

УДК 547:543.51

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АРИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ОНОВ**В.С. Толкунов*, О.В. Смирнова*, А.С. Толкунов*, С.В. Толкунов***

Разработан метод получения разномещенных 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов, термической циклизацией амидразонов, получаемых *in situ* из метил бензимидаатов и метилкарбазата. Предложена оптимальная методика восстановления нитрофенилтриазолонов сульфидом натрия в диоксане. Соответствующие аминоксилтриазолоны получены с выходами 74-76 %.

Карбоксипроизводные фенилтриазолонов синтезировали карбонилированием бромфенилтриазолонов окисью углерода в присутствии [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладия (II) (Pd(dppf)Cl₂) и триэтиламина в метаноле. Показано что, окисление толилтриазолона перманганатом калия в щелочной среде сопровождается деструкцией триазолонового цикла и приводит к терефталевой кислоте. Полученные аминоксил- и карбоксифенил-1,2,4-триазол-3-оны представляют интерес в плане изучения биологической активности, а также для дальнейшей химической модификации.

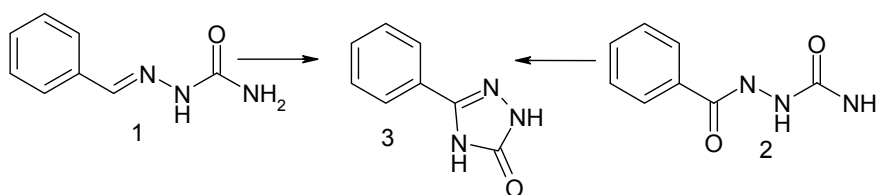
Ключевые слова: циклизация, карбонилирование, 5-арил-1,2,4-триазол-3-оны, метил карбазат, метил арилкарбоксимидааты, [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладий (II).

Введение

1,2,4-Триазол-3-оны представляют интерес, главным образом, как фармакологически значимые соединения, активность которых зависит от характера заместителей у атомов N-2, N-4 и C-5 [1-4]. Среди них обнаружены вещества с противоопухолевыми свойствами [1], агонисты PPAR рецепторов [2] и антагонисты нейрокинаина 1 (NK₁) [3]. 2,5-Биарил-1,2,4-триазол-3-оны и 4,5-биарил-1,2,4-триазол-3-оны известны как активаторы калиевых (Maxi-K₂) каналов [4]. Триазолоны могут найти применение и в аналитических целях – в качестве хемосенсоров катионов Hg²⁺ и Cu²⁺ [5].

Цель настоящего исследования – разработка методов синтеза 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов, содержащих в арильном кольце amino- и карбоксигруппы, легко поддающиеся дальнейшей химической модификации.

В настоящее время для получения 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов предложено несколько общих синтетических подходов. Это окислительная циклизация семикарбазидов арильальдегидов (1) [6, 7], а также щелочная циклизация ацилсемикарбазидов (2) (схема 1) [8, 9].

**Схема 1**

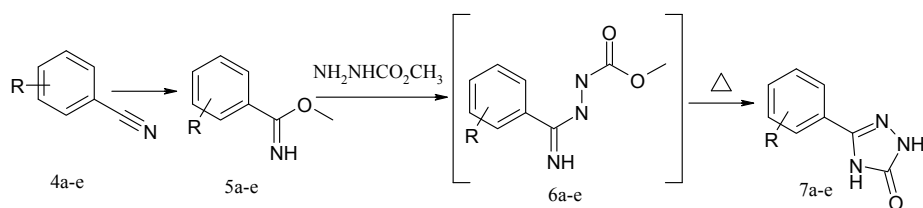
Первый метод неудобен тем, что исходные семикарбазоны (1) трудно растворимы практически во всех органических растворителях и поэтому наработка значительных количеств триазолонов (3) труднодостижимая задача. Щелочная циклизация ацилсемикарбазидов (2) зависит от заместителей в бензольном кольце и проходит, как правило, с выходами 10-30 % [8], редко до 50 % [9]. Побочный процесс в этом методе – гидролиз семикарбазидов (2) до соответствующих бензойных кислот.

Обсуждение результатов

Для синтеза целевых арилтриазолонов (7a-e) использовалась термическая циклизация амидразонов (6), получаемых *in situ* из метил бензимидаатов (5) и метилкарбазата (схема 2). Перво-

* Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

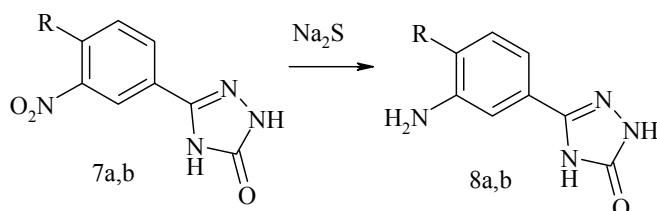
начально, при взаимодействии метил арилкарбоксамидатов (**5a-e**) с метилкарбазатом образуются амидразоны (**6a-e**). Это быстрый процесс, проходящий при комнатной температуре, тогда как циклизация образующихся амидразонов (**6**) требует длительного выдерживания при высоких температурах. Выходы арилтриазолонов (**7a-e**) 64-78 %.



4-7 a R=3-NO₂, **b** 4-CH₃, 3-NO₂, **c** 3-Br, **d** 4-Br, **e** 4-CH₃.

Схема 2

Из-за низкой растворимости исходных нитрофенилтриазолонов (**7a, b**) и конечных аминотриазолонов (**8a, b**) при восстановлении водородом на катализаторе 10 % Pd/C образуются смеси этих веществ. Приемлемые результаты получены восстановлением сульфидом натрия в диоксане по методу, описанному в работе [10] (схема 3).

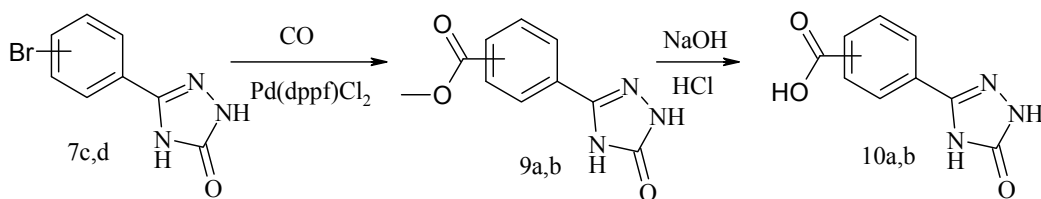


8a R=H, **b** R=CH₃.

Схема 3

Катализируемые комплексами палладия реакции органических галогенидов с монооксидом углерода в присутствии нуклеофилов широко используются в органическом синтезе в качестве мягких и селективных методов получения карбонильных соединений [11,12].

Синтез карбоксипроизводных фенилтриазолонов проводили карбонилированием соответствующих бромфенилтриазолонов (**7c, d**) окисью углерода в присутствии [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладия (II) (Pd(dppf)Cl₂) и триэтиламина в метаноле. Выходы карбоксиметилпроизводных (**9a, b**) 70 % (схема 4).



9 a 3-CO₂CH₃, **b** 4-CO₂CH₃, **10 a** 3-CO₂H, **b** 4-CO₂H.

Схема 4

4-(5-Оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензоат (**10b**) практически не растворим в органических растворителях, что делает невозможным спектральный анализ соединения. Поэтому была синтезирована соответствующая литиевая соль, для которой получены спектры ЯМР ¹H и ¹³C.

Другие методы получения соединений (**9, 10**) не дали положительных результатов. Так, окисление толилтриазолона (**7e**) перманганатом калия в щелочной среде сопровождается деструкцией триазолонового цикла и приводит к терефталевой кислоте (схема 5), а реакция метил 4-[имино(метокси)метил]бензоата с метилкарбазатом завершается образованием неразделимой смеси эфира (**9b**) и производных терефталевой кислоты.

Причем содержание (**9b**) не превышало 10 % по данным хромато-масс анализа.

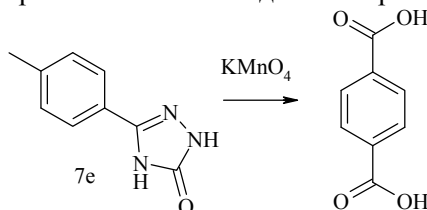


Схема 5

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР зарегистрированы на приборе Bruker AMX400 400 МГц (^1H) и 100 МГц (^{13}C). Растворитель – DMSO- D_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры ЖХ/МС записаны на системе, включающей жидкостной хроматограф Agilent 1100 Series и масс-спектрометр Agilent Technologies LC/MSD VL (с химической ионизацией), ELSD Sedex 75. Реактивы и растворители получены от компании «Enamin». Метил арилкарбоксоимидаты (**5a-e**) получены по стандартным методикам и использовались без очистки [13].

Общая методика получения замещенных 5-(арил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7a-e). Смесь метил карбазата (0.13 моль) и метил бензимидаата (**5**) (0.1 моль) в 200 мл безводного метанола кипятят 5 часов. Растворитель удаляют при пониженном давлении, прибавляют 150 мл безводного диметилформаида и реакционную массу кипятят 20 часов. Растворитель упаривают в вакууме, прибавляют 150 мл 5 % водного раствора NaOH, перемешивают 1 час, фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, кристаллизуют из диметилформаида.

5-(3-Нитрофенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7a). Выход 65 %. Т.пл. 310 °С. Найдено, %: С 46.70, Н 2.96, N 27.10. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 46.61, Н 2.93, N 27.18. ЯМР ^1H : 7.76 (1H, т, $J=8$ Гц, 5-H), 8.2 (1H, д, $J=8$ Гц, 6-H), 8.3 (1H, д, $J=8$ Гц, 4-H), 8.60 (1H, с, 1-H), 11.90 (1H, с, NH), 12.30 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 207$ [M + H] $^+$.

5-(4-Метил-3-нитрофенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7b). Выход 70 %. Т.пл. >360 °С. Найдено, %: С 49.16, Н 3.57, N 25.39. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 49.09, Н 3.66, N 25.44. ЯМР ^1H : 2.55 (3H, с, CH_3), 7.61 (1H, д, $J=7.6$ Гц, 5-H), 7.99 (1H, д, $J=7.6$ Гц, 6-H), 8.37 (1H, с, 2-H), 11.86 (1H, с, NH), 12.20 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 221$ [M + H] $^+$.

5-(3-Бромфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7c). Выход 64 %. Т.пл. 359 °С. Найдено, %: С 40.16, Н 2.59, N 17.43. $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 40.03; Н 2.52; N 17.50. ЯМР ^1H : 7.42 (1H, т, $J=6.4$ Гц, 5-H), 7.61 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 4-H), 7.78 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 6-H), 7.95 (1H, с, 1-H), 11.82 (1H, с, NH), 12.10 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 240$ [M + H] $^+$.

5-(4-Бромфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7d). Выход 78 %. Т.пл. >360 °С. Найдено, %: С 40.10, Н 2.50, N 17.57. $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 40.03, Н 2.52, N 17.50. ЯМР ^1H : 7.66 (2H, д, $J=8.4$ Гц, 3,5-H), 7.71 (2H, д, $J=8.4$ Гц, 2,6-H), 11.62 (1H, с, NH), 11.93 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 240$ [M + H] $^+$.

5-(4-Метилфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7e). Выход 77 %. Т.пл. 240 °С. Найдено, %: С 61.61, Н 5.24, N 23.90. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 61.70, Н 5.18, N 23.99. ЯМР ^1H : 2.30 (3H, с, CH_3), 7.50 (2H, д, $J=8.0$ Гц, 3,5-H), 7.61 (2H, д, $J=8.0$ Гц, 2,6-H), 11.60 (1H, с, NH), 11.89 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 176$ [M + H] $^+$.

Общая методика получения 5-(3-аминофенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-онов (8a, b). К перемешиваемой суспензии 12 г (0,055 моль) нитротриазолонов (**7a, b**) в 100 мл диоксана прибавляют раствор 31 г $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 100 г воды. По мере добавления раствора сульфида натрия к суспензии не растворимого в диоксане исходного соединения, наблюдается выделение тепла, и гомогенизация реакционной смеси. Раствор перемешивают при 100 °С в течение 2 часов. Диоксан упаривают в вакууме. Остаток разбавляют 100 мл воды и подкисляют уксусной кислотой. Выпадает бесцветный осадок. Для очистки полученное соединение переосаждают уксусной кислотой из раствора в 5 % бикарбоната натрия, затем кристаллизуют из диметилформаида.

5-(3-Аминофенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (8a). Выход 74 %. Т.пл. 324 °С. Найдено, %: С 54.45; Н 4.52; N 31.89. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 54.54, Н 4.58, N 31.80. ЯМР ^1H :

5.40 (2H, с, NH₂), 6.63 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 4-Н), 6.89 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 6-Н), 7.05 (1H, с, 2-Н), 7.10 (1H, т, $J=6.4$ Гц, 5-Н), 11.55 (1H, с, NH), 11.85 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 177$ [M + H]⁺.

5-(3-Амино-4-метилфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (8b). Выход 76 %. Т.пл. 340 °С. Найдено, %: С 56.75; Н 5.36; N 29.49. C₉H₁₀N₄O. Вычислено, %: С 56.83; Н 5.30; N 29.46. ЯМР ¹H: 2.11 (3H, с, CH₃), 5.01 (2H, с, NH₂), 6.89 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 5-Н), 6.98 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 6-Н), 7.11 (1H, с, 2-Н), 11.50 (1H, с, NH), 11.80 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 191$ [M + H]⁺.

Метил 3-(5-оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензоат (9a). К суспензии 5-(3-бромфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-она (7c) (24 г, 0.1 моль) в метаноле (700 мл) прибавляют триэтиламин (20.2 г, 0.2 моль), Pd(dppf)Cl₂ (7.3 г, 0.01 моль) и выдерживают в атмосфере CO (30 атм) 24 часа при 90 °С. Охлаждают, выпавший в осадок эфир отфильтровывают, промывают метанолом затем водой. Кристаллизуют из диметилформамида. Выход 76 %. Т.пл. >300 °С. Найдено, %: С 54.75; Н 4.18; N 19.23. C₁₀H₉N₃O₃. Вычислено, %: С 54.80; Н 4.14; N 19.17. ЯМР ¹H: 3.86 (3H, с, CH₃), 7.62 (1H, т, $J=7.6$ Гц, 5-Н), 7.2 (2H, м, 4,6-Н), 8.39 (1H, с, 2-Н), 11.78 (1H, с, NH), 12.18 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 220$ [M + H]⁺.

Метил 4-(5-оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензоат (9b) получают карбонилированием 5-(4-бромфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-она (7d) по методике, аналогичной приведенной выше для соединения (9a). Выход 76 %. Т.пл. >360 °С. Найдено, %: С 54.77; Н 4.20; N 19.22. C₁₀H₉N₃O₃. Вычислено, %: С 54.80; Н 4.14; N 19.17. ЯМР ¹H: 3.90 (3H, с, COOCH₃), 8.05 (2H, д, $J=6.4$ Гц, 3,5-Н), 8.10 (2H, д, $J=6.4$ Гц, 2,6-Н), 10.77 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 220$ [M + H]⁺.

3-(5-Оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензойная кислота (10a). К суспензии метилбензоата (9a) 2.1 г (0.01 моль) в 100 мл метанола прибавляют раствор 1.2 г (0.03 моль) NaOH в 10 мл воды и кипятят до полного растворения. Метанол упаривают, остаток растворяют в воде, фильтруют и подкисляют до pH 2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой. Выход 98 %. Т.пл. >360 °С. Найдено, %: С 52.76; Н 3.40; N 20.42. C₉H₇N₃O₃. Вычислено, %: С 52.69; Н 3.44; N 20.48. ЯМР ¹H: 7.60 (1H, т, $J=7.6$ Гц, 5-Н), 7.98 (1H, д, $J=7.6$ Гц, 4-Н), 7.78 (1H, д, $J=7.6$ Гц, 6-Н), 8.39 (1H, с, 2-Н), 11.20 (1H, с, NH), 12.20 (1H, с, NH), 13.25 (1H, с, COOH). MS (ESI): $m/z = 206$ [M + H]⁺.

Литиевая соль 4-(5-оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензоата (10b). К суспензии метилбензоата (9b) 2.1 г (0.01 моль) в 100 мл метанола прибавляют раствор 1.2 г (0.03 моль) NaOH в 10 мл воды и кипятят до полного растворения. Метанол упаривают, остаток растворяют в воде, фильтруют и подкисляют до pH 2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой. Выход 98 %. Т.пл. >360 °С. Кислоту растворяют в растворе карбоната лития (0.06 моль). Раствор упаривают до начала кристаллизации. Охлаждают, литиевую соль отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром и сушат. ЯМР ¹H: 7.80 (2H, м, 3,5-Н), 8.10 (2H, м, 2,6-Н), 12.30 (1H, с, NH). ЯМР ¹³C: 124 (2C), 128, 130 (2C), 140, 146, 158, 170.

Литература / References

- Demirbas N., Ugurluoglu R., Demirbas A. Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-alkylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones and 3-Alkyl-4-alkylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones as Antitumor Agents. // Bioorg. Med. Chem. – 2002. - № 10. - P. 3717 3723.
- Xu Y., Mayhugh D., Saeed A., Wang X., Thompson R.C., Dominianni S.J., Kauffman R.F., Sing J., Bean J.S., Bensch W.R., Barr R.J., Osborne J., Montrose-Rafizadeh C., Zink R.W., Yumibe N.P., Huang N., Luffer-Atlas D., Rungta D., Maise D.E., Mantlo N.B. Design and synthesis of a potent and selective triazolone-based peroxisome proliferator-activated receptor α agonist. // J. Med. Chem. - 2003. - Vol. 46, № 24. - P. 5121 5124.
- Cowden C.J., Wilson R.D., Bishop B.C., Cottrell I.F., Davies A.J., Dolling U. H. A new synthesis of 1,2,4-triazolin-5-ones: application to the convergent synthesis of an NK1 antagonist. // Tetrahedron Letters. – 2000. - Vol. 41. - P. 8661–8664.
- Romine J.L., Martin S.W., Meanwell N.A., Gribkoff V.K., Boissard C.G., Dworetzky S.I., Natale J., Moon S., Ortiz A., Yeleswaram S., Pajor L., Starrett Q. G., J. E., Jr. 3-[(5-Chloro-2-hydroxyphenyl)methyl]-5-[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one, BMS-191011: Opener of Large-Conductance Ca²⁺-Activated Potassium (Maxi-K) Channels, Identification, Solubility, and SAR. // J. Med. Chem. – 2007. - Vol. 50. - P. 528 542.

5. Malkondu S., Erdemir S. A triphenylamine based multi-analyte chemosensor for Hg²⁺ and Cu²⁺ ions in MeCN/H₂O. // *Tetrahedron*. – 2014. - Vol. 70, № 35. - P. 5494 5498.
6. Milcent R., Nguyen T.-H. Reactions of Sulfur Monochloride with some Aromatic Aldehyde Semicarbazones and Thiosemicarbazones: New Syntheses of Substituted 2,4-Dihydro-1,2,4-triazol-3-ones, 2,4-Dihydro-1,2,4-triazole-3-thiones and 2-Amino-1,3,4-Oxadiazoles. // *J. Heterocyclic Chem.* - 1986. - Vol. 23. - P. 881 883.
7. Ram R.N., Kiran V. Regeneration of carbonyl compounds from semicarbazones by copper (II) chloride dihydrate. // *Tetrahedron Letters*. – 1991. - Vol. 32, № 41. - P. 5829 5832.
8. Park J., Chae J. Facile Access to a Variety of 2,5-Biaryl-1,2,4-triazol-3-ones via Regioselective N-Arylation of Triazolones. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2010. - Vol. 31, № 8. - P. 2143 2146.
9. Mazzone G., Puglisi G., Corsaro A., Panico A., Bonina F., Amico-Roxas M., Caruso A., Trombadore S. Cyclic derivatives from alkoxybenzohydrazides. Synthesis of pyrazoles, pyrroles and triazol-5-ones of pharmaceutical interest. // *European J. Med. Chem.* – 1986. - Vol. 21, № 4. - P. 277 284.
10. Lin Y.-I., Lang S.A. Selective Reduction of Nitro-Heterocycles with Sodium Sulfide in Aqueous p-Dioxane. // *J. Heterocyclic Chem.* – 1980. - Vol. 17. - P. 1273 1275.
11. Manirul I.S., Kajari G., Singha R.A., Ali M.R. Polymer supported Pd catalyzed carbonylation of aryl bromides for the synthesis of aryl esters and amides. // *RSC Advances*. – 2014. - Vol. 4, № 73. - P. 38986 38999.
12. Kubota K., Kurebayashi H., Miyachi H., Tobe M., Onishi M., Isobe Y. Synthesis and structure–activity relationship of tricyclic carboxylic acids as novel anti-histamines. // *Bioorg. & Med. Chem.* – 2011. – Vol. 19. - P. 3005 3021.
13. Yngve U., Khan T.S., Bergstrom M., Langstrom B. Labelling of octreotide using ⁷⁶Br-prosthetic groups. // *J. Labelled Cpd Radiopharm.* – 2001. - Vol. 44. - P. 561 573.

Поступила до редакції 11 квітня 2017 р.

В.С. Толкунов, О.В. Смирнова, А.С. Толкунов, С.В. Толкунов. Синтез функціональнозаміщених 5-арил-1,2,4-триазол-3-онів.

Розроблено метод отримання різнозаміщених 5-арил-1,2,4-триазол-3-онів, термічною циклізацією амідразонів, отриманих *in situ* з метил бензімідатов і метилкарбазата. Запропоновано оптимальну методику відновлення нітрофенілтриазолонів сульфідом натрію в діоксані. Відповідні аміноарилтриазолони отримані з виходами 74-76%. Карбоксипохідні фенілтриазолонів синтезували карбонілюванням бромфенілтриазолонів монооксидом карбону в присутності [1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]-дихлорпалладія (II) і триетиламіну в метанолі. Показано що, окиснення толілтриазолону перманганатом калію в лужному середовищі супроводжується деструкцією триазолонового циклу і призводить до терефталієвої кислоти. Отримані амінофеніл- і карбоксифеніл-1,2,4-триазол-3-они представляють інтерес в плані вивчення біологічної активності, а також для подальшої хімічної модифікації.

Ключові слова: циклізація, карбонілювання, 5-арил-1,2,4-триазол-3-они, метил карбазат, метил арилкарбоксимідати, [1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]дихлорпалладій (II).

V.S. Tolkunov, O.V. Smirnova, A.S. Tolkunov, S.V. Tolkunov. Synthesis of functionally substituted of 5-aryl-1,2,4-triazol-3-ones.

A method for the preparation of variously substituted 5-aryl-1,2,4-triazol-3-ones, thermal cyclization of amidrazones obtained *in situ* from methyl benzimidates and methylcarbazate has been developed. An optimal procedure for the reduction of nitrophenyltriazolones with sodium sulfide in dioxane is proposed. The corresponding aminoaryltriazolones were obtained in 74-76% yields. Carboxyderivatives of phenyltriazolones were synthesized by carbonylation of the corresponding bromophenyltriazolones with carbon monoxide in the presence of [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium (II) and triethylamine in methanol. It has been shown that the oxidation of tolyl triazolone with potassium permanganate in an alkaline medium is accompanied by the destruction of the triazolone ring and leads to terephthalic acid. The obtained aminophenyl- and carboxyphenyl-1,2,4-triazol-3-ones are of interest in terms of studying biological activity, as well as for further chemical modification.

Keywords: cyclization, carbonylation, 5-aryl-1,2,4-triazol-3-ones, methyl carbazate, methyl arylcarboxyimides, [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium (II).