

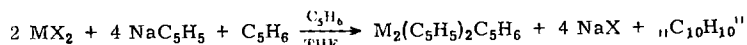
Ernst Otto Fischer, Peter Meyer, Cornelius Gerhard Kreiter und Jörn Müller

Über Aromatenkomplexe von Metallen, CXV \*)

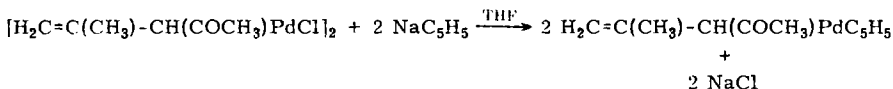
## Über Di- $\pi$ -cyclopentadienyl- $\mu$ - $\pi$ -cyclopentadien-dimetall-Komplexe des Palladiums, Nickels und Platins, „Tetracyclopentadienyl-dipalladium“ und $\pi$ -Cyclopentadienyl- $\pi$ -(2-methyl-1-acetyl-allyl)-palladium

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München  
(Eingegangen am 30. Mai 1972)

Metallhalogenide  $\text{MX}_2 = \text{PdBr}_2, \text{NiJ}_2$  ergeben mit Alkalicyclopentadieniden und Cyclopentadien einen neuen diamagnetischen Verbindungstyp nach



Ein analog zusammengesetzter Platin-Komplex konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Spektroskopische Untersuchungen sprechen für einen Molekülaufbau mit Metall-Metall-Bindung, zwei  $\pi$ -gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringen und  $\pi$ -gebundenem  $\text{C}_5\text{H}_6$  als Brücke, so daß die Verbindungen als Di- $\pi$ -cyclopentadienyl- $\mu$ - $\pi$ -cyclopentadien-dimetall-Komplexe aufzufassen sind. -- Durch Änderung der Reaktionsbedingungen im Gemisch mit  $\text{Pd}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_6$  entstehendes  $\text{Pd}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  ließ sich massenspektroskopisch sichern und damit die Frage nach einem „Tetracyclopentadienyl-dipalladium“ beantworten, das jedoch als Di- $\pi$ -cyclopentadienyl- $\mu$ - $\pi$ -(5-cyclopentadienyl-cyclopentadien)-dipalladium vorliegen dürfte. -- Nach

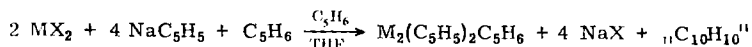


entsteht violettes, diamagnetisches  $\pi$ -Cyclopentadienyl- $\pi$ -(2-methyl-1-acetyl-allyl)-palladium.

### Aromatic Complexes of Metals, CXV \*)

On Di- $\pi$ -cyclopentadienyl- $\mu$ - $\pi$ -cyclopentadienedimetal Complexes of Palladium, Nickel, and Platinum as well as on „Tetracyclopentadienyldipalladium“ and  $\pi$ -Cyclopentadienyl- $\pi$ -(2-methyl-1-acetylallyl)palladium

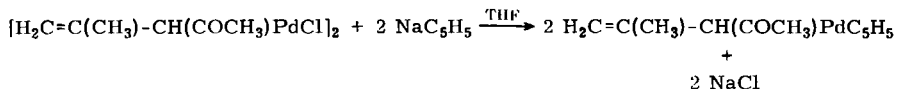
Metal halides  $\text{MX}_2 = \text{PdBr}_2, \text{NiI}_2$  yield with alkali cyclopentadienides and cyclopentadiene a new diamagnetic type of compounds according to



An analogously composed platinum complex was detected too. Spectroscopic investigations support a molecular structure with a metal-metal bond, two  $\pi$ -bonded  $\text{C}_5\text{H}_5$ -rings and a

\*) CXIV. Mittel.: E. O. Fischer und R. J. J. Schneider, Chem. Ber. 103, 3684 (1970).

$\pi$ -bonded  $C_5H_6$ -ring as bridge in a manner that the compounds can be described as di- $\pi$ -cyclopentadienyl- $\mu$ - $\pi$ -cyclopentadienedimetal complexes. — Variation of the reaction conditions led to  $Pd_2C_{20}H_{20}$  mixed with  $Pd_2(C_5H_5)_2C_5H_6$ .  $Pd_2C_{20}H_{20}$  was proved by mass spectroscopy and so the question of a „tetracyclopentadienyldipalladium“ is settled. It should, however, exist as di- $\pi$ -cyclopentadienyl- $\mu$ - $\pi$ -(5-cyclopentadienylcyclopentadiene)dipalladium. According to



violet, diamagnetic  $\pi$ -cyclopentadienyl- $\pi$ -(2-methyl-1-acetylallyl)palladium was obtained.

Im Rahmen unserer Arbeiten über reine, ungeladene Cyclopentadienyl-Komplexe der Übergangsmetalle haben wir vor einiger Zeit über einen diamagnetischen Platin-komplex der Formel  $Pt_2C_{20}H_{20}$  berichtet<sup>1)</sup>; seine Struktur wurde erst kürzlich röntgenographisch ermittelt<sup>2)</sup>. Es zeigte sich, daß zwei  $\pi$ - $C_5H_5$ -Pt-Einheiten über eine Pt-Pt-Bindung miteinander verknüpft sind und ein 5-Cyclopentadienyl-cyclopentadien zwischen den beiden Pt-Atomen eine Brückenfunktion erfüllt. Demgegenüber waren bisher Versuche zur Synthese eines reinen, ungeladenen Cyclopentadienyl-palladium-Komplexes erfolglos. So führte die Umsetzung von Tetramminpalladium(II)-nitrat in Ammoniak mit Cyclopentadienylnatrium zu einem gelben Salz der Zusammensetzung  $[Pd(NH_3)_4](C_5H_5)_2$ . Beim Abpumpen des Ammoniaks konnte jedoch kein „ $Pd(C_5H_5)_2$ “ in Analogie zum  $Ni(C_5H_5)_2$  erhalten werden<sup>3,4)</sup>.

1959 erwähnte *Wilkinson* eine kirschrote Palladium-Verbindung der Formel  $Pd(C_5H_5)_2$  mit einem Zersetzungspunkt von ungefähr  $40^\circ S$ . Angaben zur präparativen Darstellung und eine genauere Charakterisierung fehlen jedoch bis heute. Das Ziel unserer Untersuchungen war es daher, reine ungeladene Cyclopentadienyl-palladium-Komplexe zu synthetisieren und ihre Struktur zu ermitteln.

### Präparative Ergebnisse

Das einfachste Syntheseprinzip von Cyclopentadienyl-Komplexen ist die Umsetzung von Alkali- oder Erdalkalicyclopentadieniden mit Metallhalogeniden in geeigneten Lösungsmitteln. Wendet man diese Methode auf  $PdBr_2$  an, so beobachtet man in Hexan oder Benzol nur die Abscheidung von Metall, bzw. die Ausgangsverbindungen bleiben unverändert. Nur bei Verwendung von Cyclopentadien als Lösungsmittel für die Umsetzung von  $PdBr_2$  mit  $NaC_5H_5$  konnte aus dem Reaktionsgemisch eine geringe Menge schwarzgrüner, metallisch glänzender Kristalle isoliert werden. Die analytischen Daten und das Molekulargewicht beweisen dafür die Summenformel  $C_{15}H_{16}Pd_2$  (I).

<sup>1)</sup> E. O. Fischer und H. Schuster-Woldan, Chem. Ber. **100**, 705 (1967).

<sup>2)</sup> K. K. Cheung, R. J. Cross, K. P. Forrest, R. Wardle und M. Mercer, Chem. Commun. **1971**, 875.

<sup>3)</sup> E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. **8b**, 217 (1952).

<sup>4)</sup> E. O. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.

F. A. Cotton und G. Wilkinson, Progr. Inorg. Chem., Vol. I, S. 17, Interscience Publishers, New York 1959.





Diamagnetismus der Komplexe in Einklang zu bringen, muß man wie in **6** eine Metall-Metall-Bindung annehmen. Für die nachfolgende Zuordnung der Signale schlagen wir daher ein Grundgerüst bestehend aus einer  $C_5H_5M-MC_5H_5$ -Einheit vor. Über den beiden Metallatomen muß ein verbrückender, zu beiden Metallatomen  $\pi$ -Bindungen bildender  $C_5H_6$ -Ring liegen.

Tatsächlich zeigen die NMR-Spektren von **1** und **4** jeweils 4 Signale, ein scharfes Singulett und drei Multipletts, deren Intensitäten sich wie 5 : 1 : 1 : 1 verhalten (Tab. 1).

Tab. 1.  $^1H$ -NMR-Spektren von  $Ni_2(C_5H_5)_2C_5H_6$  (**4**) und  $Pd_2(C_5H_5)_2C_5H_6$  (**1**) in Benzol- $d_6$  (gegen i. TMS)

	$\tau$ ( $C_5H_5$ )	$\tau$ ( $=CH-$ )	$\tau$ ( $-CH_2-$ )
$Ni_2C_{15}H_{16}$ , <b>4</b>	4.93 S	4.76 M 7.18 M	8.21 M
$Pd_2C_{15}H_{16}$ , <b>1</b>	4.15 S	4.92 M 6.02 M	7.87 M

Aufgrund der Abschirmung und Intensität ordnen wir das Signal bei  $\tau$  4.15 (4.93) den  $\pi$ - $C_5H_5$ -Liganden zu. Die strukturierten Signale bei  $\tau$  4.92 (4.76) und 6.02 (7.18) schreiben wir den olefinischen Protonen des Brückencyclopentadiens zu. In ähnlichen Bereichen finden sich auch die olefinischen Protonen anderer Cyclopentadien-Komplexe<sup>10</sup>. Das Signal bei  $\tau$  7.87 (8.21) entspricht somit den Methylenprotonen der Cyclopentadien-Brücke. Bemerkenswert ist die identische chemische Verschiebung der Methylenprotonen, die auf eine symmetrische Lage dieser Protonen bezüglich des  $C_5H_5M-MC_5H_5$ -Gerüsts hinzuweisen scheint, da andernfalls eine unterschiedliche Abschirmung der Protonen zu erwarten wäre. Auch eine Untersuchung von **4** bei einer Arbeitsfrequenz von 220 MHz ließ keine unterschiedliche Abschirmung der  $CH_2$ -Protonen erkennen. Die schwache Strukturierung der Signale des Cyclopentadien-Liganden entsteht durch Kopplung seiner Protonen miteinander.

Die Äquivalenz der Methylenprotonensignale könnte weiterhin sowohl auf ein zufälliges Aufeinanderfallen der Signale der an sich unterschiedlichen Methylenprotonen in **1** bzw. **4** zurückzuführen sein. Eine andere Möglichkeit wäre ein rascher Bindungswechsel des  $C_5H_6$ -Brückenliganden, durch welchen eine solche Äquivalenz nur vorgetäuscht sein würde. Messungen bis  $-80^\circ$  in Aceton- $d_6$  ergaben keine Temperaturabhängigkeit der Methylenprotonensignale, was jedoch einen solchen Bindungswechsel nicht eindeutig ausschließt, falls nur eine kleine Aktivierungsenergie dafür vonnöten ist.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des im Fall von Platin erhaltenen Verbindungsgemisches von **5** und **6** beweist den Diamagnetismus der im Gemisch vorhandenen Komplexe. Von den Signalen des Spektrums in Aceton- $d_6$  sind besonders die bei  $\tau$  4.24 und 4.28 aufschlußreich. Sie sind ihrer Lage nach  $\pi$ -gebundenen  $C_5H_5$ -Ringem an Platin zuzuordnen<sup>11,12</sup>. Die wegen der  $^{195}Pt$ - $^1H$ -Kopplung zu erwartenden Satellitenpaare sind zu jedem Signal vorhanden. Dehnt man die Signalgruppe um  $\tau$  4.36 auf 1 Hz/cm, so zeigt sich überraschend, daß nur das Signal bei  $\tau$  4.28 ein Singulett darstellt, wogegen das bei  $\tau$  4.24 in zwei um 0.007 ppm voneinander entfernte Singuletts zerfällt.

<sup>10</sup> M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3754.

<sup>11</sup> E. O. Fischer, H. Schuster-Woldan und K. Bittler, Z. Naturforsch. **18b**, 429 (1963).

<sup>12</sup> H. P. Fritz und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **96**, 2008 (1963).

Das Gemisch enthält also offenbar 3 Komplexe. Da zu jedem dieser Singulets jeweils zwei Satellitenpaare existieren, müssen in allen drei Molekülen jeweils zwei durch Metall-Metall-Bindung verknüpfte  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Pt-Einheiten vorhanden sein. Eine Abkühlung der Probe ergab keine Änderung dieser Signalgruppe.

Eines der drei Singulets ist sicher dem C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Pt-PtC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gerüst von **6** zuzuordnen. Die beiden anderen Komplexe sollten aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signale und der <sup>195</sup>Pt-<sup>1</sup>H-Kopplung ebenfalls dieses Strukturgerüst enthalten. Plausibel erscheint es uns, die nur um 0.007 ppm getrennten Singulets dem durch 5-Cyclopentadienyl-cyclopentadien verbrückten <sup>2)</sup> Komplex **6** und dem mit Cyclopentadien verbrückten Komplex C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>Pt<sub>2</sub> **5** zuzuschreiben, da der Ligand C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> durch den Ersatz eines Methylenprotons im Cyclopentadien durch einen Cyclopentadienylrest abgeleitet werden kann. Von der Synthese her wäre es denkbar, daß der dritte vorhandene Komplex zusätzlich zu dem C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Pt<sub>2</sub>-Grundgerüst einen ebenfalls von Cyclopentadien abgeleiteten Liganden enthält. Weitere Signale bei  $\tau$  5.35, 6.92 und 7.26 stehen zwar im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1, doch sind in diesen Signalen vermutlich außer den Cyclopentadienprotonen von **5** Beiträge von Protonen der anderen Brückenliganden enthalten. Eine eindeutige Zuordnung kann daher nicht getroffen werden.

Die IR-Spektren von **1** und **4** lassen sich gut mit der entwickelten Strukturvorstellung vereinbaren (s. Tab. 2).

Tab. 2. IR-Spektren (cm<sup>-1</sup>) von M<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>16</sub> (M = Pd (**1**), Ni (**4**)) in KBr

M = Pd		M = Ni	
3100 m, br	912 m	3045 w	985 sh
2950 w, br	900 w	3020 w	965 m
2820 m, br	839 m	2800 m	910 sh
1410 s	804 m	1425 w	898 m
1338 s	773 vs	1412 w	878 m
1072 w	762 vs	1400 sh	836 s
1049 vw	590 m	1340 s	813 m
1020 m	415 s	1328 sh	790 sh
995 w		1260 w	775 vs
		1112 w-m	750 m
		1062 m	595 m, br
		1050 m	462 m
		1018 s	454 m
		990 m	

Besonders die Banden bei 3100 m, br (3045 w), 1410 s (1412 w), 1072 w (1112 w-m), 1020 m (1018 s) und 762/cm vs (775 vs) lassen erkennen, daß in **1** und **4**  $\pi$ -gebundene C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe vorliegen <sup>2)</sup>. Läßt man den Vergleich des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gerüsts mit Metalldicyclopentadienylen zu, so sollten die Absorptionen bei 590 m (595 m, br) und 415/cm s (462 m) der asymmetrischen Kipp- und Valenzschwingung der Cyclopentadienyl-Liganden zuzuordnen sein <sup>13)</sup>. Die Absorption bei 2820/cm m, br (2800 m) kann mit den Valenzschwingungen der Methylenprotonen des Cyclopentadien-Rings vereinbart werden.

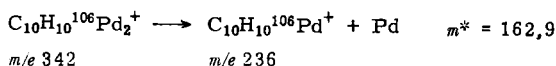
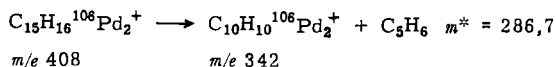
<sup>13)</sup> H. P. Fritz, Habilitationsschrift, Univ. München 1962.

Die Massenspektren der neuen  $M_2C_{15}H_{16}$ -Komplexe sind ein weiterer Beweis ihrer Zusammensetzung und geben ebenfalls Hinweise auf ihren Aufbau.

Im Spektrum von **1** finden sich folgende charakteristische Ionen (Elektronenenergie = 50 eV):

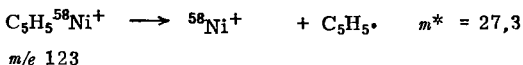
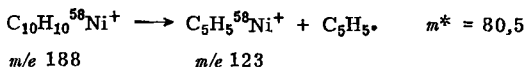
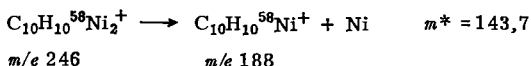
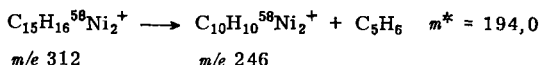
$C_{15}H_{16}Pd_2^+$  (relat. Int., bez. auf  $C_{10}H_{10}Pd_2^+ = 34$ ),  $C_{10}H_{10}Pd_2^+$  (100),  $C_5H_5Pd_2^+$  (24),  $C_{10}H_{10}Pd^+$  (81),  $C_5H_5Pd^+$  (42) und  $Pd^+$  (6.7).

Die metastabilen Peaks ( $m^*$ ) für die Abspaltungen



waren eindeutig aufzufinden.

Das Massenspektrum von **4** ist in den Grundzügen dem von **1** ähnlich. Der Zerfall des Molekül-Ions durchläuft folgende, durch metastabile Banden gesicherte Einzelschritte:



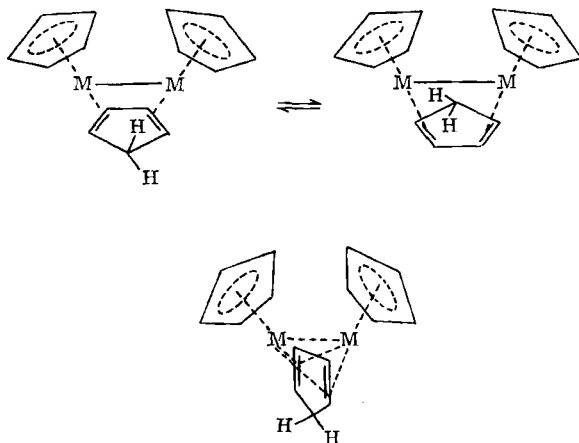
Die außerordentliche Ähnlichkeit der Massenspektren von **1** und **4** stützt die Annahme, daß beide Komplexe analog gebaut sind. Lediglich das Ion  $C_5H_5M_2^+$  tritt im Spektrum des Nickelkomplexes nicht auf.

Auffallend ist die Abspaltung der  $C_5H_6$ -Einheit aus dem Molekül-Ion im Fall von **1** und **4**. Dies weist darauf hin, daß Cyclopentadien als Ligand gebunden ist. Allerdings wäre auch für Struktur **B** eine  $C_5H_6$ -Eliminierung nach vorhergehender Wasserstoffwanderung denkbar.

Die massenspektroskopische Untersuchung des aus  $PtCl_2$  und  $NaC_5H_5$  erhaltenen grünen Verbindungsgemisches lieferte erwartungsgemäß als höchste Peakgruppe zwischen  $m/e$  656 und 646 das Molekül-Ion  $C_{20}H_{20}Pt_2^+$ . Das intensivste Ion in der Peakgruppe erscheint bei  $m/e$  650. Der erste Fragmentierungsschritt besteht in der Abspaltung eines  $C_5H_5$ -Radikals. Die gefundene Intensitätsverteilung des Bruchstück-Ions  $C_{15}H_{15}Pt_2^+$  stimmt jedoch mit der berechneten nicht überein, das Intensitätsmaximum tritt vielmehr um eine Masseneinheit zu hoch, bei  $m/e$  586, auf. Dies

könnte mit der Abspaltung einer  $C_5H_4$ -Einheit vom Molekül-Ion gedeutet werden, was jedoch allen bisherigen Erfahrungen über den Zerfall von  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Komplexen widersprechen würde<sup>14)</sup>. Die beobachtete Intensitätsverteilung der Peakgruppe um  $m/e$  586 ist daher nur mit der Überlagerung des Fragment-Ions  $C_{15}H_{15}Pt_2^+$  und eines weiteren Molekül-Ions der Zusammensetzung  $C_{15}H_{16}Pt_2^+$  vereinbar.

Die spektroskopischen Daten bestätigen insgesamt die Struktur A für **1** und **4** und machen eine homologe Pt-Verbindung wahrscheinlich. Die Identität der Methylenprotonen der  $C_5H_6$ -Brücke ist jedoch mit einer Anordnung des Ringes wie in **6**<sup>2)</sup> nicht sofort zu vereinbaren. In **6** steht die Ebene des verbrückenden, doppelt  $\pi$ -gebundenen 5-Cyclopentadienyl-cyclopentadien-Liganden parallel zur Metall-Metall-Bindung des  $C_5H_5M-MC_5H_5$ -Gerüsts. Zur Erklärung der Identität der Methylenprotonen in **1** und **4** muß man ein leicht anregbares Umklappen des Ringes annehmen. Es könnte jedoch auch die Ebene des  $C_5H_6$ -Liganden senkrecht zu der Metall-Metall-Verbindungsline stehen, so daß die Methylenprotonen auch geometrisch gleich wären. Offen bleiben muß bei dieser Anordnung die Frage, ob die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen der beiden Metallatome (ein ungepaartes Elektron pro  $MC_5H_5$ -Einheit), die wegen des Diamagnetismus der Komplexe unabdingbar ist, über eine Metall-Metall-Bindung oder über die  $\pi$ -Orbitale des Cyclopentadiens erfolgt.



#### b) $Pd_2C_{20}H_{20}$

Das zu **6** homologe „Tetracyclopentadienyl-dipalladium“ **2** ließ sich bisher nur im Gemisch mit **1** erhalten, doch kann es mit Hilfe spektroskopischer Methoden einwandfrei als eine Komponente nachgewiesen werden.

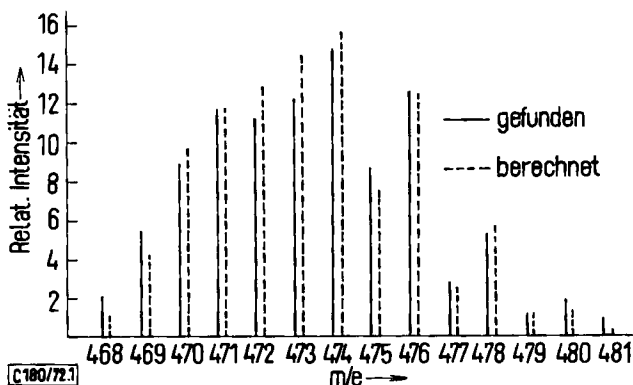
Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Gemisches von **1** und **2** ist relativ unbefriedigend. Es zeigt im Bereich der Signale  $\pi$ -gebundener Cyclopentadienylringe zwei etwa gleichintensive scharfe Signale bei  $\tau$  4.38 und 4.42. Bei höheren Feldstärken sind nur wenig intensive Signale zu erkennen, auf deren Zuordnung wegen der zu kleinen Konzentration der Probe verzichtet werden mußte.

<sup>14)</sup> J. Müller und L. D'Or, J. organomet. Chem. 10, 313 (1967).



Das Massenspektrum des Gemisches zeigt als höchste Peakgruppe Ionen zwischen  $m/e$  468 und 481 (s. Abbild. mit einem Intensitätsmaximum bei  $m/e$  474). Die osmotrische Mol.-Gewichtsbestimmung des Gemisches in Benzol liefert einen Wert von 459. In Anbetracht dessen ( $\text{Pd}_2\text{C}_{15}\text{H}_{16}$  (1) = 413) legten wir der theoretischen Berechnung des Spektrums die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Pd}_2$  zugrunde. Dafür ergibt sich als Molgewicht 473.78. Die sehr gute Übereinstimmung mit dem massenspektroskopischen Molgewicht von 474 und der Vergleich der für ein Molekül-Ion  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Pd}_2^+$  theoretisch zu erwartenden Intensitätsverteilung mit der in der Peakgruppe von  $m/e$  468–481 beobachteten, sind unseres Erachtens ein klarer Beweis dafür, daß im Gemisch der langgesuchte Komplex der Zusammensetzung  $\text{Pd}_2\text{C}_{20}\text{H}_{20}$  vorliegt.

Da durch mehrmaliges Umkristallisieren der Substanz schließlich stets der Komplex 1 erhalten wurde, sind die auftretenden Bruchstück-Ionen sicher auf beide Komplexe zurückzuführen. Da außer diesen Ionen, die durch die Abspaltung von  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Radikalen oder Palladium aus dem Molekül-Ion hervorgehen, keine weiteren metallhaltigen Fragmente beobachtet werden, kann das Molekül  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Pd}_2$  als „ $\text{Pd}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ “ formuliert werden.



Abbild. Berechnete und beobachtete Intensitätsverteilung von  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Pd}_2^+$  (2\*)

Soweit es bei den vorliegenden spektroskopischen Daten möglich ist, kann für 2 eine Struktur, wie sie für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Pt}_2$  röntgenographisch ermittelt wurde<sup>2)</sup>, diskutiert werden.

Diese Struktur steht im Einklang mit den massenspektroskopischen Befunden, erklärt den Diamagnetismus und läßt sich auch mit den für  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringe charakteristischen  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen vereinbaren.

#### c) $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}$ - $\pi$ - $\text{CH}(\text{COCH}_3)$ - $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

Die Summenformel von 3,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OPd}$ , deutet bereits an, daß es sich hierbei nicht um eine reine, ungeladene Cyclopentadienyl-palladium-Verbindung handeln kann. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt insgesamt 6 Signale (Tab. 3). Neben einem Signal, welches unzweideutig einem  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylring zukommt, sind weitere Signale zu beobachten, die offenbar den Protonen eines zweiten Liganden der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$  zuzuordnen sind. Es scheint von der Genese her plausibel, daß es

sich bei diesem Liganden um das gleiche Allyl-Radikal bzw. Allyl-Anion wie im Ausgangsmaterial  $[\text{PdClCH}(\text{COCH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2]_2$ <sup>6)</sup> handelt. Formal läßt sich dann **3** als ein  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplex mit koordiniertem  $\pi$ -Cyclopentadienylring und  $\pi$ -Allyl-Anion beschreiben. Die Zuordnung der einzelnen Signale (Tab. 3) kann unschwer anhand der Intensitäten, der Abschirmungen und der Aufspaltungsmuster der Signale getroffen werden. Besonders die größere Spin-Spin-Kopplung der 2-ständigen Methylgruppe mit einem der Allylprotonen  $\text{H}_c$  im Vergleich zu den beiden anderen  $\text{H}_d$  oder  $\text{H}_e$  kann als Zuordnungskriterium benutzt werden.

Tab. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\tau$ -Werte) von  $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{COCH}_3)\text{PdC}_5\text{H}_5$  (**3**) und Strukturvorschlag [Toluol- $d_8$  (Benzol- $d_6$ ); interner Standard Tetramethylsilan]

**3**

$\text{H}_a$	$\text{H}_b$	$\text{H}_c$	$\text{H}_d$	$\text{H}_e$	$\text{H}_f$
8.33 M (3H)	8.03 S (3H)	6.27 M (1H)	5.40 M (1H)	6.23 M (1H)	4.40 S (5H)
(8.42)	(8.04)	(6.30)	(5.50)	(6.19)	(4.45)
$J_{a,c} = 0.4, J_{c,d} = 1.2, J_{a,e} \approx J_{a,d} \approx 0.1 \text{ Hz}$					

Solche Kopplungen wurden bei  $\pi$ -Allyl-Komplexen bereits früher erwähnt<sup>15,16)</sup>, jedoch nicht genauer untersucht. Das bei Temperaturerhöhung häufig auftretende Umklappen des  $\pi$ -Allyl-Liganden kann bei **3** bis  $+120^\circ$  nicht beobachtet werden. Offenbar behindert die Acetylgruppe das Umklappen, da bei Methallyl-Komplexen dieser Effekt noch auftritt<sup>16)</sup>.

Auch die IR-Absorptionen von **3** (s. Tab. 4) lassen sich zwanglos mit unserer Strukturvorstellung vereinbaren. Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum von  $[\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{COCH}_3)\text{PdCl}]_2$ <sup>17)</sup> können die dem  $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)$ -Liganden zugehörigen Absorptionsbanden von denen des Cyclopentadienyl-Rings abgegrenzt werden. Als charakteristisch für den  $\pi$ -gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring können die Frequenzen bei 3085 vw, 1409 m, 1109 w, 1002 m, 773 s und 753/cm ms gelten<sup>13)</sup>.

Die Frequenzen des Allyl-Liganden sind gegenüber denen im chlor-verbrückten  $[\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{COCH}_3)\text{PdCl}]_2$ -Komplex um 30–40/cm sowohl nach höheren als auch tieferen Wellenzahlen verschoben. Banden von analytischer Bedeutung für ein  $\pi$ -Allylssystem können nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, da in diesem Bereich auch die CH-Deformationen der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu erwarten sind.

Auffallend ist die Absorption bei 1170/cm s, die im freien Mesityloxid — welches durch Abspaltung eines Protons den  $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{COCH}_3)$ -Liganden bildet — wie in den  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$ -Liganden von  $[\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{COCH}_3)\text{PdCl}]_2$  und **3** erscheint. Es dürfte sich bei dieser Bande vermutlich um die  $\nu_{\text{CC}}$ -Schwingung der Acetyl- $\text{CH}_3$ -Gruppe handeln<sup>18)</sup>.

<sup>15)</sup> J. K. Beccossall und S. O'Brien, Chem. Commun. **1966**, 302.

<sup>16)</sup> G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, „Organometallic Compounds“, Vol. II, 3rd Edition, S. 48, Methuen, London 1968.

<sup>17)</sup> P. Meyer, Dissertation, Techn. Univ. München 1972.

<sup>18)</sup> H. W. Thompson und P. Torkington, J. chem. Soc. [London] **1945**, 640.

Tab. 4. IR-Spektrum ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr-Preßling von)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{PdC}_5\text{H}_5$  (3)

3085	vw	1002	m
2985	vw	983	m
2962	vw	969	w
1873	w	938	m
1659	vs	890	m
1472	m	880	ms
1459	ms	848	w
1437	s	832	ms
1409	m	824	m
1359	m	779	s
1340	m	773	s
1328	sh	753	ms
1258	s	616	sh
1243	sh	611	m
1170	s	585	w
1109	w	560	w
1052	sh	459	m
1042	w	420	w
1031	m	389	w
1017	ms		

Im Massenspektrum von 3 ist die höchste Peakgruppe um  $m/e$  268 zu beobachten. Als zugleich intensivste Gruppe zeigt sie die Massenverteilung 264 (relat. Int. 0.9), 266 (9.9), 267 (20.9), 268 (26.5), 269 (3.2), 270 (23.7), 271 (3.0), 272 (10.6) und 273 (1.4). Dieses Ergebnis spricht ebenfalls für die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OPd}$  von 3. Außerdem konnten die Ionen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_4\text{H}_6^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{OPd}^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}^+$  und  $\text{Pd}^+$  mit Sicherheit erkannt werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht besonders vermerkt, unter Stickstoff ausgeführt, der zunächst sorgfältig von Sauerstoff befreit, dann über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet worden war. Sämtliche Lösungsmittel wurden über  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{Na}$  getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die zur Chromatographie verwendeten Trägersubstanzen<sup>19)</sup> wurden durch mehrmaliges Evakuieren und Stickstoffeinleiten vorbehandelt. Zur Einstellung des Aktivitätsgrades wurde die entsprechende Menge Wasser zugesetzt.

Die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit einem A60-Varian-Spektrometer.

a)  $\text{Pd}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_6$  (1): 3 g (11 mMol)  $\text{PdBr}_2$ <sup>20)</sup>, 3 g (34 mMol) Cyclopentadienylnatrium und 50 ccm frisch dest. Cyclopentadien werden 24 Stdn. bei  $-5^\circ$  gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich tiefrot, man filtriert dann durch eine G3-Fritte mit 2 cm Filterwatte, wäscht gründlich mit Benzol nach, entfernt das Cyclopentadien i. Ölpumpenvak., nimmt den öligen Rückstand in 10 ccm Benzol auf und filtriert nochmals über eine G3-Fritte mit 2 cm Filterwatte. Die Lösung wird auf ca. 10 ccm eingengt und über eine mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  „neutral“ (Akt.-St. IV)<sup>19)</sup> gefüllte Säule ( $30 \times 2.5$  cm) mit Benzol chromatographiert. Die rote, zweite Zone enthält den Komplex. Das Solvens wird aus ihr i. Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand aus wenig Toluol umkristallisiert. Die schwarzgrünen Kristalle werden

<sup>19)</sup> Fa. Merck, Darmstadt.

<sup>20)</sup> Fa. Degussa, Hanau.

mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. bei Raumtemp. mehrere Stdn. getrocknet. Schmp. 120° (Zers.), Ausb. 50 mg (1%, bez. auf PdBr<sub>2</sub>).

Pd<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>16</sub> (409.1) Ber. Pd 52.03 C 44.05 H 3.92  
 Gef. Pd 51.70 C 44.13 H 3.98  
 Mol.-Gew. 413 (osmometr. in Benzol)  
 410 (massenspektrometr.)

b) Pd<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (2) im Gemisch mit Pd<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (1): 1 g (3.75 mMol) PdBr<sub>2</sub><sup>20</sup>, 2 g (22.7 mMol) Cyclopentadienylnatrium, 2 ccm frisch dest. Cyclopentadien und 100 ccm Pentan werden 50 Stdn. bei -10° gerührt, wobei das Solvens allmählich eine rote Farbe annimmt. Man filtriert dann durch eine gekühlte G3-Fritte mit Filterwatte, wäscht gründlich mit Pentan nach, entfernt das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. und chromatographiert den verbleibenden schwarzroten, öligen Rückstand bei -10° an einer mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „neutral“ (Akt.-St. IV) gefüllten Säule (40 × 1 cm) mit Hexan/Benzol (6:1). Die rote, zweite Zone wird aufgefangen und das Solvens i. Ölpumpenvak. entfernt. Den öligen Rückstand nimmt man in Hexan auf und läßt bei -25° auskristallisieren. Das braunrote Pulver wird mit gekühltem Hexan gewaschen und i. Hochvak. 5 Stdn. bei -10° getrocknet. Als C,H-Analysen des Gemisches von verschiedenen Ansätzen wurden beispielsweise die Werte C 47.38% und H 4.35%, C 48.62% und H 4.30% oder C 47.91% und H 4.34% gefunden.

Pd<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>20</sub> (473.8) Ber. Pd 45.03 C 50.72 H 4.25  
 Pd<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>16</sub> (409.7) Ber. Pd 52.03 C 44.05 H 3.92

c) H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-CH(COCH<sub>3</sub>)PdC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (3): Zu 550 mg (2.3 mMol) Bis[π(2-methyl-1-acetyl-allyl)-μ-chloro-palladium]<sup>6</sup> in 40 ccm THF werden unter Rühren bei Raumtemp. in 15 Min. 200 mg (2.28 mMol) Cyclopentadienylnatrium in 10 ccm THF getropft. Dabei färbt sich die anfangs gelbe Lösung tiefviolett. Man läßt noch 15 Min. weiterreagieren. Anschließend wird das Solvens i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand viermal mit je 10 ccm Pentan extrahiert. Das Pentan wird bis auf ca. 10 ccm abgezogen und das Konzentrat über eine mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „neutral“ (Akt.-St. IV)<sup>19</sup> gefüllte Säule (40 × 1.5 cm) mit Pentan/Benzol (3:1) chromatographiert. Die blaue Zone wird aufgefangen, das Solvensgemisch i. Wasserstrahlvak. entfernt und der dunkelviolette Rückstand aus Pentan bei -30° umkristallisiert. Die violetten Kristalle werden bei -30° einmal mit 5 ccm Pentan gewaschen und dann 5 Stdn. i. Hochvak. bei -10° getrocknet. Die nadeligen Kristalle schmelzen bei 55°. Ausb. 30 mg (4.9%, bez. auf [C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OPdCl]<sub>2</sub>).

PdC<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (268.6) Ber. Pd 39.61 C 49.18 H 5.25 O 5.96  
 Gef. Pd 39.20 C 49.03 H 5.30 O 5.70  
 Mol.-Gew. 264 (osmometr. in Benzol)  
 268 (massenspektrometr.)

d) Ni<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (4): Man läßt ein Gemisch aus 2.2 g (7 mMol) wasserfreiem NiJ<sub>2</sub>, 3.1 g (35 mMol) Cyclopentadienylnatrium, 10 ccm frisch dest. Cyclopentadien und 10 ccm THF 12 Stdn. bei Raumtemp. unter Rühren reagieren. Das Gemisch färbt sich schwarzgrün. Das Solvens wird i. Wasserstrahlvak. entfernt, dann der trockene Rückstand zweimal mit je 20 ccm Hexan ausgewaschen und schließlich die Lösung eingeengt. Die auf ca. 10 ccm konzentrierte schwarzgrüne Lösung wird über eine mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „neutral“ (Akt.-St. IV)<sup>19</sup> gefüllte Säule (30 × 2.5 cm) in Hexan chromatographiert. Voraus läuft eine hellgrüne Zone, die verworfen wird. Die folgende, fast schwarze Zone enthält den Komplex C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>Ni<sub>2</sub>. Das Hexan wird abgezogen, bis die abgeschiedenen Kristalle durch Schütteln eben nicht mehr in Lösung zu bringen sind. Aus dieser Lösung kristallisieren bei -25° schwarze Kristalle

aus, die i. Hochvak. bei Raumtemp. mehrere Stdn. getrocknet werden. Schmp. 140° (Zers.), Ausb. 10 mg (0.5%, bez. auf NiI<sub>2</sub>).

Ni<sub>2</sub>C<sub>15</sub>H<sub>16</sub> (313.7) Ber. Ni 37.45 C 57.41 H 5.14  
Gef. Ni 37.59 C 57.32 H 5.33  
Mol.-Gew. 312 (massenspektrometr.)

e) Pt<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (5) im Gemisch mit Pt<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (6) und einem weiteren π-Cyclopentadienyl-Komplex des Platins: Zu einer Suspension von 1.6 g (6 mMol) PtCl<sub>2</sub><sup>20)</sup> und 3.4 g (39 mMol) Cyclopentadienylnatrium in 20 ccm frisch dest. Cyclopentadien werden 2 ccm THF gegeben. Man läßt 3 Stdn. unter Rühren bei Raumtemp. reagieren und zieht dann das Solvensgemisch i. Ölpumpenvak. ab. Der leidlich trockene Rückstand wird zweimal mit je 20 ccm Hexan ausgewaschen, die Waschlösung über eine G3-Fritte mit 5 cm CaCO<sub>3</sub> als Filterhilfe filtriert. Zuletzt wird noch mit 10 ccm Hexan nachgewaschen. Die auf ca. 10 ccm eingeeengte Lösung wird über eine mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „neutral“ (Akt.-St. IV)<sup>19)</sup> gefüllte Säule (30 × 2.5 cm) in Benzol/Hexan (1 : 1) chromatographiert. Die grüne, zweite Zone enthält das gewünschte Produkt. Das Solvens wird i. Ölpumpenvak. entfernt und das zurückbleibende Öl in 1 ccm Benzol aufgenommen. Man überschichtet mit 10 ccm Pentan und läßt bei -25° auskristallisieren. Das mehrere Stdn. i. Hochvak. getrocknete grüne Pulver enthält in geringer Menge Pt<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> neben Pt<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und einem weiteren π-Cyclopentadienyl-Komplex des Platins. Analysenwerte für das Produkt eines typischen Ansatzes waren C 37.24 und H 3.26.

[180/72]