

ERNST OTTO FISCHER und HELMUT WERNER

Über π -Dienyl- π -Enyl-Verbindungen des Nickels und Palladiums

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. August 1961)

Durch NMR-Messungen konnte die Struktur der Verbindungen $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ und $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ als π -Dienyl- π -Enyl-Metall-Komplexe geklärt werden. Der π -Enyl-Rest wird formal als anionisches 4π -Elektronensystem betrachtet, in dem eine Delokalisation der Ring- π -Elektronen anzunehmen ist. — Aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5$ konnte rotes, diamagnetisches Methylcyclopentadienyl-methylcyclopentenyl-nickel dargestellt werden. In Eigenschaften und Struktur stimmt die Verbindung gut mit $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ überein. — Die aus $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ und cyclischen 1.3-Diolefinen erhaltenen π -Komplexe wurden als Bis- π -Enyl-Palladium-Halogen-Verbindungen erkannt. Durch Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_9\text{PdCl})_2$ und $\text{KC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ entstand rotbraunes Methylcyclopentadienyl-cyclohexenyl-palladium, aus $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{PdCl})_2$ und NaC_5H_5 rotviolett Cyclopentadienyl-cycloheptenyl-palladium. Im Vergleich zum $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ ist die bedeutend geringere Stabilität dieser Substanzen bemerkenswert.

Über eingehendere Strukturuntersuchungen an früher von uns dargestellten Metall- π -Komplexen der Zusammensetzung $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ ¹⁾ und $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ ²⁾ hatten wir bereits berichtet³⁾. Die Substanzen waren durch Umsetzungen von Carbonylverbindungen des Nickels und Palladiums mit cyclischen 1.3-Dienen zugänglich geworden und wurden daher zunächst als π -Komplexe dieser Diolefine aufgefaßt. Ihre physikalischen Eigenschaften wie Diamagnetismus und schwache Dipolmomente waren mit diesen vorläufigen Strukturvorstellungen durchaus verträglich. In unseren früheren Mitteilungen wiesen wir jedoch schon darauf hin, daß in den IR-Spektren zum Teil sehr intensive Banden beobachtet wurden, die für einen symmetrisierten Cyclopentadienylring charakteristisch sind.

Um nun zu einer exakteren Aussage über die Molekelgestalt der erwähnten Verbindungen zu gelangen, führten wir kernmagnetische Resonanzmessungen durch⁴⁾. Über ihre Ergebnisse und über die Darstellung weiterer Vertreter dieses Komplextyps soll hier berichtet werden.

NiC₁₀H₁₂

Die Substanz wurde durch direkte Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Cyclopentadien in *n*-Hexan dargestellt und mehrfach im Hochvakuum sublimiert¹⁾. Ihr NMR-Spektrum wurde bei einer Arbeitsfrequenz von 40 MHz in Benzol-Lösung gegen Tetramethylsilan als inneren Standard aufgenommen.

1) E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. 92, 1423 [1959].

2) E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. 93, 2075 [1960].

3) E. O. FISCHER und H. WERNER, Tetrahedron Letters [London] No. 1, 17 [1961].

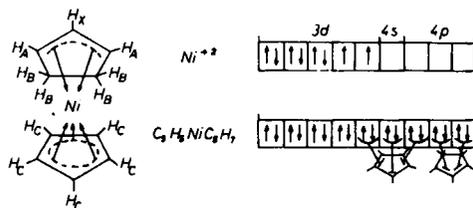
4) Für die Möglichkeit der Durchführung dieser Messungen und die wertvollen Anregungen für ihre Auswertung möchten wir Herrn Dr. W. BRÜGEL, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, zeigt $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ insgesamt vier deutliche Signale, deren Intensitäten sich wie 5:1:2:4 verhalten. Die sehr ausgeprägte Resonanzlinie bei $\tau = 4.72$ dürfte unzweifelhaft von den fünf chemisch gleichwertigen Protonen (H_C) eines aromatisierten C_5H_5 -Ringes herrühren. Die Signale der Protonen von Mono-cyclopentadienyl-Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{MeC}_5\text{H}_6$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Rh}$)⁵⁾ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)⁶⁾ liegen ebenfalls in dieser Gegend. Die schwächer ausgebildeten Banden bei $\tau = 4.87$ bzw. $\tau = 6.04$ entsprechen sicher den H-Atomen eines allylähnlichen C_3 -Systems, was durch eine weitgehende Analogie zu den Ergebnissen von NMR-Messungen am $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ ⁷⁾ unterstrichen wird. Das etwas breitere Signal bei $\tau = 8.93$ läßt schließlich auf Protonen (H_B) von cyclischen Methylengruppen schließen⁸⁾. Da diese Bande in ihrer Form einem A_2B_2 -Spektrum entspricht, sind unterschiedliche Abstände zwischen den Protonen der CH_2 -Gruppen und dem Metallatom anzunehmen („*exo*“- und „*endo*“-H-Atome).

Tab. 1. NMR-Spektrum von $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$. „Chemical shifts“ (in Hz)

in C_6H_6 τ	+31 4.72	+37 4.87	+83.5 6.04	+199 8.93
rel. Intens.-Verh.	5	: 1	: 2	: 4
Zuordnung nach Abbild. 1	H_C	H_X	H_A	H_B

Nach den Auswertungen des NMR-Spektrums ist damit für das $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ eine Struktur als Di-cyclopentadien-nickel(0) mit Sicherheit auszuschließen. Die Verbindung muß vielmehr als Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-nickel formuliert werden, wobei der Cyclopentenyl-Rest von uns nicht als Radikal, sondern als formal anionisches 4π -Elektronensystem angesehen wird. Solche π -Enyl-Strukturen, in denen auf Grund ihrer planaren Lage eine Delokalisation der π -Elektronen anzunehmen ist, sind bereits 1957 von E. J. LANPHER⁹⁾ erwähnt worden. In dem $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ sehen wir jetzt ein erstes Beispiel, in dem in einer Komplexverbindung sowohl ein π -Dienyl- als auch ein π -Enyl-Ligand mit der Gesamtheit seiner π -Elektronen an das zentrale Metallatom gebunden ist. Abbild. 1 soll die Molekelgestalt dieser Substanz wiedergeben. Die drei sp^2 -hybridisierten C-Atome des C_5H_7 -Ringes liegen sicher in einer Ebene, während



Abbild. 1. Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-nickel

5) M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 3753.

6) G. V. D. TIERS und P. L. PAUSON, 137. Meeting Amer. Chem. Soc. April 1960, Abstr. S. 40.

7) H. C. DEHM und J. C. W. CHIEN, J. Amer. chem. Soc. 82, 4429 [1960].

8) vgl. L. H. MEYER, A. SEIKA und H. S. GUTOWSKY, J. Amer. chem. Soc. 75, 4567 [1953].

9) J. Amer. chem. Soc. 79, 5578 [1957].

eine Abwinkelung der CH_2 -Gruppen aus der planaren Lage möglich ist. Nach der angegebenen Orbital-Besetzung erreicht das positiv zweiwertige Nickel durch Einbeziehung der 5 π -Elektronenpaare des Cyclopentadienyl- und des Cyclopentenyl-Anions eine gefüllte Schale. Das vorhandene Dipolmoment¹⁾ kann durch die Verschiedenartigkeit der Liganden und die unterschiedliche Ladungsverteilung in ihnen erklärt werden.

Das Vorliegen eines π -Dienyl- und eines π -Enyl-Systems im $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ wurde inzwischen auch durch eine genaue Diskussion des IR-Spektrums gesichert¹⁰⁾. Dieses weist insgesamt große Ähnlichkeiten zu dem des $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_2$ ¹¹⁾ auf, dem nach neuesten Untersuchungen eine Struktur als Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chromdicarbonyl zukommt¹²⁾. Das Kernresonanzspektrum dieser Verbindung stimmt in Lage und Intensität der Banden praktisch völlig mit dem des $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ überein, dessen Struktur als Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-nickel inzwischen auch unabhängig von anderer Seite bestätigt wurde¹³⁾.

$\text{NiC}_{12}\text{H}_{16}$

Analog zu der Darstellung des $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ entstand bei der Umsetzung von Methylcyclopentadien und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Molverhältnis 4:1 in Benzol oder Cyclohexan unter lebhafter CO-Entwicklung ebenfalls eine rote Lösung, aus der ein bereits nach einmaliger Destillation bei 38–39° analysenreines tiefrotes Öl der Zusammensetzung $\text{NiC}_{12}\text{H}_{16}$ gewonnen werden konnte. Das Öl löst sich gut in organischen Solvenzien und wird von Wasser und verdünnten Säuren wie Laugen nicht angegriffen. An der Luft zersetzt es sich rasch. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab monomolekulare Löslichkeit. Entsprechend einer molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = (-152 \pm 25) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

zeigt die unter peinlichstem Luftabschluß abgeschmolzene Verbindung Diamagnetismus auf der magnetischen Waage. Ihr Dipolmoment entspricht in Cyclohexan bei 25° mit $\mu = 1.20 \pm 0.05 \text{ D}$ dem bei $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ gefundenen Wert.

Die Diskussion des Kernresonanzspektrums des $\text{NiC}_{12}\text{H}_{16}$ wird durch die Vielzahl der Banden und ihre teilweise Überlagerung außerordentlich erschwert. In Tab. 2 wurde versucht, die einzelnen Signale den verschiedenen Protonensorten zuzuordnen.

Tab. 2. NMR-Spektrum von $\text{NiC}_{12}\text{H}_{16}$. „Chemical shifts“ (in Hz)

in C_6H_6	+6.5	+58	+130	+143	+156.5	+165
τ	4.90	6.19	7.99	8.32	8.65	8.86
rel. Intens.-Verh.	5	: 2	: 3	: 1	: 3	: 2
Zuordnung nach Abbild. 2 ($4\text{H}_S + \text{H}_X$)	H_A		H_T	H_C	H_D	H_B

10) H. P. FRITZ, Chem. Ber. **94**, 1217 [1961].

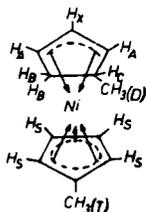
11) E. O. FISCHER und K. ULM, Z. Naturforsch. **15b**, 59 [1960].

12) E. O. FISCHER und K. ULM, Chem. Ber. **94**, 2413 [1961].

13) M. DUBECK und A. H. FILBEY, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1257 [1961]; D. JONES, G. W. PARSHALL, L. PRATT und G. WILKINSON, Tetrahedron Letters [London] No. **2**, 48 [1961].

Die Messungen wurden ebenso wie im Falle des $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ bei einer Arbeitsfrequenz von 40 MHz in Benzol-Lösung gegen Tetramethylsilan als inneren Standard durchgeführt.

Auf Grund dieser Ergebnisse nehmen wir für das $\text{NiC}_{12}\text{H}_{16}$ eine Struktur als Methylcyclopentadienyl-methylcyclopentenyl-nickel (Abbild. 2) an. Die „chemical shifts“ der Protonen des aromatisierten Fünfringes und des C_3 -Allyl-Systems stimmen sehr gut mit denjenigen des $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ überein. Die Resonanzlinien der Protonen der beiden Methylgruppen differieren in ihren τ -Werten um 0.66, was sicher darauf zurückzuführen ist, daß sie an verschiedenartigen Ringliganden gebunden sind. Wir nehmen auf Grund der ermittelten Intensitätsverhältnisse an, daß in dem Methylcyclopentenyl-Anion $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_6^\ominus$ die CH_3 -Gruppe an einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom steht.



Abbild. 2. Methylcyclopentadienyl-methylcyclopentenyl-nickel

Die Aussagen des IR-Spektrums stimmen mit dieser Vorstellung der Molekelgestalt gut überein. Die intensiven Banden bei 781, 996, 1259 und 1405/cm weisen auf das Vorliegen eines Methylcyclopentadienylringes hin. Zwischen 800 und 900/cm sowie bei 1134, 1227, 1330, 1370 und 1451/cm finden sich auch hier, ähnlich wie im Spektrum des $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$, starke Maxima, die dem π -Enyl-Liganden zugeordnet werden können¹⁰. Im CH-Schwingungsbereich erscheinen schließlich deutliche Absorptionen bei 2717, 2833, 2874, 2924, 3021 und 3077/cm.

Bei einer abschließenden Betrachtung über die Darstellung und die Struktur der Verbindungen des Typs $(\pi\text{-Dienyl})\text{Ni}(\pi\text{-Enyl})$ erscheinen uns zwei Tatsachen besonders bemerkenswert. Einmal ist die Koordinationszahl 5 des zweiwertigen Nickels äußerst ungewöhnlich und dafür bisher nur ein Beispiel in der Verbindung $[\text{Ni}(\text{Triarsin})_2]$ (Triarsin = $[\text{C}_3\text{H}_6\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{As}$) bekannt¹⁴. Zum anderen überrascht die Oxydation des Ni^0 zum Ni^{+2} in der Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit freiem Dien, da Olefinen doch eher reduzierende Eigenschaften zukommen. Wahrscheinlich ist hier das Bestreben des Metalls bestimmend, durch Abgabe zweier Elektronen einer negativen Aufladung auszuweichen.

Die Umsetzungen des Cyclopentadiens bzw. Methylcyclopentadiens mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ haben auch erstmalig eine Art Disproportionierungsreaktion der Diolefine in einen Dienyl- und einen Enyl-Rest aufgezeigt. Ein solcher Reaktionstyp könnte auch bei anderen cyclischen Dienen, deren Doppelbindungen in Konjugation stehen, wie dem Cyclohexadien-(1.3) bzw. dem Cycloheptadien-(1.3) unter Umständen möglich sein. Überraschenderweise fand jedoch zwischen Nickeltriacarbonyl und C_6H_8 bzw. C_7H_{10} keine Reaktion statt. Das Cyclopentadienyl-Anion ist offenbar gegenüber anderen Systemen wie dem $\text{C}_6\text{H}_7^\ominus$ oder $\text{C}_7\text{H}_9^\ominus$ weitaus bevorzugt, was in der symmetrischeren Elektronen- und Ladungsverteilung begründet liegen kann.

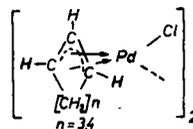
$\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$

In unserer ersten Mitteilung² über diese Verbindung hatten wir die aus $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ und Cyclohexadien-(1.3) bzw. Cycloheptadien-(1.3) nach geeigneter Aufarbeitung

¹⁴) G. A. BARCLAY und R. S. NYHOLM, Chem. and Ind. 1953, 378.

erhaltenen Zweikernkomplexe als $(C_6H_8PdCl)_2$ bzw. $(C_7H_{10}PdCl)_2$ formuliert. Wie exaktere C,H-Analysen und eine genaue Auswertung der IR-Spektren ergab¹⁰⁾, handelte es sich bei diesen Substanzen jedoch um π -Enyl-Palladium-Chlor-Verbindungen der Zusammensetzung $(C_6H_9PdCl)_2$ bzw. $(C_7H_{11}PdCl)_2$. Wir wiesen auf diese geänderte Auffassung bereits in einer Notiz hin¹⁵⁾. Nimmt man auch hier an, daß die π -Enyl-Anionen auf Grund der Delokalisation der π -Elektronen jeweils zwei Koordinationsstellen am Zentralatom besetzen, so kann das diamagnetische Verhalten der Komplexe im Sinne einer dsp^2 -Hybridisierung des positiv zweiwertigen Palladiums erklärt werden (Abbild. 3).

Abbild. 3
Struktur der π -Enyl-Palladium-Chlor-Verbindungen



Das Vorliegen von Cl-Brücken wird durch das Auftreten von intensiven Bandenpaaren in den IR-Spektren im Bereich von 270/cm bestätigt. Die hervorstechende breite Kontur der Banden stimmt mit den Erfahrungen bei der Charakterisierung anderer Brückenbindungen überein.

Setzt man das gelbe, in den meisten organischen Solvenzien gut lösliche $(C_6H_9PdCl)_2$ mit Alkalicyclopentadienyl in Benzol um, so kann in Ausbeuten bis zu 85% eine leichtflüchtige, rote, diamagnetische Verbindung $PdC_{11}H_{14}$ isoliert werden. Zur Aufklärung ihrer Struktur wurde ebenfalls das Kernresonanzspektrum bei einer Arbeitsfrequenz von 40 MHz aufgenommen. Die Untersuchungen wurden zuerst in Cyclohexan, später auch in Benzol und Aceton durchgeführt, um eventuell von der CH_2 -Resonanz des C_6H_{12} überdeckte Linien zu finden. Als Nullpunkt wurde Wasser gewählt. Tab. 3 gibt die Ergebnisse der NMR-Messungen am $PdC_{11}H_{14}$ wieder. Die etwas unterschiedliche Lage in den drei verwendeten Medien ist durch Lösungsmiteleinflüsse bedingt.

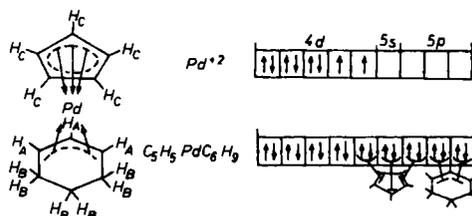
Tab. 3. NMR-Spektrum von $PdC_{11}H_{14}$. „Chemical shifts“ (in Hz)

in C_6H_6	-27	+20	+148
in C_6H_{12}	-32	+2	
in Aceton	-20	+13	+154
rel. Intens.-Verh.	5	:	3 : 6
Zuordnung nach Abbild. 4	H_C	:	H_A : H_B

Die Lage und die Intensitäten der drei beobachteten Resonanzlinien stimmen mit der Molekelgestalt eines Cyclopentadienyl-cyclohexenyl-palladiums (Abbild. 4) gut überein. Das sehr deutliche Signal im negativen Bereich entspricht sicher den fünf Protonen eines symmetrisierten C_5H_5 -Anions, das etwas breitere bei schwach positiven Werten „olefinischen“ Protonen und das dritte bei ~ 150 Hz Protonen von cyclischen Methylengruppen⁸⁾, wofür auch die beobachtete Resonanz in Cyclohexan spricht.

¹⁵⁾ E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER und P. KUZEL, Chem. Ber. 93, 3006 [1960].

Die weitgehende Übereinstimmung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften des $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ und des von SHAW aus $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ ¹⁶⁾ und NaC_5H_5 dargestellten Cyclopentadienyl-allyl-palladiums¹⁷⁾ sprechen ebenfalls für die in Abbild. 4 vorgeschlagene Struktur. Bei Absorptionsmessungen im sichtbaren und ultravioletten Bereich wurden für das $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ ganz analog 3 Maxima gefunden, die bei 464, 316 und 258 $\text{m}\mu$ liegen (zum Vergleich $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$: 445, 323 und 260 $\text{m}\mu$).



Abbild. 4. Cyclopentadienyl-cyclohexenyl-palladium

Auch eine eingehende Diskussion der IR-Spektren¹⁰⁾ bestätigte die strukturelle Ähnlichkeit dieser Verbindungen. Ungewöhnlich ist ebenso in diesen Fällen die Koordinationszahl 5, für die es in der Komplexchemie des zweiwertigen Palladiums bisher nur im $[\text{Pd}(\text{Diarsin})_2\text{X}]^{\oplus}$ ein Beispiel gibt¹⁸⁾. Das Prinzip der Schalenauffüllung scheint hier bestimmender als die sterischen Verhältnisse zu sein.



Analog zu der Darstellung des $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ war entsprechend der Gleichung



auch ein Methylcyclopentadienyl-cyclohexenyl-palladium zu erwarten. Es wurde nach der Destillation im Hochvakuum als rotes, sehr viskoses Öl erhalten, das sich bei Raumtemperatur schnell zersetzte und bei +1 bis +3° erstarrte. Es löst sich vorzüglich in organischen Solvenzien und zeichnet sich ebenso wie das $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ durch einen charakteristischen Geruch aus. Bei Zutritt von Luft zerfällt es sehr rasch unter Metallabscheidung.

Die Aussagen des IR-Spektrums¹⁰⁾ bestätigen die erwartete und die dem $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ sicher völlig analoge Struktur. Dafür spricht besonders, daß die Banden des Cyclohexenyl-Systems gegenüber denen des $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ nur ganz geringfügig verschoben sind (s. Tab. 4).

Tab. 4. Vergleich von IR-Maxima (in cm^{-1})

$\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$	1445,	1357,	1335,	1145,	1048,	921,	863,	832
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{PdC}_6\text{H}_9$	1447,	1348,	1330,	1145,	1048,	913,	860,	836

¹⁶⁾ J. SMIDT und W. HAFNER, *Angew. Chem.* **71**, 284 [1959]; R. HÜTTEL, J. KRATZER und M. BECHTER, *Angew. Chem.* **71**, 456 [1959]; I. I. MOISEJEW, E. A. FEDOROWSKAJA und JA. K. SVRKIN, *J. anorg. Chem. (russ.)* **4**, 2641 [1959].

¹⁷⁾ B. L. SHAW, *Proc. chem. Soc. [London]* **1960**, 247.

¹⁸⁾ C. M. HARRIS und R. S. NYHOLM, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 4375.

$C_5H_5PdC_7H_{11}$

Auch bei der Umsetzung von $(C_7H_{11}PdCl)_2$ mit Alkalicyclopentadienyl in Benzol entstand sehr rasch eine rotviolette Lösung, aus der jedoch nur Spuren einer flüchtigen Substanz erhalten wurden. Das Reaktionsprodukt konnte nur bei Verwendung von Pentan als Lösungsmittel und Arbeiten in einem Kältebad in kleinen rotvioletten Kristallen isoliert werden, deren analytische Zusammensetzung einem Cyclopentadienyl-cycloheptenyl-palladium entsprach. Im Geruch und der vorzüglichen Löslichkeit in organischen Medien stimmt es mit dem $PdC_{11}H_{14}$ völlig überein. Eine nähere Untersuchung der Eigenschaften war infolge der schnell eintretenden Zersetzung bisher nicht möglich.

Unsere Arbeiten über π -Enyl-Komplexe weiterer Übergangsmetalle werden fortgesetzt.

Wir danken Fräulein H. HUMMEL für die Aufnahme und Herrn Dr. H. P. FRITZ für die Diskussion der IR-Spektren, Herrn Dr. J. MILLER für die Durchführung der UV-Absorptionsmessungen, Fräulein Dipl.-Chem. H. SPEISER für die Bestimmung des Dipolmomentes und Herrn cand. phys. A. SEPP, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München, für die magnetische Messung. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützten uns mit wertvollen Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $NiC_{12}H_{16}$: In einen 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil und Tropftrichter ausgestattet und durch abwechselndes Evakuieren und N_2 -Einleiten luftfrei gemacht ist, gibt man eine Mischung von 7 ccm (0.05 Mol) $Ni(CO)_4$, 16 g (0.2 Mol) frisch destilliertem *Methylcyclopentadien* und 100 ccm Benzol. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und danach unter N_2 -Zugabe erkalten lassen. Die dunkelrote Lösung filtriert man bei peinlichstem Luftausschluß über eine G3-Fritte, deren Filterplatte mit Glaswolle bedeckt ist, in ein Schlenk-Gefäß ab. Das Filtrat wird bei 40° vorsichtig an der Wasserstrahlpumpe eingengt und der Rest der leichter flüchtigen Produkte im Ölpumpenvakuum entfernt. Die verbleibende rote, viskose Flüssigkeit wird unter N_2 -Schutz in einen 50-ccm-Kolben mit Hahnansatz übergeführt und dieser mit einer 30-cm-Vigreux-Kolonne und einem Destillationsaufsatz versehen. Bei vorsichtigem Erhitzen i. Hochvak. geht bei 30–35° eine praktisch farblose Flüssigkeit über, die in der Hauptsache aus Polymerisationsprodukten des Methylcyclopentadiens besteht. Nach langsamer Temperatursteigerung des Heizbades destilliert bei 38–39° das $NiC_{12}H_{16}$ als tiefrotes Öl, das vorteilhaft in einem abgeschmolzenen Gefäß aufbewahrt wird, da es sehr luftempfindlich ist. Ausb. 1.2 g (11% d. Th., bez. auf $Ni(CO)_4$).

$NiC_{12}H_{16}$ (218.9) Ber. C 65.83 H 7.37 Ni 26.80

Gef. C 66.30 H 7.43 Ni 26.54 Mol.-Gew. 204 (kryoskop. in Benzol)

2. $(C_6H_9PdCl)_2$: Ein 250-ccm-Dreihalskolben wird mit Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil und einem bis auf den Boden des Gefäßes reichenden Einleitungsrohr versehen und mit N_2 gefüllt. Danach werden 1 g (0.006 Mol) $PdCl_2$, 4 g (0.05 Mol) *Cyclohexadien*-(1.3) und 100 ccm Tetrahydrofuran eingefüllt. Durch die Lösung wird ein langsamer CO-Strom geleitet, wobei das einer Bombe entnommene Gas mit H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet und mit Methanoldampf beladen wird. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemperatur erwärmt man 2 Stdn. auf 35–40°. Man läßt den dunkel gewordenen Kolbeninhalt unter N_2 -Einleiten

erkalten und filtriert schnell über ein Faltenfilter in ein 250-ccm-Schlenk-Gefäß ab. Das Filtrat wird bei 5° vorsichtig im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Die ausgeschiedenen kleinen gelben Kristalle werden abfiltriert und mit Diäthyläther gut gewaschen. Zum Umkristallisieren werden sie in 5 ccm CHCl_3 gelöst, mit einer Spatelspitze Aktivkohle geschüttelt und die nach dem Filtrieren erhaltene gelbe Lösung vorsichtig mit Diäthyläther überschichtet. Man läßt 20 Stdn. im Dunklen bei Raumtemperatur stehen, filtriert die quaderförmigen Kristalle ab und trocknet sie i. Hochvak. Sie zersetzen sich bei 95–100° unter Schwarzfärbung. Ausb. 0.65 g (52% d. Th., bez. auf PdCl_2).

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{PdCl})_2$ (446.5) Ber. C 32.27 H 4.06 Pd 47.79 Cl 15.88
Gef. C 32.31 H 4.08 Pd 47.71 Cl 15.80
Mol.-Gew. 427 (kryoskop. in Benzol)

3. $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{PdCl})_2$: Darstellung analog wie unter 2. beschrieben. Aus 1 g PdCl_2 (0.006 Mol) und 2.8 g (0.03 Mol) *Cycloheptadien*-(1.3) entstehen 0.68 g $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{PdCl})_2$ (51% d. Th., bez. auf PdCl_2). Zers.-P. 140–150°.

$(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{PdCl})_2$ (474.6) Ber. C 35.43 H 4.67 Pd 44.96 Cl 14.94
Gef. C 35.58 H 4.63 Pd 45.02 Cl 15.13
Mol.-Gew. 445 (kryoskop. in Benzol)

4. $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{PdC}_6\text{H}_9$: In einen 100-ccm-Kolben, der mit einer N_2 -Zuführung, einem Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil sowie einem Magnetrührer ausgestattet und durch abwechselndes Evakuieren und N_2 -Einleiten luffrei gemacht ist, werden 80 mg (0.002 Mol) fein geschnittenes Kalium und 50 ccm Benzol eingefüllt. Danach gibt man 0.32 g (0.004 Mol) frisch destilliertes *Methylcyclopentadien* in 10 ccm Benzol hinzu und rührt solange bei 30–40°, bis eine vollständige Umsetzung des Kaliums erfolgt ist. Die so entstandene klare hellbraune Lösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 450 mg (0.001 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_9\text{PdCl})_2$ versetzt und 15–20 Min. intensiv gerührt. Danach filtriert man schnell über eine G4-Fritte, die mit Glaswolle bedeckt ist, und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Die verbleibende rotbraune zähflüssige Masse wird mit wenig Pentan in einen kleinen Spitzkolben gespült, der vorher evakuiert und mit N_2 gefüllt worden ist. Das Pentan wird vorsichtig durch Erwärmen mit einem Fön entfernt und anschließend das $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{PdC}_6\text{H}_9$ bei einer Badtemperatur von 60–70° i. Hochvak. als rotes Öl überdestilliert. Das U-förmig abgebogene Rohr taucht zweckmäßig in ein Kältebad ein. Die Substanz beginnt sich bereits bei Raumtemperatur zu zersetzen und muß daher im Kältschrank aufbewahrt werden. Schmp. +1 bis +3°. Ausb. 0.2 g (37% d. Th., bez. auf $(\text{C}_6\text{H}_9\text{PdCl})_2$).

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{PdC}_6\text{H}_9$ (266.9) Ber. C 53.99 H 6.04 Pd 39.97 Gef. C 54.84 H 6.27 Pd 39.31

5. $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_7\text{H}_{11}$: In einem 100-ccm-Kolben, ausgerüstet wie unter 4. beschrieben, werden 475 mg (0.001 Mol) $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{PdCl})_2$ und 180 mg (0.002 Mol) NaC_5H_5 in 80 ccm Pentan bei –10° umgesetzt. Nach 1stdg. Rühren wird die tiefrotviolette Lösung über eine G4-Fritte schnell filtriert und bei –20° im Wasserstrahlvakuum vorsichtig auf etwa 20 ccm eingeeengt. Es entstehen dabei kleine rotviolette Kristalle, die über eine Tauchfritte abfiltriert und i. Hochvak. im Kältebad getrocknet werden. Sie zersetzen sich schnell bei Raumtemperatur und haben ebenso wie das $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ einen charakteristischen übelkeitserregenden Geruch. Ausb. 140 mg (26% d. Th., bez. auf $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{PdCl})_2$).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{PdC}_5\text{H}_5$ (266.9) Ber. Pd 39.97 Gef. Pd 40.82