

# Unsymmetrisch gebaute (Pd–Pd)-Zweikernkomplexe mit CO, CNR, SO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> als Brückenliganden

Helmut Werner<sup>\*a</sup>, Peter Thometzek<sup>a</sup>, Karin Zenkert<sup>a</sup>, Richard Goddard<sup>b</sup> und Hans-Jürgen Kraus<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg,

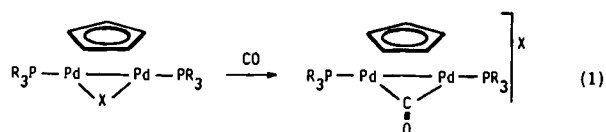
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 30. September 1986

Die Reaktion der Cyclopentadienyl- und Halogen-verbrückten Zweikernkomplexe  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-X})\text{Pd}_2(\text{PEt}_3)_2$  (**1a, b**) und  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-X})\text{Pd}_2(\text{PiPr}_3)_2$  (**2a, b**) mit CO, CNR (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), SO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> führt nahezu quantitativ zu den Verbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>)Pd(μ-E)Pd(PR<sub>3</sub>)X (**3, 4, 6–11**), in denen der Brückenligand E [CO, CNR, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] unsymmetrisch an die beiden elektronisch ungleichen Molekülfragmente C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>)Pd und Pd(PR<sub>3</sub>)X gebunden ist. Die Addition von E verläuft ohne Spaltung der Metall-Metall-Bindung. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PEt<sub>3</sub>)Pd(μ-CO)Pd(PEt<sub>3</sub>)Br (**3b**) reagiert mit SO<sub>2</sub> sehr rasch zu C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PEt<sub>3</sub>)Pd(μ-SO<sub>2</sub>)Pd(PEt<sub>3</sub>)Br (**9b**); ein Brückenaustausch in umgekehrter Richtung ist nicht möglich. Die Struktur der Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PiPr<sub>3</sub>)Pd(μ-CO)Pd(PiPr<sub>3</sub>)Cl (**4a**) und **9b** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Zweikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ , in denen Palladium in der Oxidationsstufe +1 vorliegt, sind im allgemeinen sehr einfach durch „1 + 1-Addition“ aus  $[\text{Pd}(\text{X})(\text{Y})]$  und  $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]$  erhältlich<sup>1)</sup>. Das Zweikerngerüst ist häufig so robust, daß – vor allem für Y = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> – relativ leicht ein Austausch des zweiten Brückenliganden X gegen eine elektronisch ähnliche Gruppierung gelingt. Auf diese Weise lassen sich selbst Heterometall-Dreikern- und -Vierkernkomplexe herstellen<sup>2,3)</sup>.

Das ursprüngliche Ziel der vorliegenden Arbeit war herauszufinden, ob in den Verbindungen  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-X})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$  der Brückenligand X auch gegen eine neutrale Lewis-Base wie z. B. CO austauschbar ist. Eine Reaktion nach Gl. (1) würde zu kationischen CO-verbrückten Zweikernkomplexen führen, von denen bisher nur wenige Vertreter bekannt sind.



Überraschenderweise verläuft jedoch die Reaktion von CO (und ebenso von Isonitrilen, SO<sub>2</sub> und Acetylendicarbonsäure-dimethylester) mit Verbindungen des Typs  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-X})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$  völlig anders als in Gl. (1) gezeigt. Statt einer Substitution findet eine Addition statt, ohne daß dabei die Metall-Metall-Bindung gespalten wird. Es entstehen

## Unsymmetrical Dinuclear (Pd–Pd) Complexes Containing CO, CNR, SO<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> as Bridging Ligands

The reaction of the cyclopentadienyl- and halide-bridged dinuclear complexes  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-X})\text{Pd}_2(\text{PEt}_3)_2$  (**1a, b**) and  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-X})\text{Pd}_2(\text{PiPr}_3)_2$  (**2a, b**) with CO, CNR (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), SO<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> leads almost quantitatively to the formation of the compounds C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>)Pd(μ-E)Pd(PR<sub>3</sub>)X (**3, 4, 6–11**), in which the bridging ligand E [CO, CNR, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] is unsymmetrically linked to the two electronically different molecular fragments C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>)Pd and Pd(PR<sub>3</sub>)X. The addition of E occurs without cleavage of the metal-metal bond. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PEt<sub>3</sub>)Pd(μ-CO)Pd(PEt<sub>3</sub>)Br (**3b**) reacts smoothly with SO<sub>2</sub> to produce C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PEt<sub>3</sub>)Pd(μ-SO<sub>2</sub>)Pd(PEt<sub>3</sub>)Br (**9b**); exchange of the bridging ligand in the reverse direction does not occur. The structure of the complexes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PiPr<sub>3</sub>)Pd(μ-CO)Pd(PiPr<sub>3</sub>)Cl (**4a**) and **9b** has been determined by X-ray analysis.

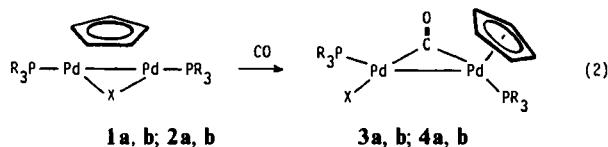
neuartige, hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Elektronenverteilung unsymmetrische Pd–Pd-Zweikernkomplexe, über deren Charakterisierung nachfolgend berichtet wird. Eine kurze Mitteilung über einige der Ergebnisse ist bereits erschienen<sup>4)</sup>.

## Synthese und Eigenschaften der Zweikernkomplexe

Die zweifach verbrückten Zweikernverbindungen **1a, b** und **2a, b** reagieren mit CO in Toluol oder Pentan rasch und in hohen Ausbeuten zu den Komplexen **3a, b** und **4a, b**. Der Halogenid- und der Cyclopentadienyl-Ligand werden dabei aus der verbrückenden in eine endständige Position gedrängt, während gleichzeitig die eintretende CO-Gruppe eine Brückenstellung einnimmt. **3a** und **3b** entstehen auch bei den Umsetzungen von **1a** und **1b** mit einer Reihe von Carbonylmetallat-Anionen, wie z. B.  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ ,  $[\text{Nb}(\text{CO})_6]^-$  und  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ , wobei über den Ablauf dieser vermutlich mehrstufigen Vorgänge keine genaueren Angaben gemacht werden können.

**3a, b** und **4a, b**, welche als rubinrote, wenig luftempfindliche und in organischen Medien (mit Ausnahme gesättigter Kohlenwasserstoffe) gut lösliche Feststoffe isoliert werden, erweitern die noch recht kleine Palette zweikerniger Palladium(I)-Komplexe mit CO-Brückenliganden. Zu ihnen gehören die „A-frame“-Verbindungen  $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-L-L})_2\text{-Pd}_2\text{X}_2$  (L–L = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>; X<sup>–</sup> = Halogenid)<sup>5–8)</sup>, die ebenso wie **3** und **4**

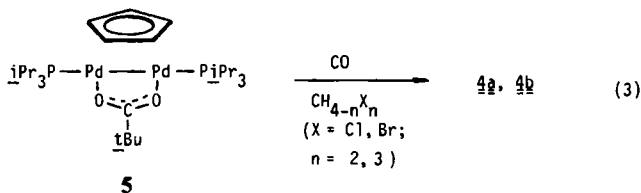
unsymmetrischen Moleküle  $(\mu\text{-CO})\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_3$  ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3^9, \text{PEt}_2\text{Ph}^{10}$ ), das Cyclopentadienylderivat  $(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{11}$  sowie die Dianionen  $[(\mu\text{-CO})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  und  $[(\mu\text{-CO})(\mu\text{-L-L})\text{Pd}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  ( $\text{L-L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NEt}_2$ ), die als Tetraalkylammonium-Salze isoliert wurden<sup>12,13</sup>.



	X	PR <sub>3</sub>
<b>1 a, 3 a</b>	Cl	PEt <sub>3</sub>
<b>1 b, 3 b</b>	Br	PEt <sub>3</sub>
<b>2 a, 4 a</b>	Cl	PiPr <sub>3</sub>
<b>2 b, 4 b</b>	Br	PiPr <sub>3</sub>

Die mit **2 a, b** strukturverwandten Zweikernkomplexe  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2(\text{PiPr}_3)_2^{14}$  und  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PiPr}_3)_2^{15}$  reagieren ebenfalls spontan mit CO, allerdings – selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  – unter Spaltung der Pd–Pd-Bindung. Es bilden sich dabei die einkernigen Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)^{16}$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)$  (zur Struktur- und Dynamik dieses Moleküls siehe Lit.<sup>17</sup>), die bereits früher von uns auf anderem Weg hergestellt wurden.

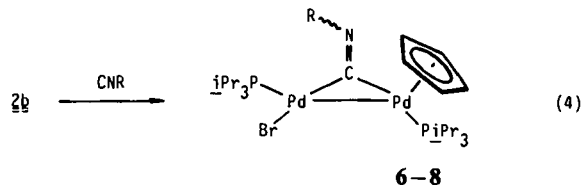
Der Carboxylat-verbrückte Komplex  $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-O}_2\text{CtBu})\text{Pd}_2(\text{PiPr}_3)_2$  (**5**)<sup>2a</sup> zersetzt sich bei Einwirkung von CO. In Gegenwart von  $\text{CH}_2\text{X}_2$  oder  $\text{CHX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) findet jedoch auch hier eine einheitliche Reaktion statt, die zu **4 a** bzw. **4 b** führt. Als reaktivstes Halogenomethan-Derivat erweist sich dabei Bromoform, das zum Teil unter Spaltung der Pd–Pd-Bindung den Einkernkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{PiPr}_3)\text{Br}^{18}$  bildet.



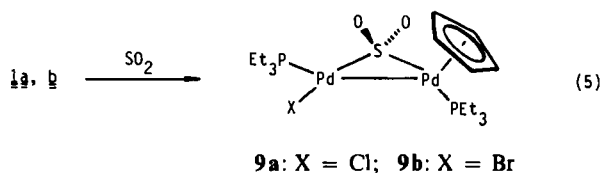
Gegenüber Isonitrilen,  $\text{SO}_2$  und  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  verhalten sich die Verbindungen **1** und **2** ähnlich wie gegenüber CO. Aus **2 b** und CNR ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) entstehen bereits bei tiefer Temperatur in ca. 80–90proz. Ausbeute die ziegelroten, kristallinen Komplexe **6–8**, deren Eigenschaften denen der CO-verbrückten Verbindungen **3** und **4** vergleichbar sind. Der in Gl. (4) angegebene Strukturvorschlag wird durch die spektroskopischen Daten (nähere Angaben siehe letzten Abschnitt und Tab. 1 und 2) gestützt. Eine Entscheidung darüber, ob der Rest R zu dem Palladiumatom mit Br oder zu dem mit  $\text{C}_5\text{H}_5$  als Liganden abgewinkelt ist, läßt sich jedoch nicht treffen.

$\text{SO}_2$  reagiert mit **1 a, b** in Toluol bei Raumtemperatur in wenigen Minuten praktisch quantitativ zu den Komplexen **9 a** und **9 b**, die sich im Aussehen nur wenig von **3 a** und **3 b**

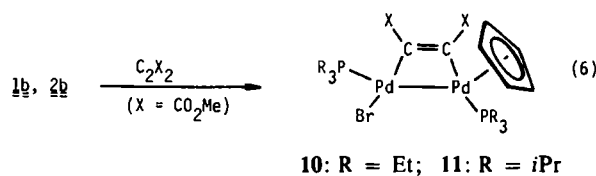
unterscheiden. **9 a** und **9 b** sind neben den „A-frame“-Verbindungen  $(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-L-L})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{L-L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2, \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ )<sup>7b,19</sup> bisher die einzigen Pd–Pd-Zweikernkomplexe mit einem  $\text{SO}_2$ -Brückenliganden. Auch in ihnen ist das  $\text{SO}_2$ -Molekül nur über den Schwefel (und nicht über S und O) an die Metallatome koordiniert.



**6:** R = CH<sub>3</sub>; **7:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **8:** R = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



Von den verwendeten Alkinen bildet nur Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit **1 b** und **2 b** ein definiertes Produkt (**10, 11**). Phenyl- und Diphenylacetylen reagieren unter gleichen Bedingungen nicht mit **2 b**, während bei den Umsetzungen dieses Edukts mit  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$  eine Spaltung der Pd–Pd-Bindung [und Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{PiPr}_3)\text{Br}^{18}$ ] eintritt. Aktivierte Alkine wie z.B.  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ , deren  $\pi^*$ -Orbitale sehr effektiv mit geeigneten Metall-d-Orbitalen überlappen können, gehen offensichtlich bevorzugt Additionsreaktionen wie in Gl. (6) gezeigt ein. Untersuchungen von Balch et al. unter Verwendung der Verbindung  $(\mu\text{-L-L})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{L-L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) stimmen mit dieser Aussage überein<sup>20</sup>.



Die Frage, ob in den Zweikernkomplexen **10** und **11** ein Dimetallacyclobuten- oder Dimetalltetraederan-Grundgerüst vorliegt, läßt sich an Hand der spektroskopischen Daten nicht eindeutig beantworten. Für beide Strukturtypen liegen Beispiele vor<sup>21</sup>. Aufgrund der Tatsache, daß in den „A-frame“-Verbindungen  $(\mu\text{-C}_2\text{R}_2)(\mu\text{-L-L})_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}; \text{L-L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) die Palladium- und die Alkin-C-Atome in einer Ebene liegen<sup>20</sup> und die dadurch mögliche quadratisch-planare Koordination der Pd(I)-Zentren auch in den Komplexen **3, 4** und **9** (siehe Röntgenstrukturanalysen) vorliegt, halten wir den in Gl. (6) formulierten Strukturvorschlag für wahrscheinlich. MO-Rechnungen weisen ebenfalls darauf hin, daß eine quadratisch-planare Umgebung der Metallatome in zweikernigen Palladium(I)-Verbindungen begünstigt ist<sup>22</sup>.

Die als Substrate ebenfalls eingesetzten Verbindungen CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> und S<sub>8</sub>, die mit den Zweikernkomplexen (μ-L–L)<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (L–L = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>) ähnlich wie CO, CNR, SO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>R<sub>2</sub> reagieren<sup>6–8,19</sup>, addieren sich nicht an die Pd–Pd-Bindung von **1b**. Als definiertes Reaktionsprodukt wird hier, selbst bei –78°C in Toluol, nur C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Pd(PEt<sub>3</sub>)Br<sup>18</sup> beobachtet.

### Reaktivitätsstudien

Um Hinweise auf die Reaktivität der neuartigen unsymmetrisch gebauten Zweikernkomplexe [(μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>)Pd(μ-E)Pd(PR<sub>3</sub>)X)] [E = CO, CNR, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] zu erhalten, wurden exemplarisch mit **3b** und **4b** einige Versuche durchgeführt.

Gegenüber TlPF<sub>6</sub> als Halogenid-abstrahierendes Reagenz erweist sich **4b** als völlig inert. Mit AgPF<sub>6</sub> tritt Zersetzung, nicht jedoch die erhoffte Bildung des Kations [(μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(μ-CO)Pd<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> [vgl. Gl. (1)] ein. NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und TiC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> reagieren mit **4b** unter Bindungsspaltung zu (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Pd(η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sup>16</sup> und nicht unter Austausch von Br gegen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> zu (μ-CO)Pd<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bzw. (nach CO-Verdrängung) zu (μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>14</sup>. Der Austausch von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> gegen Halogenid, der unter Verwendung von Me<sub>3</sub>SiX mit den symmetrischen Zweikernverbindungen (μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (μ-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(μ-2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pd<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> leicht realisierbar ist<sup>20,23</sup>, gelingt mit **4b** ebenfalls nicht. Hierbei wird nur C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Pd(PiPr<sub>3</sub>)Br<sup>18</sup> gebildet. Sehr rasch und quantitativ reagiert **4b** mit Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>] zu dem Dreikern-Cluster (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MoPd<sub>2</sub><sup>2</sup>. Dabei fällt auf, daß gegenüber dem stark nucleophilen Tricarbonyl(cyclopentadienyl)metallat-Anion praktisch kein Reaktivitätsunterschied zwischen **2b** und **4b** festzustellen ist.

Ein Brückenaustausch von CO gegen SO<sub>2</sub> ist sehr leicht möglich. Die Reaktion von **3b** mit Schwefeldioxid verläuft bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig und ergibt quantitativ den Komplex **9b**. Eine Umsetzung in umgekehrter Richtung (von **9b** zu **3b**) gelingt unter den gleichen Bedingungen nicht.



Die bevorzugte Bildung einer SO<sub>2</sub>- gegenüber einer CO-Brücke erscheint recht bemerkenswert und ist kürzlich auch bei Rhodium-Zweikernverbindungen, wie z. B. (μ-CO)Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>24</sup> und (μ-CO)(μ-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)Rh<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>25</sup>, sowie bei einigen Platinclustern<sup>26</sup> beobachtet worden.

### Molekülstruktur von **4a** und **9b**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen der CO- und SO<sub>2</sub>-verbrückten Komplexe **4a** und **9b** sind in Abb. 1 und 2 sowie in Tab. 3–7 wiedergegeben. Beide Moleküle können als Kombination zweier unterschiedlicher Bausteine, nämlich (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Pd(PiPr<sub>3</sub>) (A) und (CO)Pd(PiPr<sub>3</sub>)Cl (B) bzw. (SO<sub>2</sub>)Pd(PEt<sub>3</sub>)Br (B'), aufgefaßt werden, wobei nach der üblichen Elektronenzählweise dem Palladiumatom von A eine 18-Elektronen- und dem Palladiumatom von B bzw. B' eine 16-Elektronen-Konfiguration zukommt. Die für

Pd–Pd-Zweikernverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung (μ-X)(μ-Y)Pd<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> charakteristische, nahezu lineare P–Pd–Pd–P-Einheit<sup>11</sup> ist in **4a** und **9b** nicht mehr vorhanden. Die Bindungswinkel P1–Pd1–Pd2 und Pd1–Pd2–P2 weichen mit ca. 150 und ca. 100–102° deutlich von 180° ab und sind auch untereinander stark verschieden (siehe Tab. 3). Die Ebenen E1 (P1, Pd1 und Pd2) und E2 (P2, Pd1 und Pd2) bilden einen Diederwinkel von ca. 73°.

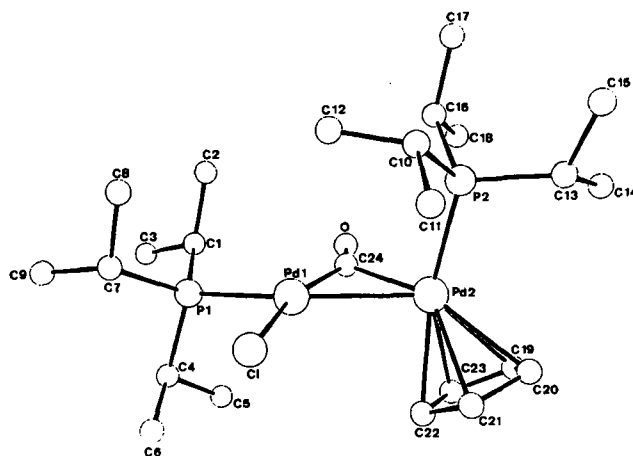


Abb. 1. Perspektivische Ansicht von **4a**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

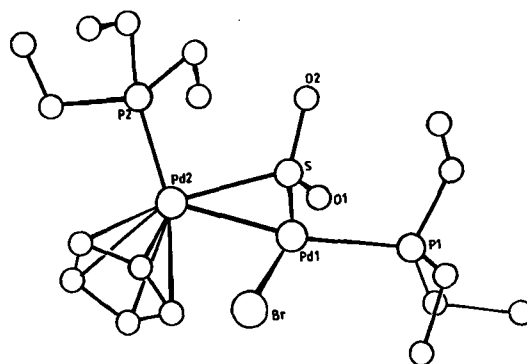


Abb. 2. Perspektivische Ansicht von **9b**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Auffallendstes Strukturmerkmal der Komplexe **4a** und **9b** ist die nicht symmetrische Verbrückung der beiden Palladiumatome durch den CO- bzw. SO<sub>2</sub>-Liganden. Die Abstände Pd1–C und Pd1–S sind um 0,18 bzw. 0,12 Å kürzer als die Abstände Pd2–C und Pd2–S und reflektieren damit zugleich die unterschiedliche Elektronenkonfiguration der betreffenden Metalle. Die Bindungswinkel Pd1–C24–O [146,2(2)°] und Pd2–C24–O [129,4(2)°] weisen die CO-Gruppe als einen typisch semi-verbrückenden Carbonylligand aus<sup>27</sup>. Dieser ist prinzipiell dem Molekülbaustein B zuzuordnen, dessen Zentrum Pd1 eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationssphäre besitzt. **4a** weist eine enge strukturelle Verwandtschaft zu der kürzlich beschriebenen Palladiumverbindung Pd<sub>2</sub>(CO)Cl<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub><sup>10</sup>

und den Platinkomplexen  $\text{Pt}_2(\text{CO})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}^{9)}$ ,  $\text{Br}^{28)}$  auf, in denen ebenfalls ein semi-verbrückender CO-Ligand vorliegt.

Für die unsymmetrische  $\text{SO}_2$ -Brücke in **9b** gibt es nur wenig Präzedenzfälle. Mingos et al. haben in einigen  $\text{SO}_2$ -verbrückten Platinclustern unterschiedliche Pt–S-Abstände gefunden<sup>29)</sup>, wobei allerdings nur in  $(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-SO}_2)\text{Pt}_3(\text{PPh}_3)_3$  eine Ungleichheit der Elektronenkonfiguration der beteiligten Metallatome diskutierbar ist. In den anderen Fällen könnten sterische Einflüsse dominieren.

Bedingt durch die unterschiedlichen Radien von Kohlenstoff und Schwefel sind die Pd–S-Abstände in **9b** deutlich größer als die Pd–C-Abstände in **4a** (vgl. Tab. 3). Diese Abstandszunahme führt zu einer signifikanten Verkleinerung des Pd–S–Pd-Winkels  $[76.5(2)^\circ$  gegenüber Pd–C–Pd in **4a** von  $84.3(1)^\circ]$  und zu einer Aufweitung der Pd–Pd–S-Winkel im Dreieckgerüst. Sehr ähnliche Verhältnisse liegen bei den Verbindungen  $(\mu\text{-SO}_2)\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $(\mu\text{-CO})\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  vor<sup>24)</sup>. Für  $\mu\text{-SO}_2$ -Brücken mit unterstützender Metall-Metall-Bindung ist nach Herrmann et al.<sup>24)</sup> ein M–S–M-Winkel von  $75 \pm 3^\circ$  typisch, was auch für **9b** zutrifft. Der Pd–Pd-Abstand in **9b** ist aufgrund des Raumbedarfs des Schwefelatoms größer als in **4a**  $[2.747(2)$  gegenüber  $2.675(1) \text{ \AA}]$  und erreicht den gleichen Wert wie in metallischem Palladium  $(2.74 \text{ \AA})$ .

Die Unsymmetrie des  $\text{Pd}_2\text{S}$ -Fragments in **9b** hat keinen Einfluß auf den O–S–O-Winkel und die S–O-Abstände; sie liegen in der gleichen Größenordnung wie bei anderen  $\text{SO}_2$ -verbrückten Zwei- und Mehrkernkomplexen<sup>24,29,30)</sup>.

### Spektroskopische Untersuchungen

Im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen **1** und **2** sind in den Komplexen **3**, **4** und **6–11** die Phosphanliganden nicht mehr äquivalent, so daß in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren jeweils zwei getrennte Signale für die entsprechenden Atomsorten beobachtet werden (siehe Tab. 1 und 2 sowie Exp. Teil). Während die Zuordnung der Signale der  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ -Protonen zu den unterschiedlichen Phosphanliganden mit den Phosphoratomen  $^1\text{P}$  und  $^2\text{P}$  durch Entkoppelungsexperimente gesichert ist, kann die entsprechende Angabe für die beiden Signale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (siehe Exp. Teil) nur mit Vorbehalt erfolgen. Da die an  $^1\text{P}$  gebundenen Protonen bei tieferem Feld absorbieren als die an  $^2\text{P}$  gebundenen, ist das bei tieferem Feld beobachtete  $^{31}\text{P}$ -Signal vermutlich dem Phosphoratom  $^1\text{P}$  zuzuordnen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4b** unterscheidet sich bei Raumtemperatur und  $-78^\circ\text{C}$  nicht, so daß dynamische Prozesse (z. B. eine Änderung der Koordination des Cyclopentadienylliganden von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  nach  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ ) auszuschließen sind. Auch für eine (denkbare) fluktuierende Struktur der  $\mu$ -Alkin-Komplexe **10** und **11** in Lösung gibt es keine Hinweise. Wie Tab. 2 zeigt, beobachtet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **10** für die Kohlenstoffatome  $^{13}\text{C}-^6\text{C}$  des  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ -Liganden sechs getrennte Signale, was eindeutig gegen eine Umlagerung über einen Tetraedran-artigen Übergangszustand und Platztausch von  $^1\text{C}$  und  $^2\text{C}$  spricht.

### Schlußbemerkung

Die vorliegende Arbeit dokumentiert nicht nur eine neue Reaktionsweise der symmetrisch aufgebauten Zweikernkomplexe  $(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ , sondern sie zeigt auch, daß kleine Moleküle wie z. B. CO,  $\text{SO}_2$ , Isonitrile und Alkine an eine Metall-Metall-Einfachbindung addiert werden können, ohne daß als Folge davon diese Bindung bricht. Das Skelett der Ausgangsverbindung bleibt also erhalten. Vorgänge dieser Art könnten – vor allem bei einem reversiblen Verlauf – Bedeutung für die Entfernung einzelner Komponenten wie z. B. CO oder  $\text{SO}_2$  aus Gasgemischen, die noch andere, weniger reaktive Teilchen enthalten, gewinnen.

Eine zweite Möglichkeit der Addition eines kleinen Moleküls an einen Zweikernkomplex des Typs  $(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$  ist ebenfalls bekannt. **2b** reagiert mit Allen zu der Verbindung  $\{2\text{-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)\text{Pd}]\text{C}_3\text{H}_4\}\text{Pd}(\text{PiPr}_3)\text{Br}$ , die einen  $\pi$ -Allyl-Liganden mit einer Cyclopentadienyl(phosphan)palladium-Einheit als Substituenten enthält<sup>31)</sup>. Bei dieser Umsetzung werden ebenfalls der Cyclopentadienyl- und der Bromid-Ligand aus der verbrückenden in eine endständige Position gedrängt, wobei allerdings die Pd–Pd-Bindung gespalten wird. Es existieren also offensichtlich verschiedene Reaktionskanäle, in die der aus  $(\mu\text{-X})(\mu\text{-Y})\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$  und dem betreffenden addierten Substrat gebildete Begegnungskomplex einmünden kann, wobei die Frage nach Pd–Pd-Bindungsbruch oder -Bindungserhalt vermutlich zweitrangig ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie den Firmen *DEGUSSA* und *Wacker* für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Dr. *W. Buchner*, Herrn Dr. *D. Scheutzow* und Herrn *C.-P. Kneis* sind wir für NMR-Messungen, Frau *U. Neumann* und Frau *R. Schedl* für die Durchführung von Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $\text{N}_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1**<sup>20)</sup>, **2**<sup>23,32)</sup> und **5**<sup>2a)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. Zers.-P. mit DTA.

$\mu$ -Carbonyl-chloro (cyclopentadienyl) bis (triethylphosphan) dipalladium(1) (Pd–Pd) (**3a**): Durch eine Lösung von 275 mg (0.50 mmol) **1a** in 5 ml Toluol wird bei Raumtemp. 5 min CO geleitet. Die tiefrote Lösung wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Es resultieren rubinrote Kristalle, die aus Toluol/Pentan (1:10) umkristallisiert werden. Ausb. 263 mg (91%), Zers.-P.  $76^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\nu(\mu\text{-CO}) 1804 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.1$  (d) und  $23.3$  (d),  $J(\text{PP}) = 14.6 \text{ Hz}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ClOP}_2\text{Pd}_2$  (577.7) Ber. C 37.43 H 6.11  
Gef. C 37.61 H 5.72

Bromo- $\mu$ -carbonyl- (cyclopentadienyl) bis (triethylphosphan) dipalladium(1) (Pd–Pd) (**3b**): Ausgehend von 297 mg (0.50 mmol) **1b** analog wie für **3a** beschrieben. Rubinrote Kristalle, Ausb. 274 mg (88%), Zers.-P.  $71^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\nu(\mu\text{-CO}) 1804 \text{ cm}^{-1}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.3$  (d) und  $23.3$  (d),  $J(\text{PP}) = 14.9 \text{ Hz}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{BrOP}_2\text{Pd}_2$  (622.2) Ber. C 34.11 H 5.67  
Gef. C 34.40 H 5.80

$\mu$ -Carbonyl-chloro(cyclopentadienyl)bis(triisopropylphosphan)-dipalladium(I)(Pd-Pd) (**4a**): Ausgehend von 316 mg (0.50 mmol) **2a** analog wie für **3a** beschrieben. Rubinrote Kristalle, Ausb. 294 mg (89%), Zers.-P. 81°C. — IR (KBr):  $\nu(\mu\text{-CO})$  1828 cm<sup>-1</sup>. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 70.2 (d) und 51.3 (d),  $J(\text{PP})$  = 7.4 Hz.

C<sub>24</sub>H<sub>47</sub>ClOP<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (662.1)

Ber. C 43.57 H 7.16 Cl 5.35 O 2.44 Pd 32.14

Gef. C 43.75 H 7.03 Cl 5.72 O 2.66 Pd 31.90

Die Darstellung von **4a** gelingt auch durch Einleiten von CO in eine Lösung von 210 mg (0.30 mmol) **5** in 5 ml Toluol und 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub>. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. wird der Rückstand in wenig Toluol gelöst und die Lösung über Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan wird zunächst eine farblose Fraktion und danach mit Toluol eine tiefrote Fraktion eluiert. Die Aufarbeitung der roten Fraktion erfolgt analog wie oben beschrieben. Ausb. 143 mg (72%) **4a**.

Bromo- $\mu$ -carbonyl-(cyclopentadienyl)bis(triisopropylphosphan)-dipalladium(I)(Pd-Pd) (**4b**): Ausgehend von 339 mg (0.50 mmol) **2b** analog wie für **3a** beschrieben. Rubinrote Kristalle, Ausb. 321 mg (91%), Zers.-P. 89°C. — IR (KBr):  $\nu(\mu\text{-CO})$  1828 cm<sup>-1</sup>. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 70.2 (d) und 51.9 (d),  $J(\text{PP})$  = 7.4 Hz.

C<sub>24</sub>H<sub>47</sub>BrOP<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (706.3) Ber. C 40.81 H 6.71 Pd 30.13

Gef. C 40.99 H 6.78 Pd 30.05

Die Darstellung von **4b** gelingt auch durch Einleiten von CO in eine Lösung von 210 mg (0.30 mmol) **5** in 5 ml Toluol und 1 ml CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **4a** beschrieben. Ausb. 161 mg (76%) **4b**. Bei Verwendung von CHBr<sub>3</sub> entsteht neben **4b** (Ausb. 41%) auch C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Pd(PiPr<sub>3</sub>)Br<sup>18)</sup>, das sich säulenchromatographisch durch Eluieren mit Pentan vollständig abtrennen läßt.

Bromo(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(methylisocyanid-C)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I)(Pd-Pd) (**6**): Eine Lösung von 136 mg (0.20 mmol) **2b** in 5 ml Toluol wird bei -78°C tropfenweise mit 11  $\mu$ l (0.20 mmol) Methylisocyanid versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. (unter Rühren) wird die Lösung i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und auf -30°C gekühlt. Es resultieren ziegelrote Kristalle, die aus Toluol/Pentan (1:10) umkristallisiert werden. Ausb. 118 mg (82%), Zers.-P.

86°C. — IR (KBr):  $\nu(\text{CN})$  1791 cm<sup>-1</sup>. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 69.9 (d) und 49.5 (d),  $J(\text{PP})$  = 11.9 Hz.

C<sub>25</sub>H<sub>50</sub>BrNP<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (719.4)

Ber. C 41.74 H 7.01 N 1.95 Pd 29.58

Gef. C 41.98 H 7.04 N 2.18 Pd 29.45

Bromo(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(phenylisocyanid-C)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I)(Pd-Pd) (**7**): Ausgehend von 136 mg (0.20 mmol) **2b** und 22  $\mu$ l (0.20 mmol) Phenylisocyanid analog wie für **6** beschrieben. Rote Kristalle, Ausb. 117 mg (75%), Zers.-P. 80°C. — IR (KBr):  $\nu(\text{CN})$  1755 cm<sup>-1</sup>. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 71.3 (d) und 50.7 (d),  $J(\text{PP})$  = 10.4 Hz.

C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>BrNP<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (781.4) Ber. C 46.11 H 6.71 N 1.79

Gef. C 46.61 H 6.92 N 1.61

Bromo(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(*p*-tolylisocyanid-C)-bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I)(Pd-Pd) (**8**): Ausgehend von 136 mg (0.20 mmol) **2b** und 29 mg (0.25 mmol) *p*-Tolylisocyanid analog wie für **6** beschrieben. Ziegelrote Kristalle, Ausb. 94 mg (59%), Zers.-P. 82°C. — IR (KBr):  $\nu(\text{CN})$  1754 cm<sup>-1</sup>. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 70.8 (d) und 50.0 (d),  $J(\text{PP})$  = 11.9 Hz.

C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>BrNP<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (795.4) Ber. C 46.81 H 6.84 N 1.76

Gef. C 47.32 H 7.04 N 1.87

Chloro(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(schwefeldioxid-S)-bis(triethylphosphan)dipalladium(I)(Pd-Pd) (**9a**): Durch eine Lösung von 165 mg (0.30 mmol) **1a** in 5 ml Toluol wird bei Raumtemp. 5 min SO<sub>2</sub> geleitet. Die dunkelrote Lösung wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und auf -30°C gekühlt. Es resultieren rubinrote Kristalle, die aus Toluol/Pentan (1:10) umkristallisiert werden. Ausb. 160 mg (87%), Zers.-P. 76°C. — IR (KBr):  $\nu(\text{SO})$  1202 cm<sup>-1</sup>, 1065, 1030. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 41.5 (d) und 26.5 (d),  $J(\text{PP})$  = 6.0 Hz.

C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>ClO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>S (613.7) Ber. C 33.27 H 5.75

Gef. C 33.67 H 5.45

Bromo(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(schwefeldioxid-S)-bis(triethylphosphan)dipalladium(I)(Pd-Pd) (**9b**): Ausgehend von 178 mg (0.30 mmol) **1b** analog wie für **9a** beschrieben. Dunkelrot-violette Kristalle, Ausb. 162 mg (82%), Zers.-P. 82°C. — IR (KBr):  $\nu(\text{SO})$

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **3**, **4** und **6**–**11** in [D<sub>6</sub>]Benzol ( $\delta$  in ppm, TMS int.,  $J$  in Hz;  $J(\text{HH})$  aus <sup>31</sup>P-entkoppelten Spektren)

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\underline{J}(\text{}^1\text{PH})$	$\underline{J}(\text{}^2\text{PH})$	$\delta(\text{}^1\text{PCH}_n)$	$\delta(\text{}^1\text{PCH}_n\text{CH}_3)$	$\underline{J}(\text{PH})$	$\underline{J}(\text{HH})$	$\delta(\text{}^2\text{PCH}_n)$	$\delta(\text{}^2\text{PCH}_n\text{CH}_3)$	$\underline{J}(\text{PH})$	$\underline{J}(\text{HH})$
<b>3a</b>	5.85(dd)	1.6	1.9	1.65(m)	1.10(td)	17.0	7.0	1.52(m)	0.89(td)	17.2	7.2
<b>3b</b>	5.82(dd)	1.6	2.0	1.62(m)	1.08(td)	17.2	6.8	1.50(m)	0.89(td)	17.4	7.4
<b>4a</b>	6.01(dd)	1.6	1.7	2.33(m)	1.27(dd)	14.2	7.3	1.73(m)	1.10(dd)	14.4	7.0
<b>4b</b>	6.02(dd)	1.5	1.7	2.31(m)	1.27(dd)	14.6	7.4	1.70(m)	1.10(dd)	14.8	7.4
<b>6</b> <sup>a)</sup>	6.02(dd)	1.4	2.0	2.60(m)	1.32(dd)	13.8	6.8	1.86(m)	1.02(dd)	15.0	7.2
<b>7</b> <sup>b)</sup>	6.10(dd)	1.4	1.8	2.68(m)	1.32(dd)	13.8	7.4	1.70(m)	0.96(dd)	14.6	6.0
<b>8</b> <sup>c)</sup>	6.10(dd)	1.6	1.8	2.66(m)	1.32(dd)	13.8	7.2	1.72(m)	1.00(dd)	14.0	7.0
<b>9a</b>	5.83(dd)	1.8	2.0	1.68(m)	1.10(td)	16.8	7.2	1.57(m)	0.90(td)	17.2	7.0
<b>9b</b>	5.78(dd)	2.1	2.3	1.72(m)	1.13(td)	17.0	7.3	1.62(m)	0.90(td)	17.5	7.5
<b>10</b> <sup>d)</sup>	6.00(dd)	2.0	2.3	1.85(m)	1.13(td)	17.0	6.9	1.60(m)	0.83(td)	17.0	7.1
<b>11</b> <sup>e)</sup>	6.20(dd)	2.4	2.6	2.50(m)	1.34(dd)	14.6	8.0	1.76(m)	0.94(dd)	13.6	7.0

a)  $\delta(\text{CNCH}_3)$  = 2.94(s). b)  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  = 7.06(m). c)  $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$  = 6.98(m),  $\delta(\text{CH}_3)$  = 2.10(s). d)  $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  = 3.47(s) und 3.37(s).

e)  $\delta(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  = 3.42(s) und 3.38(s).

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (breitbandentkoppelte Spektren) der Komplexe **4a**, **6**, **9b** und **10** in  $[\text{D}_6]$ Benzol ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz.  $^1\text{P}$  und  $^2\text{P}$  sind die an  $^1\text{Pd}$  bzw.  $^2\text{Pd}$  gebundenen Phosphoratome)

Komplex	<b>4a</b> <sup>a)</sup>	<b>6</b> <sup>b)</sup>	<b>9b</b>	<b>10</b> <sup>c)</sup>	
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	98.6(bs)	97.5(dd)	100.6(dd)	99.9(dd)	
$\underline{J}(^1\text{PC})$		6.0	6.5	8.2	
$\underline{J}(^2\text{PC})$		7.4	6.7	11.7	
$\delta(^1\text{PCH}_n)$	26.6(d)	25.9(d)	18.9(d)	20.4(d)	
$\underline{J}(^1\text{PC})$	19.8	20.7	27.7	27.7	Zuordnung gemäß:
$\delta(^1\text{PCH}_n\text{CH}_3)$	20.0(d)	20.2(d)	8.5(d)	8.9(d)	
$\underline{J}(^1\text{PC})$	5.7	5.7	4.3	3.5	
$\delta(^2\text{PCH}_n)$	24.1(d)	24.1(d)	17.0(d)	17.9(d)	
$\underline{J}(^2\text{PC})$	15.1	16.5	24.8	26.5	
$\delta(^2\text{PCH}_n\text{CH}_3)$	19.9(d)	20.0(d)	8.2(d)	8.4(d)	
$\underline{J}(^2\text{PC})$	5.3	5.2	4.1	3.3	

a)  $\delta(\text{CO}) = 223.0(\text{bs})$ . b)  $\delta(\text{CNCCH}_3) = 196.8$ ,  $\delta(\text{CNCCH}_3) = 42.4$ , beide Signale erscheinen als etwas verbreiterte Dubletts mit  $\underline{J}(\text{PC})$  ca. 10 bzw. 8 Hz. c)  $\delta(^1\text{C}) = 135.3(\text{d})$ ,  $\underline{J}(\text{PC}) = 16.7$  Hz;  $\delta(^2\text{C}) = 105.8(\text{d})$ ,  $\underline{J}(\text{PC}) \approx 10$  Hz;  $\delta(^3\text{C}) = 170.0(\text{s})$ ;  $\delta(^4\text{C}) = 166.6(\text{s})$ ;  $\delta(^5\text{C}) = 51.3(\text{s})$ ;  $\delta(^6\text{C}) = 51.2(\text{s})$ .

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in **4a** und **9b** ( $M$  = Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings)

	Bindungsabstände (Å)			Bindungswinkel (°)		
<b>4a</b>	Pd1 - Pd2	2.675(1)	C24 - O	1.157(4)	P1 - Pd1 - Pd2	150.3(1)
	Pd1 - P1	2.293(1)	P1 - C1	1.858(3)	C1 - Pd1 - Pd2	109.8(1)
	Pd1 - C1	2.427(1)	P1 - C4	1.856(3)	P1 - Pd1 - C1	98.6(1)
	Pd1 - C24	1.899(3)	P1 - C7	1.857(3)	Pd1 - Pd2 - P2	100.8(1)
	Pd2 - C24	2.082(3)	P2 - C10	1.854(3)	Pd1 - C24 - Pd2	84.3(1)
	Pd2 - P2	2.275(1)	P2 - C13	1.861(4)	Pd1 - Pd2 - C24	44.9(1)
	Pd2 - M	2.022	P2 - C16	1.848(3)	Pd2 - Pd1 - C24	50.8(1)
					P1 - Pd1 - C24	101.0(1)
					Pd1 - C24 - O	146.2(2)
					Pd2 - C24 - O	129.4(2)
<b>9b</b>	Pd1 - Pd2	2.747(2)	S - O1	1.44(2)	P1 - Pd1 - Pd2	149.4(2)
	Pd1 - Br	2.478(3)	S - O2	1.48(2)	Br - Pd1 - Pd2	107.3(1)
	Pd1 - P1	2.251(6)	P1 - C6	1.80(2)	P1 - Pd1 - Br	102.0(1)
	Pd1 - S	2.156(6)	P1 - C8	1.81(2)	Pd1 - Pd2 - P2	101.7(2)
	Pd2 - S	2.279(6)	P1 - C10	1.86(2)	Pd1 - S - Pd2	76.5(2)
	Pd2 - P2	2.267(5)	P2 - C12	1.85(2)	Pd2 - Pd1 - S	53.8(2)
	Pd2 - H	1.966	P2 - C14	1.83(2)	P1 - Pd1 - S	97.2(2)
			P2 - C16	1.79(2)	O1 - S - O2	116.0(1)

1205  $\text{cm}^{-1}$ , 1067, 1030. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 40.8$  (d) und 26.8 (d),  $J(\text{PP}) = 6.0$  Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{BrO}_2\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}$  (658.2)

Ber. C 31.02 H 5.36 Pd 32.33 S 4.87

Gef. C 31.20 H 5.64 Pd 32.25 S 4.73

Die Darstellung von **9b** gelingt auch durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Lösung von 62 mg (0.10 mmol) **3b** in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemp. Ausb. quantitativ (NMR).

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4a**

$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{ClO}_2\text{Pd}_2$ ,  $a = 9.689(1)$ ,  $b = 15.051(2)$ ,  $c = 20.446(1)$  Å,  $\beta = 97.815(6)^\circ$ ,  $V = 2953.8$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{calcd.}} = 1.49$   $\text{gcm}^{-3}$ ,  $Z = 4$

Kristallgröße:  $0.25 \times 0.61 \times 0.43$  mm; Kristallfarbe: dunkelrot; Strahlung Mo- $K_\alpha$  0.71069 Å,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$  14.1  $\text{cm}^{-1}$ , Graphit-Monochromator

Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $F(000)$  1352, keine Absorptionskorrektur,  $1.0^\circ \leq \Theta \leq 27.4^\circ$ , gemessene Reflexe 7123, unabhängig beobachtete Reflexe 5324 [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], Lage der Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthesen, Parameter der Wasserstoffatome in abschließende Verfeinerung aufgenommen,  $R$  0.026,  $R_w$  0.031, maximale Restelektronendichte 0.76  $e\text{Å}^{-3}$

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **9b**

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{BrO}_2\text{P}_2\text{Pd}_2\text{S}$ ,  $a = 8.451(10)$ ,  $b = 9.456(15)$ ,  $c = 15.371(21)$  Å,  $\alpha = 85.89(12)$ ,  $\beta = 85.31(10)$ ,  $\gamma = 84.12(12)^\circ$ ,  $V = 1215.3$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{calcd.}} = 1.80$   $\text{gcm}^{-3}$ ,  $d_{\text{exp.}} = 1.78$   $\text{gcm}^{-3}$ ,  $Z = 2$

Kristallgröße:  $0.28 \times 0.23 \times 0.12$  mm; Kristallfarbe: dunkelrot-violett; Strahlung Mo- $K_\alpha$  0.71069 Å,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$  14.1  $\text{cm}^{-1}$ , Graphit-Monochromator

Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $F(000)$  652, empirische Absorptionskorrektur ( $\lambda = 9.9$   $\text{cm}^{-1}$ ),  $2.5^\circ \leq \Theta \leq 22.5^\circ$ , gemessene Reflexe 3168, unabhängig beobachtete Reflexe 2538 [ $I \geq 2.96\sigma(I)$ ], Lage der Wasserstoffatome z. T. aus Differenz-Fourier-Synthesen, z. T. nach idealer Geometrie berechnet,  $R$  0.089,  $R_w$  0.106, maximale Restelektronendichte 0.06  $e\text{Å}^{-3}$

$\mu$ -(Acetylcyclopentadienyl)-bis(triethylphosphan)dipalladium(I) (Pd-Pd) (**10**): Eine Suspension von 119 mg (0.20 mmol) **1b** in 10 ml Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 26  $\mu\text{l}$  (0.20 mmol)  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  versetzt und 1 h gerührt. Nach Absitzenlassen des Niederschlags wird die überstehende Lösung dekantiert. Der Rückstand wird mit Pentan

gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus Toluol/Pentan (1:10) umkristallisiert. Rote Kristalle, Ausb. 91 mg (62%), Zers.-P. 84°C. — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1705 cm<sup>-1</sup>, 1693,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1587. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 32.7 (d) und 31.6 (d),  $J(\text{PP})$  = 10.4 Hz.

C<sub>23</sub>H<sub>41</sub>BrO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (736.2) Ber. C 37.52 H 5.61  
Gef. C 37.68 H 5.84

Tab. 6. Atomparameter von **4a**.  $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

ATOM	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
PD1	0.2096 (1)	0.1770 (1)	0.3902 (1)	0.037
PD2	0.1373 (1)	0.0092 (1)	0.3591 (1)	0.034
CL	0.3795 (1)	0.2282 (1)	0.3218 (1)	0.069
P1	0.2202 (1)	0.2946 (1)	0.4619 (1)	0.038
P2	-0.0483 (1)	0.0314 (1)	0.2799 (1)	0.038
O	-0.0003 (3)	0.0966 (2)	0.4623 (1)	0.074
C1	0.0714 (3)	0.2982 (2)	0.5103 (2)	0.054
C2	-0.0677 (4)	0.3137 (3)	0.4667 (2)	0.071
C3	0.0851 (5)	0.3562 (3)	0.5718 (2)	0.087
C4	0.3753 (3)	0.2854 (2)	0.5257 (2)	0.051
C5	0.3687 (4)	0.1987 (3)	0.5633 (2)	0.074
C6	0.5096 (4)	0.2911 (3)	0.4954 (2)	0.072
C7	0.2431 (3)	0.4029 (2)	0.4213 (2)	0.052
C8	0.1289 (4)	0.4204 (3)	0.3633 (2)	0.072
C9	0.2684 (5)	0.4827 (2)	0.4665 (2)	0.086
C10	-0.0210 (3)	0.1189 (2)	0.2192 (1)	0.052
C11	0.1147 (4)	0.1035 (3)	0.1913 (2)	0.078
C12	-0.0234 (4)	0.2129 (2)	0.2484 (2)	0.066
C13	-0.0761 (3)	-0.0714 (2)	0.2294 (2)	0.062
C14	-0.1275 (4)	-0.1474 (3)	0.2677 (3)	0.096
C15	-0.1622 (5)	-0.0630 (4)	0.1609 (2)	0.109
C16	-0.2110 (3)	0.0651 (2)	0.3110 (2)	0.048
C17	-0.3363 (3)	0.0811 (3)	0.2580 (2)	0.070
C18	-0.2499 (4)	0.0041 (3)	0.3658 (2)	0.070
C19	0.2137 (5)	-0.1346 (3)	0.3923 (3)	0.100
C20	0.2551 (5)	-0.1188 (3)	0.3304 (2)	0.082
C21	0.3513 (4)	-0.0526 (3)	0.3377 (2)	0.074
C22	0.3615 (4)	-0.0235 (3)	0.4009 (3)	0.085
C23	0.2773 (6)	-0.0756 (4)	0.4351 (2)	0.098
C24	0.0772 (3)	0.1033 (2)	0.4243 (1)	0.043

Tab. 7. Atomparameter von **9b**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als  $T = \exp[-1/4 (h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>eq</sub>
Pd1	0.5157(2)	0.1910(2)	0.2641(1)	3.9(1)
Pd2	0.6644(2)	0.3675(1)	0.1407(1)	3.8(3)
Br	0.7257(3)	0.0216(2)	0.3273(2)	5.2(1)
S	0.4024(6)	0.3701(5)	0.1901(4)	4.5(3)
P1	0.2912(7)	0.1007(6)	0.3220(4)	4.5(3)
P2	0.7176(7)	0.5449(5)	0.2224(4)	4.3(3)
O1	0.3400(16)	0.4896(14)	0.2400(10)	5.9(8)
O2	0.3067(16)	0.3388(15)	0.1189(10)	5.6(8)
C1	0.685(3)	0.195(2)	0.048(2)	5.8(13)
C2	0.831(3)	0.170(2)	0.090(1)	5.0(12)
C3	0.909(2)	0.288(2)	0.072(1)	4.0(10)
C4	0.819(3)	0.384(2)	0.009(1)	4.6(11)
C5	0.676(3)	0.328(2)	0.010(1)	6.4(14)
C6	0.168(2)	0.059(2)	0.239(1)	4.9(11)
C7	0.250(3)	-0.039(3)	0.170(2)	8.3(17)
C8	0.164(3)	0.222(2)	0.389(2)	5.7(12)
C9	0.235(4)	0.272(3)	0.462(2)	8.8(18)
C10	0.332(3)	-0.068(2)	0.391(2)	6.7(14)
C11	0.174(3)	-0.129(2)	0.391(2)	8.1(16)
C12	0.635(3)	2)	0.176(2)	6.3(13)
C13	0.706(4)	2)	0.085(2)	8.3(16)
C14	0.635(3)	3)	0.336(1)	6.1(13)
C15	0.713(4)	0.419(3)	0.396(2)	8.9(18)
C16	0.928(3)	0.551(2)	0.222(1)	5.3(11)
C17	0.982(3)	0.668(3)	0.276(2)	7.6(15)

$\mu$ -(Acetylendicarbonsäure-dimethylester)-bromo(cyclopentadienyl)bis(triisopropylphosphan)dipalladium(I)(Pd-Pd) (**11**): Ausgehend von 136 mg (0.20 mmol) **2b** und 26  $\mu$ l (0.20 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> analog wie für **10** beschrieben. Rotbraune Kristalle, Ausb. 82 mg (50%), Zers.-P. 108°C. — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1705 cm<sup>-1</sup>, 1681,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1574. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 61.5 (d) und 57.4 (d),  $J(\text{PP})$  = 4.5 Hz.

C<sub>29</sub>H<sub>53</sub>BrO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (820.4) Ber. C 42.46 H 6.51 Pd 25.94  
Gef. C 42.21 H 6.64 Pd 25.80

Röntgenstrukturanalysen von **4a** und **9b**: Die Angaben zur Durchführung sind in Tab. 4 und 5, die Bindungsabstände und -winkel in Tab. 3, die Atomparameter in Tab. 6 und 7 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51354, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 86422-53-9 / **1b**: 106193-52-6 / **2a**: 57363-40-3 / **2b**: 57622-82-9 / **3a**: 102697-59-6 / **3b**: 96445-59-9 / **4a**: 106193-48-0 / **4b**: 96445-60-2 / **5**: 83044-05-7 / **6**: 96453-14-4 / **7**: 106211-18-1 / **8**: 106193-49-1 / **9a**: 106211-19-2 / **9b**: 96453-15-5 / **10**: 106193-50-4 / **11**: 106193-51-5 / CO: 630-08-0 / CH<sub>3</sub>NC: 593-75-9 / C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NC: 931-54-4 / *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC: 7175-47-5 / SO<sub>2</sub>: 7446-09-5 / C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>: 762-42-5 / Pd: 7440-05-3

- <sup>1)</sup> Übersicht: H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 155.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2914. — <sup>2b)</sup> H. Werner und P. Thometzek, *Angew. Chem.* **94** (1982) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 692. — <sup>2c)</sup> H. Werner, P. Thometzek, C. Krüger, H.-J. Kraus, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2777.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> P. Thometzek, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **252** (1983) C 29. — <sup>3b)</sup> P. Thometzek, H. Werner, *Organometallics*, im Druck.
- <sup>4)</sup> P. Thometzek, K. Zenkert, H. Werner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 516.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> R. Colton, M. J. McCormick, C. D. Pannan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 823. — <sup>5b)</sup> R. Colton, M. J. McCormick, C. D. Pannan, *Aust. J. Chem.* **31** (1978) 1425.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> M. M. Olmstead, H. Hope, L. S. Benner, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5502. — <sup>6b)</sup> L. S. Benner, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6099. — <sup>6c)</sup> A. L. Balch, C. T. Hunt, C.-L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3764.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> M. L. Kullberg, C. P. Kubiak, *Organometallics* **3** (1984) 632. — <sup>7b)</sup> M. L. Kullberg, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 26.
- <sup>8)</sup> Siehe einen kürzlich erschienenen Übersichtsartikel: R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **12** (1983) 99.
- <sup>9)</sup> R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripiccho, M. Tiripiccho-Camellini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 42.
- <sup>10)</sup> R. D. Feltham, G. Elbaze, R. Ortega, C. Eck, J. Dubrawski, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1503.
- <sup>11)</sup> J. Powell, N. I. Dowling, *Organometallics* **2** (1983) 1742.
- <sup>12)</sup> P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, I. R. Herbert, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1077.
- <sup>13)</sup> P. Dagnac, R. Turpin, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **253** (1983) 123.
- <sup>14)</sup> H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2905.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1763. — <sup>15b)</sup> A. Kühn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **179** (1979) 421.
- <sup>16)</sup> H. Werner, A. Kühn, Ch. Burschka, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2291.
- <sup>17)</sup> H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 517.
- <sup>18)</sup> R. J. Cross, R. Wardle, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2000.
- <sup>19)</sup> A. L. Balch, L. S. Benner, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2996.
- <sup>20)</sup> C.-L. Lee, C. T. Hunt, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2498.

- <sup>21)</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Kap. 27.10, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- <sup>22)</sup> D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3858.
- <sup>23)</sup> H. Werner, H.-J. Kraus, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1072.
- <sup>24)</sup> W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, P. Wulknitz, *Chem. Ber.* **114** (1981) 716.
- <sup>25)</sup> F. Faraone, G. Bruno, S. L. Schiavo, G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 533.
- <sup>26)</sup> C. E. Briant, D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1144.
- <sup>27)</sup> <sup>27a)</sup> R. Colton, M. J. McCormick, *Coord. Chem. Rev.* **31** (1980) 1. — <sup>27b)</sup> F. A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.* **21** (1976) 1.
- <sup>28)</sup> R. J. Goodfellow, I. R. Herbert, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1386.
- <sup>29)</sup> <sup>29a)</sup> D. G. Evans, G. R. Hughes, D. M. P. Mingos, J. M. Basset, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1255. — <sup>29b)</sup> M. F. Hallam, N. D. Howells, D. M. P. Mingos, R. W. M. Wardle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 845.
- <sup>30)</sup> Für Pd-Komplexe mit SO<sub>2</sub>-Brückenliganden siehe Lit.<sup>19)</sup> und D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1052.
- <sup>31)</sup> A. Kühn, Ch. Burschka, H. Werner, *Organometallics* **1** (1982) 496.
- <sup>32)</sup> H. Felkin, G. K. Turner, *J. Organomet. Chem.* **129** (1977) 429.

[236/86]