

Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, XXXI¹⁾

Zweikernige Palladium(I)-Komplexe mit brückenbildenden Carboxylat-Liganden

Helmut Werner* und Hans-Jürgen Kraus

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

Eingegangen am 13. Juni 1979

Bei den Reaktionen der Palladium(II)-Komplexe $[2\text{-RC}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOR}')_2$ [$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$ und $\text{R}' = \text{CH}_3$ (**3**), C_6H_5 (**7**), CF_3 (**9**)] mit der äquimolaren Menge $\text{Pd}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ in Hexan entstehen in sehr guter Ausbeute die Zweikernkomplexe $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\text{OCOR}')\text{Pd}_2[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ (**6**, **8**, **10**), in denen Palladium in der Oxidationszahl +1 vorliegt. Die Synthese von $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OCOCH}_3)\text{Pd}_2[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ (**15**) geht aus von den Diolefin-Komplexen $[\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Pd}]_2(\text{OCOCH}_3)_2$ (**11**) und $[\text{Cl}(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{Pd}]_2(\text{OCOCH}_3)_2$ (**12**), die mit TiC_5H_5 zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{dien})\text{OCOCH}_3$ [$\text{dien} = 1,3\text{-C}_6\text{H}_8$ (**13**), $1,3\text{-C}_7\text{H}_{10}$ (**14**)] reagieren. Aus **13** oder **14** und $\text{Pd}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ entsteht **15**. In den Komplexen **11**–**14** ist das Diolefin nur über eine C=C-Bindung (*dihapto*) koordiniert. – Bei der Reaktion von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit $\text{Pd}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ oder $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ entsteht die Verbindung $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ (**17**), die einen *O,O*-gebundenen und einen C-gebundenen Acetylacetonatliganden enthält.

Studies on the Reactivity of Metal π -Complexes, XXXI¹⁾

Dinuclear Palladium(I) Complexes with Bridging Carboxylate Ligands

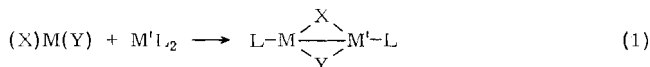
The reaction of $[2\text{-RC}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOR}')_2$ [$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$ and $\text{R}' = \text{CH}_3$ (**3**), C_6H_5 (**7**), CF_3 (**9**)] with an equimolar amount of $\text{Pd}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ in hexane produces in very good yields the dinuclear complexes $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\text{OCOR}')\text{Pd}_2[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ (**6**, **8**, **10**) in which palladium has the oxidation state +1. The synthesis of $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OCOCH}_3)\text{Pd}_2[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ (**15**) starts with the diolefin complexes $[\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Pd}]_2(\text{OCOCH}_3)_2$ (**11**) and $[\text{Cl}(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{Pd}]_2(\text{OCOCH}_3)_2$ (**12**) which react with TiC_5H_5 to give $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{dien})\text{OCOCH}_3$ [$\text{dien} = 1,3\text{-C}_6\text{H}_8$ (**13**), $1,3\text{-C}_7\text{H}_{10}$ (**14**)]. The reaction of **13** or **14** with $\text{Pd}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ gives **15**. In the complexes **11**–**14** the diolefin is coordinated only with one C=C bond (*dihapto* link). – The reaction of $\text{Pd}(\text{acac})_2$ with either $\text{Pd}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ or $\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ leads to $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ (**17**) which contains one *O,O*-bonded and one C-bonded acetylacetonate ligand.

1. Einführung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Reaktivität von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Metallkomplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$ hatten wir kürzlich den Zugang zu einer neuen Klasse von Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindung gefunden²⁾. Durch Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$ mit einer Lewis-Base $\text{L}^{2,3)}$ oder mit einem Bis(phosphan)-Metallkomplex ML_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)^{4,5)} erhält man meist quantitativ die Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{M}_2\text{L}_2$, in denen beide π -ge-

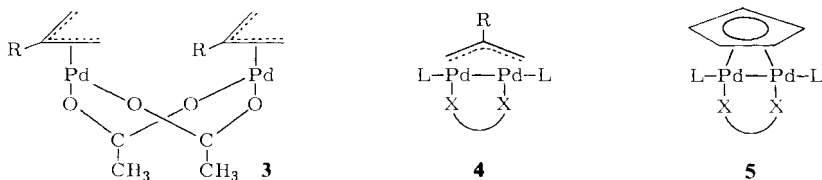
bundenen Liganden (der Cyclopentadienyl- und der Allyl-Ligand) an *beide* Metallatome koordiniert sind und somit eine Brückenfunktion einnehmen. Statt *einer* C_5H_5 - und *einer* $2-RC_3H_4$ -Gruppe können auch *zwei* $2-RC_3H_4$ -Gruppen oder *ein* Halogen und *eine* Allylgruppe als Brückenliganden vorliegen^{1,4)}. Die Synthese von Komplexen $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)MM'L_2$ und $(2-RC_3H_4)_2MM'L_2$ mit zwei *verschiedenen* Metallatomen ($M = Pd, M' = Pt$) ist ebenfalls gelungen⁶⁾.

Die durch die bisherigen Arbeiten^{1,4-6)} sich abzeichnende Anwendungsbreite des in Gl. (1) allgemein formulierten Synthesepinzips, das wir vereinfacht als „1 + 1“-Addition bezeichnen, veranlaßte uns, auch noch andere Liganden X und Y als C_5H_5 , $2-RC_3H_4$, Halogen und Pseudohalogen (wie z. B. SR⁷⁾) als Koordinationspartner zu testen. Dabei interessierte uns vor allem das Acetat-Ion (wie z. B. SR⁷⁾) als Koordinationspartner zu testen. Dabei interessierte uns vor allem das Acetat-Ion (wie z. B. SR⁷⁾) als Koordinationspartner zu testen. Dabei interessierte uns vor allem das Acetat-Ion (wie z. B. SR⁷⁾) als Koordinationspartner zu testen. Dabei interessierte uns vor allem das Acetat-Ion (wie z. B. SR⁷⁾) als Koordinationspartner zu testen.



Palladiumkomplexe mit brückenbildenden Acetatgruppen, wie z. B. **3**, sind bekannt⁸⁾, doch enthalten diese *keine* Metall-Metall-Bindung; die Oxidationszahl des Palladiums in **3** ist +2. In einem Komplex der allgemeinen Zusammensetzung **4** oder **5** mit $\bar{X}\bar{X} = \text{OC}(\text{CH}_3)\text{O}$ hätte das Palladium jedoch die Oxidationszahl +1 und es wäre daher – wenn man Diamagnetismus voraussetzt – eine Pd–Pd-Bindung zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und Eigenschaften solcher Pd^I–Pd^I-Verbindungen mit brückenbildenden Acetat-, Benzoat- und Trifluoracetat-Liganden sowie über Versuche, auch das Acetylacetonat-Ion als Brückenligand einzuführen.

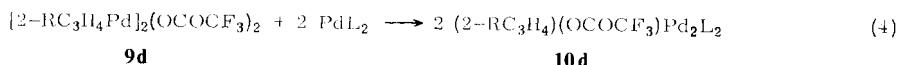
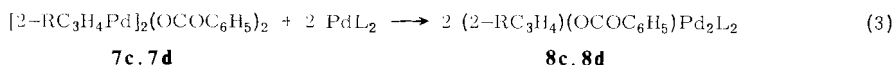
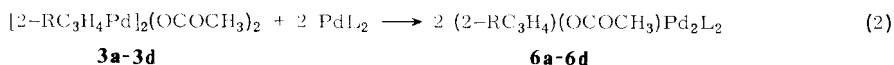


2. Die Kombination Allyl/Carboxylat

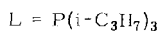
Von den beiden Synthesewegen für die Komplexe $(\mu-X)(\mu-Y)Pd_2L_2$ – 1. $(X)Pd(Y) + L$, und 2. $(X)Pd(Y) + PdL_2$ – kommt der erste für die Verbindungen des Typs **4** nicht in Betracht. Die Zweikernkomplexe **3** reagieren mit Lewis-Basen L, wie z. B. PPh_3 oder $AsPh_3$, im Molverhältnis 1:2 nicht zu $(2-RC_3H_4)(\text{OCOCH}_3)_2Pd_2L_2$ sondern zu $(2-RC_3H_4)_2Pd(L)(\text{OCOCH}_3)$ ⁹⁾.

Solche einkernigen Verbindungen, und zwar mit $L = P(i-C_3H_7)_3$, sind auch das Hauptprodukt bei den Reaktionen von **3a–d** mit $Pd[P(i-C_3H_7)_3]_2$ bei Raumtemperatur in Benzol. Setzt man die gleichen Reaktionspartner jedoch bei -50°C in Hexan um und

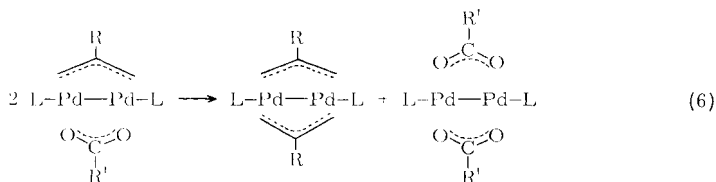
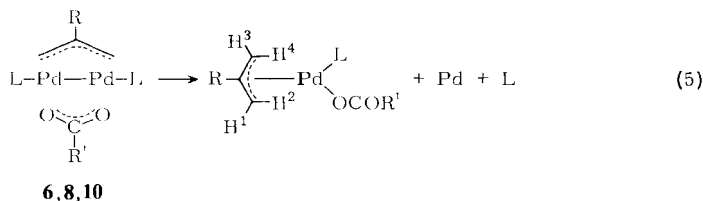
läßt langsam erwärmen, so werden die gesuchten Zweikernkomplexe **6a–d** gemäß Gl. (2) in guten Ausbeuten erhalten. Auf analogem Wege – siehe Gl. (3) und (4) – sind auch die entsprechenden Komplexe **8c**, **8d** und **9d** mit Benzoat und Trifluoressigsäure als Brückenliganden zugänglich. Die für ihre Synthese benötigten Ausgangsverbindungen **7c**, **7d** und **9d** wurden nach bekannten Methoden⁸⁾ aus $[2\text{-RC}_3\text{H}_4\text{PdCl}]_2$ und $\text{AgOCOC}_6\text{H}_5$ bzw. aus **3d** und Trifluoressigsäure hergestellt. Erstmals synthetisiert wurden auch die 2-Chlorallyl-Komplexe $[2\text{-ClC}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOR}')_2$ ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3$), die jedoch in Hexan bei tiefen Temperaturen praktisch unlöslich sind und unter diesen Bedingungen daher nicht mit $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ reagieren.



	R
a	H
b	CH ₃
c	i-C ₃ H ₇
d	t-C ₄ H ₉



Die nach Gl. (2)–(4) erhaltenen Zweikernkomplexe bilden gelbe Feststoffe, die nur wenig luftempfindlich sind und sich in den meisten organischen Solvenzien gut lösen. In Benzol beobachtet man gemäß Gl. (5) eine langsame Reaktion (unter gleichzeitiger Metallabscheidung) zu den entsprechenden einkernigen Verbindungen $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{-Pd}(\text{L})\text{OCOR}'$. Der Prozeß läßt sich NMR-spektroskopisch sehr gut verfolgen und ist z. B. für **6d** bei Raumtemperatur nach ca. 14 h beendet. Die ¹H-NMR-Daten der Komplexe $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{L})\text{OCOR}'$ ($\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$) sind in Tab. 1 zusammengestellt.



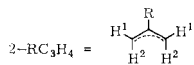
Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3](\text{OCOR}')^{\text{a}}$ [60 MHz; chemische Verschiebungen δ in ppm ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz. Für Zuordnung siehe Gl. (5)]

R	R'	Solvens	δ (H ¹)	δ (H ²)	J (PH)	δ (H ³)	δ (H ⁴)	δ (R')
H	CH ₃	CDCl ₃	4.65 (m)	3.58 (bs)		2.10 (d) ^b	1.60 (d) ^c	2.03 (s)
CH ₃	CH ₃	C ₆ D ₆	4.62 (d) ^d	3.64 (d)	9.0	e)	e)	2.23 (s)
i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ D ₆	4.76 (d) ^f	3.80 (d)	9.0	e)	e)	2.40 (s)
t-C ₄ H ₉	CH ₃	CDCl ₃	4.80 (m)	3.74 (d)	7.8	3.28 (bs)	e)	2.0 (s)
i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ D ₆	4.73 (d) ^d	3.83 (d)	9.0	e)	e)	8.67 – 7.0 (m)
t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₆ D ₆	4.73 (m)	3.82 (d)	9.0	3.30 (bs)	e)	8.20 – 7.27 (m)
t-C ₄ H ₉	CF ₃	CDCl ₃	4.92 (m)	3.55 (d)	9.0	2.92 (m)	e)	

^a) Angaben für die P(i-C₃H₇)₃-Protonen wurden der Einfachheit halber weggelassen; man beobachtet stets ein Multipllett für PCHCH₃ bei $\delta = 2.5 - 1.3$ und ein Dublett von Dubletts für PCHCH₃ bei $\delta = 1.3 - 0.7$. – ^b) $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 5.0$. – ^c) $J(\text{H}^2\text{H}^4) = 3.0$. – ^d) $J(\text{PH}) = 6.0$. – ^e) Verdeckt von Signalen der P(i-C₃H₇)₃-Protonen. – ^f) $J(\text{PH}) = 7.2$.

Eine Komproportionierung gemäß Gl. (6) ließ sich auch oberhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Zweikernkomplexe nicht beobachten. Eine solche Ligandenübertragungsreaktion findet jedoch unter massenspektrometrischen Bedingungen statt, wie z. B. das Auftreten der Ionen $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{L}_2^+$ und $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}_2\text{L}_2^+$ im Massenspektrum von **6a** anzeigt. Wegen der geringen Flüchtigkeit der Verbindungen $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\text{OCOR}')\text{Pd}_2\text{L}_2$ mußte bei der Aufnahme der Massenspektren eine relativ hohe Einlaßtemperatur gewählt werden, was auch die meist sehr geringen Intensitäten der Peaks im Bereich hoher Massen/Ladungs-Verhältnisse erklärt. Eine sichere Zuordnung der Fragmente mit einem und mit zwei Palladiumatomen ist aufgrund der charakteristischen Isotopenmuster möglich ¹⁰).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Zweikernkomplexe $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\text{OCOR}')\text{Pd}_2[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$, in C₆D₆ (60 MHz; chemische Verschiebungen δ in ppm ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)



Komplex	δ (H ¹)	δ (H ²)	δ (R)	δ (R')
6a	2.61 (m)	1.43 (m)	a)	2.05 (s)
6b	2.71 (m)	1.57 (m)	1.87 (t) ^b	2.03 (s)
6c	2.73 (m)	1.55 (m)	c)	2.10 (s)
6d	2.78 (m)	e)	1.48 (s)	2.10 (s)
8c	2.61 (m)	1.61 (m)	c)	7.20 (m), 8.30 (m) ^d
8d	2.85 (m)	1.55 (m)	1.50 (s)	7.22 (m), 8.37 (m) ^d
10d	2.88 (m)	1.55 (m)	1.35 (s)	—

^a) Signal nicht genau lokalisierbar. – ^b) $J(\text{PH}) = 5.0$. – ^c) Verdeckt von Signalen der P(i-C₃H₇)₃-Protonen. – ^d) Intensität der Signale bei $\delta = 7.20$ bzw. 7.22 entspricht 3H, diejenige der Signale bei $\delta = 8.30$ bzw. 8.37 entspricht 2H.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Zweikernkomplexe mit brückenbildenden Allyl- und brückenbildenden Carboxylat-Liganden sind in Tab. 2 zusammengestellt. Es wurde dabei auf eine Angabe der P(i-C₃H₇)₃-Protonensignale verzichtet, da deren Lage nur wenig von den

Substituenten R und R' beeinflusst wird. Man beobachtet in den Spektren von **6**, **8**, **10** für die PCHCH₃-Protonen ein breites Multiplett der relativen Intensität 6 im Bereich von $\delta = 2.5 - 1.6$ und für die PCHCH₃-Protonen ein Pseudo-Quartett der relativen Intensität 36 im Bereich von $\delta = 1.5 - 0.7$. Die Kopplung der Methylprotonen der Isopropylreste mit *beiden* Phosphoratomen weist auf das Vorliegen einer linearen P – Pd – Pd – P-Einheit hin³⁾. Für die *syn*- und *anti*-Protonen, H¹ und H², der Allyl-Liganden findet man stets schlecht aufgelöste Multipletts, deren chemische Verschiebung derjenigen der Allyl-Protonen von (C₅H₅)(2-RC₃H₄)Pd₂[P(i-C₃H₇)₃]₂ und (2-RC₃H₄)₂Pd₂[P(i-C₃H₇)₃]₂ entspricht^{1,3,5)}. Die vorgeschlagene *symmetrische* Struktur der Zweikernkomplexe **6**, **8**, **10** wird durch die Aufspaltung des Signals der CH₃-Protonen der 2-Methylallylgruppe von **6b** in ein Triplett gestützt.

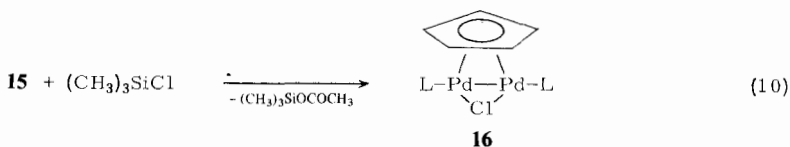
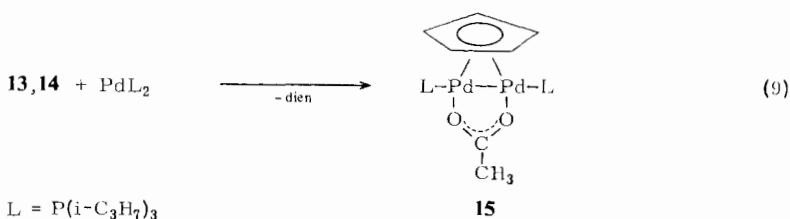
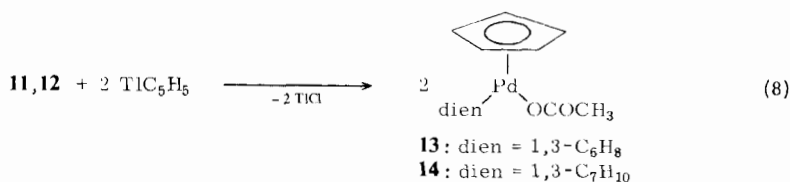
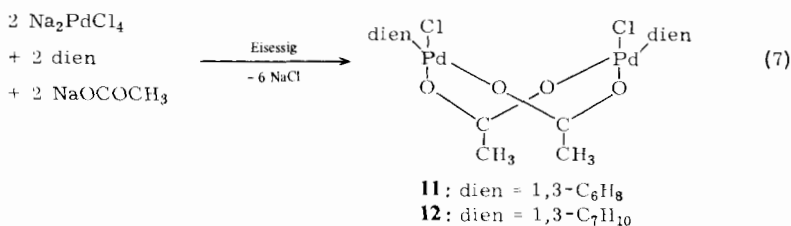
3. Die Kombination Cyclopentadienyl/Acetat

Der Zugang zu einem Zweikernkomplex des Typs **5** mit $\widehat{X}X = \text{OC}(\text{CH}_3)\text{O}$ (Acetat) gelang auf völlig unerwartete Weise. Wir hatten versucht, nach der Methode von *Volger*¹¹⁾ (die sich für die Darstellung der Komplexe [2-RC₃H₄PdCl]₂ auch bei unseren Arbeiten sehr bewährt hat) durch Umsetzung von Na₂PdCl₄ mit 1,3-Cyclohexadien in Eisessig die schon länger bekannte Verbindung [C₆H₉PdCl]₂¹²⁾ zu synthetisieren, erhielten stattdessen jedoch in guter Ausbeute ein Produkt der Zusammensetzung [Cl(C₆H₈)Pd]₂-(OCOCH₃)₂ (**11**). Mit 1,3-Cycloheptadien entsteht entsprechend [Cl(C₇H₁₀)Pd]₂-(OCOCH₃)₂ (**12**). Beide Verbindungen sind hellgelbe Festkörper, die an Luft weitgehend beständig sind (vor allem **12**) und sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme gesättigter Kohlenwasserstoffe, gut lösen. Der dimere Charakter ist am Beispiel **12** durch Molmassebestimmung (in Benzol) gesichert.

11 und **12** sind – wie der in Gl. (7) skizzierte Strukturvorschlag deutlich macht – Analoga der von *Powell* und *Jack*¹³⁾ beschriebenen, carboxylat-verbrückten Zweikernkomplexe [X(L)Pd]₂(OCOR)₂ (X = Cl, Br, I; L = PMe₂Ph, AsMe₂Ph; R = CH₃, CH₂Cl, C(CH₃)₃ etc.). Den Beweis für die monoolefinartige Koordination (*dihapto*-Bindung) des 1,3-Cyclohexadiens und 1,3-Cycloheptadiens in **11** und **12** liefern die ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3). In diesen findet man für die olefinischen Kohlenstoffatome jeweils *vier* verschiedene Signale, von denen drei (wahrscheinlich diejenigen der C-Atome der koordinierten Doppelbindung und des dazu benachbarten sp²-hybridisierten C-Atoms) sehr stark gegenüber freiem 1,3-C₆H₈ [$\delta(\text{C-1}) = 124.6$, $\delta(\text{C-2}) = 126.1$, in CDCl₃¹⁴⁾] bzw. freiem 1,3-C₇H₁₀ [$\delta(\text{C-1}) = 125.6$, $\delta(\text{C-2}) = 133.2$, in CCl₄¹⁵⁾] nach höherem Feld verschoben sind. Von ein- oder zweikernigen Metallkomplexen mit *dihapto*-gebundenem 1,3-Cyclohexadien oder 1,3-Cycloheptadien ist unseres Wissens nur ein Beispiel, nämlich der Komplex C₅H₅Mn(CO)₂C₆H₈¹⁶⁾ bekannt; ¹³C-NMR-Daten sind davon bisher jedoch nicht mitgeteilt worden.

Die Reaktionen von **11** und **12** mit TiC₅H₅ führen gemäß Gl. (8) unter Spaltung der Acetatbrücken zu den monomeren Cyclopentadienylpalladium-Komplexen C₅H₅Pd(dien)OCOCH₃ (**13**, **14**), in denen das Diolefin wiederum nur über *eine* C=C-Bindung koordiniert ist. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten dieser Verbindungen (von **14** nur ¹H) sind in Tab. 3 angegeben. **13** bildet hellrote, stark riechende, luftempfindliche Kristalle, die bei Raumtemperatur unter Stickstoff stabil sind und sich ab 38°C zersetzen. Wesentlich

instabiler ist der Komplex **14**, der sich schon bei 20°C in fester Form langsam zersetzt, so daß auch keine befriedigenden Analysenwerte erhalten wurden.



13 und **14** sind in organischen Solvenzien sehr gut löslich. Sie reagieren z. B. in Benzol oder Hexan bereitwillig sowohl mit freiem Triisopropylphosphan als auch mit Pd[P(i-C₃H₇)₃]₂. Während im ersten Fall nach Aussage des NMR-Spektrums ein Produktgemisch entsteht, in dem **15** in geringer Menge nachweisbar ist, entsteht mit Pd[P(i-C₃H₇)₃]₂ der gesuchte Zweikernkomplex (C₅H₅)(OCOCH₃)Pd₂[P(i-C₃H₇)₃]₂ in guter Ausbeute [Gl. (9)]. Der orangefarbene Feststoff ist bemerkenswert stabil und zersetzt sich erst nach mehreren Tagen an Luft. Das ¹H-NMR-Spektrum von **15** (Tab. 3) zeigt neben den Signalen der Acetat- und Phosphanprotonen ein 1:2:1-Triplett für die C₅H₅-Protonen, das von der Kopplung mit 2 äquivalenten Phosphorkernen herrührt.

Die Synthese des zu **15** analogen μ -Trifluoroacetato-Komplexes (C₅H₅)(OCOCF₃)Pd₂[P(i-C₃H₇)₃]₂ ist nicht gelungen. Bei der Reaktion von **15** mit CF₃CO₂H entsteht zwar Essigsäure (NMR), doch beobachtet man statt eines neuen C₅H₅-Signals im ¹H-NMR-

Spektrum im Bereich von $\delta = 5.5-4.0$ zwei Multipletts (entsprechend je 2H), die auf die Bildung eines substituierten Cyclopentadienylrings hinweisen. Mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ reagiert **15** glatt unter Austausch des Acetat-Brückenliganden gegen Chlorid zu $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ (**16**) [Gl. (10)]. Dieser Komplex ist auch ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]\text{Cl}$ und Mg oder $\text{LiAlH}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)_3$ (allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute) zugänglich¹⁷⁾.

Tab. 3. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **11–15** [¹H: 60 MHz; ¹³C: 90 MHz, in Off-Resonanz; chemische Verschiebungen δ in ppm ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten *J* in Hz]

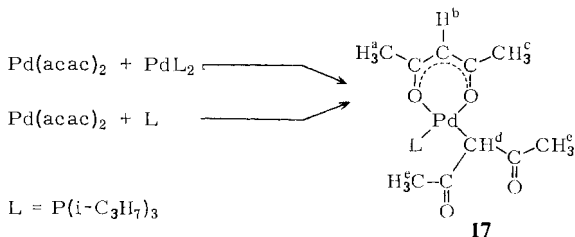
	Komplex	Solvens	δ (CH)	δ (CH ₂)	δ (CH ₃ CO ₂)	δ (C ₅ H ₅)
¹ H:	11	CDCl ₃	5.62 – 4.86 (m)	2.58 – 1.0 (m)	2.02 (s)	
	12	CDCl ₃	5.66 – 4.6 (m)	2.66 – 1.0 (m)	2.02 (s)	
	13	C ₆ D ₆	5.6 – 4.6 (m)	1.66 – 0.8 (m)	1.63 (s)	5.75 (s)
	14	C ₆ D ₆	4.87 – 4.18 (m)	1.7 – 0.7 (m)	1.73 (s)	5.73 (s)
	15^{a)}	C ₆ D ₆			2.01 (s)	5.08 (t) ^{b)}
¹³ C:	11	CDCl ₃	101.4 (d)	26.1 (t)	170.1 (s) ^{c)}	
			81.6 (d)	24.3 (t)	21.1 (q) ^{d)}	
			74.1 (d)			
			68.9 (d)			
	12	CDCl ₃	110.5 (d)	33.6 (t)	169.6 (s) ^{c)}	
			87.7 (d)	32.2 (t)	21.1 (q) ^{d)}	
			78.1 (d)	21.1 (t)		
			72.5 (d)			
	13	C ₇ D ₈ ^{e)}	87.2 (d)	29.8 (t)	168.7 (s) ^{c)}	93.4 (d)
68.5 (d)			22.3 (t)	22.0 (q) ^{d)}		
66.4 (d)						
			58.7 (d)			

^{a)} Signale der P(i-C₃H₇)₃-Protonen bei $\delta = 2.1$ (CH) und 1.2 (CH₃). – ^{b)} *J* = 2.6. – ^{c)} Signal von CH₃CO₂. – ^{d)} Signal von CH₃CO₂. – ^{e)} Bei –30°C.

4. Versuche zur Synthese zweikerniger μ -Acetylacetonato-(Pd–Pd)-Komplexe

Aufgrund der gelungenen Synthese von **6a–d**, **8c**, **8d** und **10d** hatten wir erwartet, daß Komplexe des allgemeinen Typs **4** auch mit $\widetilde{\text{X}}\text{X} = \text{Acetylacetonat}$ (acac) erhalten werden können. Die Reaktion von (2-t-C₄H₉C₂H₄)Pd(acac), dargestellt aus **3d** und Acetylaceton in Gegenwart von Na₂CO₃, mit Pd[P(i-C₃H₇)₃]₂ scheint in der Tat einen solchen Komplex (2-t-C₄H₉C₂H₄)(acac)-Pd₂[P(i-C₃H₇)₃]₂ zu ergeben [¹H-NMR (in C₆D₆): $\delta = 0.95$ (s), 9 H, t-C₄H₉; 1.60 (bs), 2 H, H¹; 1.88 (s), 6 H, CH(COCH₃)₂; 2.33 (m), 2 H, H²; 5.30 (s), 1 H, CH(COCH₃)₂; für Zuordnung der Allylprotonen H¹ und H² siehe Tab. 2], doch konnte dieser bisher nicht in reiner Form isoliert werden.

Pd(acac)₂ reagiert mit einer äquimolaren Menge Pd[P(i-C₃H₇)₃]₂ in Benzol zu Pd(acac)₂P(i-C₃H₇)₃ (**17**) und nicht zu (acac)₂Pd₂[P(i-C₃H₇)₃]₂. Auch bei sehr langsamem Umsatz (Raumtemperatur, Reaktionszeit 12 h) läßt sich eine Bildung des gesuchten Zweikernkomplexes nicht nachweisen. **17** entsteht auch aus Pd(acac)₂ und freiem Triisopropylphosphan; für die Darstellung ist diese Reaktion vorzuziehen.



Die ^1H -NMR-Daten [$\delta = 1.63$ (s), 3 H, H^a ; 1.88 (s), 3 H, H^c ; 2.58 (s), 6 H, H^e ; 3.68 (d), 1 H, H^d , $J(\text{PH}) = 4.6$ Hz; 5.17 (s), 1 H, H^b ; in C_6D_6] belegen, daß ein Acetylacetonatligand chelatartig *O,O*-gebunden und der zweite einzähnig *C*-gebunden vorliegt. Die Eigenschaften von **17** sind denen der kürzlich beschriebenen Verbindung $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{PPh}_3$ ¹⁸⁾ sehr ähnlich.

5. Schlußbemerkung

Das Syntheseprinzip der „1 + 1“-Addition [Gl. (1)] läßt sich auch für die Darstellung von (*Pd*–*Pd*)-Zweikernkomplexen mit $\text{X} = 2\text{-R-Allyl}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$) und $\text{Y} = \text{Carboxylat } \text{OCOR}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CF}_3$) als Brückenliganden anwenden. Die so erhaltenen Verbindungen **6a–d**, **8c**, **8d** und **10d** sind bemerkenswert stabil und dissoziieren in Lösung nicht – wie es im Fall der Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ teilweise zu beobachten ist⁵⁾ – in $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{OCOR}')$ und PdL_2 . Obwohl eine partielle Spaltung der Carboxylatbrücke in **6**, **8** und **10** durch Lewis-Basen (z. B. durch Olefine) bisher nicht gelungen ist, sollte es sich lohnen, die katalytische Aktivität der Komplexe einmal zu testen. Die Arbeiten von *Teyssie et al.*¹⁹⁾ weisen hierfür den Weg.

Gemäß einer etwas modifizierten „1 + 1“-Addition (wobei als Edukte $(\text{X})\text{Pd}(\text{Y})$ die recht labilen Diolefin-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{dien})\text{OCOCH}_3$ mit $\text{dien} = 1,3\text{-C}_6\text{H}_8$ oder $1,3\text{-C}_7\text{H}_{10}$ verwendet wurden) ist auch die Darstellung der Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OCOCH}_3)\text{-Pd}_2[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ (**15**) gelungen. Die in diesem Fall sehr ausgeprägte Stabilität der Zweikernstruktur zeigt sich z. B. in der Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, die in sehr guter Ausbeute unter Acetat/Chlorid-Austausch zu **16** führt. Im Gang befindliche Untersuchungen deuten an, daß auch an anderen Systemen $(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2\text{L}_2$ ein Brückenligandenaustausch möglich ist und sich damit ein weiterer Weg zu (*Pd*–*Pd*)-Zweikernkomplexen eröffnet.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* durch Personal- und Sachmittelsowie von den Firmen *DEGUSSA* und *BASF Aktiengesellschaft* durch wertvolle Chemikalienspenden unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.-P. Kneis für NMR-Messungen, Fräulein R. Schedl und Frau E. Ullrich für die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[2-R-C_3H_4PdCl]_2$ ($R = i-C_3H_7$ ¹¹, $t-C_4H_9$ ¹¹, Cl^{20}), $[2-R-C_3H_4Pd]_2(OCOCH_3)_2$ ($R = H, CH_3, i-C_3H_7, t-C_4H_9$)⁸⁾ und $Pd[P(i-C_3H_7)_3]_2$ ²¹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. — NMR: Varian T 60, Varian XL 100 und Bruker WH 90. — MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

Di-μ-(benzoato)-bis(2-isopropylallyl)dipalladium(II) (**7c**): 1.0 g (2.22 mmol) $[2-i-C_3H_7C_3H_4-PdCl]_2$ und 1.12 g (4.89 mmol) $AgOCOC_6H_5$ werden bei Raumtemp. und Lichtausschluß 5 h in 100 ml Aceton gerührt. Die hellgelbe Reaktionslösung wird filtriert, das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingengt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 1.11 g (79%). Schmp. 130–132°C.

$C_{26}H_{32}O_4Pd_2$ (621.4) Ber. C 50.26 H 5.11 Pd 33.71 Gef. C 50.34 H 5.07 Pd 32.93

Di-μ-(benzoato)-bis(2-tert-butylallyl)dipalladium(II) (**7d**): 0.5 g (1.05 mmol) $[2-t-C_4H_9C_3H_4-PdCl]_2$ und 0.53 g (2.3 mmol) $AgOCOC_6H_5$ werden bei Raumtemp. und Lichtausschluß 14 h in 50 ml Aceton kräftig gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird wie für **7c** beschrieben aufgearbeitet. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 0.61 g (90%). Zers.-P. ab 165°C.

$C_{28}H_{36}O_4Pd_2$ (649.4) Ber. C 51.79 H 5.59 Pd 32.77 Gef. C 51.45 H 5.80 Pd 33.75

Di-μ-(benzoato)-bis(2-chlorallyl)dipalladium(II): 1.0 g (2.3 mmol) $[2-Cl-C_3H_4PdCl]_2$ und 1.16 g (5.06 mmol) $AgOCOC_6H_5$ werden wie für **7c** beschrieben umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 0.78 g (56%). Zers.-P. ab 115°C.

$C_{20}H_{18}Cl_2O_4Pd_2$ (606.1) Ber. C 39.64 H 2.99 Pd 35.11 Gef. C 39.80 H 3.26 Pd 34.20

Bis(2-isopropylallyl)-di-μ-(trifluoroacetato)dipalladium(II) (**9c**): 0.45 g (0.91 mmol) $[2-i-C_3H_7C_3H_4Pd]_2(OCOCH_3)_2$ und 0.9 ml CF_3CO_2H werden in 40 ml Aceton 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens abgezogen, der Rückstand i. Hochvak. getrocknet und aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert. Gelbgrüne Kristalle. Ausb. 0.42 g (77%). Schmp. 103–105°C.

$C_{16}H_{22}F_6O_4Pd_2$ (605.2) Ber. C 31.76 H 3.66 Gef. C 31.71 H 3.69

Bis(2-tert-butylallyl)-di-μ-(trifluoroacetato)dipalladium(II) (**9d**): 0.72 g (1.37 mmol) $[2-t-C_4H_9C_3H_4Pd]_2(OCOCH_3)_2$ und 0.9 ml CF_3CO_2H werden wie für **9c** beschrieben umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Gelbgrüne Kristalle. Ausb. 0.73 g (84%). Schmp. 141–142°C.

$C_{18}H_{26}F_6O_4Pd_2$ (633.2) Ber. C 34.14 H 4.14 Pd 33.61 Gef. C 34.06 H 4.07 Pd 33.25

Bis(2-chlorallyl)-di-μ-(trifluoroacetato)dipalladium(II): 0.5 g (1.04 mmol) $[2-Cl-C_3H_4Pd]_2(OCOCH_3)_2$ und 0.5 ml CF_3CO_2H werden wie für **9c** beschrieben umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Gelbgrüne Kristalle. Ausb. 0.55 g (90%). Zers.-P. ab 100°C.

$C_{10}H_8Cl_2F_6O_4Pd_2$ (589.9) Ber. C 20.36 H 1.37 Gef. C 20.59 H 1.51

μ-(Acetato)-μ-(allyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**6a**): 0.58 g (1.35 mmol) $Pd[P(i-C_3H_7)_3]_2$ werden in 50 ml Hexan gelöst, die Lösung auf $-50^\circ C$ gekühlt und mit 0.28 g (0.67 mmol) $[C_3H_5Pd]_2(OCOCH_3)_2$ (**3a**) versetzt. Unter kräftigem Rühren erwärmt man langsam auf Raumtemp., rührt noch 1 h und zieht danach das Solvens bis auf wenige ml ab. Der gebildete Niederschlag wird filtriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und aus Hexan umkristallisiert. Intensiv gelbe Kristalle. Ausb. 0.46 g (53%). Zers.-P. ab 90°C.

MS (120°C): $m/e = 632$ (3%; M^+), 485 (3; $Pd(OCOCH_3)_2L_2^+$), 442 (5; $-i-C_3H_7$), 426 (84; PdL_2^+), 383 (8; $-i-C_3H_7$), 366 (15; $Pd(C_3H_5)(OCOCH_3)L^+$), 266 (83; PdL^+), 223 (100; $-i-C_3H_7$) [$L = P(i-C_3H_7)_3$].

$C_{23}H_{50}O_2P_2Pd_2$ (633.4) Ber. C 43.62 H 7.96 Gef. C 44.02 H 8.22

μ -(Acetato)- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**6b**): 0.41 g (0.96 mmol) $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ werden in 100 ml Hexan gelöst, die Lösung bei Raumtemp. mit 0.22 g (0.48 mmol) $[\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOCH}_3)_2$ (**3b**) versetzt und 1 h gerührt. Die erhaltene, nicht ganz klare Lösung wird über Celite filtriert und das Filtrat wie für **6a** beschrieben aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.47 g (75%). Zers.-P. ab 85°C.

MS (95°C): $m/e = 646$ (7%; M^+), 489 (5; $\text{Pd}_2\text{L}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]^+$), 458 (6; $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2^+$), 442 (39; $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)\text{L}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]^+$), 426 (54; PdL_2^+), 380 (44; $\text{Pd}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)(\text{OCOCH}_3)\text{L}^+$), 341 (26; $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]^+$), 321 (34; $\text{Pd}(\text{2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{L}^+$), 282 (43; $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]^+$), 266 (100; PdL^+), 223 (82; $-\text{i-C}_3\text{H}_7$) [$\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$].

$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (647.4) Ber. C 44.53 H 8.10 Gef. C 43.87 H 7.86

μ -(Acetato)- μ -(2-isopropylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**6c**): 0.72 g (1.69 mmol) $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ werden in 30 ml Hexan gelöst, die Lösung auf -50°C gekühlt und mit 0.42 g (0.84 mmol) $[\text{2-i-C}_3\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOCH}_3)_2$ (**3c**) versetzt. Unter kräftigem Rühren erwärmt man langsam auf Raumtemp., filtriert die gelbbraune Lösung über Celite und engt das Filtrat auf wenige ml ein. Beim Abkühlen auf -70°C bilden sich hellgelbe Kristalle, die aus Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 0.53 g (46%). Zers.-P. ab 70°C.

MS (80°C): $m/e = 674$ (82%; M^+), 650 (14; $\text{Pd}_2(\text{OCOCH}_3)_2\text{L}_2^+$), 615 (3; $\text{Pd}_2(\text{2-i-C}_3\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_4)\text{L}_2^+$), 591 (1; $\text{Pd}_2(\text{OCOCH}_3)\text{L}_2^+$), 514 (5; $\text{Pd}_2(\text{2-i-C}_3\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_4)(\text{OCOCH}_3)\text{L}^+$), 505 (10; $\text{Pd}_2(\text{OCOCH}_3)[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2^+$), 489 (32; $\text{Pd}_2\text{L}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]^+$), 458 (100; $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]_2^+$) [$\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$].

$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (675.5) Ber. C 46.23 H 8.36 Pd 31.50 Gef. C 46.05 H 7.95 Pd 31.76

μ -(Acetato)- μ -(2-tert-butylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**6d**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 0.56 g (1.3 mmol) $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ und 0.34 g (0.65 mmol) $[\text{2-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOCH}_3)_2$ (**3d**), wie für **6c** beschrieben. Gelbgrüne Kristalle. Ausb. 0.4 g (46%). Zers.-P. ab 86°C.

MS (95°C): $m/e = 688$ (6%; M^+), 532 (0.5; Pd_2L_2^+), 489 (2; $-\text{i-C}_3\text{H}_7$), 426 (100; PdL_2^+), 422 (17; $\text{Pd}(\text{2-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4)(\text{OCOCH}_3)\text{L}^+$), 383 (10; $\text{PdL}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2]^+$) [$\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (689.5) Ber. C 47.03 H 8.48 Gef. C 47.18 H 8.74

μ -(Benzoato)- μ -(2-isopropylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**8c**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 0.52 g (1.22 mmol) $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ und 0.39 g (0.61 mmol) $[\text{2-i-C}_3\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ (**7c**), wie für **6c** beschrieben. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 0.54 g (60%). Zers.-P. ab 85°C.

MS (105°C): $m/e = 736$ (1%; M^+), 693 (2; $-\text{i-C}_3\text{H}_7$), 653 (3; $\text{Pd}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{L}_2^+$), 547 (5; $\text{Pd}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{L}_2^+$), 470 (26; $\text{Pd}(\text{2-i-C}_3\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_4)(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{L}^+$), 426 (100; PdL_2^+) [$\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$].

$\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (737.6) Ber. C 50.48 H 7.93 Gef. C 49.80 H 7.24

μ -(Benzoato)- μ -(2-tert-butylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**8d**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 0.5 g (1.17 mmol) $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ und 0.38 g (0.59 mmol) $[\text{2-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ (**7d**), wie für **6c** beschrieben. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.52 g (59%). Schmp. 103°C.

MS (110°C): $m/e = 750$ (2.5%; M^+), 707 (1; $-\text{i-C}_3\text{H}_7$), 653 (1; $\text{Pd}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{L}_2^+$), 590 (1; $\text{Pd}_2(\text{2-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4)(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{L}^+$), 547 (2; $\text{Pd}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{L}_2^+$), 523 (2; $\text{Pd}(\text{2-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4)\text{L}_2^+$), 484 (100; $\text{Pd}(\text{2-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4)(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{L}^+$) [$\text{L} = \text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$].

$\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (751.6) Ber. C 51.14 H 8.05 Pd 28.31 Gef. C 50.58 H 7.89 Pd 28.57

μ -(2-tert-Butylallyl)- μ -(trifluoroacetato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**10d**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 0.39 g (0.91 mmol) $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ und 0.27 g (0.43 mmol)

$[2\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4\text{Pd}]_2(\text{OCOCF}_3)_2$ (**9d**), wie für **6c** beschrieben. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.39 g (64%). Schmp. 81–83°C.

MS (70°C): $m/e = 742$ (5%; M^+), 726 (1; $\text{Pd}_2(2\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{L}_2^+$), 629 (1; $\text{Pd}_2(2\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4)\text{-L}_2^+$), 480 (20; $\text{Pd}(2\text{-t-C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_4)\text{L}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]^+$), 426 (100; PdL_2^+) [$\text{L} = \text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (743.5) Ber. C 43.62 H 7.46 Gef. C 43.14 H 7.17

Di-μ-(acetato)-dichlor-bis(1,3-cyclohexadien)dipalladium(II) (**11**): 3.5 g (19.7 mmol) PdCl_2 , 2.31 g (39.5 mmol) NaCl und 3.24 g (39.5 mmol) NaOCOCH_3 werden in 100 ml Eisessig 20 min unter Rückfluß erhitzt. Man läßt die purpurrote Lösung auf ca. 80°C abkühlen und gibt 4 g (50 mmol) 1,3-Cyclohexadien zu. Es tritt sofort eine Reaktion unter Farbänderung nach Hellgelb ein. Man kühlt danach rasch auf Raumtemp. ab und entfernt das Solvens vorsichtig i. Hochvak. Der Rückstand wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die Extrakte werden über Celite filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat erhält man nach Zugabe von Petrolether hellgelbe Kristalle. Ausb. 2.28 g (41%). Zers.-P. ab 68°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$ (562.1) Ber. C 34.19 H 3.95 Pd 37.86 Gef. C 33.94 H 4.06 Pd 37.71

Di-μ-(acetato)-dichlor-bis(1,3-cycloheptadien)dipalladium(II) (**12**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 2.0 g (11.28 mmol) PdCl_2 , 1.32 g (22.56 mmol) NaCl, 1.85 g (22.56 mmol) NaOCOCH_3 und 1.4 g (15 mmol) 1,3-Cycloheptadien, wie für **11** beschrieben. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 2.0 g (60%). Zers.-P. ab 142°C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Pd}_2$ (590.1) Ber. C 36.64 H 4.44 Pd 36.06

Gef. C 36.71 H 4.25 Pd 35.71 Molmasse 577 (kryoskop. in Benzol)

(Acetato)(1,3-cyclohexadien)(cyclopentadienyl)palladium(II) (**13**): 0.93 g (1.65 mmol) **11** und 1.01 g (3.76 mmol) TiC_5H_5 werden bei Raumtemp. 30 min in 50 ml Pentan kräftig gerührt. Man filtriert das Reaktionsgemisch über eine G3-Fritte, engt das Filtrat auf ca. 10 ml ein und läßt 18 h bei -78°C stehen. Die verbliebene, blaßrote Lösung wird dekantiert, der Rückstand zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Hellrote Kristalle. Ausb. 0.63 g (61%). Zers.-P. ab 38°C.

MS (35°C): $m/e = 310$ (51%; M^+), 245 (72; $-\text{C}_5\text{H}_5$), 186 (37; PdC_6H_8^+), 171 (100; PdC_5H_5^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Pd}$ (310.7) Ber. C 50.26 H 5.19 Gef. C 50.24 H 5.37

(Acetato)(1,3-cycloheptadien)(cyclopentadienyl)palladium(II) (**14**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 1.7 g (2.88 mmol) **12** und 1.75 g (6.04 mmol) TiC_5H_5 , wie für **13** beschrieben. Rote Kristalle, die sich bei Raumtemp. unter N_2 bereits nach wenigen Minuten zersetzen.

μ-(Acetato)-μ-(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**15**): 0.35 g (1.12 mmol) **13** und 0.48 g (1.12 mmol) $\text{Pd}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ werden jeweils in ca. 20 ml Hexan gelöst und die Lösungen unter kräftigem Rühren zusammengegeben. Nach ca. 5 min wird filtriert, das Filtrat auf wenige ml eingeeengt und 12 h bei -78°C stehengelassen. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der abfiltriert, mit kaltem Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.63 g (67%). Zers.-P. ab 80°C.

MS (125°C): $m/e = 656$ (3%; M^+), 496 (5; $-\text{L}$), 426 (22; PdL_2^+), 331 (28; $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{L}^+$), 266 (58; PdL^+) [$\text{L} = \text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (657.4) Ber. C 45.68 H 7.67 Pd 32.37 Gef. C 45.89 H 7.75 Pd 32.00

Die Darstellung von **15** gelingt ebenfalls ausgehend von **14** (unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben), doch ist die Ausbeute aufgrund der geringen Stabilität des Ausgangskomplexes wesentlich geringer (ca. 15–20%).

μ-Chloro-μ-(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (**16**): Eine Lösung von 0.5 g (0.76 mmol) **15** in 20 ml Pentan wird bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ versetzt. Nach 20 min Rühren wird über Celite filtriert, das Filtrat auf wenige ml eingeeengt und bei

– 30°C stehengelassen. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.35 g (73%). Zers.-P. ab 92°C (Lit. 120 bis 128°C¹⁷⁾).

MS (80°C): $m/e = 632$ (0.5%; M^+), 366 (90; $PdCl(C_5H_5)L^+$), 301 (26; $PdClL^+$), 266 (100; PdL^+) [$L = P(i-C_3H_7)_3$].

(2-*tert*-Butylallyl)(2,4-pentandionato)palladium(II): 0.76 g (1.41 mmol) **3d**, 1.5 g (18.0 mmol) Na_2CO_3 und 1.2 ml frisch destilliertes Acetylaceton werden bei Raumtemp. 90 min kräftig in 50 ml Aceton gerührt. Danach filtriert man über Celite, entfernt das Solvens i. Vak. und kristallisiert aus Pentan um. Farblose Würfel. Ausb. 0.82 g (96%). Schmp. 83–84°C.

$C_{12}H_{20}O_2Pd$ (302.7) Ber. C 47.62 H 6.67 Pd 35.15 Gef. C 47.64 H 6.60 Pd 35.15

Bis(2,4-pentandionato)(triisopropylphosphan)palladium(II) (17): Zu 0.5 g (1.64 mmol) $Pd(C_5H_7O_2)_2$ in 50 ml Benzol gibt man 0.3 ml (1.64 mmol) $P(i-C_3H_7)_3$. Die Lösung wird 14 h bei Raumtemp. gerührt, danach das Solvens i. Vak. entfernt und der verbleibende ölige Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.46 g (59%). Schmp. 114–116°C.

MS (100°C): $m/e = 464$ (13%; M^+), 365 (100; $-C_5H_7O_2$), 322 (3; $-i-C_3H_7$), 304 (10; $Pd(C_5H_7O_2)_2^+$), 266 (10; $PdP(i-C_3H_7)_3^+$).

$C_{15}H_{35}O_4Pd$ (464.9) Ber. C 49.09 H 7.59 Pd 22.89 Gef. C 49.28 H 7.68 Pd 22.78

Literatur

- ¹⁾ XXX. Mitteil.: H. Werner und A. Kühn, J. Organomet. Chem. **179**, 439 (1979).
- ²⁾ 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).
- ³⁾ H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay, Chem. Ber. **110**, 1763 (1977).
- ⁴⁾ H. Werner und A. Kühn, Angew. Chem. **89**, 427 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 412 (1977).
- ⁵⁾ A. Kühn und H. Werner, J. Organomet. Chem. **179**, 421 (1979).
- ⁶⁾ H. Werner und A. Kühn, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1360 (1978).
- ⁷⁾ H. J. Kraus, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁸⁾ S. D. Robinson und B. L. Shaw, J. Organomet. Chem. **3**, 367 (1967).
- ⁹⁾ P. W. N. M. van Leeuwen und A. P. Praat, J. Organomet. Chem. **21**, 501 (1970).
- ¹⁰⁾ Für eine Berechnung der Isotopenverteilung in Pd_2 -Species siehe: A. Kühn, Dissertation, Univ. Würzburg 1979.
- ¹¹⁾ H. C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 225 (1969).
- ¹²⁾ E. O. Fischer und H. Werner, Chem. Ber. **95**, 695 (1962).
- ¹³⁾ J. Powell und T. Jack, Inorg. Chem. **11**, 1039 (1972).
- ¹⁴⁾ E. Pretsch, J. Th. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, S. C 100, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1976.
- ¹⁵⁾ W. Bremser, L. Ernst und B. Franke, Carbon-13 NMR Spectral Data, Verlag Chemie, Weinheim-New York 1978.
- ¹⁶⁾ E. O. Fischer und M. Herberhold, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 841 (1961).
- ¹⁷⁾ H. Felkin und G. K. Turner, J. Organomet. Chem. **129**, 429 (1977).
- ¹⁸⁾ S. Baba, T. Ogura und S. Kawaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 665 (1974); Kristallstruktur: M. Horike, Y. Kai, N. Yasuka und N. Kasai, J. Organomet. Chem. **72**, 441 (1974).
- ¹⁹⁾ F. Dawans, J. C. Marechal und Ph. Teyssie, J. Organomet. Chem. **21**, 259 (1970).
- ²⁰⁾ W. T. Dent, R. Long und A. J. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1964**, 1585.
- ²¹⁾ W. Kuran und A. Musco, Inorg. Chim. Acta **12**, 187 (1975).