

- [13] a) *E. Müller, H. Kessler, H. Fricke & W. Kiedaisch*, Liebigs Ann. Chem. 675, 63 (1964);
 b) *P. Bevesford, A. Ledwith & H. J. Woods*, J. chem. Soc. (B), 1970, 257.
- [14] *K. B. Wiberg & B. J. Nist*, The Interpretation of NMR Spectra, W. A. Benjamin Inc., New York 1962, p. 15.
- [15] *C. Jutz*, Chem. Ber. 97, 2050 (1964).
- [16] *G. A. Gladkovskii, S. S. Skorokhodov, S. G. Slyvina & A. S. Khachaturov*, Izv. Akad. Nauk SSSR a), Otd. Chim. Nauk 1963, 1273.
- [17] *H. Knoche*, Chem. Ber. 99, 1097 (1966).
- [18] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- [19] *Nguyen Trong Anh*, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [20] *S. Yankelevich & B. Fuchs*, Tetrahedron Letters 1967, 4945.
- [21] *B. Halton, M. A. Battiste, R. Rehberg, C. L. Deyrup & M. E. Brennan*, J. Amer. chem. Soc. 89, 5964 (1967).
- [22] *S. C. Clarke & B. L. Johnson*, Tetrahedron 27, 3555 (1971).
- [23] *M. Sakai*, Tetrahedron Letters 1973, 2297.
- [24] *D. C. Dittmer, K. Ikura, J. M. Balquist & N. Takashina*, J. org. Chemistry 37, 225 (1972).
- [25] *M. J. S. Dewar & C. R. Ganellin*, J. chem. Soc. 1959, 2438.
- [26] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [27] *A. Dieffenbacher*, Dissertation, Universität Zürich 1967.
- [28] *R. Wegler & E. Regel*, Makromol. Chem. 9, 1 (1953).
- [29] *H. Suzuki & K. Nakamura*, Bull. chem. Soc. Japan 44, 227 (1971).
- [30] *B. V. Gregovich, K. S. Y. Liang, D. M. Clugston & S. F. MacDonald*, Canad. J. Chemistry 46, 3291 (1968).
- [31] *Gy. Fráter & H. Schmid*, Helv. 50, 255 (1967).
- [32] *L. W. Winkler*, Z. analyt. Chem. 97, 18 (1934).

289. Nachweis von $\pi \rightarrow \sigma$ -Umlagerungen bei Ligandenverdrängungsreaktionen von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Palladiumkomplexen¹⁾

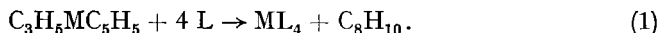
von **Graham Parker** und **Helmut Werner**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(28. IX. 73)

Summary. It has been proved by NMR. measurements at low temperatures that the ligand displacement reactions of $(\pi\text{-all})\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ and *Lewis* bases L yielding PdL_4 proceed by a $\pi \rightarrow \sigma$ rearrangement of the allylic group as the primary step. The organic reaction product is the 1-isomer of the corresponding allylcyclopentadiene but in the reactions of $(\pi\text{-}1,1,2\text{-Me}_3\text{C}_3\text{H}_2)\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ with L besides the isomeric allylcyclopentadienes also 2,3-dimethylbutadiene and cyclopentadiene are formed. The reaction mechanism will be discussed.

Wir hatten kürzlich über einige kinetische Daten der Ligandenverdrängungsreaktionen von π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Metallkomplexen $\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5$ mit *Lewis*-Basen L gemäss Gl. 1 berichtet [2].

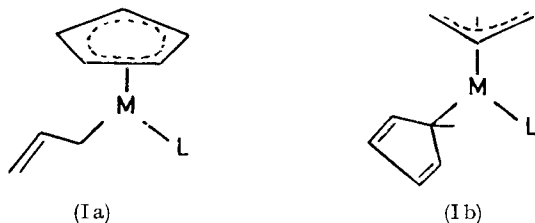


In Toluol als Lösungsmittel resultierte für M = Pd und L = P(OPh)₃ (im Temperaturbereich von -20° bis 0°) ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter, für M = Ni und L =

¹⁾ 11. Mitt. der Reihe «Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen»; 10. Mitteilung siehe [1].

$P(OEt)_3$ (im Temperaturbereich von $+50^\circ$ bis $+70^\circ$) ein Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung (jeweils bezogen auf die Abnahme der Konzentration von $C_3H_5MC_5H_5$)²⁾. Wir hatten diese Ergebnisse – im Einklang mit früheren Untersuchungen [3] – auf der Grundlage eines Mehrstufenmechanismus interpretiert.

Für die Struktur der primär gebildeten Zwischenverbindung wurden 2 Möglichkeiten in Betracht gezogen: Als Folge des nucleophilen Angriffs der *Lewis*-Base am Ausgangskomplex sollte entweder eine $\pi \rightarrow \sigma$ -Umlagerung des Allyl-Liganden (Bildung von Ia) oder eine $\pi \rightarrow \sigma$ -Umlagerung des Cyclopentadienyl-Liganden (Bildung von Ib) erfolgen. Die kinetischen Daten konnten hierzu naturgemäss keine Auskunft geben.



Es war bisher auch nicht bekannt, ob das neben den Komplexen ML_4 zu erwartende organische Reaktionsprodukt tatsächlich die Zusammensetzung eines Allyl-cyclopentadiens besitzt und wenn ja, welche der möglichen Isomeren C_5H_5R ($R = \text{Allyl}$) auftreten.

Für die Reaktionen der π -Allyl- π -cyclopentadienyl-*Palladium*komplexe $(All)PdC_5H_5$ ($All = C_3H_5, 2-MeC_3H_4, 2-t-BuC_3H_4, 2-ClC_3H_4, 1,1,2-Me_3C_3H_2$) mit tertiären Phosphinen und Phosphiten haben wir jetzt durch NMR.-Untersuchungen bei Temperaturen von -95° bis $+25^\circ$ zwei wichtige Teilaspekte des Reaktionsmechanismus klären können. Sie betreffen die Konstitution der primären Zwischenverbindung und die Natur der organischen Reaktionsprodukte.

Löst man bei -95° entsprechende Mengen $(2-MeC_3H_4)PdC_5H_5$ (**1**) und $P(OMe)_3$ in d_8 -Toluol (Molverhältnis $1:P(OMe)_3 = 1:2$ bis $1:8$) und überführt die Lösung rasch in ein gekühltes NMR.-Messröhrchen, so ist bereits ab -50° eine Umsetzung festzustellen. Bei weiterem langsamem Erwärmen verliert das scharfe Singulett der Cyclopentadienylprotonen von **1** bei $4,22 \tau$ (relative Intensität $I = 5$) rasch an Intensität, und es erscheint ein neues Dublett bei $4,38 \tau$ (zugehörig zu **2**); ebenso ist im Bereich der Allylprotonen (zwischen 5 und $8,5 \tau$) ein Verschwinden und Neuauftauchen von mehreren Signalen festzustellen. Oberhalb 0° verschwindet dann auch wieder das Dublett bei $4,38 \tau$ ($I = 5$). Man beobachtet kurzzeitig ein Singulett bei $3,69 \tau$ (zugehörig zu **3**) und danach schliesslich die Signale der organischen Reaktionsprodukte. Bei einem Molverhältnis $1:P(OMe)_3 > 1:3$ erscheint neben dem Dublett bei $4,38 \tau$ und dem Singulett bei $3,69 \tau$ noch ein weiteres Cyclopentadienylprotonensignal bei $\sim 3,95 \tau$, das auf die Bildung einer weiteren Zwischenverbindung **4** hinweist.

Im System $1/P(OPh)_3$ ist die Bildung von **2** nur bei tiefen Temperaturen oder bei Verwendung sehr geringer Konzentrationen an Triphenylphosphit nachweisbar. Bei

²⁾ Verwendete Abkürzungen: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Bu = C_4H_9 , Ph = C_6H_5 .

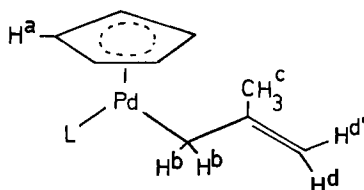
grösserem $P(\text{OPh})_3$ -Überschuss erfolgt die Weiterreaktion $2 + L \rightarrow 3$ sehr rasch, was auch in Einklang mit den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen [2] steht.

Die Geschwindigkeit des Schrittes von 2 nach 3 ist offenbar auch lösungsmittelabhängig. Unter sonst konstanten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration und Molverhältnis $1:P(\text{OR})_3$) stellt man fest, dass 2 in Toluol mit weiterem Phosphit deutlich langsamer als in CDCl_3 oder d_6 -Aceton reagiert.

In Tab. 1 sind die NMR.-Daten zusammengefasst, die für die Zwischenverbindung 2 vorliegen. Folgende Argumente stützen nachhaltig den gezeigten Strukturvorschlag:

1. Die Intensität der verschiedenen Protonenarten $\text{H}^a:\text{H}^b:\text{H}^c:\text{H}^d:\text{H}^{d'}$ entspricht recht genau dem Verhältnis 5:2:3:1:1.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR.}$ -Daten von 2 [τ -Werte bez. auf TMS als innerer Standard; J in Hz; s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett]



L	Temp. (°)	Solvens	$\tau(\text{H}^a)$ (d)	J_{PH^a}	$\tau(\text{H}^d, \text{H}^{d'})$ (m)	$\tau(\text{H}^b)$ (d) ¹⁾	J_{PH^b}	$\tau(\text{H}^c)$ (s) ¹⁾
$\text{P}(\text{OMe})_3$	-6	C_7D_8	4,38	1,7	5,03 5,46	7,30	4,2	8,05 ²⁾
$\text{P}(\text{OEt})_3$	-6	C_7D_8	4,38	1,8	5,05 5,50	7,26	4,0	8,0 ²⁾
$\text{P}(\text{OPh})_3$	-40	C_7D_8	4,95	2,5	4,84 5,23	6,92	4,5	7,9 ²⁾
$\text{P}(\text{OMe})_3$	-6	CDCl_3	4,46	1,7	$\sim 5,3$ ²⁾	7,48	4,2	7,7 ²⁾

1) Die Signale der H^b - und H^c -Protonen sind relativ breit, was wahrscheinlich auf eine geringe, nicht näher aufgelöste Kopplung mit den Protonen $\text{H}^d, \text{H}^{d'}$ zurückzuführen ist.

2) Die Signale sind teilweise überdeckt von anderen, die von den weiteren im System $1/P(\text{OR})_3$ vorhandenen Species herrühren.

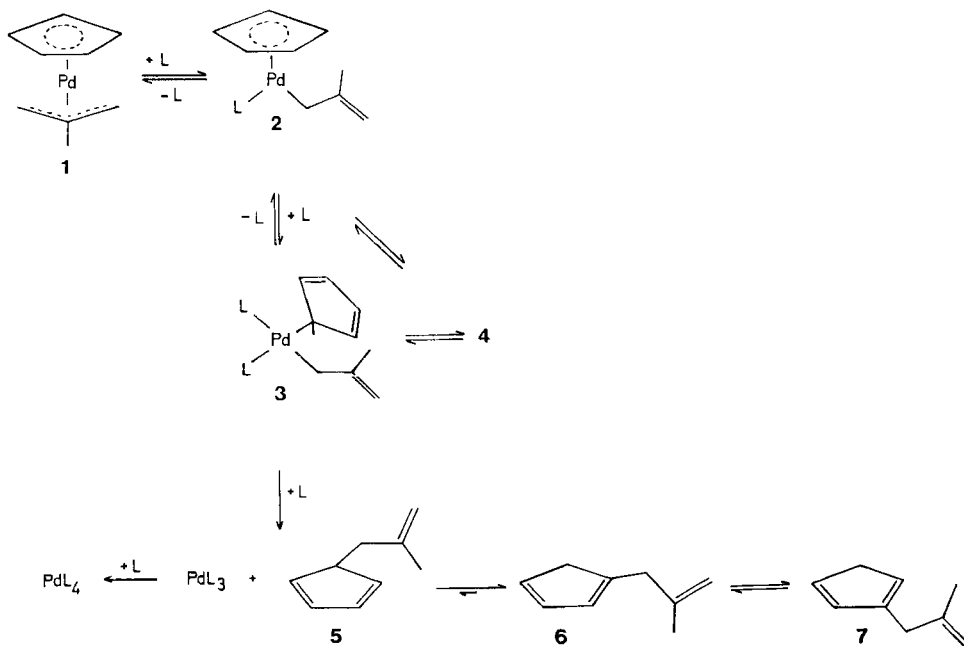
2. Die chemische Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen H^a stimmt sehr gut mit derjenigen anderer Palladiumkomplexe des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{L})\text{X}$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{P-}n\text{-Bu}_3, \text{PPh}_3; \text{X} = \text{Cl, Br, I, Ph}$) überein [4]. Die Dublettstruktur dieses Signals belegt, dass die Verbindung 2 einen C_5H_5 - und einen $\text{P}(\text{OR})_3$ -Liganden enthält. Das Verhältnis $\text{C}_5\text{H}_5:P(\text{OR})_3 = 1:1$ wird auch, und zwar für $\text{R} = \text{Me}$, durch das Verhältnis der relativen Intensitäten der Protonensignale von $\text{C}_5\text{H}_5:P(\text{OCH}_3)_3 = 5:9$ bestätigt. Das Signal der Trimethylphosphit-Protonen erscheint als ein scharfes Dublett bei $6,81 \tau$ ($J_{\text{PH}} = 13 \text{ Hz}$), was ebenfalls auf das Vorliegen nur eines $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden in 2 hinweist.

3. Auch die chemische Verschiebung sowie die Aufspaltung der Signale der Protonen $\text{H}^b, \text{H}^c, \text{H}^d$ und $\text{H}^{d'}$ sind am besten mit dem Vorliegen einer σ -Methallyl-Gruppierung in Einklang zu bringen [5]. Das Dublett der Protonen H^b beruht auf P,H-Kopplung und belegt einmal mehr das Vorhandensein von einem $\text{P}(\text{OR})_3$ in der Molekel. Die Lage des H^b -Signals ist – ebenso wie diejenige des Signals der Cyclo-

pentadienylprotonen – von der Art des Phosphit-Liganden abhängig, was den Befunden bei anderen σ -Allyl-Metallkomplexen entspricht.

Über die Konstitution der aus **2** entstehenden Zwischenverbindung **3** können noch keine absolut sicheren Angaben gemacht werden. Das Intensitätsverhältnis der beobachteten Protonensignale weist auf eine Zusammensetzung gemäss $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{L}_2$ hin, wobei die Liganden L sich wahrscheinlich in *cis*-Stellung befinden. Die Lage des Cyclopentadienylprotonen-Signals ist ähnlich derjenigen in Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2\text{X}$ [6] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{PtL}_2\text{X}$ [4] ($\text{X} = \text{Halogen, C}_6\text{H}_5$) und lässt auf das Vorliegen eines σ -gebundenen Fünfrings schliessen. Die chemischen Verschiebungen der Allylprotonen unterscheiden sich nur relativ wenig von denjenigen in **2**, so dass der in Schema 1 skizzierte Strukturvorschlag für **3** als durchaus begründet erscheint.

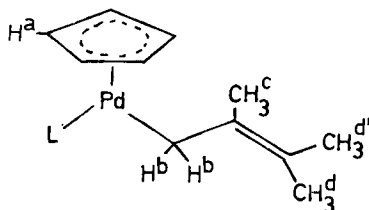
Schema 1



Die Weiterreaktion von **3** mit L (und zwar sowohl mit $\text{L} = \text{P}(\text{OR})_3$ als auch mit $\text{L} = \text{PR}_3$; $\text{R} = n\text{-Bu, Ph}$) führt zu 1-(2-Methylallyl)-cyclopentadien **6** als organischem Reaktionsprodukt. Es kann eindeutig aufgrund des NMR.-Spektrums (siehe Exp. Teil) sowie als *Diels-Alder*-Addukt mit Maleinsäureanhydrid charakterisiert werden. Bei Temperaturen unter -40° (und zwar insbesondere bei Verwendung von $\text{L} = \text{PR}_3$ und CDCl_3 als Solvens) zeigt das NMR.-Spektrum der Reaktionslösung einige zusätzliche intensitätsschwache Signale (z.T. in sehr ähnlicher Lage wie für **6**), die dem 5-substituierten Isomeren **5** entsprechen könnten. Es ist anzunehmen, dass diese Verbindung (ebenso wie 5-Alkylcyclopentadiene [7]) sehr rasch in **6** umlagert. 2-(2-Methylallyl)-cyclopentadien **7** entsteht erst nach mehrtägigem Stehen einer Lösung von **6** bei Raumtemperatur.

Wir haben auch den asymmetrisch substituierten π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Palladiumkomplex **8** mit Lewis-Basen L umgesetzt, um die Frage zu klären, ob das aus den π -gebundenen Liganden erhaltene Kopplungsprodukt durch Angriff des Allyl-Kohlenstoffatoms C(3) oder des Allyl-Kohlenstoffatoms C(1) am C_5H_5 -Ring entsteht. **8** reagiert selbst bei -60° sehr bereitwillig mit $P(OR)_3$ ($R = Me, Ph$) und PR_3 ($R = n\text{-Bu}, Ph$), und zwar primär unter Bildung von **9** (für die NMR.-Daten siehe Tab. 2). Erwärmt man die resultierende Lösung möglichst rasch auf Raumtemperatur, so dominiert unter den organischen Reaktionsprodukten das Cyclopentadienderivat **12**. Die Einstellung des Gleichgewichts $13 \rightleftharpoons 8 \rightleftharpoons 9$ ist unter diesen Bedingungen aufgrund der schnellen Weiterreaktion von **9** zu **12** behindert. Erst bei längerem Stehen des aus **8** und L erhaltenen Reaktionsgemisches bei -40° werden neben den Protonensignalen von **9** und **12** auch diejenigen der Zwischenverbindung **14** und des Cyclopentadienderivats **16** beobachtet. Der Anteil von **14** entspricht der nach beendeter Reaktion ermittelten Ausbeute von **16**. Eine Umlagerung $12 \rightleftharpoons 16$ ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht nachweisbar. Diese Ergebnisse belegen somit, dass die Bildung der aus den Allyl- und Cyclopentadienyl-Liganden entstehenden Kopplungsprodukte ausschliesslich über einen Angriff des C(1)-Atoms der am Metall gebundenen Allylgruppe am C_5H_5 -Ring erfolgt. Schema 2 zeigt einen Vorschlag für den Mechanismus der Reaktion von **8** mit L.

Tab. 2. 1H -NMR.-Daten von **9** in d_8 -Toluol [τ -Werte bez. auf TMS als innerer Standard; J in Hz; d = Dublett]



L	Temp. (°C)	τ (H ^a) (d)	J_{PH^a}	τ (H ^b) (d)	J_{PH^b}	τ (H ^c) ¹⁾	τ (H ^d , H ^{d'}) ¹⁾
P(OMe) ₃ ²⁾	-30	4,41	1,8	7,52	5,8	8,05	8,23 8,43
P(OPh) ₃	-25	4,82	2,1	7,18	6,8	8,12	8,30 8,45
PPh ₃	-28	4,33	~ 1,0	~ 7,9	~ 5,0	8,07	~ 8,4-8,5
P(<i>n</i> -Bu) ₃	-28	4,35	1,1	³⁾	-	³⁾	³⁾

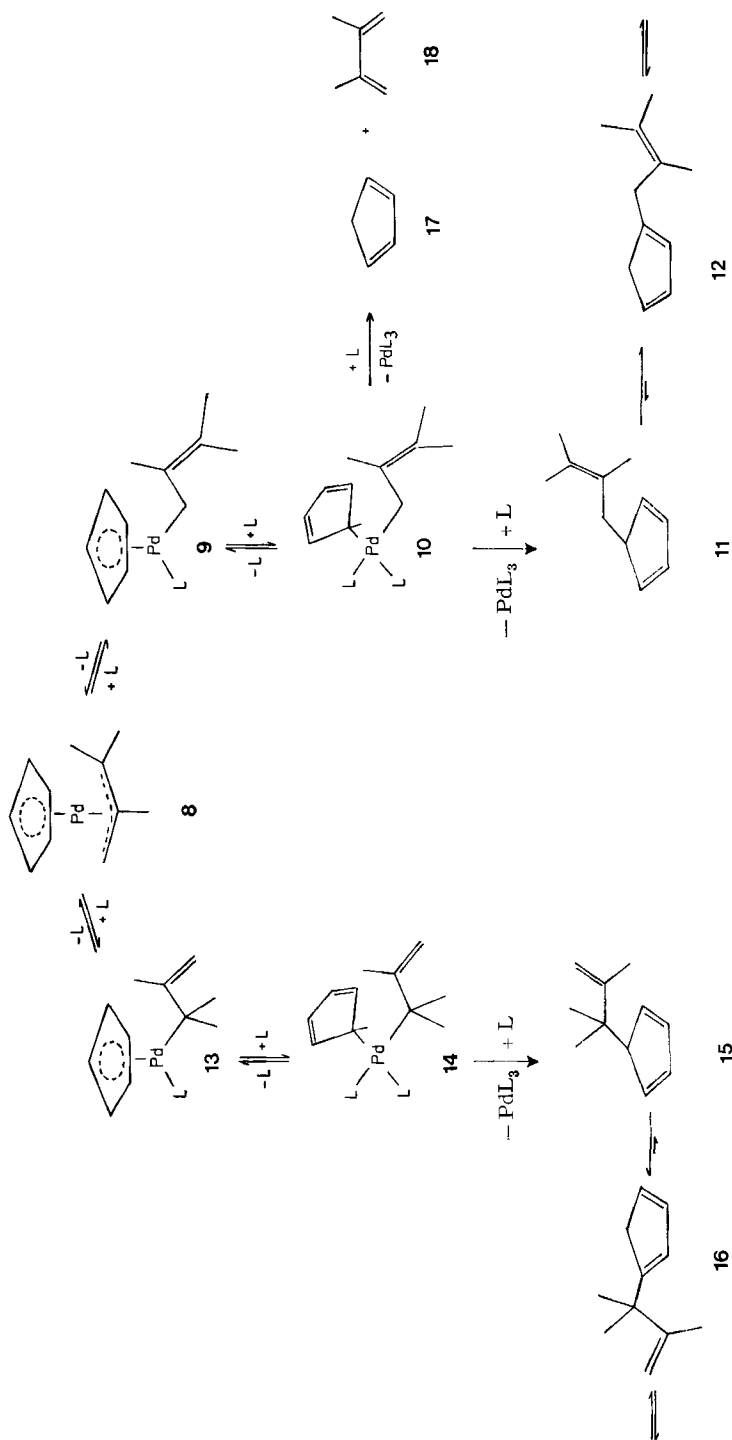
¹⁾ Zuordnung mit Vorbehalt, Signale sind breite Singulette.

²⁾ Dublett der Trimethylphosphit-Protonen bei 6,78 τ ($J_{PH} = 12,5$ Hz).

³⁾ Signale überdeckt von denjenigen der *n*-Butylprotonen.

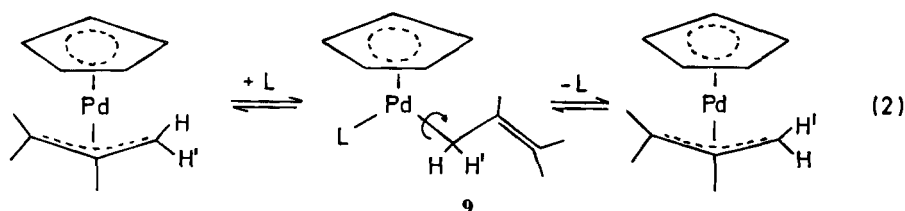
Bei den Umsetzungen von **8** und L entstehen neben **12** und **16** als organische Reaktionsprodukte auch Cyclopentadien **17** und 2,3-Dimethylbutadien **18**, sehr wahrscheinlich aus der Zwischenverbindung **10**. Die Ausbeute von **17** und **18** nimmt bei höherer Temperatur und bei kleinerem Molverhältnis L:**8** zu; sie beträgt z.B. 57% bei der Umsetzung von **8** und P(OMe)₃ bei 25° und einem Molverhältnis L:**8** = 2:1, jedoch nur 7% für die entsprechende Reaktion bei einem Molverhältnis L:**8** = 4:1.

Scheme 2



Die Produktzusammensetzung ist ausserdem stark von der Art der *Lewis*-Base L abhängig. Bei der Umsetzung von **8** mit $P(OPh)_3$ bei 25° und einem Molverhältnis $L:8 = 2:1$ werden als organische Produkte z.B. *nur* die Diolefine **17** und **18** erhalten (für $L = P(OMe)_3$ beträgt ihre Ausbeute 57%). Einen ähnlich stark dirigierenden Einfluss *Lewis*-basischer Liganden auf die Zusammensetzung und den relativen Anteil der entstehenden organischen Produkte beobachtet man auch bei Reaktionen von π -Allyl-Nickelkomplexen [8], was für synthetische Problemstellungen oft sehr bedeutsam ist.

Lewis-Basen wie z. B. Dimethylsulfoxid oder Pyridin, die nicht wie tertiäre Phosphine oder Phosphite über ausgeprägte π -Akzeptoreigenschaften verfügen und bei Ligandenverdrängungsreaktionen als schwächer nucleophil gelten, reagieren auch bei Raumtemperatur nur langsam mit **8**. Beim Erwärmen der Reaktionslösungen wird teilweise Zersetzung beobachtet. Wichtig ist, dass das NMR.-Spektrum von **8** in Pyridin bei 90° zwar scharfe Signale für die Cyclopentadienyl- und Methylprotonen, jedoch breite Buckel für die beiden Allylprotonen zeigt, was mit einem *syn-anti*-Austauschprozess [9] von H und H' (siehe Gl. 2) und einer intermediären Bildung von **9** ($L = py$) in Einklang steht. Die Reversibilität des Primärschritts $8 + L \rightleftharpoons 9$ wird durch dieses Ergebnis noch einmal belegt.



Auf die bisher durchgeführten Untersuchungen in den Systemen $C_3H_5PdC_5H_5/L$, $(2-ClC_3H_4)PdC_5H_5/L$ und $(2-t-BuC_3H_4)PdC_5H_5/L$ sei nur kurz hingewiesen. Als gesichert gilt, dass auch hier der primäre Angriff von L stets zu einer $\pi \rightarrow \sigma$ -Umlagerung des Allyl- und nicht des Cyclopentadienyl-Liganden führt. Für die Verbindung $(\pi-C_5H_5)Pd(\sigma-C_3H_5)P(OPh)_3$ entsprechen die Werte der chemischen Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen H^a ($4,84 \tau$; $J_{PH} \sim 2,5$ Hz) und der Methylenprotonen H^b ($6,80 \tau$; $J_{HH} = 8,5$ Hz, $J_{PH} \sim 5,0$ Hz) denjenigen, die für die entsprechende Species **2** mit einer σ -2-Methallylgruppe (siehe Tab. 1) beobachtet werden. Ein wesentlicher Befund ist, dass bei gleichen Liganden L die Geschwindigkeit der Ligandenverdrängung in der Reihe $(2-t-BuC_3H_4)PdC_5H_5 < (2-MeC_3H_4)PdC_5H_5 < C_3H_5PdC_5H_5$ zunimmt, was mit den kürzlich publizierten Ergebnissen von *Hughes & Powell* über den Einfluss des Substituenten R auf die Geschwindigkeit des *syn-anti*-Protonenaustausches bei der Umsetzung von $[(2-RC_3H_4)PdCl]_2$ oder $(2-RC_3H_4)Pd(acac)$ mit Diolefinen übereinstimmt [10].

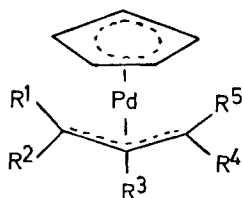
Unsere weiteren, im Gange befindlichen Untersuchungen sind insbesondere der Isolierung der bisher noch nicht näher charakterisierten Zwischenverbindung **4** gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in grosszügiger Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. T. L. Court und Herrn cand.-chem. H. Hardmeier für die Durchführung einiger Vorversuche.

Experimentelles. – Die NMR.-Messungen wurden mit einem Gerät JEOL, Typ JNM-C-60 HL durchgeführt. Zur Temperaturkontrolle dienten die Zusatzgeräte JNM-NT und JES-VT-3. Die Ausgangskomplexe (All)PdC₅H₅ wurden durch Umsetzung der relativ leicht zugänglichen Chloro-Verbindungen [(All)PdCl]₂ [11] [12] mit NaC₅H₅ in Tetrahydrofuran oder mit TiC₅H₅ in Methylchlorid dargestellt [11]. Ihre NMR.-Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Bereitung der Lösungen von (All)PdC₅H₅ und ihre Überführung in die NMR.-Röhrchen erfolgte unter hochgereinigtem Stickstoff. Die Lösungsmittel waren ebenfalls stickstoffgesättigt.

Das für Vergleichszwecke benötigte 1-(2-Methallyl)-cyclopentadien **6** wurde analog zu der in der Literatur angegebenen Vorschrift für 1-Allylcyclopentadien hergestellt [13]. Das NMR.-Spektrum von **6** zeigt in CDCl₃ 5 Signale bei 8,30 τ (3H; CH₃), 7,23 τ (2H; Ring –CH₂–), 6,91 τ (2H; Allyl –CH₂–), 5,30 τ (2H; Allyl =CH₂), 3,4–3,9 τ (3H; Ring –CH=).

Tab. 3. ¹H-NMR.-Daten von (All)PdC₅H₅, in C₆D₆ bei 25° [τ-Werte bez. auf TMS als innerer Standard; s = Singulett, d = Dublett, t × t = Triplet von Triplets, m = Multipllett]



All	C ₅ H ₅	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
C ₃ H ₅	4,27 s	7,93 d	6,62 d	5,48 t × t		
2-MeC ₃ H ₄	4,22 s	7,87 s	6,58 s	8,38 s (3H)		
2-t-BuC ₃ H ₄ ^{a)}	4,28 s	8,13 s	6,59 s	9,08 s (9H)		
2-ClC ₃ H ₄ ^{b)}	4,35 s	7,76 m	6,23 m			
1,1,2-Me ₃ C ₃ H ₂	4,30 s	7,15 s	6,71 s	8,24 s (3H)	8,41 s (3H)	8,88 s (3H)

a) Bei –40° in Toluol.

b) Allylprotonen entsprechen ANX'A'-System mit
 $|J_{AX} + J_{AX'}| \sim |J_{XX'} + J_{AA'}| \sim 2$ Hz.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. L. Court & H. Werner, J. Organometallic Chemistry, im Druck.
- [2] V. Harder & H. Werner, Helv. 56, 549 (1973).
- [3] H. Werner, V. Harder & E. Deckelmann, Helv. 52, 1081 (1969); H. Werner & V. Harder, V. International Conference on Organometallic Chemistry, Moskau, 1971, Abstracts Vol. II, S. 463.
- [4] R. J. Cross & R. Wardle, J. chem. Soc. (A), 1971, 2000.
- [5] B. L. Shaw & J. Powell, J. chem. Soc. (A), 1967, 1839; J. Powell & B. L. Shaw, J. chem. Soc. (A), 1968, 583; A. J. Deeming & B. L. Shaw, J. chem. Soc. (A), 1969, 1562.
- [6] J. Clemens & H. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] S. McLean & P. Haynes, Tetrahedron 21, 2329 (1965).
- [8] P. Heimbach, P. W. Jolly & G. Wilke, Adv. Organometallic Chemistry 8, 29 (1970).
- [9] K. Vrieze, H. C. Volger & P. W. N. M. van Leeuwen, Inorg. Chim. Acta Rev. 3, 109 (1969).
- [10] R. P. Hughes & J. Powell, J. Amer. chem. Soc. 94, 7723 (1972).
- [11] E. O. Fischer & H. Werner, Metal π-Complexes, Vol. 1, Elsevier Publishing Company, Amsterdam–London–New York, 1966, Kap. VI.
- [12] H. C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 88, 225 (1969).
- [13] R. Riemschneider, E. Horner & F. Herzog, Mh. Chem. 92, 777 (1961).