

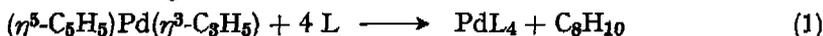
242. Zur Reaktivität von π -(η^5)-Cyclopentadienyl-palladium- σ -(η^1)-allyl- und π -(η^5)-Cyclopentadienyl-palladium-halogenid-Komplexen; neue *ortho*-Metallierungsreaktionen von Tri-*o*-tolylphosphit^{1, 2)}

von David John Tune und Helmut Werner³⁾
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich
(18. VIII. 1975)

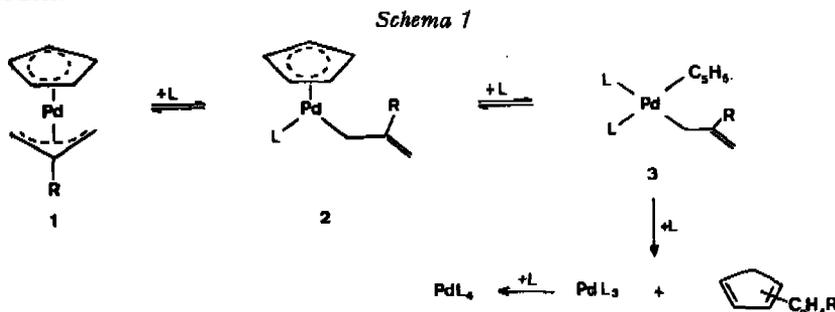
One the Reactivity of π -(η^5)-Cyclopentadienylpalladium- σ -(η^1)-allyl- and π -(η^5)-Cyclopentadienylpalladiumhalide Complexes; New *ortho*-Metallation Reactions of Tri-*o*-tolylphosphite^{1, 2)} *Summary.* (η^5 -C₅H₅)Pd(η^3 -2-ClC₆H₄) reacts with Lewis bases L[PPh₃, P(OPh)₃, P(*o*-*p*-Tol)₃, P(*o*-*o*-Tol)₃, CO] in a 1:1 molar ratio to give the η^1 -2-chloroallyl complexes **2a–2e**. (η^5 -C₅H₅)-Pd(η^1 -2-ClC₆H₄)P(*o*-*o*-Tol)₃ (**2d**) which is stable at room temperature has been isolated as a red oil. It represents the first well-characterized η^1 -allylpalladium derivative.

2a–2d eliminate allene to form (η^5 -C₅H₅)PdClL (**5a–5d**). The tri-*o*-tolylphosphite complex **5d** reacts with NaI to give (η^5 -C₅H₅)PdIP(*o*-Tol)₃ (**6**) and on Al₂O₃ to give (η^5 -C₅H₅)Pd[P(OC₆H₃-*o*-Me)(OC₆H₄-*o*-Me)₂] (**7**). Elimination of HCl leading to *ortho*-metallation of one of the six-membered rings of tri-*o*-tolylphosphite also occurs in the reaction of PdCl₂²⁻ and P(*o*-Tol)₃ to form Pd₂Cl₂[P(OC₆H₃-*o*-Me)(OC₆H₄-*o*-Me)₂]₂ (**9**). This reacts with TiC₅H₅ to give **7**. The preparation of Pd₂Cl₄[P(*o*-Tol)₃]₂ (**8**) and Pd₂I₂[P(OC₆H₃-*o*-Me)(OC₆H₄-*o*-Me)₂]₂ (**10**) is also reported.

1. Einführung. – Im Zusammenhang mit *Ringliganden-Verdrängungsreaktionen* von π -(η^5)-Cyclopentadienyl-Metallkomplexen [2] hatten wir uns auch für den Mechanismus der sehr bereitwillig verlaufenden Reaktion

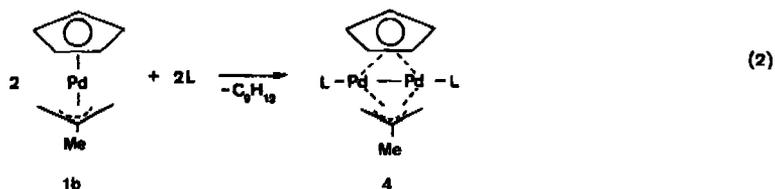


interessiert. Kinetische Untersuchungen mit L = P(OPh)₃⁴⁾ liessen für den Primärschritt 2 Möglichkeiten offen: a) eine $\pi \rightarrow \sigma$ - ($\eta^5 \rightarrow \eta^1$)-Umlagerung des *Cyclopentadienyl*- oder b) eine $\pi \rightarrow \sigma$ - ($\eta^3 \rightarrow \eta^1$)-Umlagerung des *Allyl*-Liganden [3]. Kürzlich durchgeführte NMR.-Messungen [4] hatten für die Alternative b) (siehe *Schema 1*) entschieden.



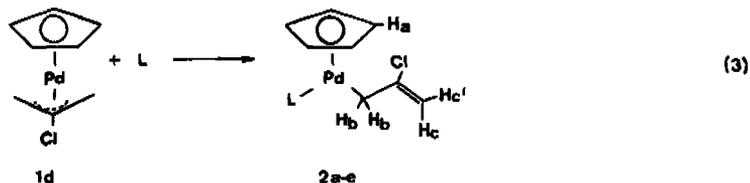
- 1) Teil des Hauptvortrages von H.W. an der Jahrestagung der Chemical Society, York (U.K.), 7.–11.4.1975.
- 2) 20. Mitt. der Reihe «Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen»; 19. Mitteilung siehe [1].
- 3) Korrespondenzautor; Adresse ab 1.10.75: Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg.
- 4) Verwendete Abkürzungen: Me = CH₃, Et = C₂H₅, Bu = C₄H₉, Ph = C₆H₅, Tol = C₆H₄CH₃.

Uns interessierte vor allem die Frage, ob es möglich ist - z. B. durch Variation des Allyl-Liganden C_3H_4R oder der Lewis-Base L - eine Zwischenverbindung des Typs **2** zu isolieren. Falls dies gelingt, so sollte auch darüber entschieden werden können, ob die in jüngster Zeit von uns [5] gemäss Gl. 2 synthetisierten (*Pd-Pd*)-Zweikernkomplexe **4** aus **2** (vgl. hierzu [4]) oder - was eher anzunehmen ist - auf einem anderen Weg (z. B. aus **1b** und PdL_2) entstehen.



Wir berichten im folgenden über das Ergebnis von Versuchen, die Antworten zu den gestellten Fragen geben sollten und in deren Verlauf einige neue Eliminierungsreaktionen von Palladium- $(\eta^1$ -allyl)- und -halogenid-Komplexen gefunden wurden.

2. Charakterisierung und Reaktivität der Verbindungen **2 mit $R=Cl$.** - Bei den Umsetzungen von $C_5H_5PdC_3H_5$ (**1a**), $C_5H_5Pd(2-MeC_3H_4)$ (**1b**) und $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)$ (**1c**) mit tertiären Phosphinen oder Phosphiten sind die primär gebildeten η^1 -Allyl-Palladiumverbindungen **2** nur bei tiefen Temperaturen nachweisbar und reagieren mit überschüssigem L auch dann im allgemeinen sehr rasch weiter zu den in *Schema 1* angegebenen Produkten [4]. Eine wesentlich grössere kinetische Stabilität besitzen die aus $C_5H_5Pd(2-ClC_3H_4)$ (**1d**) und $L = PPh_3, P(OPh)_3, P(O-p-Tol)_3$ und $P(O-o-Tol)_3$ entstehenden Komplexe **2a-2d**. Sie bilden sich gemäss Gl. 3 bereitwillig bei der Reaktion von **1d** mit L im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur in Benzol und können unter diesen Bedingungen NMR.-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden (siehe Tab. 1). Die chemische Verschiebung der Signale der Fünfringprotonen H_a sowie der Allylprotonen H_b, H_c und H_c' unterscheidet sich nur wenig von derjenigen der Signale der entsprechenden η^1 -2-Methylallyl-Verbindungen [4].



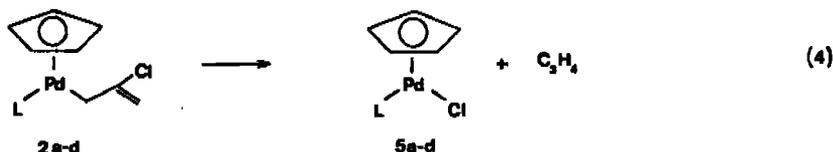
Ausgehend von **1d** ist es auch erstmals gelungen, eine definierte Zwischenverbindung mit $L = CO$ nachzuweisen. Füllt man in einem NMR.-Röhrchen, das eine Lösung von **1d** in C_6D_6 enthält, den Gasraum mit CO, so verschwinden sehr rasch die Signale der Cyclopentadienyl- und Allyl-Protonen von **1d** und es erscheinen die Signale der Zwischenverbindungen **2e** (siehe Tab. 1) und $C_5H_5Pd(\eta^1-2-ClC_3H_4)(CO)_2$ (**3e**) [H_a : 3,73 τ, s ; H_b : 7,78 $\tau, br.s$; 7,92 $\tau, br.s$; H_c, c' : 5,0 τ, s ; 5,25 τ, s] sowie diejenigen des aus C_5H_5 und $2-ClC_3H_4$ entstehenden Kupplungsprodukts. Die Bildung eines binären Palladiumcarbonyls $Pd(CO)_n$ liess sich auch bei tiefen Temperaturen nicht nachweisen; es wurde stets nur die Abscheidung von metallischem Palladium beobachtet.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der η^1 -2-Chlorallyl-Palladium-Komplexe **2a** – **2e** in C_6D_6 bei 25° [τ -Werte bez. auf TMS als innerer Standard; J in Hz; br. = breit, s = Singulett, d = Dublett. Für Bezeichnung der Protonenarten siehe Gl. 3]

Verbindung	L	$\tau(\text{H}_a)$	J_{PH_a}	$\tau(\text{H}_b)$	J_{PH_b}	$\tau(\text{H}_c, \text{H}_c')$
2a	PPh_3	4,28 d	2	7,5 d	6	5,18 br. s; 5,34 br. s
2b	P(OPh)_3	4,8 d	2	6,79 d	6	4,67 br. s; 4,87 br. s
2c (a)	$\text{P(O-}i\text{-Tol)}_3$	4,75 d	2,5	6,8 d	5,5	(b) 4,96 br. s
2d	$\text{P(O-}o\text{-Tol)}_3$	4,87 d	2	6,85 d	6	(b) 5,08 br. s
2e	CO	4,67 s		7,0 s		5,0 br. s; 5,1 br. s

(a) In C_7D_8 . (b) Überdeckt vom Signal der H_β -Protonen.

Unsere Versuche, die Komplexe **2a–2d** zu isolieren, führten zu einem überraschenden Resultat. Beim Stehenlassen der benzolischen Lösungen der η^1 -2-Chlorallyl-Verbindungen – noch rascher beim Verdampfen des Solvens im Vakuum – tritt eine Eliminierung von Allen ein; gleichzeitig findet eine Farbänderung der Lösungen von Rot nach Grün oder Braun statt. NMR.-spektroskopisch ist neben C_8H_4 (5,52 τ , s; in C_6D_6) die Bildung der η^5 -Cyclopentadienyl-palladium-chlorid-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdClPPh}_3$ (**5a**) [C_5H_5 : 4,68 τ , d, $J_{\text{PH}} = 2,5$ Hz], $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdClP(OPh)}_3$ (**5b**) [C_5H_5 : 4,92 τ , d, $J_{\text{PH}} = 4$ Hz] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdClP(O-}i\text{-Tol)}_3$ (**5c**) [C_5H_5 : 4,85 τ , d, $J_{\text{PH}} = 4$ Hz] nachweisbar.



Der Komplex **2d** mit $\text{L} = \text{P(O-}o\text{-Tol)}_3$ ist kinetisch wesentlich inerte als **2a**, **2b** oder **2c** und eliminiert erst oberhalb 50° bei Normaldruck Allen. Im Wasserstrahlvakuum ist die Geschwindigkeit der Eliminierung erwartungsgemäss höher. Zur Isolierung von **2d** wurde daher versucht, die Verbindung aus Lösungen in Toluol, Pentan, Hexan, CH_2Cl_2 /Pentan oder CH_2Cl_2 /Hexan auszufrieren. Es resultierten hierbei stets rote, ölige Produkte, die auch bei längerem Aufbewahren bei -30 bis -50° nicht kristallisierten⁵⁾. Laut NMR.-Spektrum und Elementaranalysen stellen die Öle eine einheitliche Substanz dar, die der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd(2-ClC}_3\text{H}_4)\text{-P(O-}o\text{-Tol)}_3$ entspricht. **2d** ist damit nach unseren Kenntnissen der erste bei Raumtemperatur hinreichend stabile η^1 -Allyl-Palladiumkomplex⁶⁾.

Die aus **2d** gemäss Gl. 4 entstehende Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdClP(O-}o\text{-Tol)}_3$ (**5d**) bildet blaue, luftbeständige Kristalle, die in den üblichen organischen Solvenzien (mit Ausnahme von Pentan und Hexan) gut löslich sind. Mit NaI in Aceton reagiert **5d** in praktisch quantitativer Ausbeute zu der entsprechenden Iodo-Verbindung **6** (siehe Schema 2). Die IR.-Spektren von **5d** und **6** zeigen die für η^5 -Cyclopentadienyl-

⁵⁾ Die schlechte Kristallisationstendenz ist möglicherweise auf das Vorhandensein von Spuren an freiem Tri-*o*-tolylphosphit zurückzuführen.

⁶⁾ Bei den Reaktionen von $(\eta^3\text{-2-ClC}_2\text{H}_4)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ mit NH_3 oder PR_3 tritt ebenfalls Eliminierung von Allen ein. Eine der Eliminierung vorgelagerte $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ -Umlagerung des Allyl-Liganden liess sich hierbei jedoch nicht nachweisen [9].

Liganden charakteristischen Banden (z.B. **5d**, in KBr: 3050 ω , 1395 ω , 1105 s , 827 m , 765 s), die in ganz ähnlicher Lage auch in den Spektren der aus (PEt₃)₂Pd₂X₄ und TIC₅H₅ erhaltenen Komplexe (η^5 -C₅H₅)PdXPET₃ (X = Cl, Br, I) [6] beobachtet werden.

Wir haben bisher keinerlei Hinweise dafür erhalten, dass **2d** in Gegenwart oder in Abwesenheit von überschüssigem Tri-*o*-tolylphosphit zu einem zu **4** (siehe Gl. 2) analogen (*Pd-Pd*)-Zweikernkomplex reagiert. Unterhalb 50° ist **2d** in Lösung über längere Zeit unverändert stabil, während bei höherer Temperatur rasch Allen-Bildung eintritt. Die sehr bereitwillige Eliminierung von C₃H₄ verhindert ebenso im Fall von **2a**, **2b** oder **2c** eine mögliche Weiterreaktion zu einem ein- oder zweikernigen 2-ClC₃H₄-Pd-Komplex.

3. ortho-Metallierungsreaktionen von Tri-*o*-tolylphosphit. - Die Verwendung von Al₂O₃ an Stelle von Kieselgel bei der Chromatographie von **5d** erbrachte ein weiteres unerwartetes Resultat. Auf diesem Trägermaterial verschwindet langsam die zunächst beobachtete blaue Zone (zugehörig zu **5d**); bei fortgesetztem Eluieren erhält man schliesslich eine gelbe Lösung, aus der eine orangefarbene kristalline Verbindung isoliert werden kann. Elementaranalysen und NMR.-Daten (siehe Tab. 2) belegen dafür die Zusammensetzung C₅H₅Pd[P(OC₆H₃-*o*-Me)(OC₆H₄-*o*-Me)₂], d.h. bei der Wechselwirkung von **5d** mit Aluminiumoxid ist offensichtlich eine Eliminierung von HCl unter gleichzeitiger *ortho*-Metallierung des Tri-*o*-tolylphosphits erfolgt. Unter gleichen Bedingungen reagiert **6** nicht zu **7**, was darauf hinweist, dass bei den Reaktionen von C₅H₅PdXP(O-*o*-Tol)₃ eine Eliminierung von HCl leichter als eine solche von HI eintritt.

Tabelle 2. ¹H-NMR.-Daten der in Schema 2 beschriebenen Palladium-Komplexe in *de*-Aceton bei 25° [τ -Werte bez. auf TMS als innerer Standard; *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *m* = Multiplett]

Verbindung	τ (H _{aromat})	τ (C ₅ H ₅)	<i>J</i> _{FH}	τ (CH ₃)	τ (CH' ₃) ^{a)}
5d	2,4-3,0 <i>m</i>	4,71 <i>d</i>	5	7,75 <i>s</i>	
6	2,5-3,0 <i>m</i>	4,54 <i>d</i>	5	7,73 <i>s</i>	
7	2,5-3,6 <i>m</i>	4,64 <i>d</i>	2,5	7,74 <i>s</i>	7,79 <i>s</i>
8	2,3-2,9 <i>m</i>			7,67 <i>s</i>	
9	2,5-3,5 <i>m</i>			7,66 <i>s</i>	7,75 <i>s</i>
10	2,5-3,5 <i>m</i>			7,68 <i>s</i>	7,76 <i>s</i>

a) Methylgruppe an *ortho*-metalliertem Sechsering.

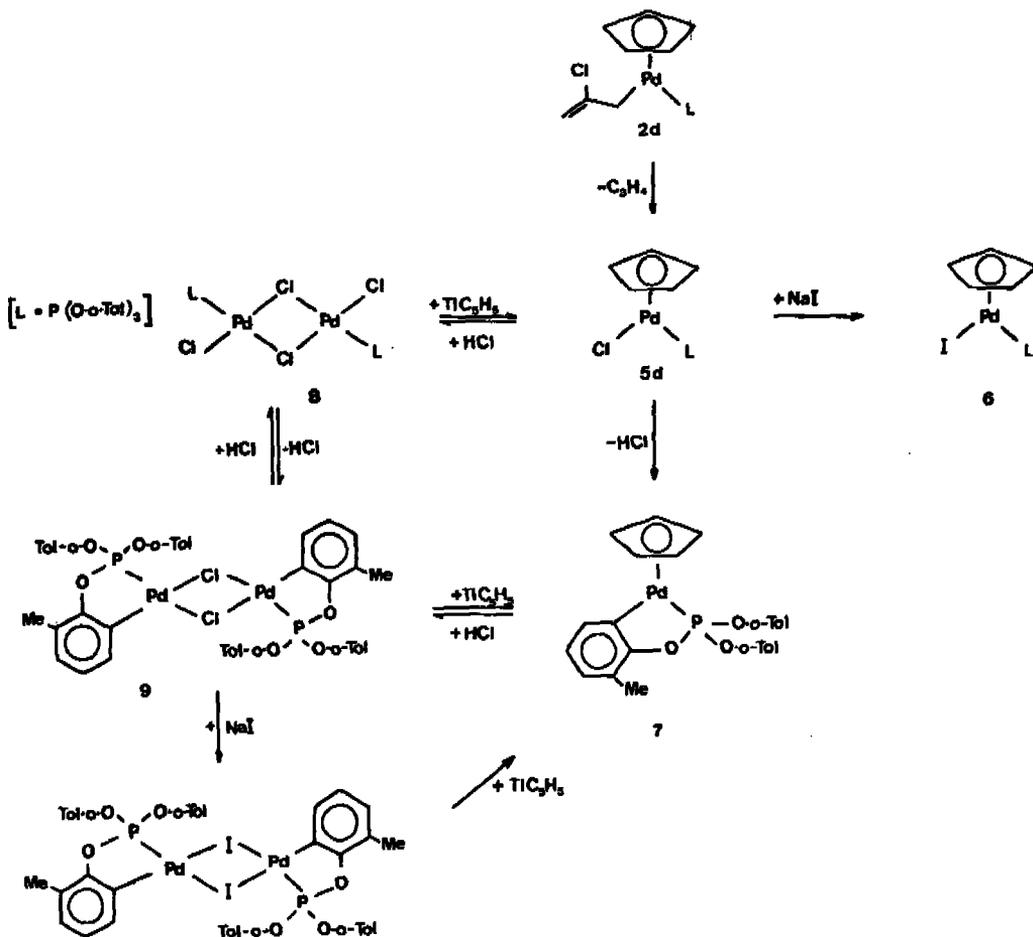
Beispiele für *ortho*-Metallierungsreaktionen von Triarylphosphit-Metallkomplexen sind in den letzten Jahren vor allem von *Robinson et al.* beschrieben worden. So reagieren z.B. die Verbindungen MX₂[P(OC₆H₄R)₃]₂ (M = Pd, Pt; X = Cl, Br, I; R = H, *p*-Cl, *o*-Me, *m*-Me, *p*-Me) in siedendem Decalin zu *cis*-MX[P(OC₆H₃R)(OC₆H₄R)₂]-P(OC₆H₄R)₃ [7]. Die Tendenz zur Abspaltung von HX nimmt dabei in der Reihe X = I < Br < Cl zu, wie es auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Cyclopentadienyl-Palladiumkomplexen gefunden wird. Die in [7] angegebenen charakteristischen IR.-Banden für *ortho*-metalliertes Tri-*o*-tolylphosphit bei 1063, 835 und 775 cm⁻¹ beobachtet man ebenfalls in exakt gleicher Lage in dem Spektrum von **7**.

Der Triphenylphosphin-Komplex **5a** (dargestellt aus Pd₂Cl₄(PPh₃)₂ und TIC₅H₅ [6]) ist in Gegenwart von Al₂O₃ stabil und eliminiert nicht HCl. Dies bestätigt die

bisher gemachte Erfahrung, dass Triarylphosphite wesentlich leichter als Triarylphosphine einer *ortho*-Metallierung zugänglich sind. Die bevorzugte Ausbildung eines Chelat-Fünfrings gegenüber derjenigen eines Chelat-Vierrings dürfte dafür ausschlaggebend sein.

Die Synthese von **7** ist uns auch noch auf einem zweiten Wege gelungen. Bei Anwendung der für die Darstellung der Zweikernkomplexe $\text{Pd}_2\text{Cl}_4\text{L}_2$ beschriebenen allgemeinen Methode, ausgehend von PdCl_4^{2-} und L [8], auf $\text{L} = \text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ erhält man bei $\sim 75^\circ$ in Äthanol ein Gemisch von $\text{Pd}_2\text{Cl}_4[\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3]_2$ (**8**) und $\text{Pd}_2\text{Cl}_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}o\text{-Me})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_2]_2$ (**9**), in dem die *ortho*-metallierte Verbindung überwiegt. Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Reaktionstemperatur führen praktisch ausschliesslich zu **9**. Sowohl **8** als auch **9** reagieren mit TiC_5H_5 unter Bildung der entsprechenden Cyclopentadienyl-Palladiumkomplexe **5d** und **7**; durch Halogenaustausch ist ausgehend von **9** und NaI ausserdem $\text{Pd}_2\text{I}_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}o\text{-Me})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})_2]_2$ (**10**) zugänglich.

Schema 2



Die Rückreaktionen von **5d** und **7** mit HCl (siehe *Schema 2*) finden ebenfalls sehr bereitwillig statt. Dabei ist bemerkenswert, dass bei der Umsetzung von **7** mit HCl die Spaltung der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Pd}$ -Bindung offensichtlich leichter als die partielle Öffnung des Chelatrings unter Bildung von **5d** erfolgt. Erst nach beendeter Umsetzung von **7** mit HCl zu **9** reagiert der zuletzt genannte Komplex mit weiterem HCl zu **8**.

In *Schema 2* sind die durchgeführten Reaktionen noch einmal zusammengefasst. Bezüglich des Mechanismus der besonders im Blickpunkt stehenden Synthese von **7** aus **5d** neigen wir der Ansicht zu, dass es sich hierbei um eine elektrophile aromatische Substitution handelt. Die Alternative, dass eine oxydative Addition einer C–H-Bindung am Metall mit nachfolgender HCl-Eliminierung eintritt, halten wir deshalb für weniger wahrscheinlich, als es sich bei **5d** um einen koordinativ gesättigten «18-Elektronen-Komplex» handelt. Oxydative Additionsreaktionen sollten eher bei koordinativ ungesättigten «16-» oder «14-Elektronen-Komplexen» zu erwarten sein.

Die Möglichkeit, ob auch Cyclopentadienyl-Nickel- und -Platin-Komplexe der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{MXP}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$ (M = Ni, Pt) *ortho*-Metallierungsreaktionen eingehen, wird zur Zeit geprüft.

Herrn *H. Frohofer*, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, danken wir sehr herzlich für die Durchführung einiger Elementaranalysen. Der *Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Phosphite waren Handelsprodukte der *Fa. Strem*. Die Aufnahme der IR.-Spektren erfolgte mit einem *Beckman-IR-12*-, die der NMR.-Spektren mit einem *JEOL-C-60-HL*-Gerät. Die Schmelzpunkte und Analysenwerte der erhaltenen Komplexe sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^1\text{-2-CIC}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$ (**2d**). 0,155 ml (0,5 mmol) $\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$ werden bei RT. zu einer Lösung von 123,4 mg (0,5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-CIC}_2\text{H}_4)$ (**1d**) in 2 ml Pentan

Tabelle 3. *Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten Komplexe*

Komplex	Smp. °C		Analysenwerte (%)					MC
			C	H	Pd	P	Halogen	
2a		Ber.	58,11	5,05				
		Gef.	58,19	5,43				
5d	101–103	Ber.	55,83	4,68	19,02	5,54	6,34	559
		Gef.	55,80	4,84	18,80	5,55	6,77	551 ^{a)}
6	94–96	Ber.	47,99	4,03			19,50	
		Gef.	47,90	4,11			19,67	
7	110–112	Ber.	59,72	4,81	20,35			
		Gef.	59,69	4,79	20,67			
8	140–142	Ber.	47,62	3,99			13,38	1059
		Gef.	47,32	4,02			13,26	1119 ^{a)}
9	131	Ber.	51,14	4,09			7,18	986
		Gef.	51,24	3,99			7,16	952 ^{b)}
10	152–153	Ber.	43,14	3,45			21,70	1169
		Gef.	43,11	3,57			21,84	1128 ^{b)}

^{a)} osmometrisch in CHCl_3 ; ^{b)} Bestimmung nach Rast.

hinzugegeben. Nach kurzem Rühren kühlt man die Lösung auf -30° ab und belässt sie mehrere Stunden bei dieser Temperatur. Es scheidet sich ein rotes Öl ab. Das Pentan wird vorsichtig verdampft und das verbleibende Öl in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Ausbeute quantitativ.

Darstellung von $Pd_2Cl_4[P(O-o-Tol)_2]_2$ (8) und $Pd_2Cl_2[P(OC_6H_5-o-Me)(OC_6H_4-o-Me)_2]_2$ (9). 3,5 ml (11 mmol) $P(O-o-Tol)_2$ werden bei RT. zu einer Suspension von 1 g (5,5 mmol) $PdCl_2$ und 0,65 g (11 mmol) NaCl in 50 ml Äthanol hinzugegeben. Nach 2stdg. Rühren hat sich ein farbloser Niederschlag von $PdCl_2[P(O-o-Tol)_2]_2$ gebildet. Die Mischung wird daraufhin noch einmal mit 1 g (5,5 mmol) $PdCl_2$ und 0,65 g (11 mmol) NaCl versetzt und $1\frac{1}{2}$ Std. unter sehr langsamem Rückfluss erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i.V. wird das verbleibende Öl über Kieselgel (Merck) mit CH_2Cl_2 /Pentan 1:1 chromatographiert. Man erhält eine orangefarbene und eine rote Fraktion. Die erste (orangefarbene) wird nach Einengen i.V. noch einmal über Kieselgel (Merck) mit CH_2Cl_2 /Hexan 1:4 chromatographiert. Aus der als Hauptfraktion erhaltenen Lösung isoliert man nach Eindampfen farblose Kristalle von 9, die noch einmal aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 2,9 g (60%).

Die zweite (rote) Fraktion wird eingengt und liefert beim Abkühlen orange Kristalle von 8, die ebenfalls aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 0,8 g (15%).

Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)_2PdClP(O-o-Tol)_2$ (5d). a) Aus 2d: 270 mg (0,45 mmol) 2d werden in einem kleinen Schlenkrohr i.V. auf 80° erhitzt. Dabei tritt eine Farbänderung von Rot nach Grün ein. Das NMR.-Spektrum des grünen Öls zeigt nur ein Cyclopentadienylprotonensignal, das 5d entspricht. Das Öl wird in CH_2Cl_2 /Pentan 1:1 gelöst und über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Während der Chromatographie wird der Anteil des Eluierungsmittels an CH_2Cl_2 ständig erhöht. Man erhält eine gelbe, eine blaue und eine braune Fraktion. Aus der zweiten, blauen Fraktion wird ein öliges Produkt isoliert, das nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan blaue, luftstabile Kristalle liefert. Ausbeute 40 mg (20%).

Die beiden anderen, bei der Chromatographie erhaltenen Fraktionen enthalten laut NMR.-Spektrum in geringer Menge η^5 -Cyclopentadienyl-Palladiumverbindungen nicht bekannter Zusammensetzung. Die Bildung von 7 konnte dabei nicht nachgewiesen werden.

b) Aus 8: 200 mg (0,19 mmol) 8 werden mit 100 mg (0,38 mmol) $TiCl_4$ in 6 ml THF bei RT. 15 Std. gerührt. Danach wird das Gemisch filtriert und das Filtrat i.V. eingengt. Es resultiert ein blaues, öliges Produkt, das in CH_2Cl_2 /Pentan 1:1 gelöst und über Kieselgel (Merck) chromatographiert wird. Weitere Aufarbeitung wie unter a); Ausbeute 60 mg (30%).

Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)_2PdIP(O-o-Tol)_2$ (6). Eine Lösung von 40 mg (0,07 mmol) 5d in 2 ml Aceton wird mit 80 mg (0,5 mmol) NaI versetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich rasch von Blau nach Rotorange und es fällt ein farbloser Niederschlag (NaCl) aus. Das Solvens wird entfernt, der Rückstand mit Toluol versetzt, filtriert und das Toluol i.V. verdampft. Man erhält ein oranges Öl, das in CH_2Cl_2 /Pentan 1:4 gelöst und über Kieselgel (Merck) chromatographiert wird. Die Hauptfraktion (grün) wird mit CH_2Cl_2 /Pentan 1:1 eluiert, danach das Lösungsmittel entfernt und das ölige Produkt aus CH_2Cl_2 /Pentan 1:10 umkristallisiert. Die Kristallisation der grünen Verbindung wird durch langsames Abdestillieren des Solvens im N_2 -Strom begünstigt. Ausbeute 40 mg (85%).

Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)_2Pd[P(OC_6H_5-o-Me)(OC_6H_4-o-Me)_2]$ (7). - a) Aus 5d: 30 mg (0,05 mmol) 5d werden in 5 ml CH_2Cl_2 /Pentan 1:1 gelöst und auf eine mit Alox (neutral, Woelm) gefüllte Säule gegeben. Während der Chromatographie verschwindet die zunächst vorhandene blaue Zone und es wird stattdessen eine gelbe Lösung eluiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man orange Kristalle, die aus Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 25 mg (90%).

b) Aus 9: 800 mg (0,8 mmol) 9 werden mit 430 mg (1,6 mmol) $TiCl_4$ in 6 ml THF bei RT. 15 Std. gerührt. Danach wird das Gemisch filtriert, das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt und das resultierende Öl in CH_2Cl_2 /Pentan 1:1 gelöst und über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Weitere Aufarbeitung wie unter a); Ausbeute 600 mg (70%).

Darstellung von $Pd_2I_2[P(OC_6H_5-o-Me)(OC_6H_4-o-Me)_2]_2$ (10). Eine Lösung von 100 mg (0,1 mmol) 9 in 2 ml Aceton wird mit 100 mg (0,6 mmol) NaI versetzt. Es entsteht eine hellgelbe Lösung, aus der sich ein farbloser Niederschlag (NaCl) abscheidet. Das Solvens wird entfernt, der Rückstand mit Toluol versetzt, filtriert und das Toluol i.V. verdampft. Man erhält zunächst ein gelbes Öl und nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan gelbe Kristalle. Ausbeute 110 mg (95%).

Reaktion von 5d mit HCl. In eine Lösung von 10 mg (0,02 mmol) 5d in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei RT. während 5 Min. ein langsamer HCl-Strom eingeleitet. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von Blau nach Orange. Nach beendetem Einleiten wird der Hauptteil des Lösungsmittels entfernt und der Rest mit 3 ml Pentan versetzt. Nach Abkühlen erhält man orange Kristalle von 8. Ausbeute 8 mg (85%).

Reaktion von 7 mit HCl. In eine Lösung von 15 mg (0,03 mmol) 7 in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei RT. während 10 Min. ein langsamer HCl-Strom eingeleitet. Die orangefarbene Lösung wird zunächst farblos und nimmt danach wieder eine gelb-orange Farbe an. Nach Einengen und Zugabe von Pentan erhält man orange Kristalle von 8. Ausbeute 13 mg (90%).

Leitet man HCl nur solange ein, bis die Lösung farblos geworden ist und arbeitet dann wie oben beschrieben auf, so isoliert man farblose Kristalle von 9. Ausbeute 10 mg (75%).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Salzer & H. Werner, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [2] H. Werner, Fortschritte der chemischen Forschung 28, 141 (1972).
- [3] V. Harder & H. Werner, Helv. 56, 549 (1973).
- [4] G. Parker & H. Werner, Helv. 56, 2819 (1973).
- [5] H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger & D. J. Brauer, Angew. Chem. 87, 205 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 185 (1975).
- [6] R. J. Cross & R. Wardle, J. chem. Soc. (A), 1971, 2000.
- [7] N. Ahmad, E. W. Ainscough, T. A. James & S. D. Robinson, J. chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 1151.
- [8] F. R. Hartley, Organometal. Chem. Reviews, Sect. A, 6, 119 (1970).
- [9] M. S. Lupin, J. Powell & B. L. Shaw, J. chem. Soc. (A), 1966, 1687.

243. Über die Hydrierung von Aminalen

von Helmut Zondler

Forschung Kunststoffe und Additive der Ciba-Geigy AG, Basel

und Wolfgang Pfeleiderer

Universität Konstanz, Fachbereich Chemie

(27. VIII. 75)

The catalytic hydrogenation of aminsals. Summary. The catalytic hydrogenation of aminsals, the bis-N-analogs of acetals, was investigated. 3-(γ -Aminopropyl)-piperidines are formed by the hydrogenolytic splitting of the C-N-bond of decahydro-1,8-naphthyridines. The reaction is stereospecifically influenced by the catalyst used. Non cyclic aminsals are hydrogenated in the same manner. The mass and NMR. spectra of 3-(γ -aminopropyl)-piperidines are discussed.

Die Hydrierung bis-cyanoäthylierter Ketone wurde bereits mehrfach mit unterschiedlichen Versuchsergebnissen bearbeitet [1-10]. Nach einigen Autoren sollen hierbei substituierte 3-(γ -Aminopropyl)-piperidine (3), nach anderen dagegen 3-(γ -Aminopropyl)-3,4,5,6-tetrahydropyridine¹⁾ (1) entstehen. Um die vorhandenen Widersprüche zu klären, haben wir dieses Gebiet überarbeitet, und wir konnten vor einiger Zeit zeigen [11], dass die Hydrierung von Ketonen, abgesehen von wenigen Aus-

¹⁾ Richtige Numerierung dieser und ähnlicher Verbindungen: 5-(γ -Aminopropyl)-2,3,4,5-tetrahydropyridin; wegen des Parallelismus mit Verbindung 3 wird obige Numerierung stehen gelassen (Red.)