

Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, XXII¹⁾

Sandwichartig gebaute (Pd–Pd)-Zweikernkomplexe mit brückenbildenden Cyclopentadienyl- und Allyl-Liganden

Helmut Werner^{1a)}*, Alfred Kühn und David John Tune

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Carl Krüger, David John Brauer, Janine C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Postfach 011325, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 6. August 1976

Bei den Reaktionen von $C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)$ ($2-RC_3H_4 = 2-R-Allyl$) mit tertiären Phosphinen oder Phosphiten im Molverhältnis 1:1 entstehen in praktisch quantitativer Ausbeute die Zweikernkomplexe $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2L_2$ (4–20), in denen Palladium in der Oxidationszahl +1 vorliegt. Wie die Kristallstrukturanalysen von **5** ($R = CH_3$, $L = P(C_6H_5)_3$) und **12** ($R = CH_3$, $L = P(OC_6H_4-o-CH_3)_3$) zeigen, sind sowohl der Cyclopentadienyl- als auch der Allyl-Ligand sandwichartig an die Pd₂-Einheit gebunden. Der Pd–Pd-Abstand von 267.9 (in **5**) bzw. 268.9 pm (in **12**) weist auf das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung hin. Aufgrund der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten ist nicht zu entscheiden, ob in 4–20 der Cyclopentadienylring als *pentahapto*- oder *trihapto*-gebundener Ligand vorliegt. Die Reaktivität der Zweikernkomplexe steht mit einer quadratisch-planaren Koordination der Metallatome in Einklang.

Studies on the Reactivity of Metal π -Complexes, XXII¹⁾

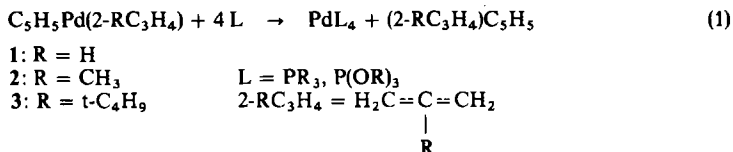
Sandwich-like Dinuclear (Pd–Pd)-Complexes with Bridging Cyclopentadienyl and Allyl Ligands

The reaction of $C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)$ ($2-RC_3H_4 = 2-R-allyl$) with tertiary phosphines or phosphites in the molar ratio of 1:1 produces in practically quantitative yields the dinuclear complexes $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2L_2$ (4–20) in which palladium has the oxidation state +1. The crystal structure analysis of **5** ($R = CH_3$, $L = P(C_6H_5)_3$) and **12** ($R = CH_3$, $L = P(OC_6H_4-o-CH_3)_3$) shows that the cyclopentadienyl as well as the allyl ligand is bonded in a sandwich manner to the Pd–Pd unit. The Pd–Pd distance of 267.9 (in **5**) or 268.9 pm (in **12**) is suggestive of a metal-metal bond. It is not possible to determine whether the cyclopentadienyl ring in 4–20 exists as a *pentahapto*- or *trihapto*-bonded ligand on the basis of the ¹H- and ¹³C n. m. r. data. The reactivity of the dinuclear complexes is in agreement with square planar coordination of the metal atoms.

¹⁾ XXI. Mittel.: G. K. Turner, W. Kläui, M. Scotti und H. Werner, J. Organomet. Chem. **102**, C9 (1975).

^{1a)} Diese Arbeit wurde teilweise am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich durchgeführt.

Bei Untersuchungen der Reaktionen von π -Cyclopentadienyl- π -allyl-palladium-Komplexen mit tertiären Phosphinen und Phosphiten gemäß Gl. (1) hatten wir beobachtet, daß neben den zu erwartenden Zwischenverbindungen mit σ -gebundenen Allyl-Liganden sich noch eine weitere Species bildete, deren Menge entscheidend von den Reaktionsbedingungen und der Art der Reaktionspartner abhing²⁾.



¹H-NMR-Messungen bei variabler Temperatur deuteten daraufhin, daß die unbekannte Species (mit einem charakteristischen Triplett für die Cyclopentadienylprotonen) möglicherweise aus bereits gebildetem PdL₄ und noch nicht umgesetztem C₅H₅Pd(2-RC₃H₄) entsteht. Orientierende Versuche bestätigten diese Vermutung. Bei der Reaktion von **2** mit PdL₄ im Molverhältnis 1:1 bildete sich tatsächlich der gesuchte neue Komplex, zugleich entstand aber auch freies Phosphin bzw. Phosphit, das mit dem Komplex wiederum zu PdL_n (n = 3 oder 4) reagiert.

Erst ein erneutes, systematisches Studium der Reaktionen von **1–3** mit L führte zu einer Klärung dieses Problems. Wir berichten im folgenden über die Isolierung und Charakterisierung neuartiger (Pd–Pd)-Zweikernkomplexe sowie über einige ihrer Reaktionen mit Halogenen, Halogenwasserstoffen und Lewis-Basen. Eine kurze Notiz über die Synthese und Struktur eines ersten Vertreters des Verbindungstyps ist bereits erschienen³⁾.

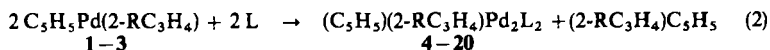
Synthese und Eigenschaften

Unsere früheren NMR-Untersuchungen hatten gezeigt²⁾, daß der leicht zugängliche und für spektroskopische Messungen sehr geeignete 2-Methylallyl-Komplex **2** mit äquimolaren Mengen an tertiärem Phosphin oder Phosphit bereits ab –50°C zu (π -C₅H₅)Pd(σ -2-CH₃C₃H₄)L reagiert. Diese durch π - σ -Umlagerung des Allyl-Liganden entstandene Zwischenverbindung bildet mit einem zweiten Molekül L (z. T. ebenfalls bei tiefer Temperatur) eine nächste, in den meisten Fällen sehr kurzlebige Species, deren Umsetzung mit weiterem L zu den in Gl. (1) angegebenen Produkten führt.

Setzt man **2** jedoch nicht bei –50°C, sondern bei Raumtemperatur z. B. mit Triphenylphosphin in Toluol im Molverhältnis 1:1 um, so kann man orangegelbe Kristalle der Zusammensetzung (C₅H₅)(2-CH₃C₃H₄)Pd₂[P(C₆H₅)₃]₂ (**5**) isolieren. Ihre NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denjenigen der ursprünglich in Lösung nachgewiesenen Verbindung sehr gut überein. Auf analogem Wege (siehe Gl. 2) ist es möglich, ausgehend von **1**, **2** oder **3** die Komplexe **4**, **6**, **10**, **11**, **12**, **13** und **20** darzustellen. Die Isolierung von **7**, **9**, **14**, **15**, **17**, **18** und **19** in analytisch reiner Form bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Die betreffenden Verbindungen zersetzen sich – auch unter N₂ – relativ rasch, was an einer Dunkelfärbung (Pd-Abscheidung) zu erkennen ist.

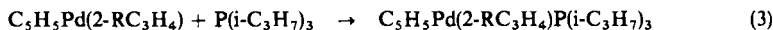
²⁾ G. Parker und H. Werner, Helv. Chim. Acta **56**, 2819 (1973).

³⁾ H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger und D. J. Brauer, Angew. Chem. **87**, 205 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 185 (1975).



	L \ R	H	CH ₃	t-C ₄ H ₉
		4	5	13
			6	14
			7	15
2-RC ₃ H ₄ =	P(i-C ₃ H ₇) ₃		8	16
	P(n-C ₄ H ₉) ₃		9	17
H ₂ C=C=CH ₂	P(OCH ₃) ₃		10	18
	P(OC ₆ H ₅) ₃		11	19
R	P(OC ₆ H ₄ -o-CH ₃) ₃		12	20

Eine besondere Erwähnung verdienen die Reaktionen von **2** und **3** mit P(i-C₃H₇)₃. Bei Raumtemperatur in Toluol entstehen nicht die Zweikernkomplexe **8** bzw. **16**, sondern gemäß Gl. (3) die Verbindungen **21** und **22**, in denen – nach den NMR-Daten zu schließen – eine ($\sigma + \pi$)-Koordination der Allylgruppe an das Palladium⁴⁾ vorliegt. Für ihre Isolierung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Pentan bzw. Benzol als Solvens zu verwenden.



	R
21	CH ₃
22	t-C ₄ H ₉

Es wäre denkbar, daß die überraschende Stabilität von **21** und **22** (die entsprechenden Komplexe mit L = P(C₆H₅)₃, P(OCH₃)₃ oder P(OC₆H₅)₃ reagieren mit L bereits bei ca. 0°C sehr rasch zu PdL₄) darauf zurückzuführen ist, daß die Raumerfüllung des Triisopropylphosphin-Liganden den Angriff eines zweiten Moleküls P(i-C₃H₇)₃ erheblich erschwert und daher eine Reaktion zu Pd[P(i-C₃H₇)₃]_n erst bei erhöhter Temperatur und einer größeren Phosphin-Konzentration erfolgt. In Toluol-Lösung reagiert **21** bei $\approx 30^\circ\text{C}$ und **22** bei $\approx 90^\circ\text{C}$ zu den entsprechenden Zweikernkomplexen **8** bzw. **16**; daneben werden jedoch auch Zersetzungsprodukte beobachtet.

Die Darstellung von Zweikernkomplexen (C₅H₅(all)Pd₂L₂ mit all = 2-ClC₃H₄ und 1,1,2-(CH₃)₃C₃H₂ sowie L = P(C₆H₅)₃ und P(OC₆H₄-o-CH₃)₃ ist bisher nicht gelungen. Bei der Umsetzung von C₅H₅Pd(2-ClC₃H₄) mit L bilden sich die σ -2-Chlorallyl-Palladiumverbindungen C₅H₅Pd(σ -2-ClC₃H₄)L, die bereitwillig (z. T. bereits bei Raumtemperatur) unter Eliminierung von Allen zu C₅H₅Pd(L)Cl reagieren⁵⁾.

Die in Substanz isolierten und durch Elementaranalysen charakterisierten Verbindungen (C₅H₅)(2-RC₃H₄)Pd₂L₂ (siehe auch Tab. 4) sind gelbe Festkörper, deren chemische Eigenschaften hauptsächlich von der Art des Liganden L abhängen. Die Komplexe mit L = P(C₆H₅)₃ sind an Luft relativ stabil und vorzugsweise in polaren Solventien wie CH₂Cl₂ oder Aceton löslich. Sie können aus Toluol/Pentan umkristallisiert werden.

⁴⁾ Für Palladiumkomplexe mit ($\sigma + \pi$)-gebundenen Allyl-Liganden siehe J. Powell und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1967, 1839.

⁵⁾ D. J. Tune und H. Werner, Helv. Chim. Acta 58, 2240 (1975).

Hinreichend stabil bei Raumtemperatur unter Stickstoff sind außerdem **6**, **8**, **12**, **16** und **20**; ihre Lösungen (z.B. in Toluol) beginnen sich allerdings bereits ab 0°C langsam zu zersetzen. Noch weniger beständig (auch in fester Form) sind die Komplexe **7**, **9**, **10**, **11**, **14**, **15**, **17**, **18** und **19**. Bei den Versuchen zu ihrer Isolierung und Reindarstellung trat stets erhebliche Zersetzung ein.

Strukturdaten

Die Aufklärung der Kristallstruktur der relativ stabilen Komplexe **5** und **12** erfolgte durch Röntgenbeugungsanalysen. Durch die Untersuchungen sollte vor allem geklärt werden, wie die Cyclopentadienyl- und die Allylgruppen an die beiden Metallatome gebunden sind.

Beide Strukturen wurden nach der Schweratommethode gelöst⁶⁾ und bis zu den in Tab. 1 angegebenen *R*-Werten verfeinert. In beiden Fällen wurde die Verfeinerung der Lageparameter durch Fehlordnungen der Cyclopentadienyl- und Allylgruppen erschwert. Die Anordnung als verbrückende Liganden steht außer Zweifel; präzise Aussagen zur detaillierten Bindungsgeometrie sind aus den erhaltenen Parametern jedoch nicht abzuleiten.

Tab. 1. Kristallographische Daten

5	12
$C_{45}H_{42}P_2Pd_2$	$C_{51}H_{55}P_2Pd_2O_6$
Mol.-Masse 856.86	Mol.-Masse 1038.03
$a = 966.66$ (4) pm	$a = 1364.2$ (2) pm
$b = 972.5$ (4) pm	$b = 1755.4$ (5) pm
$c = 1086.3$ (3) pm	$c = 1032.6$ (2) pm
$\alpha = 84.15^\circ$	$\alpha = 100.77$ (2)°
$\beta = 81.01$ (2)°	$\beta = 97.36$ (2)°
$\gamma = 72.32$ (3)°	$\gamma = 81.90$ (2)°
$d = 1.492$ g/cm ³	$d = 1.446$ g/cm ³
$Z = 1$	$Z = 2$
Raumgruppe $P\bar{1}$	Raumgruppe $P\bar{1}$
Nonius-Diffraktometer CAD-4	
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 710.69$ pm, Graphit-Monochromator	
3366 Reflexe	3446 Reflexe
davon 1159 unbeobachtet	davon 1569 unbeobachtet
($I/\sigma(I) \leq 2.0$)	
$R = 0.089$	$R = 0.053$

Strukturbeschreibung

Sowohl **5** als auch **12** bilden Molekülgitter im Kristall. Mit $Z = 1$ für **5** führt die Raumgruppe $P\bar{1}$ zu einem Fehlordnungsproblem für die überbrückenden Liganden, da man

⁶⁾ Zu Lösungs- und Rechenmethoden siehe *D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y.-H. Tsay, Chem. Ber.* **107**, 3706 (1974). Listen der Strukturparameter und Atomparameter sind auf Anforderung erhältlich (C. K.).

für das Molekül ein Symmetriezentrum (C_i ($\bar{1}$)) annehmen muß. Die Wahl der Raumgruppe $P\bar{1}$ wird durch die genaue zentrosymmetrische Anordnung der $Pd_2[P(C_6H_5)_3]_2$ -Gruppen des Moleküls im Gitter gerechtfertigt. Die beobachtete Fehlordnung läßt sich nicht durch einfache statistische Überlappung von C_5H_5 - und $2-CH_3C_3H_4$ -Gruppen beschreiben. Eine Differenz-Fourier-Synthese, die nur mit Hilfe der $Pd_2[P(C_6H_5)_3]_2$ -Anteile von **5** berechnet wurde, ergab mehrere sich überlappende Peaks für die überbrückenden Liganden. Dieser experimentellen Elektronendichteverteilung wurde durch die Annahme zweier ungeordneter Fünfringe (s. Abb. 1) ($C-C = 140.0$ pm; zentriert um S_1 und S_2) sowie einer idealisierten $2-CH_3C_3H_4$ -Gruppe ($Csp^2-Csp^2 = 140.0$ pm, $Csp^2-Csp^3 = 150.0$ pm) entsprochen. Wasserstoffatome konnten nicht in das Modell aufgenommen werden.

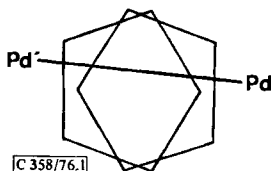
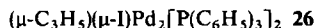
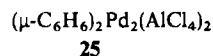
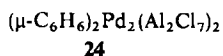
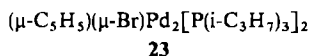


Abb. 1. Fehlordnung der Fünfringe in **5**

Im Fall der Verbindung **12** wurden definierte Positionen für die Atome der verbrückenden Gruppen gefunden. Die Verfeinerung dieser Positionen lieferte jedoch ungewöhnliche $C-C$ -Bindungsabstände (121–165 pm). Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab nach der Verfeinerung zusätzliche Elektronendichte nahe der verbrückenden Kohlenstoff-Atome, wodurch ebenfalls Fehlordnungen angezeigt wurden.

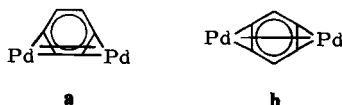
Genaue Angaben über die Wechselwirkungen der verbrückenden Liganden mit dem $Pd-Pd$ -System lassen sich somit nicht aus den Beugungsdaten der Verbindungen **5** und **12** ableiten. In $(\mu-C_5H_5)(\mu-Br)Pd_2[P(i-C_3H_7)_3]_2$ (**23**) ist die Anordnung des Fünfrings gegenüber der Pd_2 -Einheit angenähert spiegelsymmetrisch (C_s)⁷⁾. Die Bindung wird hauptsächlich durch recht kurze $Pd-C_\alpha$ -Kontakte (mittlerer Bindungsabstand 213 pm) und längere $Pd-C_\beta$ -Bindungen (257–262 pm) bewirkt, während die $Pd-C_\gamma$ -Wechselwirkung (272–279 pm) wahrscheinlich nichtbindend ist. Die Autoren schließen daraus auf eine *trihapto*-Koordination des Cyclopentadienylrings⁷⁾.



Die $Pd-\mu-C_5H_5$ -Wechselwirkung in **12** läßt sich sehr gut mit der in **23** gefundenen Geometrie vergleichen ($Pd-C_\alpha$ 208(1)–218(1) pm; $Pd-C_\beta$ 252(1)–259(1) pm). Für **5** führt das angenäherte Modell zu vier $Pd-C(C_5H_5)$ -Abständen (225–262 pm) für jede Einheit. Es muß hier jedoch noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß für das Modell eine Reihe von Annahmen (s. o.) gemacht wurden. Die Unterschiede zwischen **5**, **12** und **23** sind in jedem Fall nur graduell. In diesem Zusammenhang sei

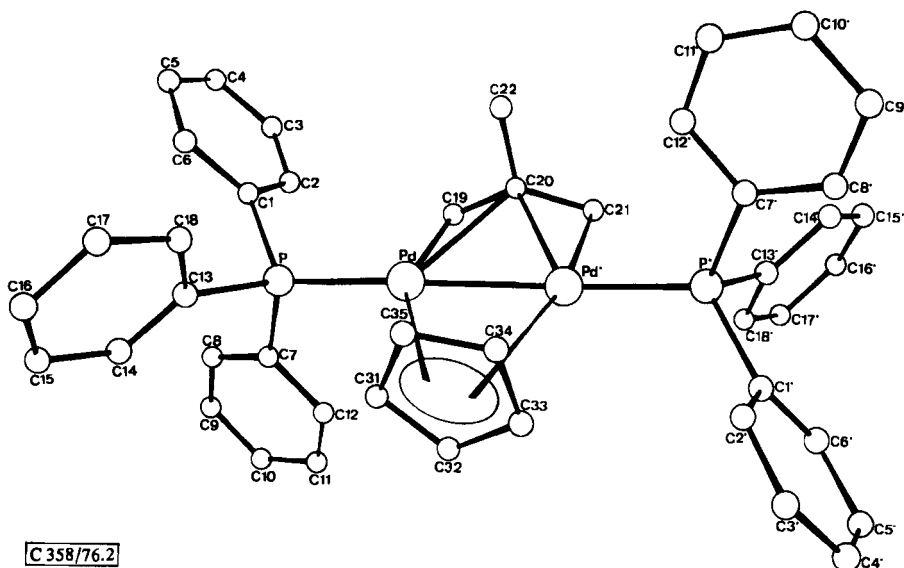
⁷⁾ A. Ducruix, H. Felkin, C. Pascard und G. K. Turner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 615.

auch auf die Struktur von **24** und **25**⁸⁾ hingewiesen. In **24** zeigt sich eine analoge Fehlordnung der Benzolringe, die durch die Modelle **a** und **b** beschrieben werden kann.



In der Verbindung **25** liegt nur die in **a** angegebene Wechselwirkung vor. Es ergibt sich daraus, daß der Energieunterschied zwischen den verschiedenen Rotameren im Kristallgitter wahrscheinlich sehr gering ist.

Die Bindungsverhältnisse zwischen den Pd-Pd-Einheiten und den Methylallylgruppen in **5** und **12** ähneln denen, die in $(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\mu\text{-I})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (**26**) gefunden wurden⁹⁾. Die Wechselwirkung zwischen Pd und 2- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$ ist mit derjenigen zwischen Pd und C_5H_5 , die oben diskutiert wurde, direkt vergleichbar. Die endständigen CH_2 -Kohlenstoffatome sowie das C-Atom 2 von 2- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$ entsprechen dabei den C_α - bzw. C_β -Atomen von C_5H_5 . Die durchschnittlichen Pd- C_α (Allyl)-Abstände in **5**, **12** und **26** betragen 211, 220 und 219 pm, während die Werte für die gemittelten Pd- C_β (Allyl)-Abstände 250, 256 und 244 pm sind.



C 358/76.2

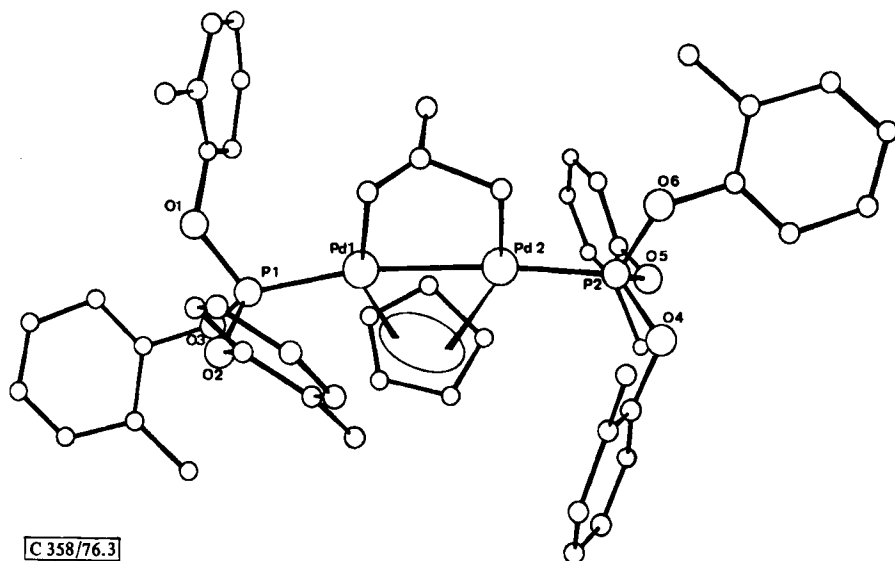
Abb. 2. Kristallstruktur von **5**

In Tab. 2 werden die geometrischen Daten der Schweratom-Gerüste (Pd_2L_2) von **5**, **12**, **23** und **26** (mit $\text{L} = \text{P}$) sowie **24** und **25** (mit $\text{L} = \text{Cl}$) verglichen. In jedem Falle ergibt sich eine fast lineare Anordnung der $\text{L}-\text{Pd}-\text{Pd}-\text{L}$ -Gruppierung (siehe auch Abb. 2 und 3). Zieht man die unterschiedliche Natur der verbrückenden Liganden in Betracht,

⁸⁾ G. Allegra, G. T. Casagrande, A. Immirzi, L. Porri und G. Vitulli, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 289 (1970).

⁹⁾ Y. Kobayashi, Y. Iitaka und H. Yamazaki, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 899 (1972).

so erscheint die geringe Variationsbreite der Pd–Pd-Abstände (12 pm) überraschend. Aus der Gegenüberstellung zu den unterschiedlichen Pd–P-Abständen läßt sich jedoch ableiten, daß kein Zusammenhang zwischen der Metall-Metall-Bindung und der Natur der P-Liganden besteht. Daß der Pd–P-Abstand in 12 kürzer als in 5 ist, überrascht jedoch nicht. Ähnliche Unterschiede wurden in den Verbindungen $(C_2H_4)Ni[P(OC_6H_4-o-CH_3)_3]_2$ (Ni–P 209.5 pm)¹⁰⁾ und $(C_2H_4)Ni[P(C_6H_5)_3]_2$ ¹¹⁾ (Ni–P 215.2 pm) gefunden. Diese Abstandsverkleinerung dürfte wohl auf die besseren π -Acceptor-Eigenschaften der Phosphite gegenüber den Phosphinen zurückzuführen sein.



C 358/76.3

Abb. 3. Kristallstruktur von 12

Tab. 2. Vergleich der Pd-Koordination in $(\mu-X)(\mu-Y)Pd_2L_2$ -Verbindungen (Abstände in pm)

	Pd–Cl	Pd–P	Pd–Pd	Winkel Pd–Pd–L
24 ⁸⁾	245 (1)		257 (1)	175.9 (5)°
25 ⁸⁾	245 (1)		257 (1)	177.8 (5)°
26 ⁹⁾		228 (2)	268.6 (7)	
23 ⁷⁾		229	260.9 (1)	
5		229.6	267.9	176.6°
12		221.4 (3)	268.9 (1)	166.9 (1)°, 173.2 (1)°

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Über die Struktur der Zweikernkomplexe in Lösung geben die NMR-Spektren Auskunft. Von ihren Aussagen interessiert vor allem, ob 1) der Cyclopentadienylring als

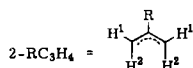
¹⁰⁾ L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **12**, 499 (1973).

¹¹⁾ P. T. Cheng, C. D. Cook, C. H. Koo, S. C. Nyburg und M. T. Shiomi, *Acta Crystallogr., Sect. B* **27**, 1904 (1971); W. Dreissig und H. Dietrich, *ebenda* **24**, 108 (1968).

ein *pentahapto*-¹²⁾ oder ein *trihapto*-koordinierter Ligand vorliegt, und 2) die Allylgruppe an die Pd₂-Einheit symmetrisch π -gebunden ist oder nicht.

In Tab. 3 sind die ¹H-NMR-Daten von 4–20 zusammengestellt. In allen Spektren findet man für die Cyclopentadienylprotonen ein 1:2:1-Triplett mit einer Kopplungskonstante $J(\text{PH})$ von ≈ 1.5 –2.5 Hz. Auch bei tieferer Temperatur (-60°C in $[\text{D}_8]$ -Toluol als Solvens) ist keine Verbreiterung oder gar eine Aufspaltung dieses Triplett-signals festzustellen.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Zweikernkomplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ (60 MHz; chemische Verschiebungen δ in ppm ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)



Komplex	Solvens	δ	C_5H_5 $J(\text{PH})$	δ	H^1 $J(\text{PH})$	H^2 δ	R δ	$J(\text{PH})$
4	CD_2Cl_2	5.42 (t)	1.5	2.18 (q)	8 ^{a)}	0.8 (d) ^{b)}	2.85 (bm)	
5	C_6D_6	5.96 (t)	1.5	2.8 (t)	6.5	1.56 (bs)	1.45 (t)	2.5
6	C_6D_6	5.86 (t)	2	2.9 (t)	6	1.35 (bs)	1.52 (t)	3
7	C_6D_6	5.85 (t)	1.5	^{c)}		^{c)}	^{c)}	
8	C_6D_6	5.94 (t)	1.5	2.9 (t)	6	^{c)}	^{c)}	
9	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	5.74 (t)	1.5	2.85 (t)	6	^{c)}	^{c)}	
10	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	6.14 (t)	2.3	3.45		1.36 (bs)	1.3 (t)	4
11	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	5.88 (t)	2.7	3.07 (t)	8	0.82 (bs)	0.53 (t)	4
12	C_6D_6	5.95 (t)	2.5	2.95 (t)	7.5	0.78 (bs)	0.55 (t)	4
13	C_6D_6	5.87 (t)	1.6	2.53 (t)	5	1.34 (bs)	0.82 (s)	
14	C_6D_6	6.00 (t)	1.6	2.87 (t)	5	1.30 (bs)	1.03 (s)	
15	C_6D_6	5.93 (t)	1.5	2.85 (t)	5	^{c)}	0.93 (s)	
16	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	5.67 (t)	≈ 1.2	2.90 (t)	3.3	^{c)}	1.05 (s)	
17	C_6D_6	5.95 (t)	1.7	3.00 (t)	4.2	^{c)}	1.08 (s)	
18	C_6D_6	6.13 (t)	2	^{c)}		1.30 (bs)	0.95 (s)	
19	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	5.70 (t)	2.3	3.33 (t)	6.2	0.77(bs)	0.52 (s)	
20	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	5.69 (t)	2.2	3.45 (t)	6.3	0.95 (bs)	0.60 (s)	

^{a)} $J(\text{HH}) = 8$;

^{b)} $J(\text{HH}) = 12$;

^{c)} Verdeckt durch Signale von L.

Das ¹³C-NMR-Spektrum (¹H-entkoppelt) von 12 zeigt in $[\text{D}_8]$ -Toluol ebenfalls ein einziges scharfes Signal bei $\delta = 89.6$ ppm (relativ zu TMS) für die Fünfring-C-Atome. Bei Abkühlung auf -60°C tritt keine meßbare Linienverbreiterung verglichen mit dem Standardpeak von TMS ein. Die aus dem nicht-protonentkoppelten Spektrum ermittelte Kopplungskonstante $^1J(\text{CH})_{\text{C}_5\text{H}_5}$ beträgt 164.7 Hz. Sie liegt damit zwischen den Werten, die *Ustynyuk et al.*¹³⁾ als charakteristisch für π -(*pentahapto*)-Cyclopentadienylliganden (175–180 Hz) und σ -(*monohapto*)-Cyclopentadienylliganden (≈ 160 Hz) angeben. Es wäre völlig spekulativ, den Wert von 164.7 Hz im Sinne einer *trihapto*-Koordination

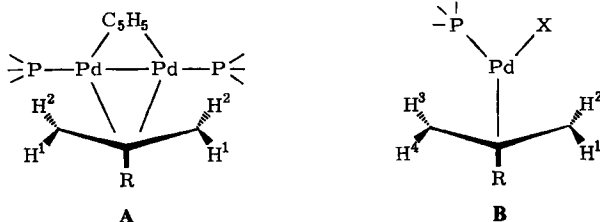
¹²⁾ Zur *hapto*-Nomenklatur siehe *F. A. Cotton*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6230 (1968).

¹³⁾ *Yu. K. Grishin, N. M. Sergeyev und Yu. A. Ustynyuk*, *J. Organomet. Chem.* **34**, 105 (1972).

des C_5H_5 -Rings in **12** zu deuten. Die oben erwähnten Werte von 175–180 und ≈ 160 Hz beziehen sich ausschließlich auf Verbindungen, in denen der betreffende Cyclopentadienylrest an ein Metallatom gebunden ist, während er in den hier beschriebenen Zweikernkomplexen eine Brückenfunktion gegenüber zwei Metallatomen ausübt.

Die durch die NMR-Spektren belegte Äquivalenz der C- und H-Atome der Cyclopentadienylliganden in **4–20** läßt zwei Interpretationen zu. Entweder sind – was wohl am naheliegendsten erscheint – alle C_5H_5 -Kohlenstoffatome an die Pd₂-Einheit gebunden, oder aber (darauf deuten die Kristallstrukturdaten hin) es liegt eine allyl-ähnliche *trihapto*-Koordination vor, und die Ununterscheidbarkeit der CH-Gruppen (bezogen auf die NMR-Zeitskala) ist auf eine schnelle Rotation des Ringes um eine durch den Ringmittelpunkt gehende und senkrecht auf der Pd–Pd-Bindung stehende Achse zurückzuführen. Den Zweikernkomplexen käme dann in Lösung eine fluktuierende Struktur zu, wie sie auch für die analogen μ -Cyclopentadienyl-Verbindungen (μ - C_5H_5)-(μ -X)Pd₂(PR₃)₂ (R = *i*-C₃H₇; X = Cl, Br, J, SC₆H₅; R = C₆H₅, C₆H₁₁; X = Br)^{7,14)} anzunehmen ist.

Eine Ungleichheit der endständigen CH₂-Gruppen des Methylallyl-Liganden, auf die die Kristallstrukturdaten von **5** und **12** hindeuten könnten, ist NMR-spektroskopisch nicht zu belegen. Die Protonen H¹ und H² geben in den Spektren aller untersuchter Verbindungen **4–20** nur jeweils ein Signal, d. h. es gibt keinen Hinweis auf eine ($\sigma + \pi$)-Koordination¹⁵⁾. Es fällt auf, daß von den Kopplungskonstanten $J(PH^1)$ größer als $J(PH^2)$ ist. Dieses Ergebnis, das im Gegensatz zu Befunden an einkernigen π -Allyl-Palladiumkomplexen, z. B. (2-CH₃C₃H₄)Pd(PR₃)X¹⁶⁾, steht, dürfte auf die besondere Lage der brückenbildenden Allylgruppe gegenüber der Pd₂L₂-Einheit zurückzuführen sein. Die schematischen Strukturformeln **A** und **B** machen deutlich, daß in diesen Verbindungen die Anordnung der Phosphoratome zu den CH₂-Gruppen des Allyl-Liganden nicht vergleichbar und daher auch keine Übereinstimmung in den Kopplungskonstanten zu erwarten ist. In dem μ -Allyl- μ -iodo-Komplex **26** wird ebenfalls $J(PH^1)$ wesentlich größer als $J(PH^2)$ gefunden⁹⁾.



Reaktionen

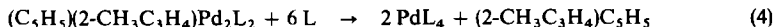
Unsere ursprünglichen Studien über den Verlauf der Reaktionen von $C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)$ mit tertiären Phosphinen und Phosphiten sowie über die Umsetzung von $C_5H_5Pd(2-CH_3C_3H_4)$ mit PdL₄ (L = P(C₆H₅)₃, P(OCH₃)₃, P(OC₆H₅)₃) hatten bereits darauf hingewiesen, daß die Zweikernkomplexe sehr bereitwillig mit Lewis-Basen reagieren.

¹⁴⁾ G. K. Turner, persönliche Mitteilung.

¹⁵⁾ E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle und G. Wilke, J. Organomet. Chem. **97**, 183 (1975).

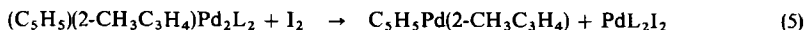
¹⁶⁾ K. Vrieze, A. P. Praat und P. Cossee, J. Organomet. Chem. **12**, 533 (1968).

Die Geschwindigkeit hängt dabei in erster Linie von L und nur in geringem Maße von dem Substituenten R des Allylrestes ab. Bei Verwendung z. B. von **11** als Ausgangskomplex und Zugabe eines sechsfach molaren Überschusses an $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ in Benzol bei Raumtemperatur entsteht rasch eine Zwischenverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{-}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$, die mit weiterem Triphenylphosphit $\text{Pd}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_4$ und das Cyclopentadienderivat $(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{C}_5\text{H}_5$ bildet. Die Reaktion kann summarisch gemäß Gl. (4) formuliert werden.



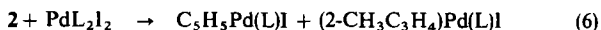
Die ausgeprägte Reaktivität der Zweikernkomplexe gegenüber Lewis-Basen kann wahrscheinlich auch dazu genutzt werden, um „gemischte“ Palladium(0)-Verbindungen $\text{PdL}_n\text{L}'_{4-n}$ darzustellen. Wir haben versucht, durch Reaktion von **11** mit CO einen Carbonyl-triphenylphosphit-palladium-Komplex zu erhalten, dabei aber (neben der primären Bildung eines kurzlebigen Teilchens der vermutlichen Zusammensetzung $\text{Pd}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$) nur die Abscheidung von metallischem Palladium beobachtet.

Ein Aufbrechen der Zweikernstruktur (und damit eine Spaltung der Pd – Pd-Bindung) erfolgt auch bei den Umsetzungen der Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ mit Iod und Halogenwasserstoffen. Hinweise auf den Reaktionsverlauf geben die NMR-Spektren. Läßt man z. B. eine Lösung von **11** in C_6D_6 mit einer äquimolaren Menge I_2 reagieren, so sieht man überraschenderweise zunächst die Signale der Cyclopentadienyl- und Allylprotonen von **2**. Diese verschwinden nach kurzer Zeit wieder und werden durch neue Signale ersetzt, die – wie Kontrollmessungen gezeigt haben – den Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}$ (C_5H_5 $\delta = 5.22$ ppm, d, $J(\text{PH}) = 5$ Hz) und $(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{-Pd}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{I}$ ($=\text{CH}_2$ $\delta = 3.75; 2.3$ ppm, m; CH_3 0.82 ppm, bs) entsprechen. Folgender Zweistufenmechanismus ist anzunehmen:



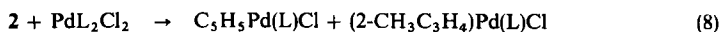
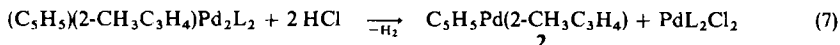
11

2



Die Richtigkeit von Gl. (6) kann durch Umsetzung der leicht zugänglichen Ausgangsverbindung **2**²⁾ und *cis*- $\text{Pd}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{I}_2$ ¹⁷⁾ im Verhältnis 1:1 erbracht werden; dabei entstehen ausschließlich die in der Gleichung angegebenen Produkte. Orientierende Versuche weisen darauf hin, daß die Reaktion von **13** mit I_2 analog verläuft.

Einen ganz ähnlichen Mechanismus (siehe Gl. 7 und 8) postulieren wir für die Reaktionen von $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$, z. B. von **11**, mit HCl. Auch hierbei erscheinen sehr rasch die Signale der C_5H_5 - und CH_3 -Protonen von **2**, die dann durch diejenigen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ (C_5H_5 $\delta = 5.08$ ppm, d, $J(\text{PH}) = 5$ Hz) und $(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{-Pd}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$ (CH_3 $\delta = 0.95$ ppm, bs) ersetzt werden. Der Cyclopentadienyl-Komplex ist unter den gewählten Bedingungen (C_6D_6 gesättigt mit HCl, 25°C) nicht stabil und reagiert weiter zu einer $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}$ -Verbindung, die laut NMR (C_5H_5 $\delta = 4.77$ ppm, t, $J(\text{PH}) = 2.5$ Hz) zwei Triphenylphosphit-Liganden enthält.



Es könnte sein, daß die Bildung von PdL_2Cl_2 ($\text{L} = \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$) (Gl. 7) über $\text{PdL}_2(\text{H})\text{Cl}$ als Zwischenverbindung erfolgt. Nach Untersuchungen von *Ugo* et al.¹⁸⁾ sind Palladium-phosphin-hydrid-Komplexe in saurer Lösung sehr instabil und reagieren mit HX unter H_2 -Entwicklung zu $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$. Die Umsetzung von **2** mit *cis*- $\text{Pd}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$ gemäß Gl. (8) ließ sich wiederum durch ein Kontrollexperiment bestätigen.

Schlußbemerkung

Die Reaktivität der zweikernigen Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ sowohl gegenüber Lewis-Basen als auch gegenüber Lewis-Säuren ist derjenigen einkerniger Palladium(II)-Komplexe mit quadratisch-planarer Koordination vergleichbar. In diesen Komplexen besitzt das Metall 16 Elektronen in der Valenzschale. Eine solche Elektronenkonfiguration könnte auch in den Verbindungen **4–20** vorliegen, obwohl das Palladium hier formal die Oxydationszahl +1 besitzt. Pd^{I} ist ein d^9 -System. Rechnet man zu den 9 Elektronen des Metalls ein Elektron von der Pd–Pd-Bindung, 2 Elektronen von L, 2 Elektronen von der Allylgruppe (die insgesamt ein 4-Elektronen-Donor ist) und 2 Elektronen von dem Cyclopentadienyl-Liganden, so wäre die Zahl 16 erreicht. Dies würde bedeuten, daß im vorliegenden Fall auch die C_5H_5 -Gruppe ein 4-Elektronen-Donor ist, d. h. bindungsmäßig einem Allylrest entspricht. Obwohl die NMR-Daten von **4–20** eine solche Ansicht nicht eindeutig stützen, erscheint sie doch aufgrund der Resultate der Röntgenbeugungsanalysen von **5** und **12** durchaus vertretbar. Damit wäre eine direkte Analogie in bezug auf die Bindungsverhältnisse zwischen den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{X})\text{Pd}_2\text{L}_2$ gegeben; für die letzteren hat die Strukturbestimmung von **23** die allyl-ähnliche Funktion des Fünfrings nachdrücklich bestätigt.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von dem *Schweizerischen Nationalfonds*, in ihrer Schlußphase auch von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Herrn Dr. *W. Buchner* danken wir sehr herzlich für die Durchführung der ^{13}C -NMR-Messungen. Herrn Dr. *G. Parker* sind wir für einige vorbereitende Untersuchungen, Herrn Dr. *G. K. Turner* für wichtige Diskussionsbemerkungen zu großem Dank verpflichtet. Für die Durchführung der Elementaranalysen möchten wir *Fräulein R. Schedl* und *Frau E. Ullrich* herzlich danken.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Phosphine und Phosphite waren Handelsprodukte und wurden vor dem Gebrauch unter N_2 destilliert. Die Darstellung der Palladiumkomplexe **1–3** erfolgte nach Literaturangaben²⁾. – ^1H -NMR-Spektren: JEOL-C-60-HL und Varian T-60. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 90-FT. – Massenspektren: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Die analytischen Daten der isolierten Komplexe sind in Tab. 4 zusammengestellt.

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ (**4–20**):* Zur Lösung von 1 mmol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$ (**1–3**) in 20 ml Toluol gibt man 1 mmol des entsprechenden Phosphins bzw. Phosphits in 10 ml Toluol. Es wird 3–4 h bei Raumtemp. gerührt, wobei ein Farbwechsel von Tiefrot nach Orange eintritt. Die Reaktion von **3** mit $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ muß bei

¹⁷⁾ *F. R. Hartley*, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A* **6**, 119 (1970).

¹⁸⁾ *F. Carlati, R. Ugo* und *F. Bonati*, *Inorg. Chem.* **5**, 1128 (1966).

90°C durchgeführt werden. Nach Entfernen von etwa der Hälfte des Lösungsmittels und Zugabe von ca. 15 ml Pentan wird die Reaktionsmischung 24 h bei -30°C aufbewahrt. Es bilden sich orangegelbe Kristalle, die über eine G3-Fritte filtriert, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Falls beim Abkühlen ölige Produkte entstehen, empfiehlt es sich, das Solvens vollständig zu entfernen, den Rückstand sorgfältig i. Hochvak. zu trocknen und die Umkristallisation aus Benzol/Pentan noch einmal zu wiederholen. Ausb. an Reinsubstanz 70–85%.

Für die Synthese von **10** wird Pentan als Lösungsmittel verwendet. Das Produkt kristallisiert aus der eingeeengten, auf -30°C gekühlten Lösung in Form gelber Nadeln.

Tab. 4. Analytische Daten von $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2L_2$

	-dipalladium(<i>Pd</i> - <i>Pd</i>)	Zers.-P. (°C)	Analyse			
			C	H	Pd	P
4	μ -(Allyl)- μ -(cyclopentadienyl)-bis(triphenylphosphin)-	130	Ber. 62.65 Gef. 63.06	4.78 5.10		
5	μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(2-methylallyl)-bis(triphenylphosphin)-	160–165	Ber. 63.03 Gef. 63.10	4.93 5.03	24.81 24.56	7.22 7.21
6	μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(2-methylallyl)-bis(methyldiphenylphosphin)-		Ber. 57.27 Gef. 57.82	5.22 5.45		
8	μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphin)-		Ber. 49.55 Gef. 49.16	8.47 8.42	32.51 31.93	
10	μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(2-methylallyl)-bis(trimethylphosphit- <i>P</i>)-	93–95	Ber. 30.97 Gef. 31.30	5.20 5.31		
11	μ -Cyclopentadienyl)- μ -(2-methylallyl)-bis(triphenylphosphit- <i>P</i>)-	118–120	Ber. 56.68 Gef. 56.96	4.43 4.31		
12	μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(2-methylallyl)-bis(tri- <i>o</i> -tolylphosphit- <i>P</i>)-	110	Ber. 59.03 Gef. 58.83	5.25 5.16	20.51 20.55	5.97 5.88
13	μ -(<i>tert</i> -Butylallyl)- μ -(cyclopentadienyl)-bis(triphenylphosphin)-	92	Ber. 64.08 Gef. 63.41	5.38 5.34		
16	μ -(<i>tert</i> -Butylallyl)- μ -(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphin)-	91	Ber. Gef.		30.59 30.28	
20	μ -(<i>tert</i> -Butylallyl)- μ -(cyclopentadienyl)-bis(tri- <i>o</i> -tolylphosphit- <i>P</i>)-	80	Ber. 60.06 Gef. 60.13	5.61 5.72	19.72 19.68	

(Cyclopentadienyl)(2-methylallyl)(triisopropylphosphin)palladium (**21**): 227 mg (1 mmol) von **2** werden in 6 ml Pentan gelöst und die dunkelrote Lösung auf -20°C gekühlt. Unter Rühren werden 160 mg (1 mmol) $P(i-C_3H_7)_3$ zugetropft und mit 1 ml Pentan nachgespült. Nach wenigen min scheidet sich aus der Lösung ein hellgelber Feststoff ab. Dieser wird unter Kühlung mit CO_2 /Aceton über eine Umkehrfritte von der Mutterlauge abgetrennt und zweimal mit je 3 ml Pentan (-78°C) gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man hellgelbe, feine Kristalle. Ausb. 194 mg (50%).

$C_{18}H_{33}PPd$ (386.8) Ber. C 55.89 H 8.60 Gef. C 55.32 H 8.69 Mol.-Masse 386 (MS)

(2-*tert*-Butylallyl)(cyclopentadienyl)(triisopropylphosphin)palladium (**22**): 269 mg (1 mmol) **3** werden in 5 ml Benzol gelöst und mit 160 mg (1 mmol) $P(i-C_3H_7)_3$ versetzt. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei ein Farbwechsel von Rot nach Orange eintritt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl mit 3–5 ml Pentan aufgenommen. Durch Abkühlen der Pentan-Lösung auf -78°C erhält man gelbe Kristalle, die noch einmal aus Benzol/Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 325 mg (76%).

$C_{21}H_{39}PPd$ (428.9) Ber. C 58.81 H 9.17 Gef. C 58.66 H 9.23 Mol.-Masse 428 (MS)

Umsetzung von $(C_5H_5)(2-CH_3C_3H_4)Pd_2[P(OC_6H_5)_3]_2$ (11) mit Triphenylphosphit: 28 mg (0.03 mmol) 11 werden in einem NMR-Röhrchen in 1 ml C_6D_6 gelöst und zunächst mit 37 mg (0.06 mmol) $P(OC_6H_5)_3$ versetzt. Man beobachtet eine Intensitätsabnahme der Signale von 11 und das Auftauchen neuer Signale, die den Verbindungen $(C_5H_5)Pd(2-CH_3C_3H_4)[P(OC_6H_5)_3]_2$ (C_5H_5 , $\delta = 6.35$ ppm, s) und $(2-CH_3C_3H_4)C_5H_5$ ²⁾ entsprechen. Bei Zugabe von weiteren 75 mg (0.12 mmol) $P(OC_6H_5)_3$ in zwei etwa gleichen Portionen nimmt zuerst die Konzentration von $(C_5H_5)Pd(2-CH_3C_3H_4)[P(OC_6H_5)_3]_2$ noch zu, dann jedoch sehr rasch ab, und es verbleiben außerhalb des Bereiches der aromatischen Protonen nur die Signale von $(2-CH_3C_3H_4)C_5H_5$. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des organischen Reaktionsproduktes erhält man einen etwas schmierigen Rückstand, der aus Benzol/Pentan umkristallisiert wird. Die erhaltenen farblosen Kristalle zersetzen sich ab $\approx 115^\circ C$ (Lit. für $Pd[P(OC_6H_5)_3]_4$: Zers.-P. $120 - 130^\circ C$ ¹⁹⁾).

Umsetzung von $(C_5H_5)(2-CH_3C_3H_4)Pd_2[P(OC_6H_5)_3]_2$ (11) mit I_2 : 25 mg (0.027 mmol) 11 werden in einem NMR-Röhrchen in ca. 0.8 ml C_6D_6 gelöst und mit 6.8 mg (0.027 mmol) I_2 versetzt. Das sofort nach der Zugabe aufgenommene NMR-Spektrum zeigt neben den Phenyl-Protonen die Signale von 2²⁾, die nach einigen min wieder verschwinden und durch neue Signale im Bereich $\delta = 0.5$ bis 5.5 ppm, die den Verbindungen $C_5H_5Pd[P(OC_6H_5)_3]I$ und $(2-CH_3C_3H_4)Pd[P(OC_6H_5)_3]I$ zuzuordnen sind, ersetzt werden.

Kontrollexperimente: a) 0.02 mmol *cis*- $Pd[P(OC_6H_5)_3]_2I_2$ ¹⁷⁾ werden mit 0.02 mmol 2 in 0.8 ml C_6D_6 umgesetzt. Das NMR-Spektrum zeigt nach wenigen min die gleichen Signale, die in dem Spektrum des Umsetzungsproduktes von 11 mit I_2 beobachtet wurden.

b) $C_5H_5Pd[P(OC_6H_5)_3]I$ wird analog zu $C_5H_5Pd[P(OC_6H_4-o-CH_3)_3]I$ ⁵⁾ dargestellt.

$C_{23}H_{20}IO_3PPd$ (609.0) Ber. C 45.36 H 3.31 Gef. C 45.12 H 3.43

c) Darstellung von $(2-CH_3C_3H_4)Pd[P(OC_6H_5)_3]I$ nach der von Powell und Shaw⁴⁾ angegebenen Methode aus äquimolaren Mengen $[(2-CH_3C_3H_4)PdI]_2$ und $P(OC_6H_5)_3$ in C_6D_6 . Aufnahme des NMR-Spektrums und Vergleich mit demjenigen des Umsetzungsproduktes von 11 mit I_2 .

Umsetzung von $(C_5H_5)(2-CH_3C_3H_4)Pd_2[P(OC_6H_5)_3]_2$ (11) mit HCl: 25 mg (0.027 mmol) 11 werden in einem NMR-Röhrchen in ca. 0.8 ml C_6D_6 gelöst und der im Gasraum über der Lösung befindliche Stickstoff durch HCl verdrängt. Man schüttelt das Röhrchen einige Male kräftig und mißt danach das NMR-Spektrum. Dieses zeigt zunächst die Signale von 2, die jedoch – ganz ähnlich wie bei der Reaktion von 11 mit I_2 – wieder verschwinden und durch Signale ersetzt werden, die den Verbindungen $C_5H_5Pd[P(OC_6H_5)_3]Cl$ und $(2-CH_3C_3H_4)Pd[P(OC_6H_5)_3]Cl$ zuzuordnen sind. Nach ca. 1 h ist an Stelle des C_5H_5 -Signals von $C_5H_5Pd[P(OC_6H_5)_3]Cl$ ein neues bei etwas höherem Feld in ungefähr gleicher Intensität zu beobachten. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes ergeben ≈ 5 mg farblose Kristalle, die laut C,H-Analyse (Gef. C 56.02 H 3.97) etwa der Zusammensetzung $Pd[P(OC_6H_5)_3]_2Cl_2$ entsprechen.

Kontrollexperimente: a) 0.02 mmol *cis*- $Pd[P(OC_6H_5)_3]_2Cl_2$ ¹⁷⁾ werden mit 0.02 mmol 2 in ca. 0.8 ml C_6D_6 umgesetzt. Das NMR-Spektrum zeigt nach etwa 15 min die Signale von $C_5H_5Pd[P(OC_6H_5)_3]Cl$ und $(2-CH_3C_3H_4)Pd[P(OC_6H_5)_3]Cl$.

b) Darstellung von $C_5H_5Pd[P(OC_6H_5)_3]Cl$ analog zu derjenigen von $C_5H_5Pd[P(OC_6H_4-o-CH_3)_3]Cl$ ⁵⁾.

$C_{23}H_{20}ClO_3PPd$ (517.5) Ber. C 53.38 H 3.90 Gef. C 52.46 H 3.74

c) Darstellung von $(2-CH_3C_3H_4)Pd[P(OC_6H_5)_3]Cl$ nach Lit.⁴⁾ aus äquimolaren Mengen $[(2-CH_3C_3H_4)PdCl]_2$ und $P(OC_6H_5)_3$ in C_6D_6 . Das NMR-Spektrum stimmt mit demjenigen des Umsetzungsproduktes von 11 mit HCl im Bereich $\delta = 0.5$ bis 3.0 ppm vollständig überein.

¹⁹⁾ L. Malatesta und M. Angoletta, J. Chem. Soc. 1957, 1186.