

Synthese von π -Allyl-Palladium-Komplexen, stabilisiert durch dreizählige Sauerstoffliganden $[(C_3H_5)_3Co(P(OR)_2O)_3]^-$ ¹

Bernd Domhöver^a, Harry Hamers^a, Wolfgang Kläui^{a,*}, Michel Pfeffer^b

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

^b Laboratoire de chimie de coordination, URA 416 de CNRS, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex, France

Eingegangen den 5. Dezember 1995; in revidierter Form den 12. Februar 1996

Abstract

Complexes of the general formula $[(C_3H_5)_3Co(P(OR)_2O)_3]Pd(allyl) = [L_{OR}Pd(allyl)]$ (1–4) (OR = OMe, OEt; allyl = propenyl, 2-methylpropenyl, 2-¹butylpropenyl, 1,1,2-trimethylpropenyl) have been synthesized from the corresponding silver salt AgL_{OR} and the dimeric π -allyl-palladium complexes $\{[(allyl)PdCl]_2\}$. These air-stable compounds are the first examples of 18-electron π -allyl-palladium complexes stabilized by a tripodal oxygen donor. The X-ray structure of $\{[L_{OMe}Pd(C_3H_5)]_2 \cdot H_2O\}$ has been determined. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 17.046(7)$, $b = 31.527(9)$, $c = 10.772(3)$ Å, $\beta = 127.71(4)^\circ$, $Z = 4$. Two of the three oxygen donor atoms of the ligand coordinate strongly to palladium while the third in addition forms a hydrogen bond to a water molecule. The palladium–oxygen interatomic distances are Pd1–O3 = 2.138(3), Pd1–O2 = 2.151(2), Pd1–O1 = 2.622(2), Pd2–O6 = 2.129(3), Pd2–O4 = 2.143(3) and Pd2–O5 = 2.689(3).

Zusammenfassung

Die Komplexe der allgemeinen Formel $[(C_3H_5)_3Co(P(OR)_2O)_3]Pd(allyl) = [L_{OR}Pd(allyl)]$ (1–4) (OR = OMe, OEt; allyl = Propenyl, 2-Methylpropenyl, 2-¹Butylpropenyl, 1,1,2-Trimethylpropenyl) wurden durch die Reaktion der entsprechenden Silberosalze AgL_{OR} mit den dimeren π -Allyl-Palladium-Komplexen $\{[(allyl)PdCl]_2\}$ synthetisiert. Diese luftstabilen Verbindungen sind die ersten Beispiele für 18-Elektronen- π -Allyl-Palladium-Komplexe, die durch einen tripodalen Sauerstoffdonor stabilisiert sind. Von $\{[L_{OMe}Pd(C_3H_5)]_2 \cdot H_2O\}$ wurde die Röntgenstruktur bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 17.046(7)$, $b = 31.527(9)$, $c = 10.772(3)$ Å, $\beta = 127.71(4)^\circ$, $Z = 4$. Zwei der drei Sauerstoff-Donorzentren des Liganden koordinieren stark an das Palladium, während das dritte Donoratom zusätzlich eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wassermolekül ausbildet. Die Palladium-Sauerstoff-Abstände betragen Pd1–O3 = 2.138(3), Pd1–O2 = 2.151(2), Pd1–O1 = 2.622(2) sowie Pd2–O6 = 2.129(3), Pd2–O4 = 2.143(3) und Pd2–O5 = 2.689(3).

Keywords: Palladium; Allyl; Oxygen ligand; Tripodal ligand; Crystal structure

1. Einleitung

Die Bedeutung von π -Allyl-Palladium-Komplexen in der organischen Synthese – hier insbesondere auf dem Gebiet der Naturstoffsynthese – sorgt dafür, daß

diese Verbindungsklasse wie keine zweite Gegenstand ausführlicher Untersuchungen war und ist [1]. Sehr schnell zeigten die experimentellen Ergebnisse, daß der Austausch der stabilisierenden Liganden von P- durch N-Donoren zu einer wesentlich veränderten chemischen Reaktivität führt [2].

Wir haben uns gefragt, welchen Einfluß der tripodale Sauerstoffchelator $[(C_3H_5)_3Co(P(OR)_2O)_3]^-$ ($= L_{OR}^-$, mit OR = OMe, OEt) auf die Stabilität und Reaktivität von π -Allyl-Palladium-Komplexen ausübt. Der $6 e^-$ -Ligand hat ausgeprägte π -Donoreigenschaften und kann

* Corresponding author.

¹ Teil der geplanten Dissertation von B. Domhöver. Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

je nach Bedarf modifiziert werden [3]. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Sauerstoffchelator besonders Metalle in den höheren Oxidationsstufen stabilisiert [4], was im Hinblick auf die immer wieder diskutierten Pd(IV)-Intermediate in Katalysezyklen [5] von Interesse ist.

2. Synthese

Die Darstellung der Komplexe $[L_{OR}Pd(all)]$ (1–4) gelingt durch die Umsetzung des Silbersalzes AgL_{OR} mit den entsprechenden Derivaten der dimeren π -Allyl-Palladium-Komplexe $[(all)PdCl]_2$ gemäß der nachfolgenden Gleichung:

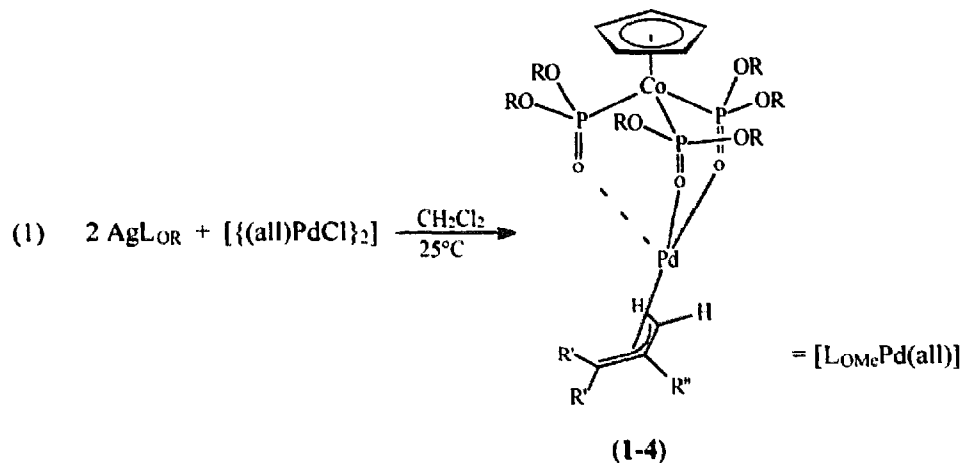


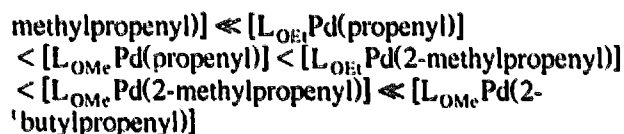
Tabelle 1

L_{OR}^-	R'	R''	
$[(C_5H_5)Co(P(OMe)_2O)_3]^-$	H	H	1a
	H	Me	2a
	H	^t Bu	3a
	Me	Me	4a
$[(C_5H_5)Co(P(OEt)_2O)_3]^-$	H	H	1b
	H	Me	2b
	H	^t Bu	3b
	Me	Me	4b

Überraschenderweise gelang es uns nicht, die Thallium- und Natriumsalze der Liganden L_{OR}^- mit $[(all)PdCl]_2$ umzusetzen.

Bei den Tripod-Palladium-Allylkomplexen $[L_{OR}Pd(all)]$ handelt es sich um Substanzen von gelber Farbe, die sich an der Luft innerhalb weniger Wochen langsam zersetzen. In Inertgasatmosphäre bei $-20^\circ C$ zeigen sie dagegen auch nach mehreren Monaten keine Veränderungen.

Allgemein zeigt sich, daß die Ethoxyderivate instabiler sind als die analogen Methoxyverbindungen. Sowohl als Feststoff als auch in Lösung erfolgt bei den $[L_{OEt}Pd(all)]$ -Komplexen (1b–4b) eine deutlich schnellere Zersetzung. Dieser Trend wird durch thermogravimetrische Untersuchungen der Komplexe bestätigt. Anhand dieser Daten und der beobachteten Stabilität der Substanzen in Lösung läßt sich folgende qualitative Stabilitätsreihe erstellen:



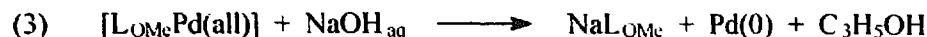
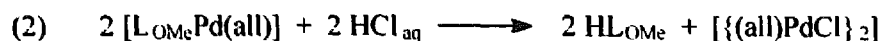
Die geringe Stabilität der mit drei Methylgruppen substituierten Allyl-Komplexe 4a und 4b liegt wahrscheinlich in der sterischen Wechselwirkung der anti-ständigen, das heißt zum Metallatom hin gerichteten, Methylgruppe begründet.

In Lösung wird die Stabilität der Komplexe sehr stark durch die koordinativen Fähigkeiten des Solvens bestimmt. So ist die Verbindung 1a bei Raumtemperatur in Acetonitril mehrere Tage stabil, während in dmso innerhalb weniger Stunden Zersetzung eintritt.

Im Gegensatz zu den analogen Chlorokomplexen $[(all)PdCl]_2$ lassen sich die Komplexe der Sauerstoffliganden L_{OR}^- nicht chromatographisch reinigen. Innerhalb kurzer Zeit erfolgt die Zersetzung der Komplexe unter Bildung von metallischem Palladium(0).

Die Komplexe zeigen sich empfindlich gegenüber Säuren und Basen. Die Reaktionen mit verdünnter

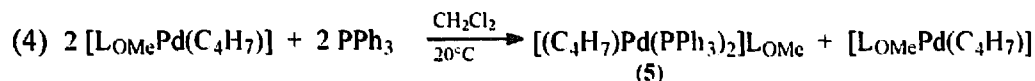
Salzsäure oder NaOH sind in den folgenden Gleichungen wiedergegeben:



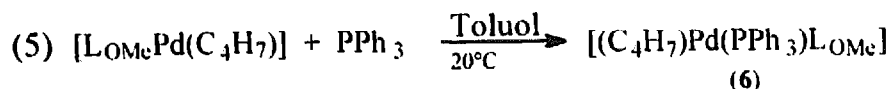
Mit halogenidhaltigen Salzen, beispielsweise NH_4Cl , $NaCl$ oder NaI , entstehen analog zu Gleichung (2) $\{[(allyl)PdX]_2\}$ und das entsprechende Salz NH_4L_{OMe} bzw. NaL_{OMe} .

Die Reaktion mit tertiären Phosphinen erweist sich

als abhängig von dem verwendeten Lösungsmittel. Beispielsweise reagiert **2a** in Dichlormethan mit einem Äquivalent Triphenylphosphin entsprechend Gleichung (4):



Die Durchführung der Reaktion in Toluol führt dagegen zur Bildung der Verbindung **6**:



Die unterschiedliche Produktverteilung läßt sich anhand der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel und somit ihrer Fähigkeit, auftretende Ionenpaare zu solvatisieren, erklären.

Die Umsetzung von π -Allyl-Palladium-Komplexen mit Kohlenmonoxid läßt sich zur Synthese von Carbonsäurederivaten [6] oder zur Funktionalisierung der Allyleinheit nutzen [7]. Bringt man **1a** bei Raumtemperatur in Benzol mit Kohlenmonoxid (10 bar) zur Reaktion, so bildet sich ein blaßgelber, luftstabiler Palladium-Carbonyl-Komplex des Sauerstoffliganden mit der Zusammensetzung $[L_{OMe}Pd(CO)]_n$. Für diese Umsetzung erweisen sich Spuren von Wasser als notwendig, ohne die der Komplex nicht gebildet wird. Als weitere Produkte wurden HL_{OMe} und 2-Propen-1-ol identifiziert. Die Funktion des Wassers in der Reaktion soll in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden. In den Lösungsmitteln, in denen sich der Carbonyl-Komplex löst, tritt innerhalb kurzer Zeit Zersetzung ein. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt eine schwache Carbonylbande bei 1863 cm^{-1} sowie eine starke bei 1889 cm^{-1} . Im 1H -NMR-Spektrum erkennt man anhand des virtuellen Quartetts [8] für die OCH_3 -Gruppen des Sauerstoffdonors, daß der Ligand in Lösung C_{3v} -Symmetrie besitzt. Entsprechend zeigt das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum für den Tripodliganden ein Singulett bei 116.2 ppm. Einen weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung der Verbindung erhält man durch eine Metallbestimmung, aus der sich ein Cobalt-Palladium Verhältnis von 1:1 ergibt. In seinen spektroskopischen Eigenschaften und seinem Lösungsmittelverhalten gleicht der Palladium-Carbonyl-Komplex der von Moiseev et al.

vorgestellten, tetrameren Verbindung $[(CH_3CO_2)Pd(CO)]_4 \cdot 2CH_3COOH$. Sowohl Kohlenmonoxid als auch das Acetat fungieren hierbei als verbrückende Liganden zwischen zwei Palladiumatomen [9].

Die 1H -NMR-Spektren von $[L_{OR}Pd(allyl)]$ lassen sich als Summe der beiden Ligandenteile Sauerstofftripod und Allylgruppe interpretieren. In den Komplexen **1a–4a** erhält man für die Methoxyprotonen des Liganden ein virtuelles Quartett um 3.65 ppm und für die Protonen des Cyclopentadienytringes ein Singulett um 5.20 ppm. Das virtuelle Quartett läßt erkennen, daß die drei $P=O$ -Gruppen des Sauerstoffchelators in Lösung äquivalent sind. Somit besitzt der tripodale Donor idea-

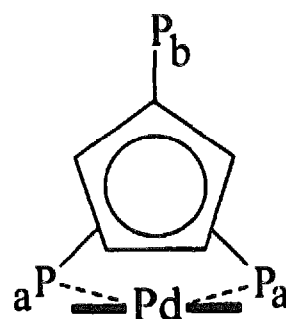


Abb. 1. Sicht von oben entlang der Cp-Co-Achse. Durch die quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Palladiums erhält der Komplex idealisierte C_s -Symmetrie, aufgrund dessen im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die Signale eines AB_2 -Spinsystems resultieren sollten. Durch schnelle dynamische Austauschprozesse werden die zwei koordinierenden und das dritte $P=O$ -Bein aber äquivalent und man erhält im Zeitmittel ein Singulett für die Phosphorgruppen. Die an das Palladium koordinierenden Sauerstoffatome liegen unterhalb der Phosphoratome und sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

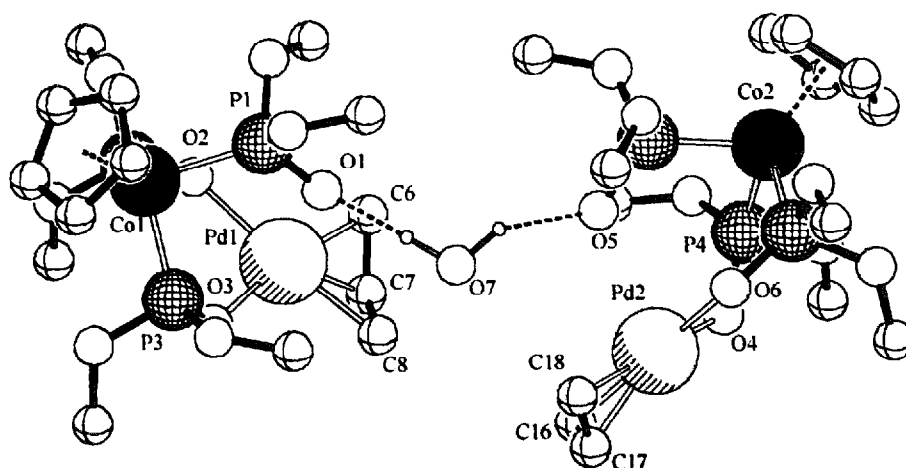


Abb. 2. PLUTON-Zeichnung [12] der über ein Molekül Wasser verbrückten Molekülstruktur von $[(L_{OMe}Pd(C_3H_5))_2 \cdot H_2O]$ (**1a**).

lisierte C_{3v} -Symmetrie, was sich durch einen bezüglich der NMR-Zeitskala schnellen dynamischen Austausch zwischen den zwei stark koordinierenden und dem dritten P=O-Bein interpretieren läßt. Dazu analog erhält man für die Derivate **1b–4b** den literaturbekannten Signalhabitus des Liganden L_{OR}^- [10].

Die Signale der Allylliganden in den Komplexen $[L_{OR}Pd(all)]$ sind gegenüber denjenigen in $[(all)PdCl_2]$ um ca. 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben. Der Spektrenhabitus mit den Verschiebungen für die *syn*- und *anti*-ständigen Substituenten der terminalen Kohlenstoffatome entspricht dem von literaturbekanntem π -Allylkomplexen mit C_6 -Symmetrie. Beispielsweise bilden die Allylprotonen von $[L_{OMe}Pd(C_3H_5)]$ ein $[AM]_2$ X-Spinsystem.

Im $^1P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Komplexe **1–4** beobachtet man wegen des oben erwähnten dynamischen Verhaltens von L_{OR}^- nur ein Singulett für die drei Phosphorkerne des Liganden. Bei Raumtemperatur wird das Signal durch die rasche Relaxation des Quadrupolkerns ^{59}Co stark verbreitert (≥ 100 Hz). Bei Temperaturerniedrigung auf 190 K verringert sich die Halbwertsbreite auf ca. 10 Hz. Trotzdem läßt sich das erwartete Aufspaltungsmuster eines AB_2 -Spinsystems

(siehe Abb. 1) bis zu dieser Temperatur nicht beobachten.

Die IR-Spektren der Komplexe werden in ihrem Habitus durch die Schwingungsbanden des Tripodliganden geprägt. Die $\nu(P=O)$ -Bande von **1a** ist gegenüber der des Natriumsalzes NaL_{OMe} um 16 cm^{-1} zu kleineren Werten hin verschoben, was auf eine stärkere Palladium-Tripod-Wechselwirkung hinweist. Mit zunehmender Alkylsubstitution an der Allylgruppe steigt der Wert der $\nu(P=O)$ -Schwingungsbande von 1154 cm^{-1} in **1a** bis auf einen Wert von 1169 cm^{-1} in **4a**. Die zusätzlichen Alkylgruppen erhöhen die Elektronendichte am Palladium, wodurch die Metall-Sauerstoff-Bindung weniger beansprucht wird. Folgerichtig steigt der Doppelbindungscharakter der P=O-Gruppierung und somit auch die $\nu(P=O)$ -Frequenz.

3. Die Kristallstruktur von **1a**

Durch diffusionskontrollierte Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan konnten Kristalle der Verbindung $[(L_{OMe}Pd(C_3H_5))_2 \cdot H_2O]$ (**1a**) gewonnen werden. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raum-

Tabelle 2

Vergleich der Strukturdaten von $[(L_{OMe}Pd(C_3H_5))_2 \cdot H_2O]$ (**1a**) mit aus der Literatur bekannten Strukturen. Die Angabe der Abstände erfolgt in [Å], die Winkel in [°]

	1a	$[(C_3H_5)_3PdCl_2]$ [13]	$[(C_8H_{11})Pd(acac)]$ [14]	$[(C_{12}H_{17})Pd(acac)]$ [15]
Pd1–C6	2.094(4)	2.14(2)	2.115	2.139(2)
Pd1–C7	2.078(4)	2.02(4)	2.103	2.108(2)
Pd1–C8	2.089(4)	2.17(3)	2.120	2.126(2)
C6–C7	1.392(6)	1.35(5)	1.394	1.430(2)
C7–C8	1.416(6)	1.37(4)	1.417	1.437(3)
Pd1–O2	2.151(2)		2.089	2.077(9)
Pd1–O3	2.138(3)		2.080	2.050(1)
O2–O3	2.989(4)		2.959	2.954(1)
CCC-Winkel	114.5(4)	128.6(3)	119.0	
Diederwinkel	106.2(3)	108.2(4)	121.5	121.5
	105.9(3) *			

* Siehe Text.

Tabelle 3
Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von 1a

Summenformel	$C_{28}H_{58}Co_2O_{19}Pd_2$
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	1215.27
Farbe	gelb
Kristallgröße [mm ³]	0.76 × 0.56 × 0.56
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Nummer	$P2_1/c$, 14
Gitterkonstanten	$a = 17.046(7)$ Å $b = 31.527(9)$ Å $c = 10.772(3)$ Å $\beta = 127.71(4)^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	4580(6)
Z	4
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.762
Strahlung (λ)	MoK α (0.7107)
Monochromator	Graphit
Temperatur [°C]	20
θ -Bereich [°]	$3.0 \leq \theta \leq 22.0$
gesammelte Reflexe	6078
unabhängige Reflexe, $I > 1.0 \sigma(I)$	5012
Anzahl der Parameter	569
R , R_w ; $w^{-1} = \sigma^{-2}(F_o)$	0.035, 0.043
Goodness of fit	1.588

gruppe $P2_1/c$ mit $a = 17.046(7)$, $b = 31.527(9)$ und $c = 10.772(3)$ Å sowie $\beta = 127.71(4)^\circ$. Durch die terminalen Kohlenstoffe C6 und C8 der Allylgruppe und die zwei stark koordinierenden Sauerstoffatome O2 und O3 des Tripodliganden resultiert für das Palladium eine planare Konfiguration mit den Winkeln O2–Pd1–O3 = $88.3(1)^\circ$ und C6–Pd1–C8 = $68.8(2)^\circ$ [11]. Das dritte Sauerstoffatom sitzt senkrecht über der Ebene, die Winkel O1–Pd1–C6 und O1–Pd1–C8 = 99° , O1–Pd1–O2 = 84° und O1–Pd1–O3 = 81° weichen etwas von 90° ab. Das Palladium ist nur unwesentlich aus dieser Ebene in Richtung auf das dritte Sauerstoffatom (O1) verschoben. Wie in Abb. 2 dargestellt, werden im Kristall zwei $[L_{OMe}Pd(C_3H_5)]$ -Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen durch ein Molekül Wasser verbrückt.

Die Bindungsabstände der stark koordinierenden Sauerstoffatome zum Palladium sind innerhalb der Fehlergrenzen mit O2–Pd1 2.151(2) Å und O3–Pd1 2.138(3) Å gleich groß. Der Bindungsabstand des dritten Donoratoms O1 zum Metall beträgt 2.622(2) Å.

Tabelle 4
Positionsparameter mit der berechneten Standardabweichung

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Pd1	0.74794(2)	0.07448(1)	0.41649(3)	O62'	0.4800(5)	0.1994(3)	0.535(1)
Pd2	0.50834(2)	0.06888(1)	0.59184(3)	C1	1.1243(3)	0.1685(2)	0.7231(5)
Co1	0.97652(3)	0.16036(2)	0.63427(5)	C2	1.1168(3)	0.1709(2)	0.8460(5)
Co2	0.28703(3)	0.15792(2)	0.43483(6)	C3	1.0547(3)	0.2049(2)	0.8145(5)
P1	0.83723(7)	0.17619(4)	0.4076(1)	C4	1.0214(3)	0.2235(2)	0.6709(5)
P2	0.89946(7)	0.13721(4)	0.7226(1)	C5	1.0649(3)	0.2005(2)	0.6141(5)
P3	0.97946(7)	0.09662(4)	0.5597(1)	C9	0.2437(3)	0.2211(2)	0.3991(6)
P4	0.2873(1)	0.09306(7)	0.5018(2)	C10	0.1979(3)	0.2012(2)	0.2519(5)
P5	0.4329(1)	0.17080(7)	0.6569(2)	C13	0.1397(3)	0.1684(2)	0.2406(5)
P6	0.3566(1)	0.13949(7)	0.3275(2)	C14	0.1486(3)	0.1673(2)	0.3822(5)
P4'	0.2687(2)	0.0914(1)	0.3709(3)	C15	0.2118(3)	0.2007(2)	0.4764(5)
P5'	0.3871(2)	0.1443(1)	0.6846(3)	C11	0.6808(3)	0.1992(2)	0.3877(5)
P6'	0.4067(2)	0.1635(1)	0.4227(3)	C12	0.7975(4)	0.2180(2)	0.1666(6)
O1	0.7691(2)	0.14246(9)	0.2994(3)	C21	0.8409(3)	0.1724(2)	0.8758(5)
O2	0.8022(2)	0.1146(1)	0.6156(3)	C22	0.9556(5)	0.0663(2)	0.8900(7)
O3	0.8982(2)	0.06516(9)	0.5045(3)	C31	0.9307(4)	0.0917(2)	0.2732(5)
O4	0.3584(2)	0.0604(1)	0.5075(5)	C32	1.1011(4)	0.0324(2)	0.6979(6)
O5	0.4938(2)	0.1302(1)	0.7502(3)	C41	0.1577(4)	0.0320(2)	0.3657(7)
O6	0.4566(2)	0.1185(1)	0.4244(3)	C42	0.3536(5)	0.0864(2)	0.8058(7)
O11	0.7758(2)	0.2094(1)	0.4305(3)	C51	0.4903(4)	0.2030(2)	0.9197(6)
O12	0.8680(2)	0.2060(1)	0.3222(3)	C52	0.5827(3)	0.1958(2)	0.6591(6)
O21	0.8838(2)	0.1773(1)	0.7977(3)	C61	0.4164(4)	0.1822(2)	0.1900(6)
O22	0.9722(2)	0.1095(1)	0.8769(3)	C62	0.2648(6)	0.0732(2)	0.1260(7)
O31	1.0020(2)	0.0978(1)	0.4355(3)	C6	0.5942(3)	0.0772(2)	0.2935(5)
O32	1.0813(2)	0.0759(1)	0.7057(3)	C7	0.6220(3)	0.0367(2)	0.2823(5)
O41	0.1799(2)	0.0742(1)	0.3619(4)	C8	0.6741(3)	0.0354(2)	0.2186(5)
O42	0.2771(4)	0.0918(2)	0.6420(6)	C16	0.6609(3)	0.0688(2)	0.7016(5)
O42'	0.2261(7)	0.0908(3)	0.1908(9)	C17	0.6289(3)	0.0287(2)	0.6888(6)
O51	0.4127(3)	0.1946(1)	0.7641(4)	C18	0.5812(3)	0.0202(2)	0.7575(6)
O52	0.4915(3)	0.2065(2)	0.6367(5)	O7	0.6878(3)	0.1157(2)	-0.0013(4)
O52'	0.3286(5)	0.1232(5)	0.7386(9)	H71	0.717	0.125	0.111
O61	0.3698(2)	0.1829(1)	0.2626(3)	H72	0.635	0.135	-0.082
O62	0.2772(4)	0.1185(2)	0.1617(6)				

Die Alleinheit ist symmetrisch an das Palladium gebunden, was sich in den Bindungslängen der terminalen Kohlenstoffatome zum Metall (C6–Pd1 2.094(4) Å, C8–Pd1 2.089(4) Å) und in den C–C Abständen (C6–C7 1.392(6) Å, C7–C8 1.416(6) Å) äußert.

Die Ebene der drei allylischen Kohlenstoffatome C6–C7–C8 bildet mit der O2–Pd1–O3-Ebene einen Diederwinkel von 106.2(3)°. Der Diederwinkel der zweiten Moleküleinheit, gekennzeichnet durch die Ebenen C16–C17–C18 und O4–Pd2–O6 ist mit 105.9(3)° von gleicher Größe. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, liegen die Bindungsabstände und Bindungswinkel von $[(L_{OMe}Pd(C_3H_5))_2 \cdot H_2O]$ in einem vergleichbaren Bereich wie die Daten literaturbekannter Strukturen.

Die beiden Winkel der Wasserstoffbrückenbindung weichen mit 177.0° für O1...H71–O7 und 136.3° für O5...H72–O7 deutlich voneinander ab. Gleichzeitig zeigt sich eine Winkelabhängigkeit in der Länge der Wasserstoffbrückenbindung. Mit 1.730 Å ist der Abstand für O1...H71 bei nahezu linearer Anordnung deutlich kürzer als in der gewinkelten Wasserstoffbrückenbindung von O5...H72 mit einer Bindungslänge von 1.936 Å.

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel innerhalb des Sauerstoffliganden liegen alle in dem erwarteten Bereich [16]. Es zeigt sich, daß unterschiedliche Metallfragmente einen geringen Einfluß auf die Strukturparameter des Tripods ausüben. Einer der beiden Tripodliganden (P4, P5 und P6) zeigt Rotationsfehlordnungen mit Konformeren der Besetzungswahrscheinlichkeit 0.59 bzw. 0.41. Split-Positionen für die Phosphoratome und die Sauerstoffatome O42, O52 und O62 konnten aufgelöst werden [17].

Der Aufbau des Teilfragments $[L_{OMe}Pd(C_3H_5)]$ zeigt starke Übereinstimmungen mit der Kristallstruktur von $[(HB(pz)_3)Pd(C_3H_5)]$ [18]. In diesem durch den dreizähligen Trispyrazolylboratliganden stabilisierten Komplex besitzt das Metallzentrum ebenfalls quadratisch-planare Koordination, in der das dritte Pyrazolylbein aber nicht koordiniert, wie der Palladium–Stickstoff-Abstand von 3.641 Å belegt. Der Diederwinkel ist

in diesem Komplex mit 125.5° um 19.1° größer als in 1a.

4. Schlußbemerkung

Wir haben durch die Umsetzung der Silbersalze des dreizähligen Sauerstoffliganden $[(C_5H_5)Co(P(OR)_2-O)_3]^-$ (OR = OMe, OEt) mit π -Allyl-Palladium-Komplexen vom Typ $[(\text{all}PdCl)_2]$ die Komplexe 1–4 synthetisiert. Es zeigt sich, daß der Tripodligand nachhaltig die Chemie der Allyl-Komplexe beeinflusst. So bildet sich beispielsweise in der Reaktion von 1a mit Kohlenmonoxid ein luftstabiler Palladium–Carbonyl-Komplex der Zusammensetzung $[L_{OMe}Pd(CO)]_n$. Desweiteren zeigen die Verbindungen 1a–4a eine interessante Chemie bei Umsetzungen mit Nucleophilen, worüber wir in einer nachfolgenden Publikation berichten [21].

5. Experimenteller Teil

Die Kristallstrukturuntersuchungen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius mit Mo K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$; Graphitmonochromator) bei 20 °C durchgeführt. Die Intensitätsmessung bei 20 °C mit OMEGA-scan im Beugungswinkelbereich $3.0 < \theta < 22.0^\circ$ umfaßte 6078 Reflexe. Kristalldaten und wichtige Parameter der Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 3. Korrekturen für Lorentz-Polarisation und Absorption (empirisch nach der PSI-Scan-Methode [19]) wurden mit dem Programmsystem SDP durchgeführt. Eine Zerfallskorrektur wurde nicht durchgeführt und es verblieben 5012 unabhängige Reflexintensitäten mit $I > 1.0\sigma(I)$. Die Verfeinerung auf Strukturparametern konvergierte mit 569 Parametern für 5012 Reflexe unter Zugrundelegung eines statistischen Gewichtsschemas $w = 1/\sigma^2(F_o)$ bei Gütefaktoren von $R = 0.035$ bzw. $R_w = 0.043$ (GOF 1.588). Die sekundäre Extinktion wurde einbezogen und der sekundäre Extinktionskoeffizient zu einem Wert von 0.329×10^{-7} verfeinert [20]. Die Positionsparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt. Zusätzliche strukturelevante Bindungsabstände und Winkel, die nicht im Text diskutiert sind, finden sich in Tabelle 5. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404916 angefordert werden.

Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wur-

Tabelle 5
Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Pd1–C6	2.094(4)	C6–C7–C8	114.5(4)
Pd1–C7	2.078(4)	C6–Pd1–C8	68.8(2)
Pd1–C8	2.089(4)	O2–Pd1–O3	88.3(1)
Pd2–C16	2.098(4)	O2–Pd1–C8	170.9(1)
Pd2–C17	2.072(4)	O3–Pd1–C6	169.2(1)
Pd2–C18	2.090(4)	C16–C17–C18	116.5(4)
C6–C7	1.392(6)	O4–Pd2–O6	87.9(1)
C7–C8	1.416(6)	O4–Pd2–C16	170.1(2)
C16–C17	1.352(6)	O6–Pd2–C18	169.9(1)
C17–C18	1.419(6)	C16–Pd2–C18	68.5(2)
O7–H71	1.035	H71–O7–H72	112.48
O7–H72	0.987		

den vor dem Gebrauch getrocknet, gereinigt und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Das Arbeiten mit den Silbersalzen der Tripodliganden erfolgte unter Lichtausschluß. Für Feinfiltrationen wurden Membranfilter aus regenerierter Cellulose der Firma Schleicher und Schuell mit einer Porenweite von 1 μm verwendet.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker Analytische Meßtechnik, Modell IFS 66 aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge oder in Paraffinöl vermessen. Folgende Abkürzungen wurden für Intensitätsangaben verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und sh = Schulter.

Die Aufnahme der ^1H -NMR-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte auf einem 200 MHz Bruker AM 200 SY bzw. einem 200 MHz Varian XL 200 Spektrometer. Für die Messung der NMR-Spektren wurde, wenn nicht anders angegeben, CDCl_3 verwendet. Die Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bezieht sich auf TMS als internen Standard. Alle Kopplungskonstanten sind in Form ihrer Beträge angegeben. Zur Bezeichnung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplett, dt = Dublett von Triplets, q = Quartett, vq = virtuelles Quartett, qt = Quintett. Die Abkürzung Hw dient zur Kennzeichnung der Halbwertsbreite eines Signals, wobei der Index die entsprechende Temperatur kennzeichnet.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian-Gerät MAT 311A bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen.

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Analysator 263 der Firma Perkin-Elmer, Bodenseewerke.

5.1. Allgemeine Darstellung der Komplexe $[\text{L}_{\text{OR}}\text{Pd}(\text{all})]$

Zu einer Lösung von einem Äquivalent AgL_{OR} in 20 ml Dichlormethan gibt man ein halbes Äquivalent $[\{(\text{all})\text{PdCl}\}_2]$ und läßt die Lösung bei Raumtemperatur 45 Min rühren. Der entstandene Niederschlag wird über ein Faltenfilter und anschließend über ein Membranfilter abgetrennt. Danach engt man die orange-farbene Lösung bis auf ca. 5 ml ein und gibt einen Überschuß an Hexan hinzu. Die Lösung wird bis zur Trockene eingengt und man erhält ein gelbes, analysenreines Pulver. Dieses kann aus Dichlormethan/Hexan bei -25°C umkristallisiert werden, wobei das Produkt als orange-gelber, mikrokristalliner Feststoff anfällt. Die Verbindungen mit L_{OEt} als Sauerstoffligand bauen bei der Kristallisation Lösungsmittelmoleküle ein, die beim Trocknen im Vakuum teilweise wieder abgegeben werden.

Die Komplexe besitzen in den chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie Aceton, Methanol, thf, Benzol und Toluol eine gute Löslichkeit, während sie in Diethylether, Acetonitril und Hexan gering ist.

5.2. Charakterisierung von $\{[(\text{Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{dimethylphosphito-P})\text{cobalt-O,O',O''}]\{\eta^3\text{-propenyl}\}\text{palladium(II)}\}$ (**1a**)

Ansatz: 2.00 g (3.6 mmol) AgL_{OMe} , 655 mg (1.8 mmol) $[\{(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}\}_2]$.

Ausbeute: 1.98 g (91%). Gef.: C, 27.90; H, 4.74. $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{O}_{19}\text{P}_6\text{Pd}_2$ (1215.27) ber.: C, 27.67; H, 4.81%. ^1H -NMR: 2.59 ppm (d, 2H, $\text{CH}_{\text{anti}}\text{-Allyl}$, $^3J_{\text{HH}} \sim 11.1$ Hz), 3.56 ppm (d, 2H, $\text{CH}_{\text{syn}}\text{-Allyl}$, $^3J_{\text{HH}} \sim 6.8$ Hz), 3.61 ppm (vq, 18H, OCH_3 , $^3J_{\text{PH}} \sim 10.9$ Hz), 5.02 ppm (s, 5H, C_5H_5), 5.35 ppm (m, 1H, CH-Allyl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 50.3 ppm (m, OCH_3), 52.2 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-Allyl}$), 88.3 ppm (m, C_5H_5), 103.8 ppm (s, CH-Allyl). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 113.6 ppm (s). IR (Paraffinöl): 1154 ($\nu(\text{P=O})$) s, 1099 s, 1080 w, 1034 s, 1002 s, 946 m, 930 m, 865 w, 828 m, 761 sh, 750 s, 708 s, 614 m, 586 sh, 573 ($\delta(\text{P=O})$) s, 477 w, 420 w, 409 w cm^{-1} . MS(EI): $m/z = 597.3$ ($[\text{M}]^+$, 100%); 487.4 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 31.3%); 446.4 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2\text{-C}_3\text{H}_5]^+$, 88.1%); 415.4 ($[\text{M-CH}_3\text{O}]^+$, 50.7%); 381.6 ($[\text{M-(PO}(\text{OCH}_3)_2)_2]^+$, 20.2%); 366.7 ($[\text{M-PdH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]^+$, 17.8%); 341.8 ($[\text{M-C}_3\text{H}_4]^+$, 35.9%); 273.8 ($[\text{M-HP}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_3]^+$, 32.8%); 231.8 ($[\text{M-PdH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]^+$, 41.9%); 198.9 ($[\text{M-Pd}(\text{P}(\text{OCH}_3)_2)]^+$, 23.3%); 147.0 ($[\text{M-C}_3\text{H}_5]^+$, 14.5%); 93.0 ($[\text{M-P}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 23.0%).

5.3. Charakterisierung von $\{[(\text{Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{diethylphosphito-P})\text{cobalt-O,O',O''}]\{\eta^3\text{-propenyl}\}\text{palladium(II)}\}$ (**1b**)

Ansatz: 2.00 g (3.1 mmol) AgL_{OEt} , 570 mg (1.55 mmol) $[\{(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}\}_2]$.

Ausbeute: 1.82 g (86%). Gef.: C, 34.65; H, 5.98. $(\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{P}_3\text{O}_9\text{CoPd})_2(\text{H}_2\text{O})$ (1383.63) ber.: C, 34.73; H, 5.98%. ^1H -NMR: 1.30 ppm (t, 18H, CH_3), 2.65 ppm (d, 2H, $\text{CH}_{\text{anti}}\text{-Allyl}$, $^3J_{\text{HH}} \sim 11.4$ Hz), 3.59 ppm (d, 2H, $\text{CH}_{\text{syn}}\text{-Allyl}$; $^3J_{\text{HH}} \sim 5.7$ Hz), 4.12 ppm (m, 12H, OCH_2), 5.07 ppm (s, 5H, C_5H_5), 5.42 ppm (m, 1H, CH-Allyl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 17.4 ppm (m, OCH_2CH_3), 53.7 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-Allyl}$), 60.2 ppm (m, OCH_2), 90.4 ppm (m, C_5H_5), 105.1 ppm (s, CH-Allyl). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 111.1 ppm (s). IR (Paraffinöl): 1166 m, 1142 m, 1111 w, 1093 w, 1046 s, 1010 sh, 928 s, 831 m, 757 m, 722 m, 614 sh, 568 ($\delta(\text{P=O})$) m cm^{-1} . MS(EI): $m/z = 682.8$ ($[\text{M}]^+$, 100%); 686.2 ($[\text{M-Pd}]^+$, 7.6%); 543.5 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]^+$, 24.4%); 503.6 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{-C}_3\text{H}_5]^+$, 59.6%); 457.6 ($[\text{M-CH}_3\text{CH}_2\text{O}]^+$, 52.0%); 397.7 ($[\text{M-PdC}_3\text{H}_5]^+$, 11.5%);

262.0 (36.2%); 147.0 ($[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+$, 8.6%); 124.1 ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}]^+$, 9.4%); 41.3 ($[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 7.8%).

5.4. Charakterisierung von $\{[(\text{Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{dimethylphosphito-}P)\text{cobalt-}O,O',O'']\{\eta^3\text{-2-methyl-propenyl}\}\text{palladium(II)}\}$ (2a)

Ansatz: 2.00 g (3.6 mmol) AgL_{OMe} , 705 mg (1.8 mmol) $[(\text{C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$.

Ausbeute: 1.99 g (90%). Gef.: C, 29.58; H, 5.09. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{P}_3\text{O}_9\text{CoPd}$ (612.67) ber.: C, 29.41; H, 4.94%. $^1\text{H-NMR}$: 2.17 ppm (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Allyl}$), 2.57 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{syn}}\text{-Allyl}$), 3.42 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{anti}}\text{-Allyl}$), 3.71 ppm (vq, 18H, OCH_3 , $^3J_{\text{PH}} \sim 11.0$ Hz), 5.10 ppm (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 23.0 ppm (s, $\text{CH}_3\text{-Allyl}$), 51.9 ppm (m, OCH_3), 53.5 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-Allyl}$), 90.0 ppm (m, C_5H_5), 122.3 ppm (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{-Allyl}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 113.0 ppm (s). IR (Paraffinöl): 1169 ($\nu(\text{P=O})$) s, 1111 s, 1087 w, 1044 s, 1014 s, 833 m, 759 m, 718 m, 613 sh, 566 ($\delta(\text{P=O})$) m cm^{-1} . MS(EI): $m/z = 611.3$ ($[\text{M}]^+$, 100%); 501.3 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 37.4%); 446.4 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_7]^+$, 55.7%); 415.4 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_7]^+$, 50.7%); 393.5 ($[\text{M-}[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2]_2]^+$, 23.2%); 378.6 ($[\text{M-PdH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]^+$, 21.7%); 337.6 ($[\text{M-PdH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]^+$, 21.3%); 285.4 ($[\text{M-P}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 22.3%); 231.6 ($[\text{PdH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]^+$, 36.7%); 198.7 ($[\text{Pd}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]^+$, 16.6%); 160.7 ($[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)]^+$, 32.5%); 93.0 ($[\text{P}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 18.1%); 55.0 ($[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 5.6%).

5.5. Charakterisierung von $\{[(\text{Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{diethylphosphito-}P)\text{cobalt-}O,O',O'']\{\eta^3\text{-2-methyl-propenyl}\}\text{palladium(II)}\}$ (2b)

Ansatz: 2.00 g (3.1 mmol) AgL_{OEt} , 655 mg (1.55 mmol) $[(\text{C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$.

Ausbeute: 2.01 g (93%). Gef.: C, 36.11; H, 6.30. $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{P}_3\text{O}_9\text{CoPd}$ (696.83) ber.: C, 36.20; H, 6.08%. $^1\text{H-NMR}$: 1.25 ppm (t, 18H, CH_3), 2.08 ppm (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Allyl}$), 2.48 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{anti}}\text{-Allyl}$), 3.32 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{syn}}\text{-Allyl}$), 4.07 ppm (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{-}$), 5.01 ppm (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 17.4 ppm (vq, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{PC}} \sim 6.1$ Hz), 22.9 ppm (s, $\text{CH}_3\text{-Allyl}$), 53.1 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-Allyl}$), 60.1 ppm (vq, $\text{OCH}_2\text{-}$, $^2J_{\text{PC}} \sim 8.5$ Hz), 90.3 ppm (vq, C_5H_5), 121.6 ppm (s, CH-Allyl). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 110.5 ppm (s). IR (Paraffinöl): 1142 ($\nu(\text{P=O})$) s, 1108 m, 1093 m, 1046 vs, 929 vs, 833 m, 760 m, 719 m, 614 w, 586 ($\delta(\text{P=O})$) s, 568 sh cm^{-1} . MS(EI): $m/z = 695.2$ ($[\text{M}]^+$, 100%); 557.3 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]^+$, 21.4%); 503.6 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_7]^+$, 48.4%); 457.5 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_7]^+$, 39.6%); 433.7 ($[\text{M-C}_5\text{H}_5\text{Co}]^+$, 13.5%); 397.7 ($[\text{M-PdC}_4\text{H}_7]^+$, 11.5%); 161.0 ($[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7)]^+$, 8.5%); 124.0 ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}]^+$, 3.88%); 55.1 ($[\text{C}_4\text{H}_7]^+$, 3.78%).

5.6. Charakterisierung von $\{[(\text{Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{dimethylphosphito-}P)\text{cobalt-}O,O',O'']\{\eta^3\text{-2-}^1\text{butyl-propenyl}\}\text{palladium(II)}\}$ (3a)

Ansatz: 2.00 g (3.6 mmol) AgL_{OMe} , 806 mg (1.8 mmol) $[(\text{C}_7\text{H}_{13})\text{PdCl}]_2$.

Ausbeute: 2.14 g (91%). Gef.: C, 33.01; H, 5.53. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{P}_3\text{O}_9\text{CoPd}$ (654.75) ber.: C, 33.02; H, 5.54%. $^1\text{H-NMR}$: 1.21 ppm (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.23 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{anti}}\text{-Allyl}$), 3.42 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{syn}}\text{-Allyl}$), 3.66 ppm (vq, 18H, OCH_3 , $^3J_{\text{PH}} \sim 10.7$ Hz), 5.06 ppm (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 30.6 ppm (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 ppm (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.5 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-Allyl}$), 51.8 ppm (m, OCH_3), 89.8 ppm (s, C_5H_5), 133.6 ppm (s, $\text{C}(\text{t-Bu})\text{-Allyl}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 112.8 ppm (s). IR (Paraffinöl): 1169 ($\nu(\text{P=O})$) s, 1155 sh, 1112 vs, 1091 sh, 1043 vs, 1010 vs, 952 sh, 935 w, 846 w, 833 m, 756 s, 721 s, 612 m, 586 s, 569 s, 469 w, 417 w cm^{-1} . MS(EI): $m/z = 655.1$ ($[\text{M}]^+$, 100%); 543.3 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 29.3%); 479.3 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2\text{-C}_7\text{H}_{13}]^+$, 15.8%); 446.3 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2\text{-C}_7\text{H}_{13}]^+$, 55.7%); 415.4 ($[\text{M-HOP}(\text{OCH}_3)_2\text{-C}_7\text{H}_{13}]^+$, 50.7%); 337.5 ($[\text{M-2HOP}(\text{OCH}_3)_2\text{-C}_7\text{H}_{13}]^+$, 18.1%); 327.7 ($[\text{M-PdH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]^+$, 17.7%); 231.6 ($[\text{PdH}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]^+$, 25.7%); 202.7 ($[\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_{13})]^+$, 34.8%); 146.7 (11.1%).

5.7. Charakterisierung von $\{[(\text{Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{diethylphosphito-}P)\text{cobalt-}O,O',O'']\{\eta^3\text{-2-}^1\text{butyl-propenyl}\}\text{palladium(II)}\}$ (3b)

Ansatz: 2.00 g (3.1 mmol) AgL_{OEt} , 700 mg (1.55 mmol) $[(\text{C}_7\text{H}_{13})\text{PdCl}]_2$.

Das Produkt fällt in Form eines harzartigen Öls an, das sich nicht kristallisieren läßt.

$^1\text{H-NMR}$: 1.21 ppm (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 ppm (t, 18H, CH_2CH_3), 2.21 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{anti}}\text{-Allyl}$), 3.36 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{syn}}\text{-Allyl}$), 4.09 ppm (m, 12H, OCH_2), 5.07 ppm (s, 5H, C_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 17.1 ppm (s, OCH_2CH_3), 30.2 ppm (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 ppm (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.5 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-Allyl}$), 59.7 ppm (m, OCH_2), 89.8 ppm (s, C_5H_5), 132.3 ppm (s, $\text{C}(\text{t-Bu})\text{-Allyl}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: 110.5 ppm (s). IR (Film): 2972 s, 2927 w, 2896 w, 1478 w, 1442 w, 1385 m, 1363 w, 1155 ($\nu(\text{P=O})$) vs, 1114 s, 1093 m, 1046 vs, 928 vs, 831 m, 757 m, 717 m, 614 sh, 585 sh, 568 ($\delta(\text{P=O})$) s cm^{-1} .

5.8. Charakterisierung von $\{[(\text{Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{dimethylphosphito-}P)\text{cobalt-}O,O',O'']\{\eta^3\text{-1,1,2-trimethyl-propenyl}\}\text{palladium(II)}\}$ (4a)

Ansatz: 2.00 g (3.6 mmol) AgL_{OMe} , 856 mg (1.8 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{PdCl}]_2$.

Ausbeute: 2.05 g (89%). Gef.: C, 32.12; H, 5.54. $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{P}_3\text{O}_9\text{CoPd}$ (640.73) ber.: C, 31.87; H, 5.35%. $^1\text{H-NMR}$: 1.06 ppm (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-anti-Allyl}$), 1.16

ppm (s, 3H, C(CH₃)_{syn}-Allyl), 2.04 ppm (s, 3H, C(CH₃)-Allyl), 2.78 ppm (s, 1H, CH_{anti}-Allyl), 3.32 ppm (s, 1H, CH_{syn}-Allyl), 3.66 ppm (vq, 18H, OCH₃, ³J_{PH} ~ 10.7 Hz), 5.06 ppm (s, 5H, C₅H₅). ¹³C{¹H}-NMR: 20.7 ppm (s, C(CH₃)_{anti}-Allyl), 23.3 ppm (s, C(CH₃)_{syn}-Allyl), 24.1 ppm (s, C(CH₃)-Allyl), 51.2 ppm (s, CH₂-Allyl), 51.9 ppm (m, OCH₃), 78.3 ppm (s, C(CH₃)₂-Allyl), 90.1 ppm (s, C₅H₅), 115.7 ppm (s, C(CH₃)-Allyl). ³¹P{¹H}-NMR: 112.5 ppm (s). IR (Paraffinöl): 1168 (ν(P=O)) s, 1107 s, 1082 w, 1036 s, 1008 s, 991 w, 832 w, 752 m, 712 m, 700 m, 613 sh, 581 sh, 567 (δ(P=O)) m cm⁻¹. MS(EI): *m/z* = 639.3 ([M]⁺, 50.4%); 557.3 ([M-C₆H₁₁]⁺, 8.7%); 501.3 ([M-HOP(OCH₃)₂]⁺, 37.4%); 447.7 ([M-HOP(OCH₃)₂-C₆H₁₁]⁺, 100.0%); 415.4 ([447-CH₃O]⁺, 56.4%); 338.6 (29.0%); 233.8 (43.4%); 231.8 ([PdH(P(OCH₃)₃)]⁺, 26.0%); 198.9 ([Pd(P(OCH₃)₂)]⁺, 17.1%); 189.0 ([Pd(C₆H₁₁)]⁺, 12.2%); 93.1 ([P(OCH₃)₂]⁺, 14.4%); 83.1 ([C₆H₁₁]⁺, 9.2%).

5.9. Charakterisierung von $\{(\text{Cyclopentadienyl})\text{tris}(\text{diethylphosphito-}P)\text{cobalt-O,O',O''}\{\eta^3\text{-}1,1,2\text{-trimethylpropenyl}\}\text{palladium(II)}\}$ (4b)

Ansatz: 2.00 g (3.1 mmol) AgL_{OEt}, 655 mg (1.55 mmol) [(C₆H₁₁)PdCl]₂.

Ausbeute: 1.96 g (87%). Gef.: C, 39.19; H, 6.51. (C₂₃H₄₆P₃O₉CoPd)₅(C₆H₁₄) (724.89) ber.: C, 39.17; H, 6.63%. ¹H-NMR: 1.07 ppm (s, 3H, C(CH₃)_{anti}-Allyl), 1.16 ppm (s, 3H, C(CH₃)_{syn}-Allyl), 1.30 ppm (t, 18H, CH₂CH₃), 2.04 ppm (s, 3H, C(CH₃)-Allyl), 2.77 ppm (s, 1H, CH_{anti}-Allyl), 3.27 ppm (s, 1H, CH_{syn}-Allyl), 4.11 ppm (m, 12H, OCH₂), 5.05 ppm (s, 5H, C₅H₅). ¹³C{¹H}-NMR: 17.6 ppm (m, OCH₂CH₃), 20.6 ppm (s, C(CH₃)_{anti}-Allyl), 23.3 ppm (s, C(CH₃)_{syn}-Allyl), 24.1 ppm (s, C(CH₃)-Allyl), 51.0 ppm (s, CH₂-Allyl), 60.0 ppm (m, OCH₂-), 77.8 ppm (s, C(CH₃)₂-Allyl), 90.4 ppm (m, C₅H₅), 115.4 ppm (s, C(CH₃)-Allyl). ³¹P{¹H}-NMR: 110.2 ppm (s). IR (Paraffinöl): 1168 (ν(P=O)) s, 1116 s, 1093 sh, 1046 vs, 927 vs, 831 m, 756 m, 721 m, 614 w, 585 s, 567 (δ(P=O)) s cm⁻¹. MS(EI): *m/z* = 725.0 ([M]⁺, 77.8%); 642.7 ([M-C₆H₁₁]⁺, 8.7%); 504.5 ([M-HOP(OCH₂CH₃)₂-C₆H₁₁]⁺, 100%); 457.5 ([458.3-CH₃CH₂O]⁺, 39.1%); 398.4 ([504.5-PdC₆H₁₁]⁺, 34.3%); 262.1 (27.8%); 124.1 ([C₅H₅Co]⁺, 23.3%); 67.1 ([C₅H₈]⁺, 19.3%).

5.10. $[(C_4H_7)Pd(PPh_3)_2]L_{OMe}$ (5)

Zu einer Lösung von 0.3 mmol **2a** in CD₂Cl₂ erfolgt die Zugabe von 0.3 mmol PPh₃.

¹H-NMR: 1.91 ppm (s, 3H, CH₃-Allyl), 3.37 ppm (s, 2H, CH_{anti}-Allyl), 3.51 ppm (vq, 18H, OCH₃), 3.67 ppm (s, 2H, CH_{syn}-Allyl), 4.95 ppm (s, 5H, C₅H₅), 7.28 ppm (m, 15H, PPh₃). ³¹P{¹H}-NMR: 25.8

ppm (s, PPh₃), 103.7 ppm (s, L_{OMe}⁻). ¹³C{¹H}-NMR: 24.0 ppm (s, CH₃-Allyl), 51.0 ppm (m, OCH₃), 78.5 ppm (s, CH₂-Allyl), 90.2 ppm (m, C₅H₅), 129.6–135.1 ppm (m, PPh₃), 138.2 ppm (s, CH-Allyl).

5.11. $[(C_4H_7)Pd(PPh_3)L_{OMe}]$ (6)

Zu einer Lösung von 0.3 mmol **2a** in Toluol-*d*₈ erfolgt die Zugabe von 0.3 mmol PPh₃.

¹H-NMR: 2.44 ppm (s, 3H, CH₃-Allyl), 2.89 ppm (s, 2H, CH₂-Allyl), 3.82 ppm (s, 18H, OCH₃), 4.37 ppm (s, 1H, CH₂*anti*-Allyl), 4.82 ppm (s, 1H, CH₂*syn*-Allyl), 5.27 ppm (s, 5H, C₅H₅), 7.19–8.11 ppm (m, 15H, PPh₃). ³¹P{¹H}-NMR: 37.4 ppm (s, PPh₃), 111.5 ppm (s, L_{OMe}⁻).

5.12. $[L_{OMe}Pd(C_3H_5)] + CO$

Eine Lösung von 0.4 g (0.3 mmol) **1a** in 10 ml Benzol werden in einem Autoklav mit Kohlenmonoxid versetzt. Bei einem Druck von 10 bar läßt man die Lösung 24 Stunden rühren. Anschließend wird die entstandene Suspension filtriert und bis zur Trockene eingengt. Man rührt den gelben Rückstand solange mit jeweils 10 ml Hexan, bis das Solvens keine Färbung mehr aufzeigt. Es verbleibt ein blaß-gelber Rückstand, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 325 mg. Der Komplex löst sich in Aceton, H₂O, Dichlormethan, Chloroform Acetonitril, Methanol und Ethanol gut, in Toluol, Benzol, thf und Diethylether dagegen nur mäßig. In all diesen Lösungsmitteln tritt innerhalb kurzer Zeit Zersetzung ein. In Hexan und Heptan ist der Komplex unlöslich.

¹H-NMR: 3.69 ppm (vq, 18H, OCH₃), 5.08 ppm (s, 5H, C₅H₅). ³¹P{¹H}-NMR: 116.2 ppm (s, L_{OMe}⁻). IR (Paraffinöl): 2926 s, 2854 s, 1889 ν(C=O) s, 1863 ν(C=O) w, 1460 s, 1377 m, 1142 ν(P=O) s, 1088 s, 1067 w, 1061 w, 1038 s, 1004 s, 833 m, 769 s, 722 s, 620 m, 588 m, 565 m cm⁻¹.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. W.K. dankt dem DAAD für ein Stipendium, der Firma Degussa, Hanau, für Edelmetallspenden und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW für finanzielle Unterstützung.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) B.M. Trost and T.R. Verhoeven, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd 8, Kp. 57, Pergamon Press, 1982, S. 799. (b) R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1985. (c) B.M.

- Trost, *Tetrahedron*, 33 (1977) 2615. (d) J. Tsuji, *Tetrahedron*, 42 (1986) 4361. (e) B.M. Trost, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1179. (f) C.G. Frost, J. Howarth and J.M.J. Williams, *Tetrahedron: Asymm.*, 3 (1992) 1089.
- [2] (a) B.M. Trost, L. Weber, P.E. Strege, T.J. Fullerton and T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3416. (b) L.S. Hege-dus, B. Akermark, D.J. Olsen, O.P. Anderson and K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 697. (c) B. Akermark, K. Zetterberg, S. Hansson and B. Krakenberger, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 133. (d) H.M.R. Hoffmann, A.R. Otte and A. Wilde, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 224. (e) H.M.R. Hoffmann, A.R. Otte, A. Wilde, S. Menzer and D.J. Williams, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 73. (f) A.M. Castano, A. Aranyos, K.J. Szabó and J.E. Bäckvall, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 2767.
- [3] W. Kläui, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 661.
- [4] (a) W. Kläui, M. Glaum, T. Wagner and M.A. Bennett, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 355. (b) W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese and I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 164.
- [5] (a) H. Kurosawa, M. Emoto and A. Urabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 968. (b) B.M. Trost and M.K. Trost, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1850. (c) A.J. Canty, *Platinum Met. Rev.*, 37 (1993) 2. (d) A.J. Canty, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd 9, Kp. 5, Pergamon Press, 1995, S. 225.
- [6] (a) R. Long and G.H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1852. (b) D. Medema, R. van Helden and C.F. Kohl, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 255. (c) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.*, 75 (1992) 169.
- [7] W.R. Jackson and J.U. Strauss, *Austr. J. Chem.*, 31 (1978) 1073.
- [8] (a) R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275. (b) J.P. Fackler, Jr., J.A. Fetchin, J. Mayhew, W.C. Seidel, T.J. Swift and M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1941.
- [9] I.I. Moiseev, T.A. Stromnova, M.N. Vargaftig and G.J. Mazo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 27.
- [10] W. Kläui and K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 451.
- [11] Da die Unterschiede zwischen den beiden Hälften der dimeren Gesamtstruktur klein sind, erfolgt aus vereinfachenden Gründen die Betrachtung der Moleküleinheit um Pd1.
- [12] A.L. Spek, PLUTON, *Molecular Graphics Program*, University of Utrecht, Utrecht, Niederlande, 1992.
- [13] (a) V.F. Levdivik and M.A. Poraj-Koszyc, *Zh. Strukt. Khim.*, 3 (1962) 472. (b) A.E. Smith, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 331. (c) W.E. Oberhansli and L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 43.
- [14] M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1608.
- [15] J.F. Malone, W.S. McDonald, B.L. Shaw and G. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 869.
- [16] (a) W. Kläui, D. Matt, F. Balegroune and D. Grandjean, *Acta Crystallogr.*, C47 (1991) 1614. (b) M. Glaum, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, 1993.
- [17] Die Wasserstoffatome wurden auf Standardpositionen berechnet und nicht verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.
- [18] A.J. Canty, H. Jin, A.S. Roberts, P.R. Traill, B.W. Skelton and A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 489 (1995) 153.
- [19] A.C.T. North, D.C. Phillips and F.S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 351.
- [20] W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1139.
- [21] B. Domhöver and W. Kläui, *J. Organomet. Chem.*, 522 (1996) 207.