

JOM 23687PC

## Preliminary Communication

### Übergangsmetallallyle

#### VII. Synthese von $\eta^3$ -Allylnickel- und $\eta^3$ -Allylpalladiumkomplexen mit Trifluoracetatgruppen als Brückenliganden

R. Goddard, C. Krüger, R. Mynott, M. Neumann und G. Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 5. März 1993)

#### Abstract

A series of bis( $\eta^3$ -allyl)nickel- and ( $\eta^3$ -allyl)palladium trifluoroacetates has been prepared from the appropriate  $\eta^3$ -allylmetal halide and silver trifluoroacetate in dichloromethane and characterized by NMR spectroscopy and an X-ray diffraction study.

#### 1. Einleitung

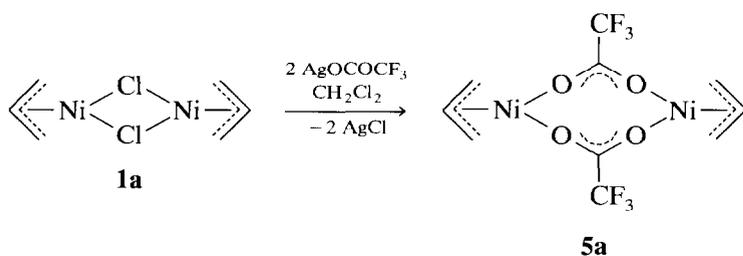
Homoleptische  $\eta^3$ -Allylverbindungen sowie  $\eta^3$ -Allylanionenkomplexe der Metalle der 3. bis 8. Nebenperiode sind seit drei Jahrzehnten bekannt [1,2] und in vielfältiger Weise als Katalysatoren untersucht worden [2]. Ein spezielles Interesse erlangten dabei der  $\eta^3$ -Allylkomplex mit Carboxylatgruppen, als sich zeigte, daß das  $\eta^3$ -Allylnickelacetat bzw. das  $\eta^3$ -Allylnickeltrifluoracetat als Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation von 1,3-Dienen in homogener Phase besonders aktiv sind [3,4]. Beide Komplexe waren jedoch nur an Hand ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert worden. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Reaktionen von 1,1-Difluorocyclopropenbenzol mit  $\eta^3$ -Allylnickel- und -palladiumverbindungen [5] haben wir eine Reihe von neuen  $\eta^3$ -Allylnickel- und -palladiumtrifluoracetaten hergestellt und charakterisiert.

#### 2. Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzungen der  $\eta^3$ -Allylnickelhalogenide [4] **1a–4a** und  $\eta^3$ -Allylpalladiumhalogenide [5,6] **1b–4b** mit Silbertrifluoracetat führt unter vollständigem Austausch der Anionen [7] in hohen Ausbeuten zu den Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-diallyl-dimetallakomplexen **5a–8a** und **5b–8b** (Schema 1).

Die Nickelverbindungen **5a–8a** sind kristallin, orangebraun bis karminrot gefärbt und deutlich empfindlicher gegen Wasser und Luft als die strukturanalogen gelben Palladiumhomologen **5b–8b**. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte durch Elementaranalyse, massenspektrometrische, NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen. In den Massenspektren wurden jeweils die Molekülpeaks der Dimeren gefunden. In den IR-Spektren der Verbindungen erscheinen als charakteristische Banden die allylischen  $\nu_{\text{C-H}}$ -Valenzschwingungen von 2930 bis 3100  $\text{cm}^{-1}$ , die asymmetrischen  $\nu_{\text{C=O}}$ -Valenzschwingungen im Bereich von 1660–1685  $\text{cm}^{-1}$  und die symmetrischen Streckschwingungen der  $\text{CF}_3$ -Gruppen von 770–790  $\text{cm}^{-1}$ . Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Palladiumverbindungen **5b–8b** in Lösung bei Raumtemperatur zeigen einheitliche und nicht strukturdynamische Proben (Tab. 1). Die Nickelkomplexe **5a**, **6a** und **8a** sind dagegen bei gleicher Meßtemperatur strukturdynamisch, wonach erst beim Abkühlen der Proben unter  $-30^\circ\text{C}$  scharfe Signale beobachtet werden. Beispielsweise zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** bei  $-30^\circ\text{C}$  zwei Komponenten, die nicht miteinander austauschen. Die Hauptkomponente (85%) enthält zwei unterschiedliche aber symmetrisch gebundene  $\eta^3$ -Pentenylgruppen, die bei höherer Temperatur miteinander austauschen. In der symmetrischen Nebenkomponente (15%) sind dagegen die  $\eta^3$ -Pentenylgruppen identisch. In beiden Komponenten sind alle Methylgruppen *syn*-gebunden. Die Beobachtungen sind mit Schema 2 vereinbar. **5a** enthält eine nicht symmetrische neben zwei weiteren Komponenten in einem Verhältnis von 7:2:1, während in **8a** bei  $-80^\circ\text{C}$  zwei Verbindungen im Verhältnis von 4:1 vorliegen. Ein einheitliches  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefert bei  $-30^\circ\text{C}$  lediglich **7a**. Eine unabhängige Bestätigung der aus den vorangegangenen Untersuchungen ableitbaren Bindungsverhältnisse liefern die Kristallstrukturanalysen von **8a** und **8b** (Abb. 1 u. 2, Tab. 2 u. 3), die

Correspondence to: Prof. Dr. G. Wilke.



Edukt	Produkt <sup>a</sup>	<i>T</i> (°C)	%
$[\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{NiCl}]_2$ <b>1a</b>	$[\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{NiTFA}]_2$ <b>5a</b>	-70	91
$[\eta^3\text{-CH}_3\text{CHCHCH}_3\text{NiBr}]_2$ <b>2a</b>	$[\eta^3\text{-CH}_3\text{CHCHCH}_3\text{NiTFA}]_2$ <b>6a</b>	-70	89
$[\eta^3\text{-cyclo-C}_8\text{H}_{13}\text{NiCl}]_2$ <b>3a</b>	$[\eta^3\text{-cyclo-C}_8\text{H}_{13}\text{NiTFA}]_2$ <b>7a</b>	-70	77
$[\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NiCl}]_2$ <b>4a</b>	$[\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NiTFA}]_2$ <b>8a</b>	-70	92
$[\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{PdCl}]_2$ <b>1b</b>	$[\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{PdTFA}]_2$ <b>5b</b>	-30	93
$[\eta^3\text{-CH}_3\text{CHCHCH}_3\text{PdBr}]_2$ <b>2b</b>	$[\eta^3\text{-CH}_3\text{CHCHCH}_3\text{PdTFA}]_2$ <b>6b</b>	-30	93
$[\eta^3\text{-cyclo-C}_8\text{H}_{13}\text{PdCl}]_2$ <b>3b</b>	$[\eta^3\text{-cyclo-C}_8\text{H}_{13}\text{PdTFA}]_2$ <b>7b</b>	-30	63
$[\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PdCl}]_2$ <b>4b</b>	$[\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PdTFA}]_2$ <b>8b</b>	-30	95

<sup>a</sup> TFA = OCOCF<sub>3</sub> (trifluoroacetyl).

Schema 1. Synthese von **5a–8a** und **5b–8b**.

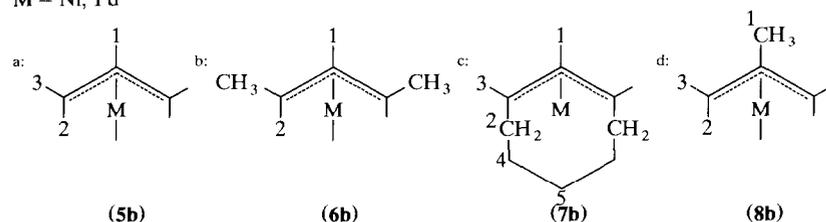
isostrukturell sind. Im binuclearen Komplex **8a** [**8b**] liegen die Ni[Pd]-Atome in planarer Koordination vor (maximale Abweichung 0.02[0.02] Å). Sie werden durch zwei *syn-syn*-verbrückende Trifluoroacetatliganden verknüpft, wobei die Koordinationsebenen der beiden Metallatome einen Winkel von 35[36]° bilden. Die zwei  $\eta^3$ -Methylallylgruppen stehen in *anti*-Stellung zueinander (der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen Ni[Pd], O(1), O(2), C(1), C(3) und C(1)\*, C(2)\*, C(3)\* beträgt 110.6[113.4]°). Das gesamte Molekül weicht von

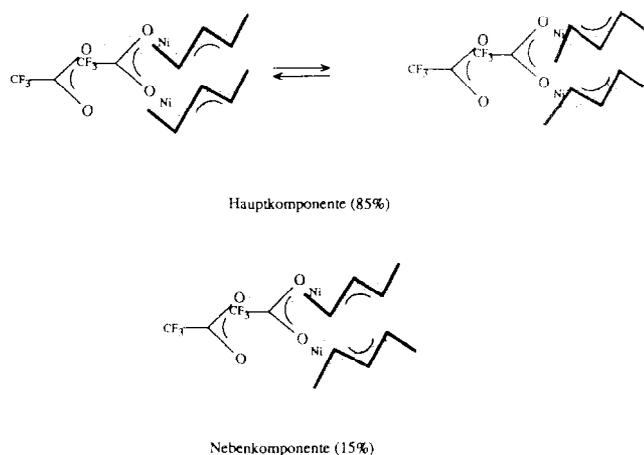
der erwarteten  $C_{2v}$ -Symmetrie ab, so daß der Komplex lediglich eine exakte 2-zählige Achse aufweist. Die Verdrillung des Komplexes kann durch eine Annäherung der beiden Metallatome bei gleichen Winkeln in den Ni[Pd]–O–C–O–Ni[Pd]-Ketten erklärt werden. Der Grund für diese Verzerrung läßt sich sowohl auf Packungseffekte im Kristall, als auch auf eine schwache Metall–Metall–Wechselwirkung zurückführen, wobei letzteres wegen des langen Ni–Ni[Pd]–Abstandes 3.042(2)[3.086(1)] Å und der unverzerr-

TABELLE 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Bis( $\mu$ -trifluoroacetato)-diallyl-dipalladiumkomplexe **5b–8b** (200 MHz,  $\delta$  bezogen auf TMS, *J* in Hz); unsystematische Numerierung angegeben

Komplex	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$\delta_4$	$\delta_5$	<i>J</i> (Hz)	Messtemperatur (°C)	Lösungsmittel
<b>5b</b> <sup>a</sup>	5.62m	3.08d	4.14d			$J_{1,2} = 12.2$ $J_{1,3} = 6.8$	27	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>6b</b> <sup>b</sup>	5.30t	3.73m	1.16d			$J_{1,2} = 10.8$ $J_{2,3} = 6.4$	27	CDCl <sub>3</sub>
<b>7b</b> <sup>c</sup>	5.35t	1.92/2.39m	4.74m	1.25m		$J_{1,3} = 7.9$ $J_{2,3} = 8.1$	27	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>8b</b> <sup>d</sup>	2.28s	2.90s	3.92s				27	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

M = Ni, Pd





Schema 2.

ten Koordinationsebenen der Metallatome als unwahrscheinlich erscheint. Eine abstoßende Wechselwirkung der anti-H-Atome an den beiden  $\eta^3$ -Methylallylgruppen ist aufgrund des großen C(1)···C(3)\*-Abstandes 4.13[4.24] Å ebenfalls auszuschließen. Beide Verbindungen (**8a** und **8b**) weisen hohe thermische Bewegungsparameter der F-Atome auf, die auf eine ungehinderte Rotation der CF<sub>3</sub>-Gruppen um die C(5)–C(6)-Achse hinweisen, welche im Fall der Verbindung **8a** als Fehlordnung der CF<sub>3</sub>-Gruppe im Kristall aufgelöst werden konnte. In ihrer Geometrie unterscheiden sich **8a** und **8b** im wesentlichen durch die Metall–O- und Metall–C-Abstände, die für **8b** aufgrund des größeren kovalenten Radius von Pd syste-

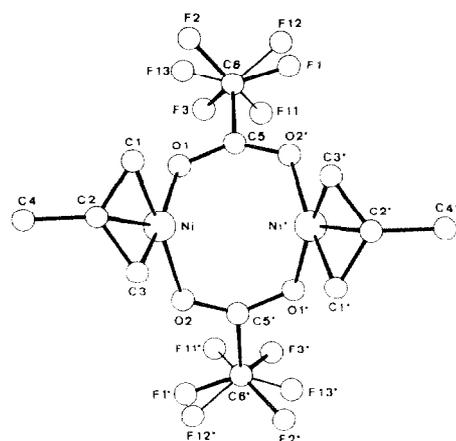


Abb. 1. Kristallstruktur von **8a** (Ni). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°). Ni···Ni\* 3.042(2), Ni–O(1) 1.928(5), Ni–O(2) 1.936(5), Ni–C(1) 1.978(8), Ni–C(2) 1.987(7), Ni–C(3) 1.973(8), O(1)–C(5) 1.239(9), O(2)–C(5)\* 1.230(9), C(1)–C(2) 1.39(1), C(2)–C(3) 1.40(1); O(1)–Ni–O(2) 94.0(2), C(5)–O(1)–Ni 125.2(5), C(5)\*–O(2)–Ni 126.5(5), C(1)–C(2)–C(3) 113.9(7), O(1)–C(5)–O(2)\* 130.7(7).

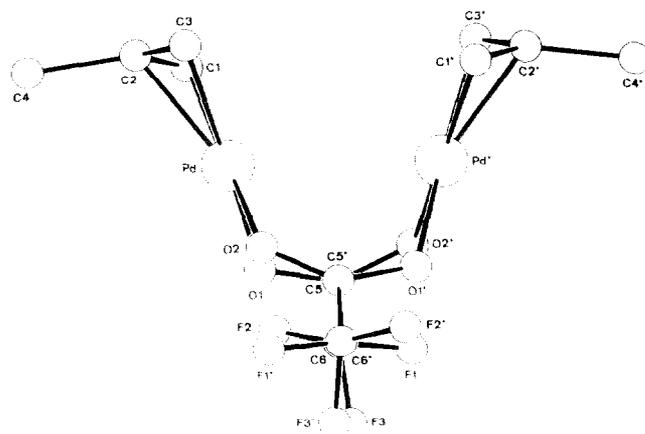


Abb. 2. Kristallstruktur von **8b** (Pd). Projektion auf eine Ebene durch die beiden Pd Atome, um den Winkel (36°) zwischen den Koordinationsebenen darzustellen. Pd···Pd\* 3.086(1), Pd–O(1) 2.114(4), Pd–O(2) 2.145(4), Pd–C(1) 2.073(5), Pd–C(2) 2.129(4), Pd–C(3) 2.096(5), O(1)–C(5) 1.243(7), O(2)–C(5)\* 1.239(7), C(1)–C(2) 1.369(7), C(2)–C(3) 1.422(7); O(1)–Pd–O(2) 92.2(2), C(5)–O(1)–Pd 123.8(3), C(5)\*–O(2)–Pd 124.3(4), C(1)–C(2)–C(3) 116.1(5), O(1)–C(5)–O(2)\* 131.6(5).

matisch länger sind; der Metall–Metall-Abstand wird dadurch allerdings kaum beeinflusst.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas (Argon) durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker AM 200 FT. IR-Spektren: 7199 FT Nicolet. Massenspektren: Varian MAT 311 A DF bei 70 eV. Die Verbindungen **1a–4a** [4] und **1b–4b** [5b] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

TABELLE 2. Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter ( $\text{Å}^2$ ) von **8a**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Ni	0.2048(1)	0.1266(1)	0.1957(1)	0.049
F(1)	0.047(1)	0.347(1)	0.4932(8)	0.088
F(2)	–0.028(1)	0.165(1)	0.4558(7)	0.088
F(3)	–0.072(1)	0.333(1)	0.3784(7)	0.088
F(11)	–0.009(1)	0.401(1)	0.415(1)	0.121
F(13)	–0.075(1)	0.238(1)	0.411(1)	0.121
F(12)	0.063(1)	0.282(1)	0.5171(9)	0.121
O(1)	0.0950(4)	0.1937(5)	0.2874(3)	0.068
O(2)	0.2065(5)	0.2731(4)	0.1204(4)	0.070
C(1)	0.2214(8)	–0.0342(7)	0.2571(6)	0.071
C(2)	0.2313(7)	–0.0468(6)	0.1605(5)	0.056
C(3)	0.3196(7)	0.0291(7)	0.1202(6)	0.067
C(4)	0.1367(9)	–0.1133(7)	0.1047(6)	0.077
C(5)	0.1262(7)	0.2548(7)	0.3561(5)	0.062
C(6)	0.0208(9)	0.273(1)	0.430(1)	0.132

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$ .

TABELLE 3. Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter ( $\text{\AA}^2$ ) von **8b**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Pd	0.2006(1)	0.1314(1)	0.1942(1)	0.041
F(1)	0.0383(4)	0.3208(6)	0.5132(3)	0.139
F(2)	-0.0486(6)	0.1834(7)	0.4580(5)	0.248
F(3)	-0.0583(6)	0.3631(8)	0.4170(7)	0.315
O(1)	0.0788(3)	0.2089(4)	0.2905(3)	0.067
O(2)	0.2029(5)	0.2904(3)	0.1093(3)	0.070
C(1)	0.2156(5)	-0.0369(5)	0.2554(4)	0.063
C(2)	0.2288(5)	-0.0529(4)	0.1608(3)	0.052
C(3)	0.3157(5)	0.0211(5)	0.1161(4)	0.061
C(4)	0.1355(6)	-0.1185(5)	0.0969(5)	0.079
C(5)	0.1100(4)	0.2616(5)	0.3633(4)	0.059
C(6)	0.0066(5)	0.2836(7)	0.4353(5)	0.096

$$^a U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j).$$

### 3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Verbindungen **5a–8a**

#### 3.1.1. Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-diallyl-dinickel(II) **5a**

$\eta^3$ -Allylnickelchlorid **1a** (2.78 g, 20.56 mmol) wird bei  $-20^\circ\text{C}$  in 50 ml Methylenchlorid gelöst und unter starkem Rühren zu einer auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension Silbertrifluoracetat (4.60 g, 20.83 mmol) in 50 ml Methylenchlorid gegeben. Nach kurzer Zeit färbt sich die dunkelrote Reaktionsmischung orangebraun. Man rührt noch zwei Stunden lang bei  $-70^\circ\text{C}$ , filtriert ausgefallenes Silberchlorid über eine mit Trockeneis gekühlte  $\text{D}_3$ -Fritte mit Celite als Filtrierhilfe ab und entfernt das Solvens bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene. Das erhaltene Rohprodukt wird bei  $0^\circ\text{C}$  in 35 ml Diethylether aufgenommen, über eine  $\text{D}_3$ -Fritte filtriert und bei  $-78^\circ\text{C}$  erneut nach Zugabe von etwa 20 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Nach drei Tagen Stehen wird die Mutterlauge mit einem Tauchfrittenheber abgedrückt und der erhaltene mikrokristalline Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 3.99 g (91% d.Th.) orangebraunes Pulver. Zers.  $93^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  424 ( $\text{M}^+$ , 9%), 212 ( $\text{M}^+/2$ , 6%), 41 (100%). IR (KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )): 2930w ( $\text{CH}_2$ ), 1660s (COO), 790m ( $\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS): Hauptkomponente (70%)  $\delta = 6.24$  (1 H, H-1) und 5.73 (1 H, H-1); 3.31 (2 H, H-3) und 3.18 (2 H, H-3); 2.78 (2 H, H-2) und 2.46 (2 H, H-2); Nebenkomponente (20%)  $\delta = 6.10$  (1 H, H-1); 3.21 (2 H, H-3); 2.57 (2 H, H-2); Nebenkomponente (10%)  $\delta = 6.38$  (1 H, H-1); 2.37 (2 H, H-2). (Gef.: C, 28.4; H, 2.39; F, 26.82; Ni, 27.73.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{F}_6\text{Ni}_2$  ber.: C, 28.22; H, 2.37; F, 26.79; Ni, 27.58%).

#### 3.1.2. Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-dipentenyl-dinickel(II) **6a**

Ansatz:  $\eta^3$ -Pentenylnickelbromid **2a** (3.09 g, 14.87 mmol) und Silbertrifluoracetat (3.31 g, 14.98 mmol) in

100 ml Methylenchlorid. Man erhält 3.18 g (89% d.Th.) hellbraunes Pulver. Zers.  $145^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  480 ( $\text{M}^+$ , 5%), 410 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_{10}$ , 3%), 366 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$ , 8%), 69 ( $\text{C}_3\text{H}_9$ , 74%). IR (KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )): 2960w (CH), 1670s (COO), 790m ( $\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ , Toluol- $d_8$ , TMS): Signalzuordnung aus COSY-Spektrum: Hauptkomponente (85%) 1. Pentenylgruppe  $\delta = 4.63$  (t, 1 H, H-1  $^3J_{(1,2)} = 11.5$  Hz); 2.29 (m, 2 H, H-2,  $^3J_{(2,3)} = 7$  Hz); 0.30 (d, 6 H, H-3); 2. Pentenylgruppe  $\delta = 4.19$  (t, 1 H, H-1  $^3J_{(1,2)} = 11.9$  Hz); 2.29 (m, 2 H, H-2,  $^3J_{(2,3)} = 6.4$  Hz); 0.19 (d, 6 H, H-3); Nebenkomponente (15%)  $\delta = 4.74$  (t, 1 H, H-1  $^3J_{(1,2)} = 11.9$  Hz); 2.13 (m, 2 H, H-2,  $^3J_{(2,3)} = 7.0$  Hz); 0.22 (d, 6 H, H-3). (Gef.: C, 34.79; H, 4.08; F, 23.64; Ni, 23.88.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{F}_6\text{Ni}_2$  ber.: C, 34.91; H, 3.77; F, 23.67; Ni 24.37%).

#### 3.1.3. Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-dicyclooctenyl-dinickel(II) **7a**

Ansatz:  $\eta^3$ -Cyclooctenylnickelchlorid **3a** (2.84 g, 13.97 mmol) und Silbertrifluoracetat (3.09 g, 13.99 mmol) in 80 ml Methylenchlorid. Man erhält 3.01 g (77% d.Th.) karminrotes Pulver. Zers.  $53^\circ\text{C}$ . MS: Totalzersetzung. IR (KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )): 2940w ( $\text{CH}_2$ ), 1680s (COO), 790s ( $\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ , Toluol- $d_8$ , TMS):  $\delta = 5.21$  (t, 1 H, H-1); 1.90 (m.br, 4 H, H-2,  $^3J_{(2,3)} = 8.5$  Hz); 3.32 (q, 2 H, H-3,  $^3J_{(1,3)} = 8.1$  Hz); 1.14 (m.br, 6 H, H-4-5). (Gef.: C, 41.93; H, 4.44; F, 18.65; Ni, 19.20.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{F}_6\text{Ni}_2$  ber.: C, 42.76; H, 4.66; F, 20.29; Ni, 20.89%).

#### 3.1.4. Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-di(2-methyl)allyl-dinickel(II) **8a**

Ansatz: (2-Methyl)allylnickelchlorid **4a** (2.03 g, 13.61 mmol) und Silbertrifluoracetat (3.06 g, 13.85 mmol) in 100 ml Methylenchlorid. Man erhält 2.84 g (92% d.Th.) rote Kristalle; Zers.  $55^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  452 ( $\text{M}^+$ , 18%), 226 ( $\text{M}^+$ , 8%), 168 (87%), 113 (100%). IR (KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )): 3090w ( $\text{CH}_2$ ), 3000w ( $\text{CH}_3$ ), 1675s (COO), 1385w ( $\text{CH}_3$ ), 730m ( $\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS): Hauptkomponente (78%)  $\delta = 2.71$  (s, 3 H, H-1); 3.01 (s, 2 H, H-3); 2.18 (s, 2 H, H-2). (Gef.: C, 31.85; H, 3.12; F, 25.05; Ni, 25.83.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{F}_6\text{Ni}_2$  ber.: C, 31.77; H, 3.11; F, 25.13; Ni, 25.88%).

Kristallstrukturanalyse von **8a**: Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_4\text{Ni}_2$ , Molmasse 453.7, Kristallgröße  $0.07 \times 0.19 \times 0.24$  mm,  $a = b = 10.957(1)$ ,  $c = 14.327(3)$   $\text{\AA}$ ,  $V = 1720.1$   $\text{\AA}^3$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.75$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 34.25$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 912$  e,  $Z = 4$ , Kristallsystem tetragonal, Raumgruppe  $P\bar{4}n2$  (Nr. 118), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 1.54178$   $\text{\AA}$ , Meßmethode  $\omega-2\theta$ , 5779 gemessene Reflexe, ( $\pm h, \pm k, +l$ ),  $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.63$   $\text{\AA}^{-1}$ , empirische Absorptionskorrektur (min: 0.888, max: 0.999), 1786 unabhängige und 1717 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 102 verfeinerte Parameter; Schweratom-Me-

thoden, H-Atom-Positionen berechnet und in die Least-squares-Verfeinerung nicht aufgenommen,  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.060$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ], Verfeinerung der invertierten Struktur ergab  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.064$ , max. Restelektronendichte  $1.39 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , 50:50 Fehlordnung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen.

### 3.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Verbindungen **5b–8b**:

#### 3.2.1. Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-diallyl-dipalladium(II) **5b**

Unter starkem Rühren wird eine Lösung von  $\eta^3$ -Allylpalladiumchlorid **1b** (4.02 g, 21.98 mmol) in 50 ml Methylenchlorid bei  $-30^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von Silbertrifluoracetat (5.11 g, 23.13 mmol) in 50 ml Methylenchlorid gegeben. Man rührt die Reaktionsmischung 2.5 Stunden lang bei  $-30^\circ\text{C}$ . Eine Farbänderung ist nicht zu beobachten. Anschließend filtriert man das ausgefallene Silberchlorid zweimal über eine  $\text{D}_3$ -Fritte mit Celite als Filtrierhilfe ab und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene. Der Rückstand wird zweimal mit etwa 20 ml kaltem Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 5.34 g (93% d.Th.) gelben Feststoff. Zers.  $128^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  520 ( $\text{M}^+$ , 12%), IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3090w ( $\text{CH}_2$ ), 1660s (COO), 790m ( $\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $27^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS):  $\delta = 5.62$  (m, 1 H, H-1); 3.08 (d, 2 H, H-2<sub>anti</sub>,  $^3J_{(2,1)} = 12.2$  Hz); 4.14 (d, 2 H, H-3<sub>syn</sub>,  $^3J_{(3,1)} = 6.8$  Hz). (Gef.: C, 23.17; H, 1.98; F, 21.16; Pd, 40.66.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{F}_6\text{Pd}_2$  ber.: C, 23.03; H, 1.93; F, 21.88; Pd 40.85%).

#### 3.2.2. Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-dipentenyl-dipalladium(II) **6b**

Ansatz:  $\eta^3$ -Pentenylpalladiumbromid **2b** (4.50 g, 17.62 mmol) und Silbertrifluoracetat (5.12 g, 23.18 mmol) in 100 ml Methylenchlorid. Man erhält 4.70 g (93% d.Th.) gelben Feststoff. Zers.  $125^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  576 ( $\text{M}^+$ , 7%), 462 ( $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{COOH}$ , 15%), 288 ( $\text{M}^+/2$ , 18%), 67 (100%). IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 2980w (CH), 1660s (COO), 1380w ( $\text{CH}_3$ ), 790w ( $\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $27^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 5.30$  (t, 1 H, H-1); 3.73 (m, 2 H, H-2,  $^3J_{(2,1)} = 10.8$  Hz); 1.16 (d, 6 H, H-3,  $^3J_{(2,3)} = 6.4$  Hz). (Gef.: C, 29.24; H, 3.18; F, 19.81; Pd, 36.71.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{F}_6\text{Pd}_2$  ber.: C, 29.14; H, 3.14; F, 19.75; Pd, 36.88%).

#### 3.2.3. Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-dicyclooctenyl-dipalladium(II) **7b**

Ansatz:  $\eta^3$ -Cyclooctenylpalladiumchlorid **3b** (1.3 g, 5.18 mmol) und Silbertrifluoracetat (1.19 g, 5.39 mmol) in 50 ml Methylenchlorid. Man erhält 1.08 g (63% d.Th.) zitronengelbes Pulver. Zers.  $62^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  656

( $\text{M}^+$ , <1%), weitere charakteristische Ionen (<1%) mit 544, 432, 318, 212, 108 ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ , 27%). IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100w (CH), 2950s ( $\text{CH}_2$ ), 1685s (COO), 770m ( $\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $27^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5.35$  (t, 1 H, H-1,  $^3J_{(1,3)} = 7.9$  Hz); 2.39 (m, 2 H, H-2<sub>endo</sub>,  $^3J_{(2endo,3)} = 8.1$  Hz); 1.92 (m, 2 H, H-2<sub>exo</sub>,  $^3J_{(2exo,3)} = 8.1$  Hz); 4.74 (m, 2 H, H-3); 1.52 (m, 6 H, H-4-5). (Gef.: C, 36.47; H, 3.87; F, 17.31; Pd, 31.13.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{F}_6\text{Pd}_2$  ber.: C, 36.55; H, 3.98; F, 17.34, Pd, 32.38%).

#### 3.2.4. Bis( $\mu$ -trifluoracetato)-di(2-methyl)allyl-dipalladium(II) **8b**

Ansatz: (2-Methyl)allylpalladiumchlorid **4b** (1.27 g, 6.45 mmol) und Silbertrifluoracetat (1.46 g, 6.61 mmol) in 100 ml Methylenchlorid. Man erhält 1.68 g (95% d.Th.) blaßgelben Feststoff; Zers.  $135^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  548 ( $\text{M}^+$ , 11%), 161 (100%). IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 3090w ( $\text{CH}_2$ ), 1665s (COO), 1410w ( $\text{CH}_3$ ), 790m ( $\text{CF}_3$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  (188 MHz,  $27^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  extern):  $\delta = -74.98$  (s,  $\text{CF}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $27^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS):  $\delta = 2.28$  (s, 3 H, H-1); 2.90 (s, 2 H, H-2<sub>anti</sub>); 3.92 (s, 2 H, H-3<sub>syn</sub>). (Gef.: C, 26.20, H, 2.49; F, 20.59; Pd, 38.83.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{F}_6\text{Pd}_2$  ber.: C, 26.25; H, 2.57, F, 20.76, Pd, 38.76%).

Kristallstrukturanalyse von **8b**: Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_4\text{Pd}_2$ , Molmasse 549.1, Kristallgröße  $0.36 \times 0.47 \times 0.22$  mm,  $a = b = 11.127(1)$ ,  $c = 14.266(1)$  Å.  $V = 1766.4$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}} = 2.07$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 20.81$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1056$  e,  $Z = 4$ , Kristallsystem tetragonal, Raumgruppe  $P4n2$  (Nr. 118), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 0.71069$  Å, Meßmethode  $\omega-2\theta$ , 10801 gemessene Reflexe, ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $+l$ ).  $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70$  Å<sup>-1</sup>, 2589 unabhängige und 2529 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 109 verfeinerte Parameter; Schweratom-Methoden, H-Atom-Positionen berechnet und in die Least-squares-Verfeinerung nicht aufgenommen.  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.035$  [ $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ], max. Restelektronendichte  $1.55 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  ( $0.97$  Å von F3) weist auf eine Rotationsfehlordnung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe hin. Weitere Angaben zu den kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57090, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Literatur

- G. Wilke (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), *DB Patent 1190939*, Prior. 18.4.1962.
- (a) G. Wilke (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), *US Patent 3379706* (1968), Univers prior. 10.8.1963; (b) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Temaka, E. Steinrück, D. Walter und H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 151.

- 3 (a) F. Dawans, J.C. Marechal und Ph. Teyssie, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 259; (b) D. Robinson und B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 367; (c) P.W.N.M. van Leeuwen und A.P. Praat, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 501; (d) P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1971.
- 4 (a) E.O. Fischer und G. Bürger, *Z. Naturforsch.*, 16b (1961) 77; (b) G. Wilke (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), *DB Patent 1194417*, Prior. 10.8.1963.
- 5 W. Bock, B. Gabor, R. Mynott, R. Neidlein, M. Neumann und G. Wilke, *Chem. Ber.*, eingereicht; M. Neumann, *Dissertation*, Universität Bochum, 1991.
- 6 (a) J. Smidt und W. Hafner, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 284; (b) Y. Tatsuno, T. Yoshida und S. Otsuka, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 101.
- 7 M.J. Baillie, D.H. Brown, K.C. Moss und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 3110.