

Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, XXXVII¹⁾

Brückenaustauschreaktionen an zweikernigen μ -(Cyclopentadienyl)-dipalladium-Komplexen: Synthese sandwich-artiger heterometallischer Pd₂Cr- und Pd₂Mo-Cluster

Helmut Werner*, Hans-Jürgen Kraus und Peter Thometzek

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

Eingegangen am 28. Dezember 1981

Die Dimetall-Sandwichkomplexe $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ (**I**) reagieren mit Carbonsäuren $R'CO_2H$ und Thiolen $R'SH$ unter Austausch einer Cyclopentadienyl-Brücke zu den Verbindungen $(C_5H_5)(OCOR')Pd_2(PR_3)_2$ (**1–6**) und $(C_5H_5)(SR')Pd_2(PR_3)_2$ (**7–12**). Bei den Umsetzungen der Komplexe $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**II**) mit $R'CO_2H$ und $R'SH$ wird ebenfalls der Cyclopentadienyl- und nicht der Allyl-Ligand verdrängt, so daß die zweikernigen μ -(Allyl)-dipalladium-Verbindungen $(2-RC_3H_4)(OCOR')Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**13–23**) und $(2-RC_3H_4)(SR')Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**24–27**) entstehen. Die Reaktion von $(C_5H_5)(2-MeC_3H_4)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**IIa**) mit Terephthalsäure führt zu dem Vierkernkomplex **28**. Durch Brückenaustausch sind aus $(C_5H_5)(OCO-tBu)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**4**) und $Na[C_5H_5Cr(CO)_3]$ bzw. $Na[C_5H_5Mo(CO)_3]$ die dreikernigen heterometallischen Cluster **29**, **30** zugänglich.

Studies on the Reactivity of Metal π -Complexes, XXXVII¹⁾

Bridge-Exchange Reactions with Dinuclear μ -(Cyclopentadienyl)-dipalladium Complexes: Synthesis of Sandwich-like Heterometallic Pd₂Cr and Pd₂Mo Clusters

The dimetal sandwich complexes $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ (**I**) react with carboxylic acids $R'CO_2H$ and thiols $R'SH$ by exchanging one cyclopentadienyl bridge to yield the compounds $(C_5H_5)(OCOR')Pd_2(PR_3)_2$ (**1–6**) and $(C_5H_5)(SR')Pd_2(PR_3)_2$ (**7–12**). Displacement of the cyclopentadienyl and not of the allyl ligand also occurs in the reactions of $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**II**) with $R'CO_2H$ and $R'SH$ with formation of the dinuclear μ -(allyl)-dipalladium compounds $(2-RC_3H_4)(OCOR')Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**13–23**) and $(2-RC_3H_4)(SR')Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**24–27**). The reaction of $(C_5H_5)(2-MeC_3H_4)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**IIa**) with terephthalic acid leads to the tetranuclear complex **28**. The trinuclear heterometallic clusters **29**, **30** are obtained by bridge-exchange starting from $(C_5H_5)(OCO-tBu)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**4**) and $Na[C_5H_5Cr(CO)_3]$ or $Na[C_5H_5Mo(CO)_3]$, respectively.

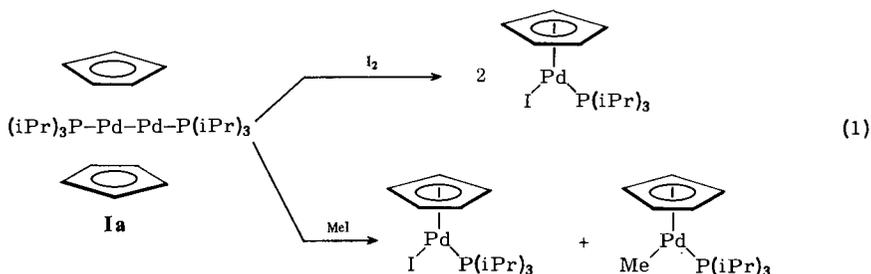
Nach der in unserem Arbeitskreis vor einigen Jahren gelungenen Synthese der Zweikernkomplexe $(\mu-C_5H_5)(\mu-2-RC_3H_4)Pd_2L_2$, in denen ein Cyclopentadienyl- und ein Allyl-Ligand ein Pd_2L_2 -Fragment überbrücken²⁾, hatten wir uns auch für die Reaktivität dieser neuartigen Verbindungsklasse interessiert. Mit Phosphanen oder Phosphiten entstehen unter reduktiver Eliminierung von Allylcyclopentadien die Palladium(0)-Komplexe PdL_4 ($L = PR_3, P(OR)_3$), während mit Elektrophilen wie z. B. CH_3I oder I_2 die Palladium(II)-Verbindungen $(2-RC_3H_4)Pd(L)I$ und $C_5H_5Pd(L)CH_3$ bzw. C_5H_5Pd-

(L)I gebildet werden^{3,4}). In jedem Fall tritt eine Spaltung der Pd – Pd-Bindung ein. Studien zum Mechanismus der Reaktionen von $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ (vor allem für $\text{R} = \text{tBu}$) mit CH_3I und I_2 hatten gezeigt, daß primär eine Dissoziation der Zweikernkomplexe in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{2-RC}_3\text{H}_4)$ und PdL_2 erfolgt, und die koordinativ ungesättigte PdL_2 -Zwischenstufe mit dem Elektrophil unter oxidativer Addition zu $\text{L}_2\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{I}$ bzw. L_2PdI_2 reagiert. Aus diesen Verbindungen und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{2-RC}_3\text{H}_4)$ entstehen dann in einer Art Konproportionierung die schon erwähnten Produkte.

Die Bis(μ -cyclopentadienyl)-dipalladium-Komplexe sind in Lösung wesentlich stabiler als die analogen $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2$ -Verbindungen. Bisher ist es uns nicht gelungen, eine Dissoziation von $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{L}_2$ in $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und PdL_2 nachzuweisen. Aufgrund dieses inerten Verhaltens erschien es uns aussichtsreich, Ringligandenverdrängungsreaktionen (mit denen wir uns schon im Zusammenhang mit Untersuchungen an einkernigen Sandwich- und Halbsandwich-Verbindungen beschäftigt hatten⁵) durchzuführen und auf diesem Wege die Palette der Zweikernkomplexe des allgemeinen Typs $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-X})\text{Pd}_2\text{L}_2$ zu erweitern. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über das Ergebnis dieser Versuche, die uns schließlich auch einen Zugang in die Chemie heterometallischer Cluster eröffnet haben.

Synthese der Zweikernkomplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{X})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{X} = \text{OCOR}'$, SR')

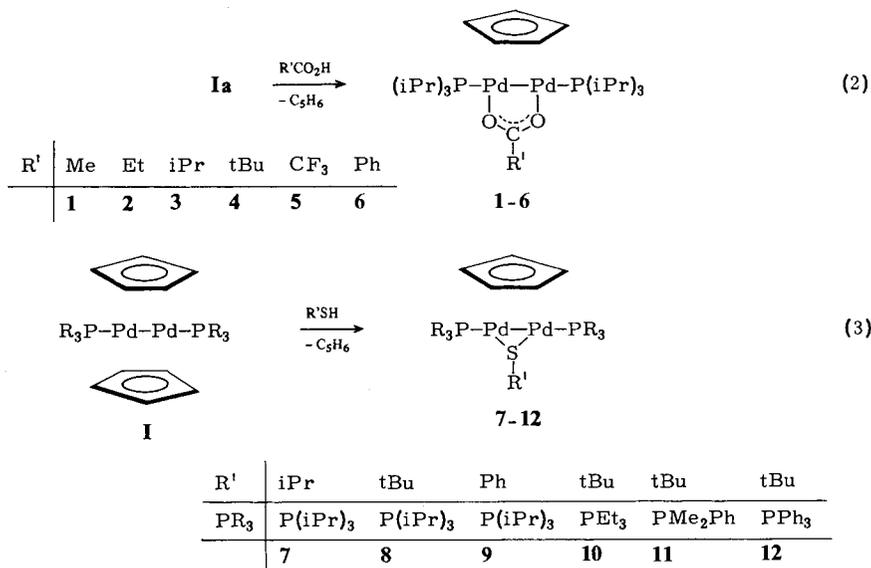
Der Dimetall-Sandwichkomplex $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ (**Ia**) reagiert mit Iod und Methyljodid ganz analog wie die Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ ^{3,4} unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung. Es entstehen nahezu quantitativ die in Gl. (1) angegebenen einkernigen Cyclopentadienylpalladium-Verbindungen.



Bei der Einwirkung von Carbonsäuren auf **Ia** bleibt die Pd – Pd-Bindung intakt. Je nach der Art der Säure bilden sich teilweise bereits unterhalb 0°C , teilweise bei Raumtemperatur die carboxylat-verbrückten Zweikernkomplexe **1–6**. Die Verbindung **1** hatten wir schon früher auf einem mehrstufigen Weg synthetisiert⁶).

Auch die gegenüber $\text{R}'\text{CO}_2\text{H}$ wesentlich schwächer sauren Thiole $\text{R}'\text{SH}$ ($\text{R}' = \text{iPr}$, tBu , Ph) reagieren mit **Ia** unter schonenden Bedingungen zu den (μ -Cyclopentadienyl)- μ -thiolato-dipalladium-Komplexen **7–9**. Wie Versuche im NMR-Rohr mit kleinen Substanzmengen gezeigt haben, läßt sich auch in den Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ (**I**) mit $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$, PMe_2Ph und PPh_3 ein Fünfring gegen eine Thiolat-Brücke ersetzen. Die NMR-Daten der so nachgewiesenen Zweikernkomplexe **10–12** sowie die von

7–9 sind in Tab. 1 aufgeführt. Der Thiophenolato-Komplex **9** ist ebenfalls von Felkin und Turner⁷⁾ bei der Reaktion von $(C_5H_5)(Br)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ mit TISPh erhalten worden.



Tab. 1. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe 2–12 in [D₆]Benzol (¹H: δ in ppm gegen TMS int.; ³¹P: δ in ppm gegen 85proz. H₃PO₄ ext.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	δ(R')	J(HH)	δP
2	5.10(t)	2.6	a)		34.35(s)
3	5.10(t)	2.6	2.36(q)	6.0	34.48(s)
			1.22(d)	6.6	
			2.56(sep)	6.6	
4	5.13(t)	2.6	1.30(s)		34.60(s)
5	5.01(t)	2.5			
6	5.15(t)	2.1	8.26(m)		[2H] 35.17(s)
			7.23(m)		[3H]
7	5.72(t)	2.1	1.22(d)	6.5	45.87(s)
			3.02(sep)	6.5	
8	5.70(t)	2.1	1.44(s)		41.87(s)
9	5.82(t)	2.1	7.39(m)		[2H] 47.63(s)
			6.90(m)		[3H]
10	5.60(t)	2.2	1.43(s)		9.60(s)
11	5.57(t)	2.2	1.42(s)		
12	5.55(t)	2.2	1.42(s)		

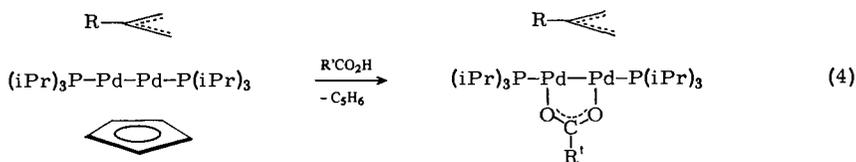
a) Signal der CH₂CH₃-Protonen verdeckt von Signalen der P(iPr)₃-Protonen.

Die Verbindungen 1–9 sind hellgelbe bis braunrote, nur wenig luftempfindliche Festkörper, die in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die carboxylat-verbrückten Komplexe reagieren bei längerem Rühren auch mit einem zweiten

Molekül $R'CO_2H$, doch ist es uns bisher nicht gelungen, aus den erhaltenen Lösungen definierte Produkte zu isolieren. Vorerst ergebnislos blieben auch die Versuche, in den Dimetall-Sandwichverbindungen $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ (**I**) einen Fünfring durch ein Acetylacetonat-Anion oder durch den (in anderer Hinsicht dem *acac* ähnlichen⁸⁾) Chelatliganden $[C_5H_5Ni(P(O)(OMe)_2)_2]^-$ zu ersetzen. Obwohl die Acidität des Brückenwasserstoffatoms in $C_5H_5Ni[P(O)(OMe)_2]_2H$ eindeutig belegt ist⁹⁾, liegt der Komplex in Benzol-Lösung neben $(C_5H_5)_2Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**Ia**) auch nach mehrtägigem Rühren bei 60 °C unverändert vor.

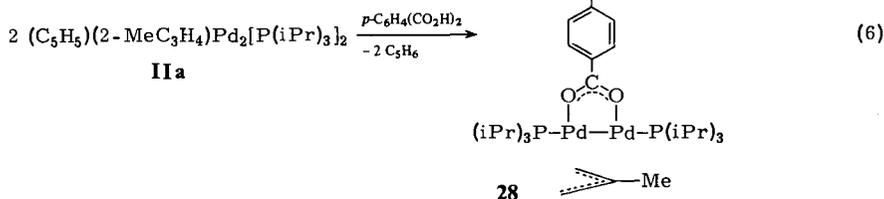
Ringverdrängungsreaktionen von $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2(PR_3)_2$

Nach der überraschend glatt gelungenen Synthese von **1–12** aus $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ (**I**) interessierte es, wie die analogen Allyl(cyclopentadienyl)dipalladium-Komplexe $(C_5H_5)(2-RC_3H_4)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**II**) mit Carbonsäuren und Thiolen reagieren. Es schien schwer vorhersehbar, ob angesichts der früher⁴⁾ beobachteten Tendenz zur Dissoziation von **II** in $C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)$ und $Pd[P(iPr)_3]_2$ überhaupt ein Brückenaustausch unter Erhalt der Pd–Pd-Bindung möglich ist und wenn ja, ob der Fünfring oder der



	R	R'		R	R'
13	Me	Me	19	Me	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄
14	Me	Et	20	Me	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄
15	Me	<i>i</i> Pr	21	<i>t</i> Bu	Me
16	Me	<i>t</i> Bu	22	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
17	Me	CF ₃	23	<i>t</i> Bu	CF ₃
18	Me	Ph			

R	Me	Me	Me	<i>t</i> Bu
R'	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Ph	Ph
	24	25	26	27



Allylrest durch ein Carboxylat- bzw. Thiolat-Anion verdrängt wird. Wir hatten gefunden¹⁰⁾, daß bei der Reaktion von $(C_5H_5)(2-MeC_3H_4)Pd_2[P(O-o-Tol)_3]_2$ mit HBr wahrscheinlich ein Gemisch von $(C_5H_5)(Br)Pd_2[P(O-o-Tol)_3]_2$ und $(2-MeC_3H_4)(Br)Pd_2[P(O-o-Tol)_3]_2$ entsteht.

Bei 25 °C reagiert $(C_5H_5)(2-MeC_3H_4)Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**IIa**) mit CF_3CO_2H zu dem einkernigen Komplex $(2-MeC_3H_4)Pd[P(iPr)_3]OCOCF_3$ ⁶⁾; daneben wird metallisches Palladium gebildet. Vereint man die Reaktionspartner jedoch bei -78 °C und erwärmt langsam auf Raumtemperatur, so erhält man den Zweikernkomplex **17** in hohen Ausbeuten. Auf analoge Weise sind gemäß Gl. (4)–(6) die entsprechenden Verbindungen **13**–**16** und **18**–**28** zugänglich. Bei allen untersuchten Reaktionen erfolgt eine Abspaltung des Cyclopentadienyl- und nicht des Allyl-Liganden. Mit Terephthalsäure entsteht ausschließlich der Vierkernkomplex **28**; auch mit einem Unterschub an Terephthalsäure ist eine Bildung der zu **20** analogen zweikernigen Verbindung nicht nachweisbar.

Tab. 2. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **14**–**20**, **22** und **24**–**28** in [D₆]Benzol (¹H: δ in ppm gegen TMS int.; ³¹P: δ in ppm gegen 85proz. H₃PO₄ ext.; *J* und *N* in Hz)

Komplex	δ(H ^{syn}) (vt)	<i>N</i>	δ(H ^{anti}) (bs)	δ(R)	<i>J</i> (PH)	δ(R')	<i>J</i> (HH)	δP (s)
14	2.70	13.0	1.60	1.85(t)	4.1	a)		37.38
15	2.70	13.2	1.60	1.82(t)	4.2	1.26(d) 2.58(sep)	6.9 6.9	37.41
16	2.67	13.0	1.59	1.80(t)	4.2	1.32(s)		37.46
17	2.77	12.4	1.70	1.82(t)	4.1			38.81
18	2.80	12.4	1.72	1.94(t)	4.2	7.27(m) 8.37(m)	[3 H] [2 H]	
19	2.80	12.4	1.73	1.90(t)	4.2	7.86(d) 8.10(d)	9.0 9.0	38.27
20	2.80	12.4	1.74	1.94(t)	4.2	2.10(s) 7.08(m) 8.27(m)	[3 H] [2 H] [2 H]	37.99
22	2.74	10.2	1.45	1.38(s)		1.31(s)		38.11
24	3.50	12.0	1.56	a)		1.33(d) 3.22(sep)	6.6 6.6	51.39
25	3.49	11.4	1.46	1.35(t)	3.0	1.52(s)		48.98
26	3.62	12.0	1.86	1.44(t)	2.7	6.89(m) 7.44(m)	[3 H] [2 H]	51.47
27	3.73	10.2	1.64	1.19(s)		6.94(m) 7.63(m)	[3 H] [2 H]	48.04
28	2.78	13.0	1.70	1.92(t)	4.3	8.47(s)	[4 H]	

a) Signal verdeckt von Signalen der P(iPr)₃-Protonen.

Die Synthese der carboxylat-verbrückten Zweikernkomplexe nach Gl. (4) ist eine Alternative zu der früher von uns entwickelten Darstellungsmethode von **13**, **21**, **23** und einiger weiterer Verbindungen dieses Typs⁶⁾. Dabei wurde Pd[P(iPr)₃]₂ mit [(2-RC₃H₄)Pd]₂(OCOR')₂ im Sinne einer „1 + 1-Addition“¹¹⁾ umgesetzt. Nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen scheint der Weg über den Austausch Cyclopentadienyl gegen Carb-

oxylat günstiger zu sein, zumal die Komplexe **II** in vielen Fällen leichter als die Verbindungen $[(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}]_2(\text{OCOR}')_2$ zugänglich sind.

Die Eigenschaften der μ -(Allyl)-dipalladium(I)-Verbindungen **13**–**28** ähneln denjenigen der oben beschriebenen, strukturanalogen Komplexe **1**–**9**. Bei den ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten in Tab. 2 wurde wie in Tab. 1 auf eine Angabe der ^1H -NMR-Signale des Triisopropylphosphans verzichtet, da deren Lage nur wenig von der Art der Substituenten R und R' abhängt. Bemerkenswert ist, daß die Methylgruppen der P(iPr)₃-Liganden bei Vorliegen von zwei unterschiedlichen Brücken nicht mehr äquivalent sind und daher zwei Signale ergeben, die durch Kopplung mit dem PCHMe₂-Proton und den beiden Phosphoratomen jeweils zu einem Multiplett aufgespalten sind. In den ^{31}P -entkoppelten Spektren beobachtet man 2 Dubletts für die Phosphan-Methylprotonen mit nahezu gleichen Kopplungskonstanten.

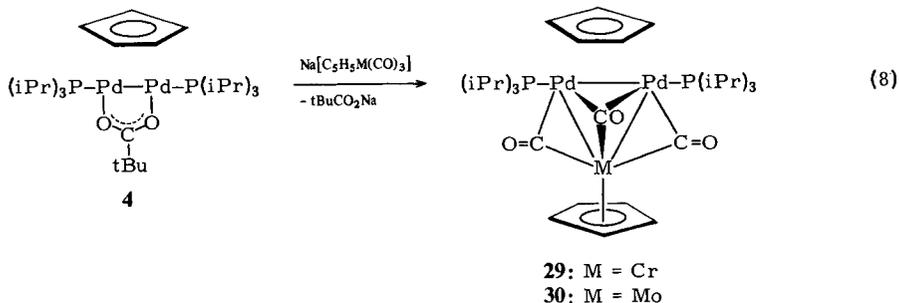
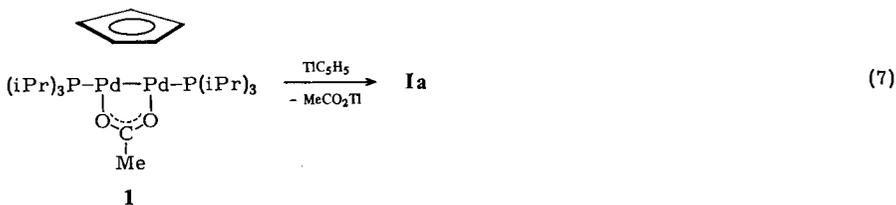
Die CH₃-Protonen des 2-Methylallyl-Liganden geben stets ein symmetrisches Triplet (Tab. 2). Dies kann – zusammen mit dem Befund, daß die Methylprotonen der Isopropylreste mit beiden Phosphorkernen koppeln – als eine Stütze für die vorgeschlagene symmetrische Struktur der Zweikernkomplexe mit linearer P–Pd–Pd–P-Anordnung angesehen werden.

Dreikernige, heterometallische Pd₂Cr- und Pd₂Mo-Cluster

Die Erkenntnis, daß sich so unterschiedliche Brückenliganden X wie C₃H₅[–] oder C₃H₅[–] auf der einen Seite und R'CO₂[–] oder R'S[–] auf der anderen Seite als Bindungspartner für die Fragmente $(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2^+$ und $(\mu\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2^+$ eignen, hatte uns schon vor einiger Zeit zu der Frage angeregt, ob auch Komplexanionen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{ML}_n]^-$ auf ähnliche Weise verbrückend wirken können. Daraufhin durchgeführte MO-Rechnungen¹²⁾ ließen erkennen, daß dies prinzipiell möglich ist, wenn das entsprechende Komplexanion (oder ein daraus hervorgehendes Bruchstück) zwei besetzte MO's der gleichen Symmetrie wie a₁ und b₂ in $(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PH}_3)_2^+$ besitzt¹¹⁾ und wenn die M-Pd-Überlappungen stark genug sind. Cyclopentadienylmetallcarbonylate wie $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]^-$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ sollten nach den Überlegungen von Hofmann¹²⁾ diese Voraussetzungen erfüllen.

Ein geeigneter Reaktionspartner für die genannten Carbonyl-Anionen schien uns der acetatverbrückte Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OCOMe})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ (**1**) zu sein. Wir hatten gefunden⁶⁾, daß **1** mit Me₃SiCl glatt unter Austausch des Acetatrestes gegen Chlorid zu $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ reagiert. Auch ein Brückenaustausch Acetat gegen Cyclopentadienyl ist möglich¹¹⁾. Aus **1** und TiC₅H₅ entsteht (vermutlich über $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{h}^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PR}_3$ als Zwischenstufe¹³⁾) gemäß Gl. (7) der Dimetallsandwich-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ (**1a**).

Erste Versuche zur Umsetzung von **1** mit $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ und $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ führten zu keinem Erfolg. Der μ -Trimethylacetato-Komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OCO-tBu})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ (**4**) – dessen Umsetzung mit Me₃SiCl wesentlich langsamer als diejenige von **1** mit Me₃SiCl verläuft – reagiert dagegen mit $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in Toluol ziemlich rasch unter Austausch des Acetatrestes gegen das Tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdat-Anion. Es bildet sich der heterometallische Dreikernkomplex **30**. Auf analoge Weise ist die entsprechende Pd₂Cr-Verbindung **29** zugänglich.



Der Strukturvorschlag für die Dreikernkomplexe gründet sich einmal auf die IR- und NMR-Spektren und zum anderen auf den Vergleich der spektroskopischen Daten mit denjenigen des von *Braunstein* et al.¹⁴⁾ aus *trans*-Pd(PET₃)₂Cl₂ und Na[C₅H₅Mo(CO)₃] erhaltenen Clusters Pd₂Mo₂(C₅H₅)₂(μ₃-CO)₂(μ₂-CO)₄(PET₃)₂. Dieser besitzt ein planares, in zwei gleichschenklige Dreiecke unterteiltes Gerüst von 2 Pd- und 2 Mo-Atomen, wobei sich über jedem Pd₂Mo-Dreieck eine dreifach-verbrückende CO- und über jeder Pd-Mo-Bindung eine zweifach-verbrückende CO-Gruppe befindet. Die dazugehörigen CO-Valenzschwingungen liegen bei 1772 (μ₃-CO) sowie 1801 und 1842 cm⁻¹ (μ₂-CO), in KBr¹⁴⁾.

Die IR-Spektren von **29** und **30** zeigen ebenfalls 3 intensive ν(CO)-Banden, und zwar bei 1731, 1781 und 1835 cm⁻¹ (M = Cr) bzw. 1737, 1778 und 1840 cm⁻¹ (M = Mo), in KBr. Die Bande bei kleinster Frequenz ist in jedem Fall einer dreifach bindenden CO-Brücke zuzuordnen. Möglicherweise findet in Lösung ein Austausch der μ₂-CO- und μ₃-CO-Gruppen statt, da im ¹³C-NMR-Spektrum von **30** in [D₆]Benzol für die CO-Kohlenstoffatome nur ein Signal (und zwar ein Triplett) bei δ = 241.3 (*J*(PC) = 2.2 Hz) beobachtet wird. Die ¹³C-NMR-Signale der beiden Cyclopentadienylgruppen erscheinen bei δ = 96.14 und 92.22 (gegen TMS int.) und zeigen keine PC-Kopplung. In Tab. 3 sind die ¹H- und ³¹P-NMR-Daten von **29** und **30** zusammengefaßt.

Tab. 3. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **29** und **30** in [D₆]Benzol (¹H: δ in ppm gegen TMS int.; ³¹P: δ in ppm gegen 85proz. H₃PO₄ ext.; *J* in Hz)

	δ(C ₅ H ₅ Pd ₂)	<i>J</i> (PH)	δ(C ₅ H ₅ M)	δ(PCH)	δ(PCHCH ₃) ^{a)}	<i>J</i> (HH)	δP
29	6.05(t)	2.0	4.73(s)	2.10(m)	1.16(dvt)	8.0	34.39(s)
30	6.05(t)	1.9	5.21(s)	2.12(m)	1.17(dvt)	7.0	34.64(s)

a) Dubletts von virtuellen Triplets, nach ³¹P-Entkopplung Dubletts.

Wie orientierende Versuche erkennen lassen, kann der verbrückende Carboxylatligand in **4** wahrscheinlich auch noch von anderen Übergangsmetall-Komplexanionen wie z. B. $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ verdrängt werden. Die Vorhersagen von *Hofmann*¹²⁾ werden damit bestätigt. Wir sind dabei, die Anwendungsbreite des neuen Synthesekonzepts für Heterometall-Cluster weiter zu erkunden und auch nach Wegen zur gezielten Darstellung von Vier- und Mehrkern-Komplexen zu suchen.

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

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ (**I**)¹⁾, $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-tBuC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ (**II**, $\text{R} = \text{tBu}$)⁴⁾ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]\text{Na}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$)¹⁵⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian T 60 und XL 100. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

Reaktionen von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ (Ia**) mit Iod und Methyljodid:** Zu einer in einem NMR-Rohr befindlichen Suspension von 40 mg (0.06 mmol) **Ia** in 0.5 ml C_6D_6 gibt man bei Raumtemp. eine äquimolare Menge I_2 bzw. MeI . Die Mischung wird mehrmals kräftig durchgeschüttelt, zentrifugiert und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand getrocknet und in 0.5 ml CDCl_3 gelöst. Durch Vergleich der NMR-Spektren mit Literaturwerten^{3,4)} werden die Reaktionsprodukte als $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}[\text{P}(\text{iPr})_3]\text{I}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}[\text{P}(\text{iPr})_3]\text{Me}$ identifiziert.

μ -Acetato- μ -(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (1**):** Zu einer Suspension von 500 mg (0.75 mmol) **Ia** in 5 ml Pentan gibt man bei -78°C eine Lösung von 45 mg (0.75 mmol) Eisessig in 2 ml Pentan. Unter kräftigem Rühren erwärmt man langsam auf Raumtemp., rührt noch 1 h, zieht das Lösungsmittel ab, trocknet den Rückstand i. Hochvak., extrahiert ihn auf einer Fritte mehrmals mit Pentan, engt die Extraktionslösung auf wenige ml ein und läßt mehrere Tage bei -78°C stehen. Die gebildeten orangegelben Kristalle werden abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 420 mg (85%). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich des NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe⁶⁾.

μ -(Cyclopentadienyl)- μ -propionato-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (2**):** Zu einer Lösung von 400 mg (0.60 mmol) **Ia** in 10 ml Toluol gibt man bei -78°C eine Lösung von 44.5 mg (0.60 mmol) Propionsäure in 2 ml Pentan. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und rührt noch 12 h. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **1** beschrieben. Orangegelbe Kristalle. Ausb. 290 mg (72%), Zers.-P. ab 83°C . – MS (75°C): $m/e = 426$ (9%; $\text{Pd}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2^+$), 404 (20; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{OCOEt})\text{P}(\text{iPr})_3^+$), 331 (11; $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$), 266 (100; $\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (671.5) Ber. C 46.51 H 7.81 Gef. C 47.07 H 7.59

μ -(Cyclopentadienyl)- μ -isobutyrate-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (3**):** Wie bei **1** ausgehend von 400 mg (0.60 mmol) **Ia** und 43.3 mg (0.60 mmol) Isobuttersäure. Gelbes feinkristallines Pulver, Ausb. 320 mg (77%), Zers.-P. ab 77°C . – MS (70°C): $m/e = 684$ (0.5%; M^+),

524 (0.5; $M^+ - P(iPr)_3$), 426 (3; $Pd[P(iPr)_3]_2^+$), 418 (26; $C_5H_5Pd(OCOC_3H_7)P(iPr)_3^+$), 331 (26; $C_5H_5PdP(iPr)_3^+$), 266 (100; $PdP(iPr)_3^+$).

$C_{27}H_{54}O_2P_2Pd_2$ (685.5) Ber. C 47.31 H 7.94 Gef. C 46.98 H 7.76

μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(2,2-dimethylpropionato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (4): Zu einer Lösung von 400 mg (0.60 mmol) **1a** in 5 ml Toluol gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von 61.3 mg (0.60 mmol) Pivalinsäure in 2.4 ml Pentan. Nach 12 h Rühren arbeitet man auf wie für **1** beschrieben. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 340 mg (81%), Zers.-P. ab 95°C. – MS (90°C): $m/e = 432$ (8%; $C_5H_5Pd(OCOC_4H_9)P(iPr)_3^+$), 426 (1; $Pd[P(iPr)_3]_2^+$), 367 (11; $Pd(OCOC_4H_9)P(iPr)_3^+$), 331 (34; $C_5H_5PdP(iPr)_3^+$), 266 (100; $PdP(iPr)_3^+$).

$C_{28}H_{56}O_2P_2Pd_2$ (699.5) Ber. C 48.08 H 8.07 Gef. C 48.18 H 7.99

μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(trifluoroacetato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (5): Wie bei **1** aus 500 mg (0.75 mmol) **1a** und 85.5 mg (0.75 mmol) Trifluoressigsäure. Orangegelbe Kristalle, Ausb. 350 mg (66%), Zers.-P. ab 112°C. – MS (90°C): $m/e = 710$ (1.5%; M^+), 550 (1; $M^+ - P(iPr)_3$), 444 (40; $C_5H_5Pd(OCOCF_3)P(iPr)_3^+$), 284 (100; $C_5H_5Pd(OCOCF_3)^+$).

$C_{25}H_{47}F_3O_2P_2Pd_2$ (711.4) Ber. C 42.21 H 6.66 Pd 29.91 Gef. C 42.00 H 6.74 Pd 30.05

μ -Benzoato- μ -(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (6): Wie bei **4** aus 500 mg (0.75 mmol) **1a** und 91.6 mg (0.75 mmol) Benzoesäure. Gelbes feinkristallines Pulver, Ausb. 430 mg (79%), Zers.-P. ab 62°C. – MS (130°C): $m/e = 718$ (16%; M^+), 632 (2; $M^+ - 2iPr$), 588 (7; $M^+ - P(iPr)_3$), 452 (56; $C_5H_5Pd(OCOPh)P(iPr)_3^+$), 426 (100; $Pd[P(iPr)_3]_2^+$).

$C_{30}H_{52}O_2P_2Pd_2$ (719.5) Ber. C 50.08 H 7.28 Pd 29.58 Gef. C 49.84 H 7.06 Pd 29.09

Darstellung der Komplexe 7–9: Zu einer Lösung von 500 mg (0.75 mmol) $(C_5H_5)_2Pd_2[P(iPr)_3]_2$ (**1a**) in 5 ml Toluol gibt man eine äquimolare Menge des entsprechenden Thiols $R'SH$ in 5 ml Pentan und rührt 12 h bei Raumtemp. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **1** beschrieben.

μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(isopropylthiolato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (7): Rote Kristalle, Ausb. 450 mg (89%), Schmp. 108°C. – MS (45°C): $m/e = 672$ (56%; M^+), 607 (7; $M^+ - C_5H_5$), 564 (12; $Pd_2S[P(iPr)_3]_2^+$), 489 (100; $Pd_2[P(iPr)_3]P(iPr)_2^+$), 426 (12; $Pd[P(iPr)_3]_2^+$), 352 (11; $(C_5H_5)(SC_3H_7)Pd_2^+$), 331 (21; $C_5H_5PdP(iPr)_3^+$), 266 (27; $PdP(iPr)_3^+$).

$C_{26}H_{54}P_2Pd_2S$ (673.5) Ber. C 46.37 H 8.08 Pd 31.60 Gef. C 46.46 H 8.10 Pd 31.82

μ -(tert-Butylthiolato)- μ -(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (8): Rote Kristalle, Ausb. 440 mg (85%), Zers.-P. ab 101°C. – MS (80°C): $m/e = 686$ (35%; M^+), 521 (10; $Pd_2S[P(iPr)_3]P(iPr)_2^+$), 489 (76; $Pd_2[P(iPr)_3]P(iPr)_2^+$), 420 (33; $C_5H_5Pd(SC_4H_9)P(iPr)_3^+$), 331 (20; $C_5H_5PdP(iPr)_3^+$), 266 (33; $PdP(iPr)_3^+$), 223 (100; $PdP(iPr)_2^+$).

$C_{27}H_{56}P_2Pd_2S$ (687.6) Ber. C 47.17 H 8.21 Pd 30.95 Gef. C 46.85 H 8.13 Pd 31.82

μ -(Benzolthiolato)- μ -(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (9): Rote Kristalle, Ausb. 450 mg (84%), Schmp. 111°C. – MS (50°C): $m/e = 706$ (50%; M^+), 641 (3; $M^+ - C_5H_5$), 597 (6; $M^+ - SPh$), 521 (56; $Pd_2S[P(iPr)_3]P(iPr)_2^+$), 489 (100; $Pd_2[P(iPr)_3]P(iPr)_2^+$), 440 (28; $C_5H_5Pd(SPh)P(iPr)_3^+$), 426 (34; $Pd[P(iPr)_3]_2^+$), 375 (19; $Pd(SPh)P(iPr)_3^+$), 321 (22; $Pd_2(SPh)^+$), 266 (26; $PdP(iPr)_3^+$).

$C_{29}H_{52}P_2Pd_2S$ (707.5) Ber. C 49.23 H 7.41 Pd 30.08 Gef. C 49.93 H 7.56 Pd 29.89

Darstellung der Komplexe 10–12: In einem NMR-Rohr werden 40–50 mg $(C_5H_5)_2Pd_2(PR_3)_2$ (**1**, $PR_3 = PEt_3, PMe_2Ph, PPh_3$) in 0.5 ml C_6D_6 gelöst und mit einer ungefähr äquimolaren Menge $R'SH$ versetzt. Nach 10–14 h sind die 1H -NMR-Signale des Ausgangskomplexes verschwunden und ausschließlich diejenigen des Produkts neben den Signalen von Cyclopentadien zu beobachten. Da diese Versuche lediglich orientierenden Charakter hatten, wurde auf eine Isolierung

der entstandenen Zweikernkomplexe verzichtet. Ihre Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch (siehe Tab. 1).

Vereinfachte Darstellung von μ -(Cyclopentadienyl)- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (IIa): 4.0 g (10.15 mmol) [(2-MeC₃H₄)PdCl]₂ und 6.02 g (22.34 mmol) TiC₅H₅ werden 2 h bei Raumtemp. in 30 ml Pentan gerührt. Dann wird filtriert, der farblose Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und das Filtrat auf ca. 10 ml eingengt. Man gibt dazu langsam 3.2 g (20.0 mmol) P(iPr)₃ und rührt 6 h bei Raumtemp. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die Identifizierung erfolgte durch das ¹H-NMR-Spektrum⁴). Ausb. 5.1 g (77%).

μ -Acetato- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (13): Eine Suspension von 4.0 g (6.12 mmol) IIa in 10 ml Pentan wird auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 367 mg (6.12 mmol) Eisessig in 1.5 ml Pentan versetzt. Unter starkem Rühren läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen und danach über Nacht bei -30 °C stehen. Der blaßgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.60 g (91%). Die Identifizierung erfolgte durch ¹H-NMR-Vergleich mit dem einer authentischen Probe⁶).

μ -(2-Methylallyl)- μ -propionato-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (14): Wie bei 13 aus 600 mg (0.92 mmol) IIa und 60 mg (0.92 mmol) Propionsäure in 3 ml Pentan. Blaßgelbe Kristalle, Ausb. 530 mg (87%), Zers.-P. ab 94 °C. - MS (75 °C): *m/e* = 660 (1%, M⁺), 426 (28; Pd[P(iPr)₃]₂⁺), 394 (21; C₄H₇Pd(OCOEt)P(iPr)₃⁺), 372 (4; Pd₂P(iPr)₃⁺), 321 (100; C₄H₇PdP(iPr)₃⁺), 266 (89; PdP(iPr)₃⁺).

C₂₅H₅₄O₂P₂Pd₂ (661.4) Ber. C 45.40 H 8.23 Gef. C 45.63 H 8.37

μ -Isobutyrate- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (15): Wie bei 13 aus 600 mg (0.92 mmol) IIa und 81 mg (0.92 mmol) Isobuttersäure in 3.5 ml Pentan. Blaßgelbe Kristalle, Ausb. 580 mg (93%), Zers.-P. ab 97 °C. - MS (60 °C): *m/e* = 674 (1%; M⁺), 532 (0.5; Pd₂[P(iPr)₃]₂⁺), 426 (27; Pd[P(iPr)₃]₂⁺), 408 (5; C₄H₇Pd(OCO-iPr)P(iPr)₃⁺), 353 (4; Pd(OCO-iPr)P(iPr)₃⁺), 321 (100; C₄H₇PdP(iPr)₃⁺), 266 (77; PdP(iPr)₃⁺).

C₂₆H₅₆O₂P₂Pd₂ (675.5) Ber. C 46.23 H 8.36 Pd 31.50 Gef. C 45.83 H 8.88 Pd 30.88

μ -(2,2-Dimethylpropionato)- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (16): Zu einer Suspension von 700 mg (1.07 mmol) IIa in 5 ml Pentan tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 110 mg (1.07 mmol) Pivalinsäure in 5 ml Pentan. Nach 14 h Rühren bei Raumtemp. versetzt man mit 20 ml Pentan, filtriert, engt das Filtrat auf ca. 5 ml ein und läßt es über Nacht bei -78 °C stehen. Es bildet sich ein blaßgelber Niederschlag, der mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 700 mg (95%), Zers.-P. ab 93 °C. - MS (55 °C): *m/e* = 688 (13%; M⁺), 426 (27; Pd[P(iPr)₃]₂⁺), 422 (2; C₄H₇Pd(OCO-tBu)P(iPr)₃⁺), 321 (100; C₄H₇PdP(iPr)₃⁺), 266 (60; PdP(iPr)₃⁺).

C₂₇H₅₈O₂P₂Pd₂ (689.5) Ber. C 47.03 H 8.48 Pd 30.86 Gef. C 47.32 H 7.84 Pd 30.33

μ -(2-Methylallyl)- μ -(trifluoroacetato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (17): Wie bei 13 aus 700 mg (1.07 mmol) IIa und 120 mg (1.07 mmol) CF₃CO₂H in 3 ml Pentan. Blaßgelbe Kristalle, Ausb. 730 mg (97%), Zers.-P. ab 110 °C. - MS (70 °C): *m/e* = 700 (30%; M⁺), 645 (1; M⁺ - C₄H₇), 532 (8; Pd₂[P(iPr)₃]₂⁺), 434 (11; C₄H₇Pd(OCOCF₃)P(iPr)₃⁺), 426 (100; Pd[P(iPr)₃]₂⁺), 321 (33; C₄H₇PdP(iPr)₃⁺), 266 (55; PdP(iPr)₃⁺).

C₂₄H₄₉F₃O₂P₂Pd₂ (701.4) Ber. C 41.10 H 7.04 Pd 30.34 Gef. C 41.64 H 7.21 Pd 29.54

μ -Benzoato- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (18): Eine Lösung von 330 mg (0.50 mmol) IIa und 61 mg (0.50 mmol) Benzoesäure in 10 ml Benzol wird 1 h bei Raum-

temp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels trocknet man den Rückstand i. Vak. und extrahiert diesen mehrmals mit Pentan. Die Extrakte werden über Celite filtriert, das Filtrat wird auf wenige ml eingengt und über Nacht bei -78°C stehengelassen. Die Aufarbeitung des gebildeten Niederschlags erfolgt wie für **13** beschrieben. Gelbe Kristalle, Ausb. 220 mg (62%), Zers.-P. ab 117°C . – MS (100°C): $m/e = 708$ (12%; M^+), 442 (91; $\text{C}_4\text{H}_7\text{Pd}(\text{OCOPh})\text{P}(\text{iPr})_3^+$), 426 (100; $\text{Pd}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2^+$), 321 (33; $\text{C}_4\text{H}_7\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$), 266 (98; $\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (709.5) Ber. C 49.09 H 7.67 Pd 29.99 Gef. C 48.87 H 7.72 Pd 30.18

μ -(2-Methylallyl)- μ -(4-nitrobenzoato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (19): Eine Lösung von 450 mg (0.69 mmol) **IIa** und 120 mg (0.69 mmol) 4-Nitrobenzoesäure in 10 ml Benzol wird 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **18** beschrieben. Gelbe Kristalle, Ausb. 460 mg (88%), Zers.-P. ab 68°C . – MS (80°C): $m/e = 487$ (8%; $\text{C}_4\text{H}_7\text{Pd}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{P}(\text{iPr})_3^+$), 426 (100; $\text{Pd}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2^+$), 321 (27; $\text{C}_4\text{H}_7\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$), 266 (90; $\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{NO}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$ (754.5) Ber. C 46.16 H 7.08 N 1.86 Gef. C 45.92 H 7.36 N 2.21

μ -(2-Methylallyl)- μ -(4-methylbenzoato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (20): Eine Lösung von 600 mg (0.92 mmol) **IIa** und 130 mg (0.92 mmol) 4-Methylbenzoesäure in 10 ml Toluol wird 14 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **18** beschrieben. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 580 mg (87%), Zers.-P. ab 117°C . – MS (85°C): $m/e = 456$ (100%; $\text{C}_4\text{H}_7\text{Pd}(\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{P}(\text{iPr})_3^+$), 426 (78; $\text{Pd}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2^+$), 321 (24; $\text{C}_4\text{H}_7\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$), 266 (93; $\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (723.5) Ber. C 49.80 H 7.80 Pd 29.41 Gef. C 49.99 H 8.75 Pd 29.68

μ -Acetato- μ -(2-tert-butylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (21) und μ -(2-tert-Butylallyl)- μ -(trifluoressigsäure)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (23): Die Darstellung erfolgt, jeweils ausgehend von 600 mg (0.86 mmol) **II** (R = tBu) und einer äquimolaren Menge Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure, wie für **13** bzw. **17** beschrieben. Identifizierung durch $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit authentischen Proben⁶. Ausb. 90–95%.

μ -(2-tert-Butylallyl)- μ -(2,2-dimethylpropionato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (22): Wie bei **18** aus 600 mg (0.86 mmol) **II** (R = tBu) und 88 mg (0.86 mmol) Pivalinsäure. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 490 mg (78%), Zers.-P. ab 103°C . – MS (80°C): $m/e = 730$ (1%; M^+), 570 (0.5; $\text{M}^+ - \text{P}(\text{iPr})_3$), 464 (1; $(2\text{-tBuC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{OCO-tBu})\text{P}(\text{iPr})_3^+$), 426 (48; $\text{Pd}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2^+$), 363 (100; $(2\text{-tBuC}_3\text{H}_4)\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$), 266 (41; $\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$ (731.6) Ber. C 49.25 H 8.82 Pd 29.09 Gef. C 48.74 H 8.46 Pd 30.00

μ -Terephthalato-bis[μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I)] (28): Eine Lösung von 450 mg (0.69 mmol) **IIa** und 58 mg (0.35 mmol) Terephthalsäure wird 4 d bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **18** beschrieben. Blaßgelbe Kristalle, Ausb. 340 mg (74%), Zers.-P. ab 57°C .

$\text{C}_{52}\text{H}_{102}\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_4$ (1340.9) Ber. C 46.58 H 7.67 Pd 31.74 Gef. C 46.97 H 7.83 Pd 31.20

Darstellung der Komplexe 24–26: Zu einer Suspension von 700 mg (1.07 mmol) **IIa** in 10 ml Toluol tropft man eine äquimolare Menge des entsprechenden Thiols in 5 ml Pentan und rührt 14 h bei Raumtemp. Nach Abziehen des Lösungsmittels trocknet man den Rückstand i. Hochvak. und extrahiert diesen mehrmals mit Pentan. Die Extrakte werden filtriert, auf wenige ml eingengt und über Nacht bei -78°C stehengelassen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **13** beschrieben.

μ -(2-Methylallyl)- μ -(isopropylthiolato)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (24): Gelbe Kristalle, Ausb. 640 mg (90%), Zers.-P. ab 68°C . – MS (70°C): $m/e = 662$ (96%; M^+), 607 (15; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$), 564 (15; $\text{Pd}_2\text{S}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2^+$), 426 (100, $\text{Pd}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2^+$), 266 (96; $\text{PdP}(\text{iPr})_3^+$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}$ (663.5) Ber. C 45.25 H 8.51 Pd 32.07 Gef. C 45.49 H 8.82 Pd 32.07

μ -(*tert*-Butylthiolato)- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (25): Gelbe Kristalle, Ausb. 640 mg (88%), Zers.-P. ab 102°C. – MS (85°C): m/e = 676 (71%; M^+), 619 (7; $M^+ - C_4H_9$), 426 (100; Pd[P(iPr)₃]₂⁺), 266 (24; PdP(iPr)₃⁺).

C₂₆H₅₈P₂Pd₂S (677.6) Ber. C 46.09 H 8.63 Gef. C 45.97 H 8.50

μ -(Benzolthiolato)- μ -(2-methylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (26): Rotbraune Kristalle, Ausb. 570 mg (76%), Zers.-P. ab 72°C. – MS (105°C): m/e = 696 (30%; M^+), 641 (2; $M^+ - C_4H_7$), 426 (100; Pd[P(iPr)₃]₂⁺), 266 (24; PdP(iPr)₃⁺).

C₂₈H₅₄P₂Pd₂S (697.6) Ber. C 48.21 H 7.80 Pd 30.51 Gef. C 48.10 H 7.72 Pd 30.60

μ -(Benzolthiolato)- μ -(2-*tert*-butylallyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I) (27): Eine Lösung von 430 mg (0.62 mmol) II (R = *t*Bu) in 10 ml Toluol wird mit einer Lösung von 70 mg (0.62 mmol) Thiophenol in 5 ml Pentan versetzt und 14 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für 24 beschrieben. Gelbe Kristalle, Ausb. 360 mg (79%), Zers.-P. ab 64°C. – MS (55°C): m/e = 738 (46%; M^+), 641 (7; $M^+ - C_7H_{13}$), 578 (3; $M^+ - P(iPr)_3$), 472 (6; (2-BuC₃H₄)Pd(SPh)P(iPr)₃⁺), 426 (100; Pd[P(iPr)₃]₂⁺).

C₃₁H₆₀P₂Pd₂S (739.6) Ber. C 50.34 H 8.18 Pd 28.77 Gef. C 49.81 H 8.26 Pd 29.25

Reaktion von 1 mit TIC₅H₅: In einem NMR-Rohr wird zu ca. 30 mg 1 in 0.5 ml C₆D₆ ein Überschub (ca. 10 mg) TIC₅H₅ gegeben. Die Mischung wird mehrmals kräftig durchgeschüttelt, zentrifugiert und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Die in Zwischenräumen von 10 – 15 min aufgenommenen Spektren zeigen neben den Signalen von 1 die Signale von (h⁵-C₅H₅)Pd-(h¹-C₅H₅)P(iPr)₃¹⁶ und diejenigen von Ia¹), deren Intensität stetig zunimmt. Nach 12 h beträgt der Umsatz (bezogen auf die Konzentration von 1) ca. 80%.

μ_3 -Carbonyl-di- μ -carbonyl-(cyclopentadienyl)-triangulo-[μ -(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium]chrom(2 Cr – Pd, 1 Pd – Pd) (29): Eine Lösung von 200 mg (0.29 mmol) 4 in 5 ml Toluol wird portionsweise mit 65 mg (0.29 mmol) Na[C₅H₅Cr(CO)₃] versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird filtriert, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und das Filtrat auf ca. 1 ml eingengt. Nach Zugabe von 10 ml Pentan und Abkühlen auf –30°C bilden sich rubinrote Kristalle, die aus Toluol/Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 185 mg (80%), Zers.-P. ab 99°C.

C₃₁H₅₂CrO₃P₂Pd₂ (799.5) Ber. C 46.57 H 6.56 Cr 6.50 Pd 26.62
Gef. C 46.23 H 6.92 Cr 6.28 Pd 26.95

μ_3 -Carbonyl-di- μ -carbonyl-(cyclopentadienyl)-triangulo-[μ -(cyclopentadienyl)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium]molybdän(2 Mo – Pd, 1 Pd – Pd) (30): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 1.24 g (1.77 mmol) 4 und 480 mg (1.77 mmol) Na[C₅H₅Mo(CO)₃], wie für 29 beschrieben. Dabei ist allerdings nur 1 h Rühren bei Raumtemp. erforderlich. Rotbraune Kristalle, Ausb. 1.19 g (80%), Zers.-P. ab 98°C.

C₃₁H₅₂MoO₃P₂Pd₂ (843.5) Ber. C 44.14 H 6.21 Mo 11.37 Pd 25.23
Gef. C 44.53 H 6.34 Mo 10.94 Pd 25.28

¹) XXXVI. Mitteil.: H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **115**, 2905 (1982), vorstehend.

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) A. Kühn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **179**, 421 (1979).
- 5) H. Werner, *Fortschr. Chem. Forsch.* **28**, 141 (1972).
- 6) H. Werner und H.-J. Kraus, *Chem. Ber.* **113**, 1072 (1980).
- 7) H. Felkin und G. K. Turner, *J. Organomet. Chem.* **129**, 429 (1977).
- 8) H. Werner, Tri Ngo-Khac, C. Friebel, P. Köhler und D. Reinen, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 322 (1981).
- 9) H. Werner und Tri Ngo-Khac, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475**, 241 (1981).
- 10) A. Kühn, Dissertation, Univ. Würzburg 1979.
- 11) H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* **19**, 155 (1981).
- 12) P. Hofmann, private Mitteilung 1979 (zitiert in Lit.¹¹⁾).
- 13) H. Werner und H.-J. Kraus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 814.
- 14) R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusauroy und J. Protas, *Angew. Chem.* **90**, 637 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 596 (1978).
- 15) T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).
- 16) H. Werner und H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **91**, 1013 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 948 (1979).

[449/81]