pm 0,1	gelbbraun	1608	2062
$CoCl_2(PDM)_2$	8849	4,59 \pm 0,1	blaugrün	1610	2080
$NiCl_2(PDM)_2$	5097	3,47 \pm 0,1	gelb	1608	2062

- ¹ H.-G. BIEDERMANN u. H.-G. SCHMID, Z. Naturforsch. **28 b**, 378 [1973].
² F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.
³ N. H. AGNEW u. L. F. LARKWORTHY, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4669.

- ⁴ S. M. NELSON u. T. M. SHEPHERD, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3276.
⁵ S. TAZUKE u. S. OKAMURA, Pure appl. Chem. **24**, 49-66 [1970].
⁶ H. G. BIEDERMANN, J. Obwandner u. K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **27 b**, 1332-1335 [1972].

Neue Übergangsmetallkomplexe mit Pyridyl-4-diazomethan

New Transition Metal Complexes with Pyridyl-4-diazomethane

HANS-G. BIEDERMANN und HANS-G. SCHMID

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **28b**, 514-515 [1973];
 eingegangen am 30. April 1973)

Pyridyl-4-diazomethane, metal complexes

Kürzlich berichteten wir über die erstmalige Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit Pyridyl-4-diazomethan als Liganden¹, in denen, bedingt durch die Komplexbildung über den Ringstickstoff des Pyridinkerns, die Diazomethangruppe vollständig erhalten bleibt. In Fortführung unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit PDM, die sich vor allem mit der Suche eines geeigneten Katalysators für die Polymerisation des PDM zu Poly-4-methinpyridin beschäftigen, gelang uns die Darstellung weiterer Metallkomplexe mit koordinativ gebundenem PDM.

Beim Zusammengeben von Lösungen der entsprechenden wasserfreien Metallverbindung und PDM in abs. Äthanol bzw. Benzol unter Inertgaschutz fällt nach kurzer Zeit, evtl. nach Zugabe von *n*-Pentan, ein feiner Niederschlag aus, der filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Auf diese Weise erhielten wir mit NiCl₂, ZnCl₂, Co(acac)₂, Ni(acac)₂ und Co(*o*-nph)₂ die Komplexe NiCl₂(PDM)₃, ZnCl₂(PDM)₂, Co(acac)₂(PDM)₂, Ni(acac)₂(PDM)₂ und Co(*o*-nph)₂(PDM)(H₂O).

Wir berichteten bereits über einen Nickelkomplex der Zusammensetzung NiCl₂(PDM)₂¹ für den Fall, daß die äthanolische PDM-Lösung zu der NiCl₂-

Lösung getropft wird. Bei Zugabe des NiCl₂ zu einer im Überschuß vorhandenen PDM-Lösung erhält man jedoch, unabhängig von der Größe des PDM-Überschusses, immer einen formelmäßig dreifach mit PDM koordinierten Komplex.

Das magnetische Moment ($\mu_{\text{eff}} = 3,29 \mp 0,1 \text{ BM}$) und die Farbe (Tab. I) des NiCl₂(PDM)₃ weisen auf eine verzerrt oktaedrische Anordnung der Liganden um das Zentralmetallion hin¹.

Tab. I. IR-spektroskopische Angaben zu den dargestellten Verbindungen.

Verbindung	$\nu_{\text{N}=\text{N}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ [cm ⁻¹]	Farbe
NiCl ₂ (PDM) ₃	2060	1602	gelb
ZnCl ₂ (PDM) ₂	2060	1595	orange
Ni(acac) ₂ (PDM) ₂	2062	1602	hellbraun
Co(acac) ₂ (PDM) ₂	2065	1605	gelb
Co(<i>o</i> nph) ₂ (PDM)(H ₂ O)	2075	1605	braun
NiJ ₂ (PDM) ₁₋₂	2075	1610	gelb
CoJ ₂ (PDM) ₁₋₂	2075	1606	grün
PDM	2066	1590	gelborange

Längeres Stehenlassen der dargestellten Komplexe bei Raumtemperatur und Behandeln mit Säuren führt zur langsamen N₂-Eliminierung.

Umsetzungen von PDM mit CoJ₂ und NiJ₂

Analoge Reaktionsbedingungen, wie oben beschrieben, führten bei den Metalljodiden zu Niederschlägen mit wechselnden PDM-Gehalten zwischen 1 und 2 pro Metallion. Obwohl bei und nach der Komplexbildung eine schwache Stickstoffeliminierung stattfand, konnte keine Bildung des gewünschten Poly-4-methinpyridins beobachtet werden.

Umsetzungen mit FeCl₃ und Cu(Acetat)₂

Beim Versetzen der äthanolischen Lösungen dieser Metallverbindungen und PDM mit *n*-Pentan bilden sich unter leichtem N₂-Entweichen Metallkomplexe, die auf eine stattgefundene Polymerisation des PDM schließen lassen. Weitere Untersuchungen sollen dies eindeutig klären und wir werden später gesondert darüber berichten.

Abkürzungen: PDM = Pyridyl-4-diazomethane, acac = Acetylacetonat, *o*-nph = *o*-Nitrophenolat, -Nitrophenolat.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-G. BIEDERMANN, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

IR-Spektren

Die Verschiebungen der ν_{C-N} des Pyridinringes in den Komplexen nach höheren Wellenzahlen (Tab. I) zeigen wieder eindeutig eine Koordination des PDM über den Ringstickstoff an das Zentralmetallion^{1,2}. Eine Komplexbildung über die Diazomethangruppe ist wieder recht unwahrscheinlich. Die Verschiebungen der $\nu_{N=N}$ beruhen vielmehr auf einer unterschiedlich starken Beteiligung der beiden mesomeren Grenzformeln des Diazomethans zum N-N-Bindungssystem bei der Komplexierung¹.

Experimentelles*Darstellung von NiCl₂(PDM)₃*

Unter Inertgasschutz (N₂) wird eine Lösung von 0,13 g NiCl₂ in abs. Äthanol zu einer äthanolischen Lösung von 0,6 g PDM getropft. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Komplex aus, der filtriert, mit wenig Äthanol gewaschen und bei Raumtemperatur ca. 2 Std. i. Vak. (1 Torr) getrocknet wird.

Analyse: Ber.: Ni 12,05 C 44,45 H 3,10 N 25,86,
Gef.: Ni 12,67 C 45,38 H 3,54 N 25,14.

Darstellung von ZnCl₂(PDM)₂

In eine äthanolische Lösung von 0,05 g PDM wird eine gefilterte äthanolische Lösung von ca. 0,05 g ZnCl₂ getropft. Der orangegelbe Niederschlag wird filtriert, gewaschen und i. Vak. (1 Torr) ca. 1/2 Std. getrocknet.

Analyse: Ber.: C 38,5 H 2,67 N 22,4,
Gef.: C 38,75 H 2,80 N 21,81.

Darstellung von Co- und Ni(acac)₂(PDM)₂

Unter Inertgasschutz (N₂) werden 0,1 g sorgfältig entwässertes Metallacetylacetonat in 20 ml abs. Benzol gelöst und zu einer Lösung von 0,3 g PDM in 20 ml Benzol gegeben. Die vereinigten Lösungen werden dann solange mit abs. *n*-Pentan versetzt, bis ein gelber bzw. braungelber Niederschlag ausfällt. Es wird filtriert und bei Raumtemperatur ca. 2 Std. i. Vak. (1 Torr) getrocknet.

Analyse:

Co(acac)₂(PDM)₂: Ber.: C 53,3 H 4,84 N 16,95,
Gef.: C 53,32 H 5,11 N 16,06.
Ni(acac)₂(PDM)₂: Ber.: C 53,4 H 4,85 N 16,97,
Gef.: C 53,93 H 5,04 N 16,40.

Darstellung von Co(o-nph)₂(PDM)(H₂O)

Gleiche Bedingungen wie bei den Acetylacetonaten, trotzdem blieb ständig ein Molekül Wasser pro Komplex enthalten.

Analyse: Ber.: C 45,8 H 3,18 N 14,83
Gef.: C 45,84 H 3,55 N 14,95

¹ H.-G. BIEDERMANN u. H.-G. SCHMID, Z. Naturforsch. **28b**, 511 [1973].

² H.-G. BIEDERMANN, J. OBWANDER u. K. WICHMANN, Z. Naturforsch. **27b**, 1332 [1972].

Tetrakis(difluorophosphonato)Platinate(II) and Tetrakis(difluorophosphonato)Palladate(II)

J. GROSSE and R. SCHMUTZLER

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **28b**, 515–516 [1973];
received April 2/May 14, 1973)

Platinum metals, difluorophosphonate ligand

Although numerous metal complexes of phosphorus trifluoride are known, there are only a few examples of complexes involving the group PF₂O which is isoelectronic to PF₃. Formation of some M-(PF₂O) complexes (M = Ni, Fe) has been re-

ported in the controlled hydrolysis of the corresponding M-(PF₃) derivatives¹. A series of complexes of type Ir-(PF₂Y) (Y = O, S) appear to be formed in the oxidative addition of P(:Y)F₂X (X = Cl, Br) to iridium(I) derivatives². Also, some complexes of type (π -C₅H₅)Fe(CO)₂(PX₂Y) (Y = S; X = F², and Y = O, S; X = CF₃³) are known.

We have now observed formation of the novel anions, [M(PF₂O)₄]²⁻ (M = Pt, Pd) during a study of the ligand properties of allyldifluorophosphite, CH₂=CH-CH₂-O-PF₂⁴. Thus, treatment of *cis*- or *trans*-(C₅H₅N)₂PtCl₂ with excess allyldifluorophosphite in benzene at room temperature furnishes [CH₂=CH-CH₂NC₅H₅]₂[Pt(PF₂O)₄] in quantitative yield. The compound could be obtained from the crude oily product as white crystals from a mixture of acetone-dichloromethane-trichlorofluoromethane.

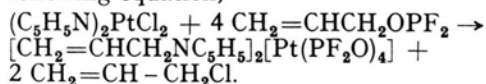
Characterization of the product was by elemental analysis⁵, and by NMR spectroscopy, the following parameters having been observed: δ_P (ext. H₃PO₄) -69,9 ppm; δ_F (int. CCl₃F) + 13,8 ppm; $^2J_{Pt-F}$ 690 Hz. Prominent IR absorptions were observed at \sim 1230 (ν_{PO}), \sim 790 (ν_{PF}), and 1649 cm⁻¹

Requests for reprints should be sent to Prof. R. SCHMUTZLER, Lehrstuhl B für Anorgan. Chemie d. Technischen Universität, D-3300 Braunschweig, Pockelsstr. 4.

($\nu_{C-C(allyl)}$). The presence of the *N*-allylpyridinium cation has been confirmed by a comparison of its 1H and ^{13}C NMR spectra, and IR data to those of an authentic sample of $[CH_2=CH-CH_2NC_5H_5]Br^6$.

Based on the assignment of $\nu_{P-O}^{1,3}$, the magnitude of $^2J_{Pt-F}^7$, and of the δ_F value² the PF_2O group is considered to be bonded to the metal through phosphorus rather than *via* oxygen. Unfortunately, due to the complexity of the ^{31}P NMR spectrum, we have not yet been able to obtain a definite Pt-P coupling constant. From the observation of an allylic $C=C$ stretching frequency in the IR spectrum it is concluded that there is no interaction between the allyl group and the metal atom; the IR spectrum compares well to that of the allyl-ammonium salt, $[CH_2=CH-CH_2NH_3]_2[PdCl_4]^8$. It is suggested that the geometry of the anion $[Pt(PF_2O)_4]^{2-}$ is square planar, as would be expected for a platinum(II) derivative.

The overall reaction may be described by the following equation,



Its mechanism is not, as yet, completely understood, and is under further investigation; there may be an analogy to the formation of $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_2(PX_2OR)(P(:O)X_2)$ from $(\pi-C_5H_5)Mo(CO)_3$ and excess phosphite PX_2OR ($X = OR, Ph$; $R = allyl$ and $alkyl$)⁹. Formation of allyl chloride has been confirmed by IR spectroscopy; several cases of a similar halogen transfer from metal to carbon have been reported¹⁰.

The anions $[M(PF_2O)_4]^{2-}$ ($M = Pt, Pd$), in the form of allylpyridinium and allyltriphenylphosphonium¹¹ salts, have also been obtained in the reaction of other complexes of metal(II) chlorides, L_2MCl_2 ($L = pyridine, triphenylphosphine$), with

allyldifluorophosphite. The reaction described in this communication appears to provide a facile means of introduction of the ligand $(PF_2O)^-$ and, possibly, related ligands of type $(PX_2Y)^-$ ($X = monovalent, Y = divalent$ atom or group) into transition metal systems. No complexes containing solely (PX_2Y) groups as ligands have been known previously.

J. Gr. wishes to acknowledge support through Deutsche Forschungsgemeinschaft and Verband der Chemischen Industrie. We are indebted to Dr. R. SCHWARZ of DEGUSSA for generous samples of platinum and palladium salts.

¹ T. KRUCK, M. HÖFLER, K. BAUR, P. JUNKES, and K. GLINKA, Chem. Ber. **101**, 3827 [1968].

² C. B. COLBURN, W. E. HILL, and D. W. A. SHARP, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 625 [1972].

³ R. C. DOBBIE, P. R. MASON, and R. J. PORTER, Chem. Commun. **1972**, 612.

⁴ R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. **96**, 2435 [1963].

⁵ Typical Analysis: $C_{16}H_{20}F_8N_2O_4P_4Pt$:
Calcd: C 24.8; H 2.6; P 16.0; N 3.6; F 19.6,
Found: C 25.0; H 2.7; P 15.3; N 3.5; F 18.9.

⁶ O. MAGIDSON and G. MENSCHIKOFF, Ber. dtsch. Chem. Ges. **59**, 1209 [1926].

⁷ J. F. NIXON, personal communication to J. Gr.

⁸ F. R. HARTLEY and J. L. WAGNER, J. chem. Soc. [Dalton] **1972**, 2282.

⁹ R. J. HAINES, A. L. DU PREEZ, and I. L. MARAIS, J. Organometal. Chem. **28**, 97 [1971], and references cited therein.

^{10a} N. M. KARAYANIS, C. M. MIKULSKI, M. J. STROCKO, L. L. PYTLEWSKI, and M. M. LABES, Z. anorg. Chem. **384**, 267 [1971].

^{10b} H. T. DODD and J. F. NIXON, J. Organometal. Chem. **32**, C 67 [1971].

¹¹ Typical Analysis for $[CH_2=CH-CH_2PPh_3]_2[Pd(PF_2O)_4]$: Calcd for $C_{42}H_{40}F_8O_4P_4Pd$: C 48.0; H 3.8; F 14.4; P 17.6; Found: C 46.3; H 3.6; F 14.2; P 17.1.