

Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, XXXVI¹⁾

Zweikernige Sandwichkomplexe mit Metall-Metall-Bindung: Synthese und Struktur von $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$

Helmut Werner*^a, Hans-Jürgen Kraus^a, Ulrich Schubert^b
und Klaus Ackermann^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,

Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^b,

Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 29. Dezember 1981

Die Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ (**1–6**) sind durch Reduktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{OCOCH}_3$ mit $\text{NaK}_{2,8}$ oder in einer Eintopfsynthese durch Umsetzung von $[(\text{PR}_3)\text{PdCl}]_2(\mu\text{-OCOCH}_3)_2$ mit 4 Äquivalenten TiC_5H_5 erhältlich. Der Triphenylphosphit-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ (**7**) entsteht aus $[\text{P}(\text{OPh})_3\text{PdCl}]_2$ und TiC_5H_5 . Die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PEt}_3)_2$ (**5**) zeigt, daß die beiden planaren Cyclopentadienylliganden sandwich-artig an die $\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ -Einheit koordiniert sind; die Anordnung $\text{P}-\text{Pd}-\text{Pd}-\text{P}$ ist mit einem Bindungswinkel $\text{P}-\text{Pd}-\text{Pd}$ von $175,45^\circ$ nahezu linear. Die unterschiedlichen $\text{C}-\text{C}$ -Abstände in den Fünfringen weisen auf das Vorliegen eines „Allyl-en“-Systems und damit auf eine trihapto- (h^3)-Koordination der C_5H_5 -Liganden hin.

Studies on the Reactivity of Metal π -Complexes, XXXVI¹⁾

Dinuclear Sandwich Complexes Containing a Metal-Metal Bond: Synthesis and Structure of $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$

The complexes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ (**1–6**) are prepared by reduction of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{OCOCH}_3$ with $\text{NaK}_{2,8}$ or in a one-pot synthesis by reaction of $[(\text{PR}_3)\text{PdCl}]_2(\mu\text{-OCOCH}_3)_2$ with 4 equivalents TiC_5H_5 . The triphenyl phosphite complex $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ (**7**) is obtained from $[\text{P}(\text{OPh})_3\text{PdCl}]_2$ and TiC_5H_5 . The X-ray structure analysis of $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PEt}_3)_2$ (**5**) shows that the two planar cyclopentadienyl ligands are coordinated sandwich-like to the $\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ unit; according to the bond angle $\text{P}-\text{Pd}-\text{Pd} = 175,45^\circ$ the $\text{P}-\text{Pd}-\text{Pd}-\text{P}$ arrangement is nearly linear. The different $\text{C}-\text{C}$ distances in the five-membered rings point to the presence of an „allyl-en“ system and thus to a trihapto- (h^3) coordination of the C_5H_5 ligands.

In dem von uns vor nunmehr fast 10 Jahren synthetisierten ersten Tripeldeckersandwich-Komplex, dem $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ -Kation, verknüpft der mittlere Cyclopentadienylligand zwei Metallatome; diese befinden sich „oberhalb“ und „unterhalb“ der Ringebene und sind *nicht* durch eine Metall-Metall-Bindung verbunden^{2,3}). Im Gegensatz zu dem Dinickel-Komplex sind in der zweikernigen Palladiumverbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$, die uns bei mechanistischen Studien zur Reaktivität der Allylcyclopentadienyl-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$ mit Phosphanen praktisch in den Schoß

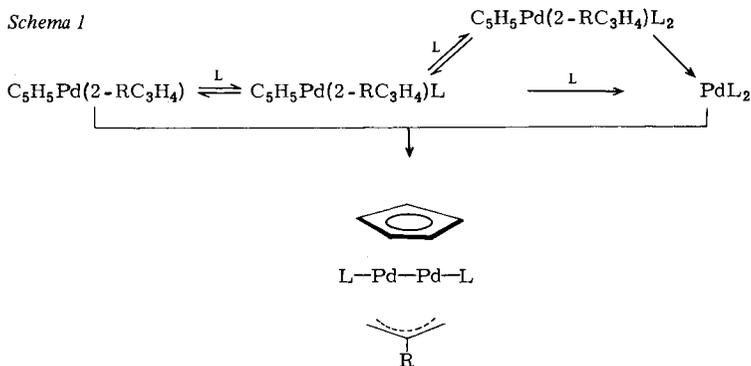
fiel^{4,5}), beide Metallatome auf der gleichen Seite des Fünfrings angeordnet; der relativ kurze Pd–Pd-Abstand von 267.9 pm⁵) läßt hier auf eine direkte Metall-Metall-Bindung schließen.

Das in der Verbindung $(C_5H_5)(2-MeC_3H_4)Pd_2(PPh_3)_2$ und seinen Analoga⁶) gefundene Strukturprinzip ist nicht auf die Kombination Cyclopentadienyl/Allyl als verbrückende Liganden beschränkt. Wie wir⁷) (und andere⁸) in den letzten Jahren fanden, sind Zweikernkomplexe des Typs $(C_5H_5)(X)Pd_2(PR_3)_2$ mit $X = R'CO_2, Cl, Br$ und SPh zugänglich. Mit den gleichen Brückenliganden X können entsprechende Allyldipalladium-Verbindungen $(2-R'C_3H_4)(X)Pd_2(PR_3)_2$ synthetisiert werden^{7,9}). Bei diesen Arbeiten ist es ebenfalls gelungen, Bis(allyl)dipalladium-Komplexe $(2-R'C_3H_4)_2Pd_2(PR_3)_2$ zu fassen¹⁰); der Zugang zu den noch begehrteren Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ blieb jedoch vorerst verwehrt.

Um diese Nuß zu knacken, mußten wir eine neue Synthesestrategie entwickeln. Wir berichten hier über deren erfolgreiche Realisierung, über die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Dimetall-Sandwiche $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ sowie über die Kristallstruktur des Bis(triethylphosphan)-Komplexes. Eine kurze Notiz über die Darstellung einer dieser Verbindungen ist bereits erschienen¹¹).

Darstellung von $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ (1–7)

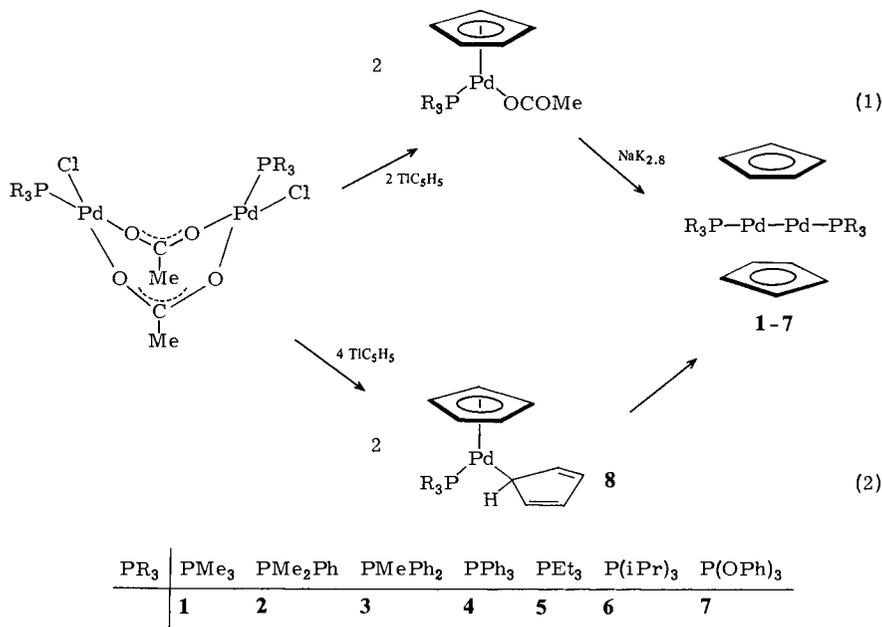
Die bisher von uns beschriebenen Zweikernkomplexe des allgemeinen Typs $(X)(Y)Pd_2L_2$ wurden entweder aus den entsprechenden Palladium(II)-Verbindungen $(X)Pd(Y)$ und L (exakt im Molverhältnis 1:1 umgesetzt) oder aus $(X)Pd(Y)$ und den koordinativ ungesättigten Verbindungen PdL_2 erhalten; die letzteren sind nur mit sehr sperrigen Phosphanen wie z. B. $P(iPr)_3$ oder $P(C_6H_{11})_3$ zugänglich. Bei der Synthese von $(X)(Y)Pd_2L_2$ aus $(X)Pd(Y)$ und L entstehen intermediär wahrscheinlich auch Bis(phosphan)- bzw. Bis(phosphit)-Komplexe PdL_2 , die dann mit $(X)Pd(Y)$ zu den Produkten reagieren. Schema 1 gibt den für $C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)$ als Ausgangsverbindung durch kinetische und spektroskopische Messungen gesicherten Reaktionsverlauf wieder⁷).



Das Syntheseprinzip der „1 + 1-Addition“ (ein Molekül der Palladium(II)-Verbindung $(X)Pd(Y)$ reagiert mit *einem* Molekül der Palladium(0)-Verbindung PdL_2 zu *einem* Molekül des Zweikernkomplexes) läßt sich allerdings für die Darstellung der

Bis(cyclopentadienyl)dipalladium-Komplexe nicht anwenden; das in diesem Fall benötigte „Palladocen“ $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist als präparativ handhabbare Verbindung bis heute nicht bekannt¹²⁾. Wir versuchten daher zunächst einen Weg, zu dem wir durch Arbeiten von *Felkin* und *Turner*⁸⁾ angeregt wurden. Diese Autoren fanden, daß bei den Umsetzungen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) z. B. mit Mg , Na/Hg , NaBH_4 oder $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{Bu})_3$ in allerdings nur mäßigen Ausbeuten die Zweikernkomplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{X})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{11}$) entstehen. Wir hofften, durch Verwendung eines stärkeren Reduktionsmittels auch das zweite Halogenid-Ion entfernen und durch einen Cyclopentadienylliganden ersetzen zu können.

Mit den Halogenopalladium-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{X}$ ließ sich dieser Plan nicht realisieren. Erst als wir die labileren, in situ aus $[(\text{PR}_3)\text{PdX}]_2(\mu\text{-OCOCH}_3)_2$ und TlC_5H_5 erhältlichen Acetato-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{OCOCH}_3$ mit Natrium-Kalium-Legierung¹³⁾ umsetzten, hatten wir Erfolg. Gemäß Gl. (1) bilden sich die gesuchten Zweikern-Verbindungen in Ausbeuten von 40–60%.



Eine noch günstigere Methode für die Darstellung von 1–7 ist die Reaktion der acetato-verbrückten Ausgangsverbindungen mit 4 Äquivalenten Cyclopentadienylthallium. Hierbei werden intermediär die Komplexe 8 (die in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzen¹⁴⁾) gebildet, die dann nach Gl. (2) unter Abspaltung eines Cyclopentadienyl-Radikals und Dimerisierung zu den zweikernigen Sandwichverbindungen reagieren. Die Ausbeuten reichen bei dieser Eintopfsynthese bis zu 90%. Die Darstellung des Triphenylphosphit-Komplexes 7 ist – wie unabhängig von uns auch kürzlich von *Suzuki* und *Jindo*¹⁵⁾ berichtet wurde – auf analoge Weise ausgehend von $[\text{P}(\text{OPh})_3\text{PdCl}_2]_2$ möglich.

Die Verbindungen **1**–**7** sind mäßig luftempfindliche, in kristalliner Form rubinrote Feststoffe, die in polaren Solvenzien wie Aceton oder Methanol gut, in Benzol oder Toluol mäßig und in gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr schlecht löslich sind. Die Löslichkeit hängt stark von der Größe des Phosphans ab und nimmt in der Reihenfolge $P(iPr)_3 < PEt_3 < PMe_3$ sowie $PPh_3 < PMePh_2 < PMe_2Ph < PMe_3$ zu. Die Lösungen in Aceton oder Methanol sind nur begrenzt haltbar; auch unter N_2 tritt langsam Zersetzung ein.

Die 1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **1**–**7** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. In den 1H -NMR-Spektren beobachtet man für die Cyclopentadienylprotonen stets ein einziges scharfes Signal, und zwar ein Triplett, dessen PH-Kopplungskonstante unabhängig von der Art des Phosphans ist. Beim Abkühlen der Proben auf $-60^\circ C$ (in $[D_8]Toluol$) tritt keine Linienverbreiterung ein, d. h. es liegen keine Hinweise auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit des Fünfrings um die senkrecht auf der Pd–Pd-Verbindungsline stehende Achse vor.

Tab. 1. 1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **1**–**7** in $[D_6]Benzol$
(1H : δ in ppm gegen TMS int.; ^{31}P : δ in ppm gegen 85proz. H_3PO_4 ext.; J und N in Hz)

	$\delta(C_5H_5)$	$J(PH)$	$\delta(CH_3)$	N	$\delta(C_6H_5)$	δP
1	5.57 (t)	2.2	1.22 (vt)	6.4		–33.04 (s)
2	5.58 (t)	2.2	1.58 (vt)	6.0	7.40 (m) [4H] 7.10 (m) [6H]	–18.71 (s)
3	5.55 (t)	2.2	2.10 (vt)	5.5	7.55 (m) [8H] 7.05 (m) [12H]	1.10 (s)
4	5.60 (t)	2.2			7.70 (m) [12H] 7.10 (m) [18H]	
5^{a)}	5.60 (t)	2.2	0.92 (tvt) ^{b)}	6.2		4.16 (s)
6^{c)}	5.67 (t)	2.2	1.18 (dvt) ^{d)}	6.6		
7	5.51 (t)	3.0			7.15 (m) [30H]	

^{a)} $\delta(PCH_2) = 1.7$ (qvt); $J(HH) = 7.5$ Hz. – ^{b)} $J(HH) = 7.5$ Hz. – ^{c)} $\delta(PCH) = 2.28$ (m). – ^{d)} $J(HH) = 6.6$ Hz.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **1**, **2** und **5** in $[D_6]Benzol$ (δ in ppm gegen TMS int.; J und N in Hz; Werte von $J(CH)$ wurden aus den nicht-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt)

	$\delta(C_5H_5)$	$J(CH)$	$\delta(CH_3)$	N	$J(CH)$	$\delta(CH_2)$	N	$J(CH)$
1	88.10 (s)	164.0	17.38 (vt)	9.9	128.4			
2^{a)}	89.83 (s)		16.24 (vt)	10.3				
5	87.75 (s)	163.3	8.48 (s)		127.1	17.93 (vt)	8.83	122.0

^{a)} Signale der Phenyl-C-Atome von PMe_2Ph sind durch Lösungsmittelsignale verdeckt.

Die Frage nach der Haptizität der Cyclopentadienylliganden (*pentahapto*, wie aus den 1H -NMR-Spektren zu folgern, oder *trihapto*, wie im Kristall für $(C_5H_5)(Br)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ gefunden¹⁶⁾) läßt sich auch anhand der ^{13}C -NMR-Daten nicht eindeutig beantworten. Die chemische Verschiebung des Signals der Ringkohlenstoffatome von $\delta = 88–90$ ppm liegt in dem für $(h^5-C_5H_5)$ -Metallkomplexe typischen Bereich¹⁷⁾, wäh-

rend die CH-Kopplungskonstante – im Einklang mit früheren Befunden⁵⁾ – eher auf eine allylartige Koordination gemäß $(h^3-C_5H_5)_2Pd_2$ hinweist.

Um zu ergründen, welche Bindungsbeziehung zwischen den Fünfringen und den Metallatomen im Kristall vorherrscht, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von $(C_5H_5)_2-Pd_2(PEt_3)_2$ (**5**) durchgeführt.

Kristallstruktur von $(C_5H_5)_2Pd_2(PEt_3)_2$ (**5**)

Der Komplex (s. Abb. 1) ist im Kristall centrosymmetrisch, mit dem Inversionszentrum in der Mitte zwischen beiden Pd-Atomen. Die planaren Cyclopentadienyl-Ringe sind parallel zur Pd–Pd*-Achse (und symmetrie-bedingt auch parallel zueinander), der gegenseitige Abstand der Fünfringebenen beträgt 428 pm. Die Bindungsbeziehung der C_5H_5 -Liganden zu den beiden Pd-Atomen läßt sich aus folgenden Beobachtungen ableiten: (a) Die Ring-Schwerpunkte (M) sind von den beiden Metallatomen ungefähr gleichweit entfernt (M–Pd 267 pm, M–Pd* 262 pm). (b) Die Projektion der Pd–Pd*-Achse auf die Fünfringebene verläuft nicht durch M, sondern in einem Abstand von 90 pm (s. Abb. 2). (c) Jedes Pd-Atom hat zu den C_5H_5 -Ringen je einen

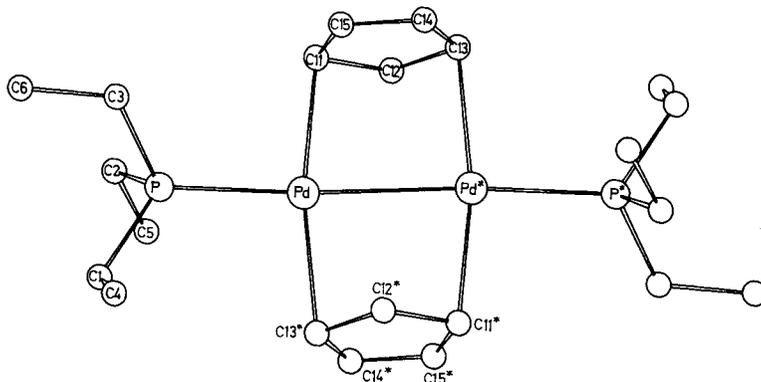


Abb. 1. Perspektivische Ansicht von **5**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

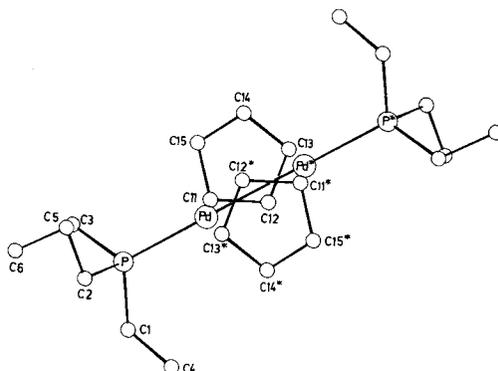


Abb. 2. Projektion der Molekülstruktur von **5** auf die C_5H_5 -Ring-Ebene

Tab. 3. Atomparameter von 5. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:
 $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$;
 B_{ij} in $10^4 \cdot \text{pm}^2$

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Pd	0.41538(4)	0.08790(5)	0.02394(3)	3.55(2)	2.94(2)	4.48(2)	-0.02(2)	2.24(1)	-0.11(2)
P	0.2767(2)	0.2553(2)	0.0607(1)	3.63(6)	3.29(6)	4.38(6)	0.38(5)	2.16(6)	0.10(6)
C1	0.1604(8)	0.3836(8)	-0.0376(5)	6.1(4)	6.3(4)	7.1(4)	2.3(3)	3.5(3)	2.3(3)
C2	0.1517(6)	0.1735(7)	0.1003(5)	3.9(3)	4.3(3)	6.9(3)	-0.2(2)	3.1(3)	-0.5(3)
C3	0.3827(7)	0.3963(7)	0.1550(5)	6.1(3)	4.5(3)	7.1(3)	-1.2(3)	4.2(3)	-1.5(3)
C4	0.0726(9)	0.2994(11)	-0.1278(6)	8.0(5)	12.5(7)	5.8(4)	4.1(5)	2.0(4)	1.8(4)
C5	0.2266(8)	0.0848(9)	0.1929(5)	8.3(4)	6.7(4)	7.3(4)	-0.6(4)	5.3(4)	0.4(4)
C6	0.2995(8)	0.5120(9)	0.1857(6)	7.8(5)	5.6(4)	11.1(5)	-0.4(3)	6.3(4)	-1.7(4)
C11	0.5518(7)	0.2769(6)	0.0186(5)	5.4(3)	2.5(2)	9.3(4)	0.2(2)	5.1(4)	0.1(3)
C12	0.5761(7)	0.2004(7)	-0.0511(4)	5.4(3)	3.7(3)	4.4(3)	-1.0(2)	2.3(3)	0.3(2)
C13	0.7113(7)	0.1310(6)	-0.0076(5)	5.7(3)	3.4(3)	7.8(4)	-0.3(2)	5.0(3)	-0.3(3)
C14	0.7723(7)	0.1652(8)	0.0893(5)	4.0(3)	5.0(3)	6.0(4)	-0.9(3)	1.6(3)	-0.5(3)
C15	0.6796(8)	0.2525(8)	0.1048(5)	7.0(4)	4.7(3)	5.4(3)	-2.3(3)	3.6(3)	-1.7(3)

Wasserstoffatome

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
H11	0.463	0.340	0.007	H53	0.287	0.003	0.185
H12	0.508	0.189	-0.118	H61	0.270	0.448	0.223
H13	0.755	0.068	-0.041	H62	0.233	0.581	0.138
H14	0.869	0.121	0.138	H63	0.394	0.557	0.212
H15	0.695	0.294	0.164	H101	0.222	0.464	-0.047
H41	0.016	0.241	-0.114	H102	0.100	0.448	-0.019
H42	0.128	0.234	-0.146	H21	0.084	0.104	0.050
H43	0.011	0.366	-0.180	H22	0.094	0.258	0.105
H51	0.176	0.029	0.221	H31	0.450	0.341	0.210
H52	0.291	0.155	0.240	H32	0.440	0.461	0.134

Tab. 4. Bindungsabstände (in pm) und Winkel (in Grad)

Pd - Pd*	267.3(1)	P - Pd - Pd*	175.45(4)
Pd - P	228.4(2)	P - Pd - C11	93.1(2)
P - C1	182.5(7)	P - Pd - C13*	97.9(2)
P - C2	182.3(7)	C11 - Pd - Pd*	82.6(2)
P - C3	183.1(7)	C13* - Pd - Pd*	86.3(2)
Pd - C11	216.7(7)	C11 - Pd - C13*	167.7(3)
Pd - C12	264.2(7)	Pd - P - C1	113.3(3)
Pd - C12*	247.4(6)	Pd - P - C2	119.3(2)
Pd - C13*	221.9(6)	Pd - P - C3	113.8(2)
Pd - C14*	289.5(7)		
Pd - C15	280.4(8)		
C11 - C12	140.4(9)		
C12 - C13	137.7(10)		
C13 - C14	139.7(10)		
C14 - C15	132.6(11)		
C15 - C11	141.1(10)		

* Symmetrie-Operation 1-x, -y, -z

Pd–C-Abstand, der deutlich kürzer als die übrigen Pd–C-Abstände ist (Pd–C11 216.7(7) pm, Pd*–C13 221.9(6) pm). Der geringe Unterschied zwischen den beiden „kurzen“ Pd–C-Abständen resultiert aus einer leichten Drehung der C_5H_5 -Ringe um die Fünfring-Achse (durch M). Jedes Pd-Atom ist durch die Atome P, C11 und C13* (bzw. durch die dazu inversionssymmetrischen Atome) sowie durch das zweite Pd-Atom annähernd quadratisch planar koordiniert (s. Tab. 4 und Abb. 1), das Pd-Atom liegt 29.1 pm über der Ebene dieser Atome. Der Winkel zwischen der Koordinationsebene des Pd und den C_5H_5 -Ring-Ebenen beträgt 87.7° .

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß eindeutig trihapto- (h^3) -Koordination an die Pd–Pd-Gruppierung vorliegt. Im Einklang damit ist in den Fünfringen der C14–C15-Abstand mit 133(1) pm deutlich kürzer als die übrigen Ring-C–C-Abstände (138–141(1) pm). Die gefundenen Bindungsparameter sind im Einklang mit früheren strukturellen Befunden^{5,7)} und MO-Berechnungen¹⁸⁾, die gezeigt haben, daß die C_5H_5 -Liganden als „ π -Allyl + Olefin“-Systeme zu betrachten und derartige C_5H_5 -Komplexe bindungstheoretisch den entsprechenden h^3 -Allyl-Komplexen gleichzustellen sind. Die Strukturparameter der bisher röntgenographisch untersuchten h^3 -Allyl- bzw. h^3 - C_5H_5 -Komplexe wurden bereits an anderer Stelle einander gegenüber gestellt^{5,7)}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie der *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Dr. *W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* sind wir für die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Messungen, Frau Dr. *G. Lange* und Frau *U. Neumann* für die Massenspektren, Fräulein *R. Schedl* und Frau *M. Rothenburger* für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn *J. Riede* für die Diffraktometermessungen zu besonderem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[(PR_3)PdCl]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ ¹⁹⁾ und $[P(OPh)_3PdCl_2]$ ²⁰⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian T 60, XL 100 und Bruker WH 90. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

Darstellung der Komplexe $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ (1–6)

a) Eine Lösung von 1.0 mmol $[(PR_3)PdCl]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ in 20 ml Benzol wird mit 600 mg (2.2 mmol) $TiCl_5H_5$ 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird die Suspension mit einem Überschuß (ca. 500 mg) $NaK_{2,8}$ versetzt und nochmals 2–3 h gerührt. Man läßt absitzen, filtriert über Celite und engt das klare Filtrat auf ca. 5 ml ein. Nach Zugabe von 10–20 ml Hexan und Abkühlen auf $-30^\circ C$ erhält man rubinrote Kristalle, die ein- bis zweimal aus Toluol/Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 40–60%.

b) Eine Lösung von 1.0 mmol $[(PR_3)PdCl]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ in 20 ml Benzol wird mit 1.2 g (4.4 mmol) $TiCl_5H_5$ versetzt und je nach Art des Phosphans 30 min ($PR_3 = PMe_2Ph$) bis 14 h ($PR_3 = PPh_3$) bei Raumtemp. gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausb. 50–90%. Analytische Daten: Tab. 5.

MS von **1** ($100^\circ C$): $m/e = 494$ (5%; M^+), 418 (7; – PMe_3), 364 (4; $Pd_2(PMe_3)_2^+$), 353 (9; $C_5H_5Pd_2(PMe_3)^+$), 312 (100; $(C_5H_5)_2Pd(PMe_3)^+$), 247 (62; $C_5H_5Pd(PMe_3)^+$), 236 (87; $(C_5H_5)_2Pd^+$).

MS von **6** (25 °C; Probe wurde an spektralreiner Aktivkohle absorbiert und dann in die Elektronenkammer eingeführt): $m/e = 662$ (62%; M^+), 396 (100; $(C_5H_5)_2PdP(iPr)_3^+$).

*Darstellung von $(C_5H_5)_2Pd_2[P(OPh)_3]_2$ (**7**):* Eine Lösung von 2.0 g (2.05 mmol) $[P(OPh)_3]_2PdCl_2$ in 25 ml Benzol wird mit 2.43 g (9.02 mmol) $TiCl_3H_5$ versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird über Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan erhält man gelb-orange Kristalle. Ausb. 1.45 g (73%). Analytische Daten: Tab. 5.

Tab. 5. Analytische Daten und Zersetzungspunkte der Komplexe 1 – 7

	-dipalladium(I)	Zers.-P. (°C)	Summenformel (Molmasse)		C	H	Pd
1	Bis(μ -cyclopentadienyl)- bis(trimethylphosphan)-	105	$C_{16}H_{28}P_2Pd_2$ (495.2)	Ber.	38.81	5.70	42.98
				Gef.	39.18	5.57	42.54
2	Bis(μ -cyclopentadienyl)- bis(dimethylphenylphosphan)-	120	$C_{26}H_{32}P_2Pd_2$ (619.3)	Ber.	50.43	5.21	34.36
				Gef.	49.92	5.22	34.34
3	Bis(μ -cyclopentadienyl)- bis(methylphenylphosphan)-	118	$C_{36}H_{36}P_2Pd_2$ (743.4)	Ber.	58.16	4.88	28.62
				Gef.	57.56	4.84	28.32
4	Bis(μ -cyclopentadienyl)- bis(triphenylphosphan)-	67	$C_{46}H_{40}P_2Pd_2$ (867.6)	Ber.	63.68	4.65	24.53
				Gef.	64.71	4.88	23.67
5	Bis(μ -cyclopentadienyl)- bis(triethylphosphan)-	125	$C_{22}H_{40}P_2Pd_2$ (579.3)	Ber.	45.61	6.96	36.73
				Gef.	46.37	6.90	36.57
6	Bis(μ -cyclopentadienyl)- bis(triisopropylphosphan)-	73	$C_{28}H_{52}P_2Pd_2$ (663.5)	Ber.	50.69	7.90	32.07
				Gef.	49.99	7.94	31.82
7	Bis(μ -cyclopentadienyl)- bis(triphenylphosphit)-		$C_{46}H_{40}O_6P_2Pd_2$ (963.6)	Ber.	57.34	4.18	22.08
				Gef.	56.78	4.32	21.64

*Röntgenstrukturanalyse** von $(C_5H_5)_2Pd_2(PEt_3)_2$ (**5**): Einkristalle wurden erhalten, indem die Lösung von 410 mg **5** in 5 ml Toluol mit 10 ml Hexan versetzt und mehrere Tage bei $-30^\circ C$ stehengelassen wurde. Von einem Kristall der ungefähren Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm wurden die Zellkonstanten und systematischen Auslöschungen durch Präzessions-Aufnahmen bestimmt: Monoklin, $a = 1040.2(2)$, $b = 847.0(2)$, $c = 1590.6(3)$, $\beta = 117.73(1)$, $V = 1240 \cdot 10^6$ pm³. Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 2$); $d(\text{ber.}) = 1.44$ g/cm³. Messung der Reflexintensitäten (1943 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48.5^\circ$) erfolgte auf einem Syntex $P2_1$ -Diffraktometer mit Hilfe von $Mo-K_\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator). Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurden 1615 Strukturaktoren ($F_o \geq 3.92\sigma(F_o)$) erhalten, mit denen die Struktur gelöst (Patterson-Methode) und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert wurde (anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome; Atomformfaktoren der ungeladenen Atome aus International Tables). Die Wasserstoffatom-Lagen wurden teilweise durch Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Ihre Parameter ($B_{\text{isotrop}} = 4.0$) wurden bei der Verfeinerung konstant gehalten. $R = R_w = 0.035$.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50131, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) XXXV. Mittel.: *A. Kühn, Ch. Burschka und H. Werner*, *Organometallics* **1**, 496 (1982).
- 2) *H. Werner und A. Salzer*, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2**, 239 (1972); *E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald und A. Salzer*, *Angew. Chem.* **86**, 125 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 135 (1974).
- 3) *H. Werner*, *Angew. Chem.* **89**, 1 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 1 (1977).
- 4) *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).
- 5) *H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay*; *Chem. Ber.* **110**, 1763 (1977).
- 6) *A. Kühn und H. Werner*, *J. Organomet. Chem.* **179**, 421 (1979).
- 7) *H. Werner*, *Adv. Organomet. Chem.* **19**, 155 (1981).
- 8) *H. Felkin und G. K. Turner*, *J. Organomet. Chem.* **129**, 429 (1977).
- 9) *H. J. Kraus*, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.
- 10) *H. Werner und A. Kühn*, *Angew. Chem.* **89**, 427 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 412 (1977); *J. Organomet. Chem.* **179**, 439 (1979).
- 11) *H. Werner und H. J. Kraus*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 814.
- 12) *P. M. Maitlis*, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. I, S. 254, Academic Press, New York-London 1971.
- 13) *H. Nöth und W. Meister*, *Chem. Ber.* **94**, 509 (1961); *J. E. Ellis und E. A. Flom*, *J. Organomet. Chem.* **99**, 263 (1975).
- 14) *H. Werner und H. J. Kraus*, *Angew. Chem.* **91**, 1013 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 948 (1979).
- 15) *K. Suzuki und A. Jindo*, *Inorg. Chim. Acta* **44**, L 37 (1980).
- 16) *A. Ducruix, H. Felkin, C. Pascard und G. K. Turner*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 615.
- 17) *N. M. Sergeyev*, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **9**, 71 (1973).
- 18) *P. Hofmann und R. Hoffmann*, unveröffentlichte Ergebnisse. Zitat³³⁾ in Lit. 7).
- 19) *J. Powell und T. Jack*, *Inorg. Chem.* **11**, 1039 (1972).
- 20) *J. Chatt und L. M. Venanzi*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2351.

[457/81]