

DARSTELLUNG VON PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXEN SUBSTITUIERTER *cis,cis*-CYCLOOCTA-1,5-DIENE AUS ACHTRINGEN UND DEN ENTSPRECHENDEN SUBSTITUIERTEN *cis*-1,2-DIVINYLCYCLOBUTANEN. *cis,trans*-ZUORDNUNG 3,4-, 3,7- UND 3,8-DISUBSTITUIERTER *cis,cis*-CYCLOOCTA-1,5-DIENE

P. HEIMBACH und M. MOLIN\*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 433 Mülheim/Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Juli 1972)

SUMMARY

*cis*-1,2-Divinylcyclobutanes are transformed with dibenzonitrilepalladium(II) chloride into the corresponding *cis,cis*-cycloocta-1,5-diene-PdCl<sub>2</sub> complexes. When e.g. the 3-methyl-*cis,cis*-cycloocta-1,5-diene-PdCl<sub>2</sub> complex is prepared using *trans*- or *cis*-3-methyl-*cis*-1,2-divinylcyclobutane or the corresponding eight-membered ring, two PdCl<sub>2</sub> complexes with the methyl group in the equatorial or axial position are formed in different percentages. With the aid of <sup>1</sup>H NMR spectroscopy the *cis*- or *trans*-configurations of 3,4-, 3,7- or 3,8-disubstituted *cis,cis*-cycloocta-1,5-dienes can be determined unambiguously in PdCl<sub>2</sub> complexes.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus *cis*-1,2-Divinylcyclobutanen und Dibenzonitril-palladium(II)-chlorid lassen sich die entsprechenden *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien-PdCl<sub>2</sub>-Komplexe erhalten. Stellt man z.B. den 3-Methyl-*cis,cis*-cycloocta-1,5-dien-PdCl<sub>2</sub>-Komplex aus *trans*- bzw. *cis*-3-Methyl-*cis*-1,2-divinylcyclobutan oder aus dem entsprechenden Achtring dar, so bilden sich jeweils zu verschiedenen Anteilen zwei PdCl<sub>2</sub>-Komplexe, in denen die Methylgruppe äquatorial oder axial steht. In PdCl<sub>2</sub>-Komplexen 3,4-, 3,7- oder 3,8-disubstituierter *cis,cis*-Cycloocta-1,5-diene lassen sich anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren *cis,trans*-Zuordnungen zweifelsfrei treffen.

EINFÜHRUNG

In der Literatur sind eine Reihe von Diolefin-Komplexen des Palladium(II)-chlorids beschrieben<sup>1</sup>. Pd-Komplexe induzieren Gerüstumlagerungen gespannter Kohlenwasserstoffe<sup>2</sup>.

Die Umlagerung von 4-Vinylcyclohexen, induziert durch (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>\*\*,

\* Teil der Dissertation von M. Molin.

\*\* In allen Reaktionsgleichungen dieser Publikation gekürzt als "Pd" bezeichnet.

soll zum *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien-PdCl<sub>2</sub>-Komplex (COD-PdCl<sub>2</sub>) führen<sup>3</sup>, während die Umlagerung 4-substituierter 4-Vinylcyclohexene zu entsprechenden Achtringen nicht ablaufen soll<sup>4</sup>. Wir konnten keine Pd<sup>II</sup>-induzierte Umlagerung des 4-Vinylcyclohexens (VCH) zum Achtring beobachten, sondern nur einen VCH-PdCl<sub>2</sub>-Komplex in reiner Form (gelbe Kristalle) in 88 %-iger Ausbeute isolieren.

Dieser Komplex zersetzt sich im Gegensatz zum COD-PdCl<sub>2</sub>-Komplex beim Umkristallisieren aus Eisessig. Reaktionen des VCH-Komplexes sind beschrieben<sup>5</sup>.

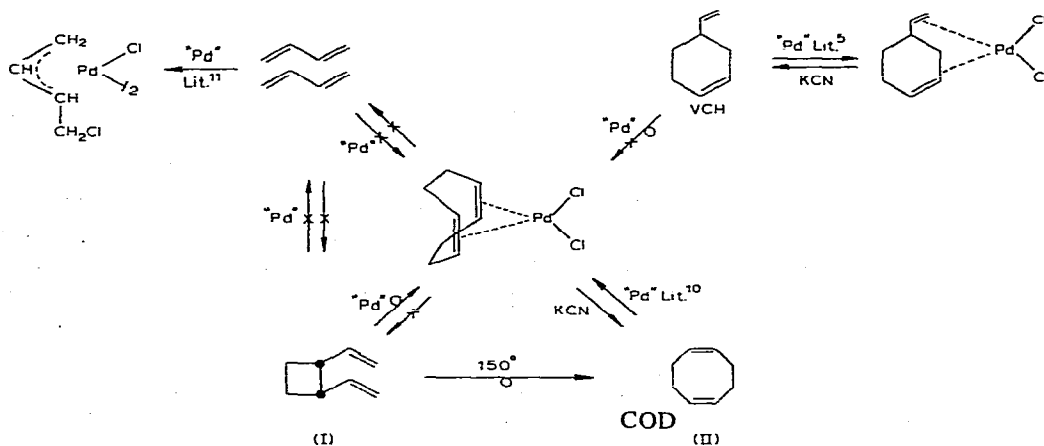
#### Pd<sup>II</sup>-INDUZIERTES\* UMLAGERUNG VON *cis*-1,2-DIVINYLCYCLOBUTANEN ZU *cis,cis*-CYCLO-OCTA-1,5-DIENEN

*cis*-1,2-Divinylcyclobutan lässt sich bei weniger als 85 %-igem Umsatz des 1,3-Diens aus Butadien an Nickel-Ligand-Katalysatoren in ca. 40 %-iger Ausbeute darstellen<sup>6,7</sup>.

Dieser Vierring lagert sich in Gegenwart niederwertiger Nickel-Ligand-Komplexe katalytisch\* in *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien um<sup>8,9</sup>. Dabei wird zusätzlich eine Spaltung des Vierrings in zwei Moleküle Butadien beobachtet. Dies ist auf ein Gleichgewicht zwischen 1,3-Dien und Vierring bei Gegenwart eines Katalysators zurückzuführen.

*cis*-1,2-Divinylcyclobutan reagiert mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> zum PdCl<sub>2</sub>-Komplex des *cis,cis*-Cycloocta-1,5-diens. Chatt *et al.* erhielten diesen Komplex aus dem Achtring<sup>10</sup>. Im Gegensatz zur katalytischen Reaktion am Nickel wird die Bildung von Butadien aus dem Vierring nicht beobachtet (siehe Schema 1).

#### SCHEMA 1



Mono- und dimethylsubstituierte *cis*-1,2-Divinylcyclobutane und *cis,cis*-Cycloocta-1,5-diene lassen sich z.B. durch Kreuzdimerisation von Piperylen oder Isopren mit Butadien oder Cyclodimerisation von Piperylen oder Isopren an Nickel-

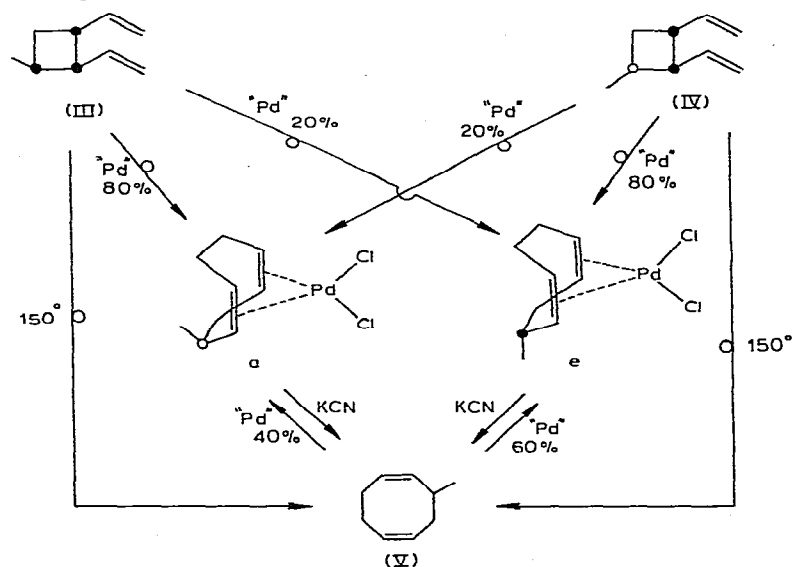
\* Wir verwenden den Ausdruck katalytisch, wenn katalytische Mengen des Metallkomplexes die Umlagerung bewirken und nennen die Gerüständerung "induziert", wenn die Reaktion lediglich stöchiometrisch, bezogen auf das Metall, abläuft.

Ligand-Katalysatoren darstellen<sup>12,13</sup>. Die Umlagerung z.B. der Vierringe aus zwei Molekülen Piperlylen an diesen Nickel-Katalysatoren zu den entsprechenden Achtringen verläuft stereospezifisch<sup>12</sup>.

Die Umlagerung substituierter Vierringe in die Achtringe lässt sich auch durch Dibenzonitril-palladium(II)-chlorid induzieren. Stellt man den PdCl<sub>2</sub>-Komplex des 3-Methyl-*cis,cis*-cycloocta-1,5-diens aus *cis*- (III) oder *trans*-3-Methyl-*cis*-1,2-divinylcyclobutan (IV) bzw. 3-Methyl-COD (V) her, so erhält man jeweils ein Gemisch von zwei Komplexen, in denen die Methylgruppe in *syn*- (=äquatorial=*e*) oder in *anti*-Stellung (=axial=*a*) zum Pd steht (Schema 2). Der Anteil der beiden Komplexe ist davon abhängig, aus welchem Diolefin das Komplexgemisch dargestellt wird, wie <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen in CF<sub>3</sub>COOH-Lösungen zeigen (siehe die später folgende Tabelle 4).

## SCHEMA 2

Die angegebenen Prozentzahlen sind keine Ausbeuten, sondern Anteile der verschiedene Komplexe.



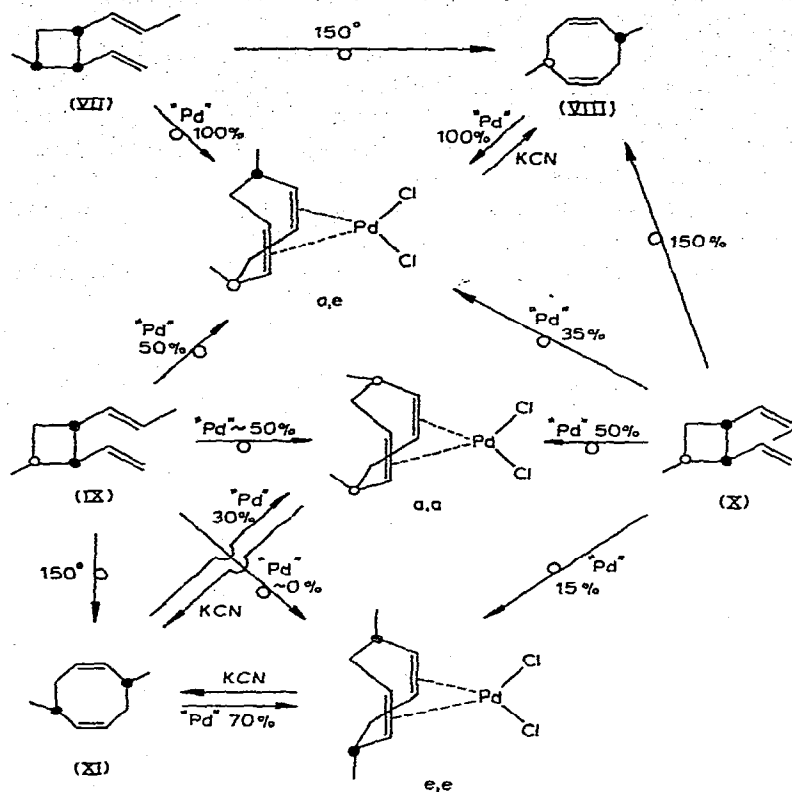
Aus 3-tert.-Butyl-*cis,cis*-cycloocta-1,5-dien (VI) bildet sich ebenfalls ein Gemisch zweier Komplexe, in denen die tert.-Butylgruppe in äquatorialer und axialer Position (55/45) steht. Das 3-tert.-Butyl-COD haben wir durch Kreuzdimerisation von 5,5-Dimethyl-*trans*-hexa-1,3-dien mit Butadien am Nickel-Tri(*o*-phenylphenyl)phosphit-Katalysator und auch durch Umsetzung von 3-Brom-COD mit tert.-Butyl-MgCl dargestellt.

Die Umlagerung des Vierrings (VII) verläuft stereospezifisch (siehe Schema 3). Aus den Vierringen (IX) und (X) dagegen bilden sich bei der induzierten Cope-Umlagerung jeweils zwei verschiedene Achtringe. Im Schema 3 ist auch die Bildung der PdCl<sub>2</sub>-Komplexe aus den Achtringen (VIII) und (XI) angegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass beim PdCl<sub>2</sub>-Komplex von (XI) die Substituenten in *e,e*- oder *a,a*-Position stehen können (siehe auch weiter unten).

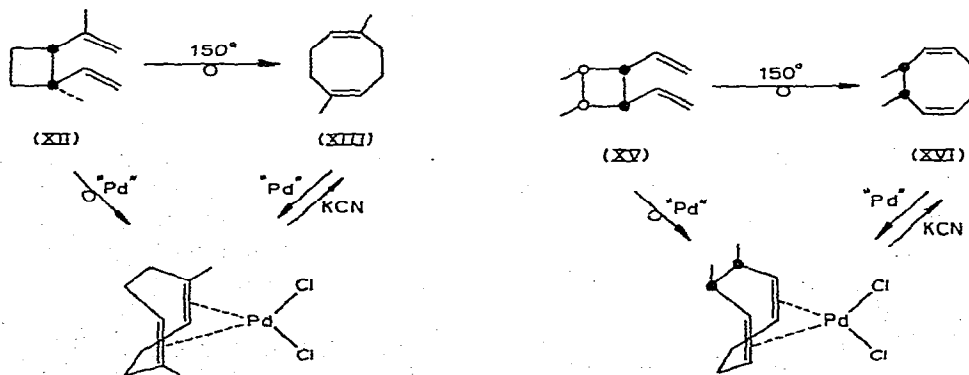
Der Vierring (XII), der sich bei 70%-igem Umsatz in 16%-iger Ausbeute aus Isopren am Nickel-Tri(*o*-phenylphenyl)phosphit-Katalysator darstellen lässt<sup>13</sup>,

## SCHEMA 3

Die angegebenen Prozentzahlen sind keine Ausbeuten, sondern Anteile der verschiedene Komplexe.



## SCHEMA 4



kann ebenfalls in den PdCl<sub>2</sub>-Komplex des 1,5-Dimethyl-*cis,cis*-cycloocta-1,5-diens überführt werden (Schema 4). Aus 1,5-Dimethyl-COD (XIII) und auch aus 1-Methyl-COD (XIV) lassen sich in guter Ausbeute PdCl<sub>2</sub>-Komplexe darstellen.

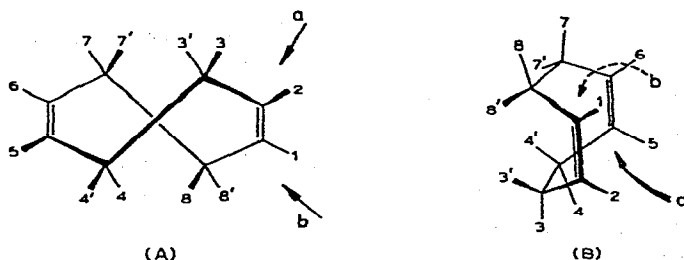
An den Doppelbindungen dimethylsubstituierte *cis,trans*-Cyclodeca-1,5-diene lassen sich nicht am "Pd" umlagern (siehe voranstehende Publikation). In diesem Fall kommt es wahrscheinlich nicht zu einer ausreichenden Wechselwirkung der methyl-

substituierten Doppelbindungen des Zehnrings mit dem Pd. Beim Achtring hingegen bilden sich bei gleicher Substitution noch stabile Komplexe. Der Mechanismus der Pd<sup>II</sup>-induzierten Umlagerung der *cis*-1,2-Divinylcyclobutane in die entsprechenden Achtringe ist bisher unbekannt.

ZUR BILDUNG VON PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXEN AUS SUBSTITUIERTEN *cis,cis*-CYCLOOCTA-1,5-DIENEN

Die Bildung von 1,5-Dien-PdCl<sub>2</sub>-Komplexen aus Achtringen verläuft wahrscheinlich auf zwei Wegen *a* und *b*. Dies ist in dem Schema 5 gezeigt.

SCHEMA 5

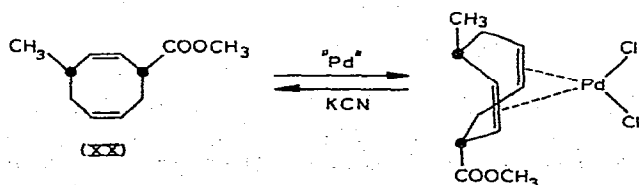


Als Beispiele wurden die *twist*-Form und die *Wannenform* des Cycloocta-1,5-diens betrachtet. Danach wird das Pd—(A) bei der *twist*-Form von “oben” (Weg *a*) oder “unten” (Weg *b*), (B) bei der (evt. verdrillten) *Wannenform* von “innen” (Weg *a*) oder “aussen” (Weg *b*)—zunächst mit einer Doppelbindung in Wechselwirkung treten und dann die zweite Doppelbindung durch entsprechende Drehung der C—C-Bindungen im Beispiel (A) (Weg *a* oder *b*) oder durch Umklappen des Rings im Beispiel (B) (Weg *b*) in die Komplexe eintreten.

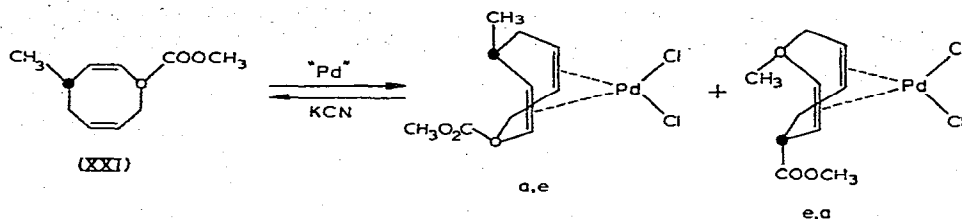
Diese Betrachtungsweise ist wichtig für die Reaktion *cis*-3,4-, *cis*-3,7- und *cis*-3,8-disubstituierter *cis,cis*-Cycloocta-1,5-diene. Aus den *cis*-3,7-disubstituierten Achtringen kann sich sowohl der Komplex mit den Substituenten in *e,e*- als auch *a,a*-Stellung bilden (siehe Schema 3).

Bei *cis*-3,4- und *cis*-3,8-disubstituierten *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dienen entsteht jedoch nur der PdCl<sub>2</sub>-Komplex, mit den Substituenten in *e,e*-Stellung. Die Reaktionswege, die zu Komplexen mit den Substituenten in *a,a*-Stellung führen, fallen—wie Modellbetrachtungen zeigen—durch zu starke sterische Wechselwirkung des Substituenten in 3- bzw. 4-Stellung mit der Methylengruppe in 7- bzw. 8-Stellung aus. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der PdCl<sub>2</sub>-Komplexe aus (XI), (XVI) und (XX) bestätigen diese Annahmen (siehe Schema 3, 4 und 6 sowie die später folgenden Tabellen 7, 10, und 13).

SCHEMA 6



## SCHEMA 7

*cis,trans*-ZUORDNUNG 3,4-, 3,7- UND 3,8-DISUBSTITUIERTER *cis,cis*-CYCLOOCTA-1,5-DIENE

Durch  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen der  $\text{PdCl}_2$ -Komplexe disubstituierter *cis,cis*-Cycloocta-1,5-diene lassen sich die *cis*- oder *trans*-Stellungen der beiden Substituenten zweifelsfrei festlegen. Dies gilt auch für den  $\text{PdCl}_2$ -Komplex von *trans*-3,4-Dimethyl-COD (XVII), der sich sowohl aus dem Achtring (XVII) als auch aus *cis*-3-*trans*-4-Dimethyl-*cis*-1,2-divinylcyclobutan (XVIII) synthetisieren lässt.

Die Zuordnung von Substituenten in 3-, 4-, 7- und 8-Stellung des COD's in  $\text{PdCl}_2$ -Komplexen ist allgemeingültig und nicht, wie oben gezeigt, auf dimethylsubstituierte *cis,cis*-Cycloocta-1,5-diene beschränkt.

So konnte u.a. die *trans*-Stellung der Substituenten im 3,4-Diäthyl-*cis,cis*-cycloocta-1,5-dien (XIX), das sich an Nickel-Ligand-Katalysatoren aus *trans*-Hexa-1,3-dien darstellen lässt<sup>13</sup>, bestätigt werden. Durch Kreuz-Cyclodimerisation von Butadien mit Sorbinsäureester können an Nickel-Ligand-Katalysatoren<sup>14</sup> die *cis*- und *trans*-Isomeren der entsprechenden 3,8-disubstituierten *cis,cis*-Cycloocta-1,5-diene (XX) und (XXI) synthetisiert werden. Die *cis,trans*-Zuordnung war mit Vorbehalt aufgrund des Retentionsverhaltens in der Gaschromatographie getroffen worden<sup>14</sup>. Wie die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der  $\text{PdCl}_2$ -Komplexe des *cis*- (XX) und *trans*-Isomeren (XXI) zeigen (siehe Tabelle 13 und 14), waren diese Zuordnungen falsch; die Verbindung mit dem kleineren Retentionsvolumen in polarer Phase (CW 20M)

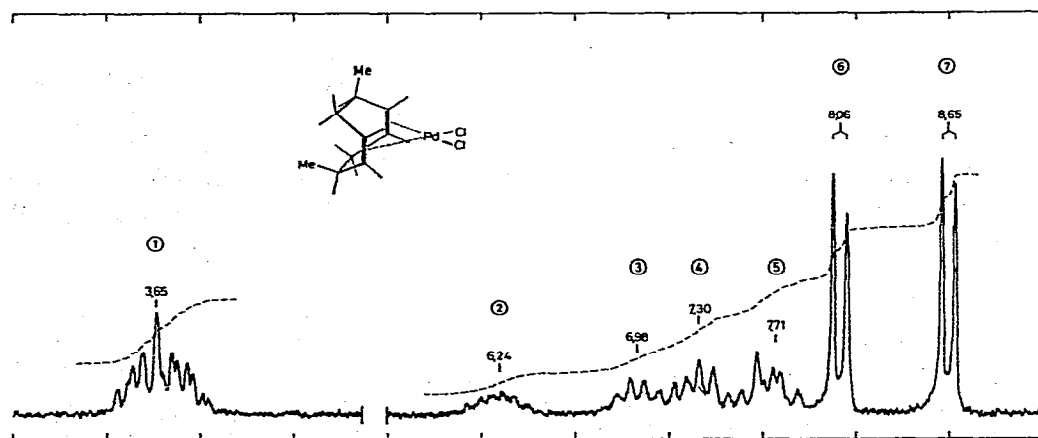


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Palladiumdichlorid-Komplexes von *trans*-3,7-Dimethyl-*cis,cis*-cycloocta-1,5-diens. Zuordnung siehe Tabelle 6.

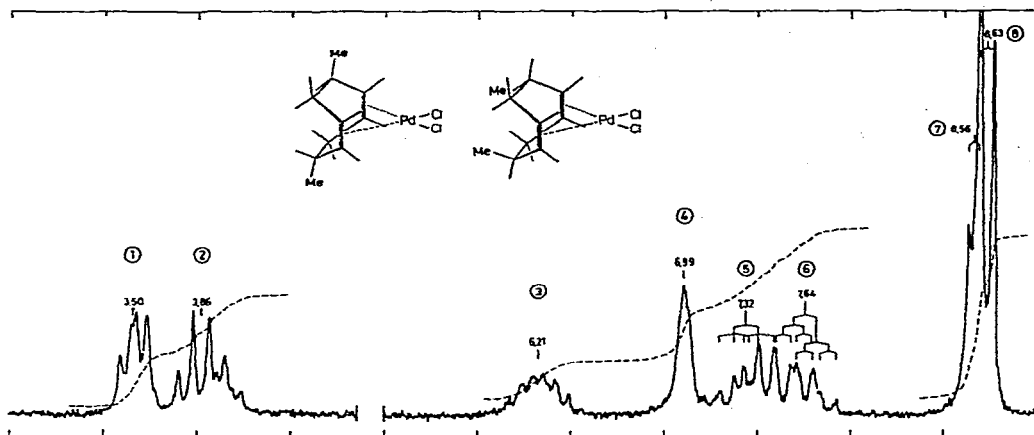


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Palladiumdichlorid-Komplexe aus *cis*-3,7-Dimethyl-*cis,cis*-cycloocta-1,5-dien. *e,e*-Konfiguration/*a,a*-Konfiguration: 70/30. Zuordnung siehe Tabelle 7.

ist das *trans*-Isomere (siehe Schema 7). Prinzipiell sollten durch Bildung der PdCl<sub>2</sub>-Komplexe Zuordnungen auch von solchen *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dienen mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie möglich sein, die in 3-, 4-, 7- oder 8-Stellung tri- oder tetra-substituiert sind<sup>15</sup>.

#### EXPERIMENTELLE HINWEISE

Normalerweise wurden die Vier- und Achtringe im Molverhältnis ~1/1 mit einer gesättigten, filtrierten Lösung von Dibenzonitril-palladium(II)-chlorid (1–4 mMol der Pd-Verbindung) in Benzol bei 20° umgesetzt. Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf kristallines, isoliertes Rohprodukt. Das Rohprodukt war nur in einigen Fällen mit sehr wenig Di-benzonitril-palladium(II)-chlorid verunreinigt. Durch einmalige Umkristallisation aus Eisessig erhält man reine Verbindungen. Alle Komplexe wurden durch Pd- und Cl-Analyse (siehe Tabelle 1; Methode: Röntgenfluoreszenz in DMSO/THF) charakterisiert. Von einigen Komplexen wurden auf klassischem Wege C-, H- und Cl-Werte (siehe Tabelle 2) bestimmt. Durch Zusatz eines inneren Standards (*n*-Decan) vor der Zersetzung der Komplexe mit KCN in CCl<sub>4</sub> wurde sichergestellt, dass die Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch quantitativ erfasst wurden. Die Komplexe oder Komplexmische, dargestellt aus den Achtringen oder den entsprechenden Vierringen, zeigen identische Absorptionsbanden in den IR-Spektren. Die IR-Spektren zeigen keine Banden von freien Doppelbindungen. Die genaue Auswertung der IR-Spektren wird anderweitig publiziert<sup>16</sup>.

#### <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXE SUBSTITUIERTER *cis,cis*-CYCLOOCTA-1,5-DIENE

Die Komplexe wurden in CF<sub>3</sub>COOH gelöst und bei ca. 25° in dem Gerät HA 100 der Firma Varian vermessen. Als innerer Standard wurde CF<sub>3</sub>COOH verwendet. Die Fig. 1 und 2 zeigen zwei typische <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

(Fortsetzung S. 494)

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren

TABELLE 1

AUSBEUTEN UND Pd-, Cl-ANALYSEN VON PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXEN SUBSTITUIERTER *cis,cis*-CYCLOOCTA-1,5-DIENE SOWIE DER KOMPLEXE VON VCH UND COD (RÖNTGENFLUORESZENZ-METHODE)

Komplex aus	Ausb. (%)	Pd (%)		Cl (%)	
		Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
VCH	88	37.4	37.4	25.1	24.8
(I)	95	37.7	37.4	24.5	24.8
(II)	93	37.9	37.4	24.7	24.8
(III)	96	35.8	35.6	24.0	23.7
(IV)	85	35.8	35.6	23.7	23.7
(V)	89	35.4	35.6	24.0	23.7
(VI)	81	31.1	31.2	21.4	20.8
(VII)	78	33.8	34.0	22.6	22.6
(VIII)	72	33.8	34.0	22.5	22.6
(IX)	69	33.9	34.0	22.4	22.6
(X)	78	34.1	34.0	22.4	22.6
(XI)	92	33.8	34.0	22.5	22.6
(XII)	42	37.5 <sup>a</sup>	38.4 <sup>a</sup>	12.7 <sup>a</sup>	12.8 <sup>a</sup>
(XIII)	68	37.8 <sup>a</sup>	38.4 <sup>a</sup>	12.9 <sup>a</sup>	12.8 <sup>a</sup>
(XIV)	89	35.6	35.6	23.4	23.7
(XV)	88	34.2	34.0	22.7	22.6
(XVI)	93	33.8	34.0	22.4	22.6
(XVII)	95	33.8	34.0	22.5	22.6
(XVIII)	92	34.0	34.0	22.6	22.6
(XIX)	83	31.4	31.2	20.5	20.8
(XX)	31	29.7	29.8	19.8	19.8
(XXI)	84	30.1	29.8	20.0	19.8

<sup>a</sup> In diesen Fällen verliert der Komplex im Zuge des Analysenverfahrens ein Mol HCl. Die berechneten Werte beziehen sich auf das Molgewicht des ursprünglichen Komplexes minus HCl.

TABELLE 2

DIE NACH KLASSISCHEN VERFAHREN ERHALTENEN C-, H- UND Cl-WERTE DER PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXE AUS VCH, (XII), (XIII) UND (XXI).

Die Analysen wurden von der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim-Ruhr, ausgeführt.

Komplex aus	C (%)		H (%)		Cl (%)	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
VCH	33.68	33.7	4.24	4.21	24.78	24.8
(XII)	38.29	38.3	5.15	5.14	22.68	22.6
(XIII)	38.34	38.3	5.10	5.14	22.57	22.6
(XXI)	36.88	37.0	4.52	4.48	19.88	19.8



<sup>1</sup>H-NMR-Spektren

TABELLE 3

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEX AUS (I) ODER (II)

Protonen	1,2,5,6	3',4',7',8'	3,4,7,8
τ-Werte/Mult.	3.49 (s)	6.89 (m)	7.28 (m)
Intensität	3.9	4.1	4.0

TABELLE 4

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXE AUS (III), (IV) ODER (V)

Methylgruppe axial (80% aus (III))					
Protonen	1,5,6	2	3	4,4',7,7',8,8'	3'(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.48 (m) 3.76 (m)		6.3 (m)	7.3 (m)	8.57 (d)
Int. <sup>a</sup>	3.8		1.2	5.9	3.1
J(3-CH <sub>3</sub> ) 7 Hz					
Methylgruppe äquatorial (80% aus (IV))					
Protonen	1,5,6	2	3',4,4',7,7',8,8'	3(CH <sub>3</sub> )	
τ-Werte/Mult.	3.46 (m)	3.83 (m)	7.00 (m)	8.40 (d)	
Int. <sup>a</sup>	3.0	1.0	7.1	2.9	
J(3'-CH <sub>3</sub> ) 7 Hz					

<sup>a</sup> Bezieht sich jeweils auf das vorliegende Gemisch.

TABELLE 5

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXE AUS (VI) (e/a ~ 55/45)

Protonen	1,2,5,6	3'(1/2H)	3(1/2H)	4,4',7,7',8,8'	3?(1/2t-Bu)	3?(1/2t-Bu)
τ-Werte/Mult.	3.39–3.68 (m)	6.44 (m)	6.68 (m)	7.30 (m)	8.76 (s)	8.30 (s)
Int.	4.3	6.8		8.9		

TABELLE 6

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEX AUS (VII) ODER (VIII) (Siehe Fig. 1)

Protonen	(1) 1,2,5,6	(2) 7'	(3) 3	(4) (5) 4,4', 8,8'	(6) 7(CH <sub>3</sub> )	(7) 3'(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.65 (m)	6.24 (m)	6.98 (m)	7.30–7.71 (m)	8.06 (d)	8.65 (d)
Int.	3.9	1.1	1.1	4.1	2.9	2.9
J(3-CH <sub>3</sub> ) 7 Hz					J(3'-CH <sub>3</sub> )	7.5 Hz

TABELLE 7

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXE AUS (IX), (X) UND (XI) (Siehe Fig. 2)

<i>a,a</i> -Konformation	(1)	(2)	(4)	(7)		
Protonen	1,2,5,6		3,4,4',7,8,8'		3',7' (CH <sub>3</sub> )	
τ-Werte/Mult.			6.99 (m)		8.56 (d)	
Int.	nicht bestimmbar aus dem Gemisch					
<i>e,e</i> -Konformation	(1)	(2)	(3)	(5)	(6)	(8)
Protonen	1,5(?)–2,6(?)		3',7'	4,4',	8,8'	3,7 (CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.50 (m)	3.86 (m)	6.21 (m)	7.32 (m) 7.64 (m)		8.63 (d)
Int. <sup>a</sup>	1.9	2.1	1.6	4.5		5.9
$J(3'-CH_3) = J(7'-CH_3) 7 \text{ Hz}$						

<sup>a</sup> Bezieht sich jeweils auf das vorliegende Gemisch *a,a*+*e,e*.

TABELLE 8

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXE AUS (XII) ODER (XIII)

Protonen	2,6	3,3',4,4',7,7',8,8'	1,5(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.90 (dd)	6.79 (m)	7.34 (m)
Int.	1.6	1.9	6.5
			7.93 (s)
			6.0

TABELLE 9

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEXE AUS (XIV)

Protonen	5,6	2	3,3',4,4',7,7',8,8'	1(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.58 (m)	3.94 (m)	6.92 (m) 7.27 (m)	7.93 (s)
Int.	2.3	0.9	8.2	2.6

TABELLE 10

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEX AUS (XV) ODER (XVI)

Protonen	1,6	2,5	3',4',7',8'	7,8	3,4(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.59 (m)	3.83 (dd)	6.87 (m)	7.32 (m)	8.38 (d)
Int.	2.0	2.0	4.0	2.1	5.9
$J_{1,2} = J_{5,6} 8.5 \text{ Hz}$			$J(3'-CH_3) = J(4'-CH_3)$		6.5 Hz
$J_{2,3'} = J_{5,4'} 4 \text{ Hz}$					

TABELLE 11

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEX AUS (XVII) ODER (XVIII)

Protonen	1,6	2(?)	5(?)	3',4,7,7',8,8'		3?(CH <sub>3</sub> )	4'?(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.41 (m)	3.68 (m)	4.02 (m)	6.67 (m)	7.41 (m)	8.57 (d)	8.59 (d)
Int. J(3'-CH <sub>3</sub> ) 6 Hz	2.1	1.0	1.0	2.0	4.0	5.8	
			J(4-CH <sub>3</sub> ) 7 Hz				

TABELLE 12

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEX AUS (XIX)

Protonen	1,6	2(?)	5(?)	3'	4	7,7', 8,8'	3,4'(CH <sub>2</sub> )	3(CH <sub>3</sub> )	4'(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.29 (m)	3.63 (m)	3.96 (m)	6.40 (m)	6.75 (m)	7.38 (m)	8.11 (m)	8.79 (t)	8.50 (t)
Int.	2.0	1.1	1.0	1.9		4.0	4.1	5.9	

TABELLE 13

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEX AUS (XX)*e,e*-Konformation

Protonen	1,2,5,6	3(COOCH <sub>3</sub> )	3'	4,4',7,7',8'	8(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.32–3.60 (m)	5.81 (s)	5.9 (m)	6.66–6.95 (m)	8.29 (d)
Int.	3.7	3.0	1.0	5.6	2.7
J(8'-CH <sub>3</sub> ) 6 Hz					

TABELLE 14

PdCl<sub>2</sub>-KOMPLEX AUS (XXI)*a,e/e,a*-Konformationen ~ 1/1

Protonen (?)	1,2,5,6	3'(COOCH <sub>3</sub> )	8'	3,4,4',7,7'	8(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.36–3.77 (m)	5.98 (s)	6.3 (m)	6.7–7.71 (m)	8.57 (d)
Int. <sup>a</sup>	3.6	3.0	1.0	5.5	2.9
J(8'-CH <sub>3</sub> ) 6 Hz					
Protonen (?)	1,2,5,6	3'	3(COOCH <sub>3</sub> )	4,4',7,7',8	8'(CH <sub>3</sub> )
τ-Werte/Mult.	3.36–3.77 (m)	5.13 (m)	6.03 (s)	6.09–7.71 (m)	8.58 (d)
Int. <sup>a</sup>	3.6	1.0	3.0	5.5	2.9
J(8-CH <sub>3</sub> ) 5 Hz					

<sup>a</sup> Bezieht sich jeweils auf das vorliegende Gemisch.

Die Lösungen der Komplexe in  $\text{CF}_3\text{COOH}$  sind nur mässig stabil, sodass zügig gemessen werden muss. Für die Zuordnungen in den Tabellen 3–14 siehe Schema 5. Unsichere Zuordnungen sind mit einem Fragezeichen (?) markiert.

In den Tabellen sind die  $\tau$ -Werte, die Multiplizitäten und die Intensitäten aller Protonen der  $\text{PdCl}_2$ -Komplexe zusammengestellt.

#### VCH-PdCl<sub>2</sub>-Komplex

Von diesem Komplex konnte kein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhalten werden. Er ist in  $\text{CF}_3\text{COOH}$  unbeständiger als die Achtring-Komplexe. Das IR-Spektrum des VCH-PdCl<sub>2</sub>-Komplexes unterscheidet sich deutlich von dem des COD-PdCl<sub>2</sub>-Komplexes. Im VCH-PdCl<sub>2</sub> sind beide Doppelbindungen mit dem Metall in Wechselwirkung. Es werden zwei Banden bei 1535 und 1510  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die sehr wahrscheinlich den C=C-Valenzschwingungen im Komplex zuzuordnen sind. Die  $\gamma$ -(CH)-Schwingung der *cis*-Doppelbindung des Rings, die im freien Ligand bei ca. 660  $\text{cm}^{-1}$  liegt, geht bei der Komplexbildung vermutlich in eine bei 760  $\text{cm}^{-1}$  über. Ebenso verschwindet im Komplex die intensive  $\gamma$ -(CH<sub>2</sub>)-Schwingung der Vinylgruppe bei 910  $\text{cm}^{-1}$ .

DANK

M. Molin dankt der Firma Naphtachimie B.P. 717-08. Paris, für ein Stipendium. Für die Hilfe bei den gaschromatographischen, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen danken wir den Herren Dr. G. Schomburg, Dr. K. Seevogel, Dr. J. Leitich und Prof. Dr. E. G. Hoffmann und ihren Mitarbeitern. Herrn Prof. Dr. G. Wilke danken wir für die Förderung der Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. I. Academic Press, New York, 1971, pp. 150–157.
- 2 a Ref. 1, Vol. II, pp. 74–76; b W. G. Dauben und A. J. Kielbania, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 7345.
- 3 H. Frye, E. Kuljian und J. Viebrock, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 119.
- 4 H. Frye und D. Chinn, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 613.
- 5 G. Paiaro, A. De Renzi und R. Palumbo, *Chem. Commun.*, (1967) 1150.
- 6 P. Heimbach und W. Brenner, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 800.
- 7 W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Mueller und G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 727 (1969) 161.
- 8 P. Heimbach und W. Brenner, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 800.
- 9 P. Heimbach, H. Buchholz, H. Hey, H. Selbeck und W. Wiese, *Coordin. Chem. Rev.*, (1972) im Druck.
- 10 J. Chatt, L. M. Vallarino und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3413.
- 11 B. L. Shaw, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1190.
- 12 P. Heimbach und H. Hey, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 528.
- 13 W. Wiese, *Dissertation*, Universität Bochum, 1972.
- 14 C. Delliehausen, *Dissertation*, Universität Bochum, 1968.
- 15 P. Heimbach und M. Molin, in Vorbereitung.
- 16 M. Molin und K. Seevogel, in Vorbereitung.