

## UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- $\pi$ -KOMPLEXEN

### XXX \*. (Pd–Pd)-ZWEIKERNKOMPLEXE MIT ZWEI ALLYLGRUPPEN SOWIE MIT EINER ALLYLGRUPPE UND EINEM HALOGEN ALS BRÜCKENLIGANDEN

H. WERNER \* und A. KÜHN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700  
 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. März 1979)

#### Summary

The reactions of  $\text{Pd}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2$  with  $\text{PdL}_2$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{PCy}_3$ ) in the molar ratio of 1/1 produce the binuclear complexes  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}_2\text{L}_2$  in which the bridging 2-methylallyl ligands are symmetrically linked to both metal atoms. The method of "1 + 1" addition has also been applied to prepare  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{-}(\text{X})\text{Pd}_2\text{L}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{P}(\text{t-Bu})_3, \text{PCy}_3$ ;  $\text{X} = \text{I}, \text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ) which contain one 2-methylallyl and one halogen ligand in a bridging position. Attempts to synthesize similar binuclear complexes with Ni–Ni, Pt–Pt and Ni–Pd bonds failed. The reaction of  $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$  and  $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  gives  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]\text{Cl}$ .

#### Zusammenfassung

Die Reaktionen von  $\text{Pd}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2$  mit  $\text{PdL}_2$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{PCy}_3$ ) im Molverhältnis von 1/1 ergeben die Zweikernkomplexe  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}_2\text{L}_2$ , in denen die verbrückenden 2-Methylallyl-Liganden symmetrisch an die beiden Metallatome gebunden sind. Die Methode der "1 + 1"-Addition ist ebenfalls anwendbar zur Darstellung der Verbindungen  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\text{X})\text{Pd}_2\text{L}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{P}(\text{t-Bu})_3, \text{PCy}_3$ ;  $\text{X} = \text{I}, \text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ), die einen 2-Methylallyl- und einen Halogen-Liganden in einer Brückenposition enthalten. Versuche zur Synthese ähnlicher Zweikernkomplexe mit Ni–Ni-, Pt–Pt- und Ni–Pd-Bindungen schlugen fehl. Die Reaktion von  $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$  und  $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  ergibt  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]\text{Cl}$ .

\* Für XXIX. Mitteilung siehe [1b].

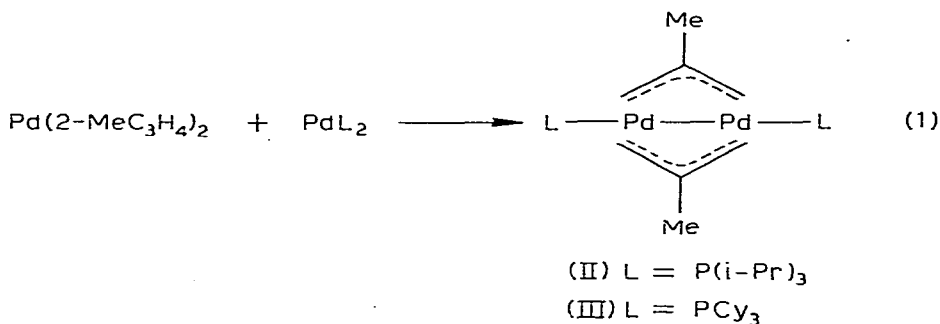
## Einführung

Das rege Interesse, welches Metallkomplexe mit Metall—Metall-Bindungen heute finden, macht es verständlich, dass Synthesemethoden, die nicht nur den Zugang zu einem Verbindungstyp ermöglichen, sehr gesucht sind. Wir hatten gezeigt [1], dass Zweikernkomplexe mit Pd—Pd-, Pt—Pt- und Pd—Pt-Bindung sowie mit Cyclopentadienyl and Allyl als Brückenliganden aus  $\text{CpM}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  und Bis(phosphin)-Metall-Verbindungen dargestellt werden können. Die Einfachheit dieser Reaktion und die hohe Ausbeute an Produkt legte es nahe, das Synthesekonzept — in allgemeiner Form:  $(\text{X})\text{M}(\text{Y}) + \text{M}'\text{L}_2 \rightarrow (\text{X})(\text{Y})\text{MM}'\text{L}_2$  — auch auf andere Ausgangsverbindungen als  $\text{CpM}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  anzuwenden. Unser Augenmerk richtete sich dabei primär auf die Bis(allyl)-Komplexe  $\text{M}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)_2$ , da die Strukturdaten von  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$  \* ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ ) [2] die Vermutung begründet hatten, dass der Cyclopentadienylring nicht *penta-*hapto- sondern *trihapto-* (d.h. allylartig) gebunden vorliegt. Es interessierte uns ausserdem, ob das oben skizzierte Prinzip der "1 + 1"-Addition von  $(\text{X})\text{M}(\text{Y})$  und  $\text{M}'\text{L}_2$  auch auf das System  $[(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{MX}]_2 + \text{M}'\text{L}_2$  anwendbar ist und sich damit eine neue Möglichkeit für die Synthese von Zweikernkomplexen der Zusammensetzung  $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\text{X})\text{MM}'\text{L}_2$  bietet. Einen ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse, und zwar  $(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{I})\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$ , hatten Kobayashi et al. [3] bereits 1972 beschrieben.

Wir berichten im Folgenden über Darstellung und Eigenschaften von Verbindungen des Typs  $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}_2\text{L}_2$  und  $(2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\text{X})\text{Pd}_2\text{L}_2$  und weisen zugleich auf die Grenzen hin, die dem Syntheseprinzip der "1 + 1"-Addition wahrscheinlich gesetzt sind.

## Ergebnisse

Die Reaktionen von  $\text{Pd}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2$  mit  $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  und  $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$  in Benzol ergeben in sehr guter Ausbeute die erwarteten Zweikernkomplexe  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}_2\text{L}_2$  (II, III). Die in Form gelber Feststoffe isolierten Produkte bilden sich sehr rasch und entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend den analogen  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ -Verbindungen. Hinweise auf die Bildung von Zwischenstufen lassen sich bei der Synthese nach Gl.1 nicht erhalten.

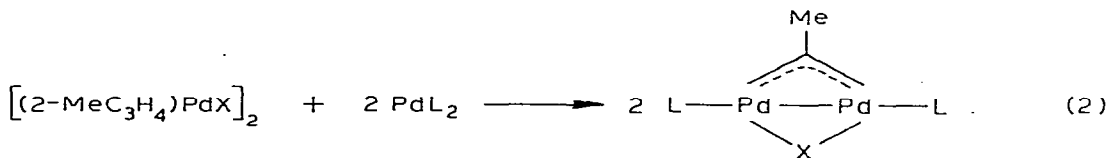


\* Verwendete Abkürzungen: Cp =  $\text{C}_5\text{H}_5$ , Me =  $\text{CH}_3$ , Pr =  $\text{C}_3\text{H}_7$ , Bu =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , Cy =  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ , Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Tol =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ .

Felkin und Turner [4] haben unabhängig von uns [1a] den zu II analogen Komplex  $(C_3H_5)_2Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$  durch Umsetzung von  $(Cp)(Br)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$  mit  $C_3H_5MgBr$  in THF erhalten. Der  $(Pd-Pt)$ -Zweikernkomplex  $(2-MeC_3H_4)_2PdPt[P(i-Pr)_3]_2$  ist ebenfalls, und zwar ausgehend von  $Pt(2-MeC_3H_4)_2$  und  $Pd[P(i-Pr)_3]_2$ , nicht jedoch umgekehrt aus  $Pd(2-MeC_3H_4)_2$  und  $Pt[P(i-Pr)_3]_2$ , zugänglich [5].

Es ist bisher nicht gelungen, durch Reaktion von  $Ni(2-MeC_3H_4)_2$  mit  $[(PCy_3)_2Ni]_2(N_2)$  oder  $Pd[P(i-Pr)_3]_2$  einen Zweikernkomplex mit Ni-Ni- bzw. Ni-Pd-Bindung zu synthetisieren. In beiden Fällen entstanden ölige Produkte, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Beim Verfolgen der Umsetzungen im NMR-Rohr beobachtet man, dass nach Zugabe von  $[(PCy_3)_2Ni]_2(N_2)$  oder  $Pd[P(i-Pr)_3]_2$  zu der Lösung von  $Ni(2-MeC_3H_4)_2$  die Signale des Bis(methylallyl)-Komplexes rasch verschwinden und stattdessen ein breites Singulett für die Allyl- $CH_2$ -Protonen auftritt. Dies deutet darauf hin, dass ein schneller *syn-anti*-Austausch dieser Protonen stattfindet, wie er auch in Lösungen von  $Ni(2-RC_3H_4)_2$  bei Gegenwart einer Lewis-Base beobachtet wird [6]. Ganz analog wie  $Ni(2-RC_3H_4)_2$  verhalten sich die entsprechenden Palladium- und Platinkomplexe  $M(2-RC_3H_4)_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) bei Zugabe von L, was zugleich die Erfolglosigkeit unserer Bemühungen erklärt, Verbindungen des Typs  $(2-RC_3H_4)_2M_2L_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) ausgehend von  $M(2-RC_3H_4)_2$  und L zu erhalten.

Das Prinzip der "1 + 1"-Addition lässt sich mit Erfolg auch auf die Synthese von  $(Pd-Pd)$ -Zweikernkomplexen mit einer Allyl- und einer Halogen-Brücke anwenden (Gl.2).



(IV), L =  $P(i-Pr)_3$ , X = Cl

(V) L =  $P(i-Pr)_3$ , X = I

(VI) L =  $P(t-Bu)_3$ , X = Cl

(VII) L =  $PCy_3$ , X = Cl

Bemerkenswert ist dabei die Bildung von VI, da  $Pd[P(t-Bu)_3]_2$  weder mit  $CpPd(2-MeC_3H_4)$  noch mit  $Pd(2-MeC_3H_4)_2$  zu einem Produkt mit Pd-Pd-Bindung reagiert. Alternativsynthesen für  $(C_3H_5)(X)Pd_2L_2$  (L =  $PPh_3$ ) haben bereits früher Kobayashi et al. [3] und kürzlich auch Felkin und Turner [4] (durch Reaktion von  $(Cp)(Br)Pd_2(PPh_3)_2$  mit  $C_3H_5MgBr$ ) beschrieben.

Im Gegensatz zu IV–VII sind entsprechende Zweikernkomplexe  $(2-MeC_3H_4)_2(X)MM'L_2$  mit  $M = M' = Ni$  oder  $Pt$  sowie mit Hetero-Metall-Metall-Bindung (z.B.  $M = Ni, M' = Pd$ ) analog zu Gl.2 nicht zugänglich. In den meisten Fällen ist zwischen den Ausgangsverbindungen  $[(2-MeC_3H_4)MX]_2$  und  $[(PCy_3)_2Ni]_2N_2$  bzw.  $M'[P(i-Pr)_3]_2$  ( $M' = Pd, Pt$ ) zwar eine schnelle Reaktion zu beobachten (erkennbar an dem Verschwinden der Signale von  $[(2-MeC_3H_4)MX]_2$  im  $^1H$ -NMR-Spektrum), doch gleichzeitig wird die Lösung dunkel und es scheidet sich ein Niederschlag des betreffenden Metalls ab. Für  $M = Ni$  können nach Filtra-

tion über Kieselgel die NMR-Signale von  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{L})\text{X}$  in der Lösung nachgewiesen und die entsprechenden Komplexe (z.B. für  $\text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ ) nach Abziehen des Lösungsmittels isoliert werden. Wir vermuten, dass auch bei den anderen von uns durchgeführten Umsetzungen eine "Entkleidung" des Metallatoms der Komplexe  $\text{M}'\text{L}_2$  erfolgt und sich dann bevorzugt die einkernigen Verbindungen  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{M}(\text{L})\text{X}$  bilden.

Unsere Bemühungen, das Syntheseprinzip der "1 + 1"-Addition noch in anderer Richtung zu erweitern, blieben ebenfalls ohne Erfolg. Weder  $\text{NiCp}_2$  noch  $\text{CpRhC}_8\text{H}_{12}$  reagieren mit  $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  zu einem (*Ni-Pd*)- bzw. (*Rh-Pd*)-Zweikernkomplex mit Cyclopentadienyl als Brückenliganden. Eine rasche Reaktion findet bei Zugabe von  $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  zu einer benzolischen Lösung von  $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$  statt, doch resultiert dabei nicht  $(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{Cl})\text{RhPd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  (VIII) sondern der Komplex  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]\text{Cl}$  (IX), der bekannten Verbindungen dieses Typs [7] an die Seite zu stellen ist. Eine intermediäre Bildung von VIII wäre denkbar.

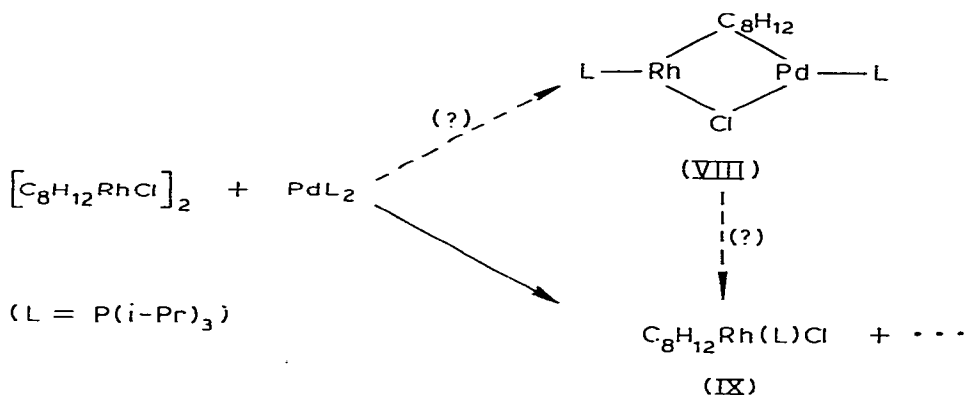
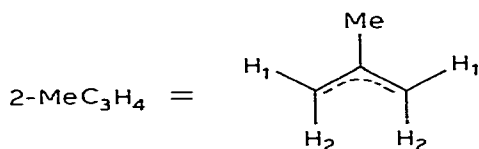


TABELLE 1

$^1\text{H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE II-VII, IN C}_6\text{D}_6$

( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz; Multiplizitäten in Klammern)



| Komplex | $\delta(\text{H}_1)$ | $J(\text{PH})$ | $\delta(\text{H}_2)$ | $\delta(\text{Me})$ | $J(\text{PH})$ |
|---------|----------------------|----------------|----------------------|---------------------|----------------|
| II      | 2.88(t)              | 4.4            | 1.94(bs)             | 1.57(t)             | 2.8            |
| III     | 2.85(t)              | 4.5            | <sup>a</sup>         | 1.53(t)             | 2.8            |
| IV      | 3.32(t)              | 5.0            | 1.89(bs)             | 1.49(t)             | 2.3            |
| V       | 3.77(t)              | 5.0            | 2.0 (bs)             | <sup>a</sup>        |                |
| VI      | 3.58(t)              | 5.0            | 1.89(bs)             | <sup>a</sup>        |                |
| VII     | 3.37(t)              | 5.5            | 2.0 (bs)             | 1.70(t)             | 4.0            |

<sup>a</sup> Verdeckt durch Signale von L.

Auch die Umsetzungen von  $\text{PdCl}_2$  (eingesetzt als  $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ ) und  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  mit  $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  führen nicht zu einem zweikernigen Produkt sondern zu  $[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2\text{PdCl}_2$  bzw. zu  $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{P}(\text{i-Pr})_3$ . Der letztere Komplex, in dem ein Acetylacetonat *O, O*- und ein Acetylacetonat *C*-gebunden vorliegt, ist auch direkt aus  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  und  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$  erhältlich [8].

Als Fazit unserer Untersuchungen kann man festhalten, dass Komplexe des allgemeinen Typs  $(\text{X})\text{M}(\text{Y})$ , die mit Lewis-Basen *L* nicht oder nur sehr langsam reagieren (wie z.B.  $\text{NiCp}_2$  oder  $\text{CpRhC}_8\text{H}_{12}$ ), auch mit  $\text{PdL}_2$  unter den für die Synthese von  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ ,  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}_2\text{L}_2$  und  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\text{X})\text{Pd}_2\text{L}_2$  gewählten Bedingungen keine Reaktion eingehen. Diejenigen Verbindungen  $(\text{X})\text{M}(\text{Y})$ , die bei Umsetzungen mit Lewis-Basen *L* bereitwillig ein Molekül *L* addieren und dabei kinetisch relativ stabile Produkte der Zusammensetzung  $(\text{X})\text{M}(\text{Y})\text{L}$  bilden (wie z.B.  $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$ ), reagieren ebenfalls mit  $\text{PdL}_2$  bevorzugt zu  $(\text{X})\text{M}(\text{Y})\text{L}$  und nicht zu einem entsprechenden Zweikernkomplex. Der Befund, dass Palladium und Platin sehr viel leichter als Nickel Verbindungen des

Typs  $\text{L}-\text{M} \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Y} \end{array} \text{M}'-\text{L}$  bilden, bestätigt einmal mehr die Erfahrung, dass die

Metalle der 4*d*- und 5*d*-Reihe wesentlich besser als die Metalle der 3*d*-Reihe zur Knüpfung von Metall—Metall-Bindungen befähigt sind.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in  $\text{N}_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Von den Ausgangsverbindungen wurden  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) analog zu  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{M}$  [9],  $\{ (2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{-NiBr} \}_2$  [10],  $\{ (2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{PdX} \}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) [11],  $\{ (2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{PtCl} \}_2$  [12],  $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$  [13],  $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{i-Pr}, \text{t-Bu}, \text{Cy}$ ),  $\text{Pt}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  [14] und  $\{ (\text{PCy}_3)_2\text{Ni} \}_2\text{N}_2$  [15] nach Literaturangaben hergestellt.

*Darstellung von  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}_2[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  (II).* Eine Lösung von 214 mg (0.5 mMol)  $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  in 5 ml Toluol wird unter Rühren zu einer Lösung von 108 mg (0.5 mMol)  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}$  in 5 ml Toluol zugetropft. Es entsteht eine orange-farbene Lösung, die zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 Min. gerührt wird. Danach wird etwa die Hälfte des Solvens am Vakuum entfernt, die verbleibende Lösung mit 10 ml Pentan versetzt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Beim Stehenlassen bilden sich gelbe Kristalle, die filtriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 245 mg (76%). Zers. Pkt.  $99^\circ\text{C}$ . (Gef.: C, 48.33; H, 8.67; Pd, 33.21.  $\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{Pd}_2$  ber.: C, 48.53; H, 8.77; Pd, 33.07%.)

$^1\text{H-NMR}$ : siehe Tab. 1.  $^{13}\text{C-NMR}$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  24.8 (t),  $J(\text{CP})$  4.0,  $\underline{\text{C}}_1$ ; 32.2 (t),  $J(\text{CP})$  4.0  $\underline{\text{C}}_2$ ; 103.0 (bs),  $\underline{\text{C}}_2$  (für Zuordnung siehe [1b]).  $^{31}\text{P-NMR}$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  42.4 (s).

MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_r$ ) 642 (2;  $\text{M}^+$ ), 587 (9;  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2^+$ ), 426 (43;  $\text{PdL}_2^+$ ); 321 (9;  $2\text{-MeC}_3\text{H}_4\text{PdL}^+$ ), 266 (17;  $\text{PdL}^+$ ), 216 (100;  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}^+$ ).

*Darstellung von  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)_2\text{Pd}_2(\text{PCy}_3)_2$  (III).* Die Darstellung erfolgt analog wie für II beschrieben. Der Komplex scheidet sich wegen der geringen Löslichkeit in Toluol bereits während der Reaktion ab. Er wird filtriert, mit Pentan mehrmals gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

(Gef.: C, 60.23; H, 8.85; Pd, 23.54.  $C_{44}H_{80}P_2Pd_2$  ber.: C, 59.79; H, 9.12; Pd, 24.08%.)

*Darstellung der Zweikernkomplexe  $(2-MeC_3H_4)(X)Pd_2L_2$  (IV–VII).* Eine Lösung von 0.5 mMol  $PdL_2$  in 10 ml Benzol wird unter Rühren zu einer Lösung von 0.25 mMol  $[(2-MeC_3H_4)PdX]_2$  in 10 ml Benzol zugetropft. Es wird 30 Min. bei Raumtemp. gerührt, wobei die Lösung eine dunkle Farbe annimmt. Für die Darstellung von VII wird die benzolische Lösung direkt über eine G3-Fritte, die mit Kieselgel bedeckt ist, filtriert und bei 10°C stehen gelassen. Für die Darstellung von IV–VI wird das Solvens am Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und die Lösung über Kieselgel filtriert. Nach Abkühlen auf –30°C erhält man gelbe Kristalle, die mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 70–90%.

IV: Zers. Pkt. 62°C (Gef.: C, 42.53; H, 7.88; Pd, 33.50.  $C_{22}H_{49}ClP_2Pd_2$  ber.: C, 42.36; H, 7.92; Pd, 34.11%.)

$^1H$ -NMR: siehe Tab. 1.  $^{31}P$ -NMR (in  $C_6D_6$ ):  $\delta$  50.6 (s).

MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_r$ ) 622 (33;  $M^+$ ), 426 (28;  $PdL_2^+$ ), 356 (39;  $2-MeC_3H_4Pd(L)Cl^+$ ), 321 (39;  $2-MeC_3H_4PdL^+$ ), 266 (100;  $PdL^+$ ).

VI: Zers. Pkt. 78°C (Gef.: C, 47.55; H, 8.57; Pd, 29.67.  $C_{28}H_{61}ClP_2Pd_2$  ber.: C, 47.50; H, 8.68; Pd, 30.06%.)  $^1H$ -NMR: siehe Tab. 1.

VII: Zers. Pkt. 115°C (Gef.: C, 56.05; H, 8.72; Pd, 24.01.  $C_{40}H_{73}ClP_2Pd_2$  ber.: C, 55.59; H, 8.51; Pd, 24.62%.)  $^1H$ -NMR: siehe Tab. 1.

*Reaktion von  $[(2-MeC_3H_4)NiBr]_2$  und  $Pd[P(i-Pr)_3]_2$ .* 124.6 mg (0.32 mMol)  $[(2-MeC_3H_4)NiBr]_2$  und 274 mg (0.64 mMol)  $Pd[P(i-Pr)_3]_2$  werden in 10 ml Benzol gelöst. Die rotbraune Lösung wird 1 Std. bei Raumtemp. gerührt und danach das Solvens am Vakuum entfernt. Der schmierige Rückstand wird mit 5 ml Pentan versetzt und die Lösung filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf –78°C entsteht ein rotbrauner Feststoff, der filtriert und mehrmals mit kaltem (–78°C) Pentan gewaschen wird. Wegen der guten Löslichkeit des Produktgemisches selbst in Pentan ist eine Trennung durch Kristallisation nicht zu erreichen. Die beiden Verbindungen sind NMR-spektroskopisch jedoch eindeutig charakterisierbar.

$(2-MeC_3H_4)Ni[P(i-Pr)_3]Br$  (in  $C_6D_6$ ):  $\delta$  4.0 (bs),  $H_1$ ; 2.90 (d),  $J(PH)$  5.5,  $H_2$ ; 1.73 (s),  $CCH_3$ .

$(2-MeC_3H_4)(Br)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$  (in  $C_6D_6$ ):  $\delta$  3.47 (t),  $J(PH) = 5.5$ ,  $H_1$ ; 1.40 (t),  $J(PH)$  2.6,  $CCH_3$ .

*Darstellung von  $(2-MeC_3H_4)Ni[P(i-Pr)_3]Br$ .* 768 mg (1.98 mMol)  $[(2-MeC_3H_4)NiBr]_2$  werden in 5 ml Benzol gelöst und mit einem Überschuss (ca. 4 mMol)  $P(i-Pr)_3$  versetzt. Die rotbraune Lösung wird 2 Std. bei Raumtemp. gerührt und danach das Solvens sowie überschüssiges Phosphin am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in wenig Toluol gelöst, die Lösung filtriert und mit 10 ml Pentan versetzt. Beim Abkühlen auf –78°C entstehen rotbraune Kristalle, die filtriert und solange mit Pentan gewaschen werden, bis das Filtrat farblos ist. Ausbeute 825 mg (59%). (Gef.: C, 43.75; H, 7.89; Ni, 15.80; Mol. Gew. 354.  $C_{13}H_{28}BrNiP$  ber.: C, 44.11; H, 7.97; Ni, 16.59%; Mol. Gew. 353.94.)  $^1H$ -NMR: siehe oben.

*Darstellung von  $C_8H_{12}Rh[P(i-Pr)_3]Cl$ .* Eine Lösung von 131.6 mg (0.31 mMol)  $Pd[P(i-Pr)_3]_2$  in 3 ml Benzol wird zu einer Lösung von 76.1 mg (0.15 mMol)  $[C_8H_{12}RhCl]_2$  in 3 ml Benzol zugetropft. Nach 1 Std. Rühren bei Raumtemp.

wird die dunkle Reaktionslösung über Kieselgel filtriert und das olivgrüne Filtrat am Vakuum zur Trockne gebracht. Der schmierige Rückstand wird mit 10 ml Pentan versetzt und die Lösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Man erhält orange-gelbe Kristalle, die filtriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Umkristallisation aus Toluol/Pentan. Ausbeute 91 mg (72%). Zers. Pkt.  $88^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 49.85; H, 8.19.  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{ClPRh}$  ber.: C, 50.20; H, 8.18%.)

MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_r$ ) 406 (100;  $M^+$ ), 371 (13;  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhP}(\text{i-Pr})_3^+$ ), 298 (6;  $\text{Rh}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]\text{Cl}^+$ ), 263 (28;  $\text{RhP}(\text{i-Pr})_3^+$ ), 244 (48;  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}^+$ ).

## Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie durch Sachmittel sowie von den Firmen Degussa, BASF und CIBA-GEIGY Marienberg durch wertvolle Chemikalienspenden unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.-P. Kneis für die NMR-Messungen, Fräulein R. Schedl und Frau E. Ullrich für die Durchführung von Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 (a) H. Werner und A. Kühn, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 412; (b) A. Kühn und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **179** (1979) 421.
- 2 H. Werner, A. Kühn, D.J. Tune, C. Krüger, D.J. Brauer, J.C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 1763.
- 3 Y. Kobayashi, Y. Itaka und H. Yamazaki, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28** (1972) 899.
- 4 H. Felkin und G.K. Turner, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) 429.
- 5 H. Werner und A. Kühn, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 1360.
- 6 G. Wilke et al., *Angew. Chem.*, **78** (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5** (1966) 151.
- 7 K. Vrieze und P.W.N.M. Van Leeuwen, *Progr. Inorg. Chem.*, **14** (1971) 1.
- 8 H. Werner und H.J. Kraus, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 W. Keim, *Dissertation TH Aachen*, 1963.
- 10 F. Dawans, J.C. Marechal und Ph. Teyssie, *J. Organometal. Chem.*, **21** (1970) 259.
- 11 W.T. Dent, R. Long und A.J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1585; J. Powell und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1839.
- 12 D.J. Mabbott, B.E. Mann und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 294.
- 13 J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.
- 14 S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto und K. Nakatsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5850; W. Kuran und A. Musco, *Inorg. Chim. Acta*, **12** (1975) 187.
- 15 M. Aresta, C.F. Nobile und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, **12** (1975) 167.