

JOM 23581

Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen

VIII*. Synthese und Eigenschaften

von $\text{Li}_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2(\text{D})_x$ – Molekülstruktur
von $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2$

Hans-Otto Fröhlich und Ralf Wyrwa

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, O-6900 Jena (Deutschland)

Helmar Görls¹

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Universität Jena, Lessingstr. 12, O-6900 Jena (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Januar 1993)

Abstract

$[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2]$ (**1**) was prepared by treatment of (1,5-COD)PdCl₂ with $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Li}$ in diethyl ether. By substituting other n-donor for the diethyl ether in **1**, derivatives of the composition $[(\text{D})_x\text{Li}_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2]$ (D = N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA), x = 2 (**2**); N, N, N', N', N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), x = 2 (**3**); tetrahydrofuran (THF), x = 4 (**4**)) are obtained. The complexes **1–4** have been characterized by elemental and DTA analysis, and complexes **2** and **3** by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy as well. The crystal structure of **4** has been determined by an X-ray diffraction study. The crystal data and the final R values are as follows: space group $P\bar{1}$ (Z = 1) with cell parameters a = 9.060(7) Å, b = 9.126(9) Å, c = 9.723(6) Å, α = 107.46(4)°, β = 91.20(4)°, γ = 116.23(3)°, R = 0.041, R_w = 0.050. The structural details are discussed. The first results of the reaction of **2** with CO are described, and IR investigation of the reaction mixture suggest that carbonyl cluster dianions of the composition $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3]_n^{2-}$ are present in solution. Other products of this reaction are 1-butylcyclopentanol, cyclopentanone and cyclopentanol.

Zusammenfassung

$[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2]$ (**1**) wurde durch Umsetzung von (1,5-COD)PdCl₂ mit $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{Li}$ in Diethylether dargestellt. Die Substitution von Diethylether in **1** durch andere n-Donoren ergibt Derivate der Zusammensetzung $[(\text{D})_x\text{Li}_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2]$ (D = N, N, N', N'-Tetramethylethylenediamin (TMEDA), x = 2 (**2**); N, N, N', N', N''-Pentamethyldiethylenetriamin (PMDETA), x = 2 (**3**); Tetrahydrofuran (THF), x = 4 (**4**)). Die Komplexe wurden charakterisiert durch Elementaranalyse und DTA, **2** und **3** auch ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch. Die Kristallstruktur von **4** wurde röntgenographisch bestimmt. Folgende Kristalldaten und R-Werte wurden ermittelt: Raumgruppe $P\bar{1}$ (Z = 1) mit den Gitterparametern a = 9.060(7) Å, b = 9.126(9) Å, c = 9.723(6) Å, α = 107.46(4)°, β = 91.20(4)°, γ = 116.23(3)°, R = 0.041, R_w = 0.050. Die strukturellen Details werden diskutiert. Erste Ergebnisse der Umsetzung von **2** mit CO werden beschrieben. IR-Untersuchungen des Reaktionsgemisches lassen vermuten, daß Carbonyl-Clusterdianionen der Zusammensetzung $[\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3]_n^{2-}$ vorliegen. Andere Produkte der Reaktion sind 1-Butylcyclopentanol, Cyclopentanon und Cyclopentanol.

Correspondence to: Prof. Dr. H.-O. Fröhlich.

* VII. Mitteilung, vgl. Lit. 18.

¹ Kristallstrukturanalyse

1. Einleitung

Metallacycloalkane, besonders Metallacyclopentane der Nebengruppenelemente, sind bedeutungsvoll bei

katalytischen Prozessen wie der [2 + 2]-Cycloaddition von Olefinen [1–3], der Oligomerisierung von 1,3- [4,5] und 1,2-Dienen [6–11], der Isomerisierung gespannter carbocyclischer Ringe [12], der Olefinmetathese [13] und als Reagenzien in der organischen Synthese [14,15].

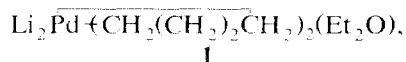
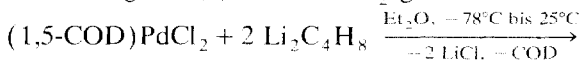
Die vielfältige Verwendbarkeit der Metallacyclopentane sowie ihre im Vergleich zu entsprechenden acyclischen Verbindungen oft signifikant größere thermische Stabilität, die überwiegend auf die für eine intramolekulare β -Hydrideliminierung ungünstige stereoelektronische Besonderheit des gewöhnlich in einer Briefumschlagform vorliegenden metallacyclischen Systems zurückzuführen ist, unterstreicht, daß diese Klasse organometallischer Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaften aufweist und ungewöhnliche Reaktionen und Umwandlungen eingehen kann. In diesem Zusammenhang haben wir uns in jüngster Zeit der Synthese und Untersuchung neuartiger Metallacyclopentan-Komplexe der 10. Gruppe zugewandt [16–18], die sich von den bereits bekannten Metallacyclopentanverbindungen der Typen $\text{L}_m\text{M}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})$ und $\text{L}_m\text{XYM}'(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})$ (L = Neutralligand; M = Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} ; X = einwertiges Anion; Y = einwertiger Organylrest, einwertiges Anion; m = 0, 1, 2; M' = Pt^{IV}) [19–31] dadurch unterscheiden, daß sie die Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{M}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2(\text{L})_n$ aufweisen, somit formal "at-Komplexe" darstellen und am Zentralatom außer Butan-1,4-diyl-Resten keine weiteren Neutralliganden gebunden sind.

Im folgenden wird über die Synthese, Eigenschaften und Reaktivität der ersten metallacyclischen "at-Komplexe" des Palladium(II) sowie über das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Vertreters dieses neuen Verbindungstyps berichtet.

2. Ergebnisse

2.1. Darstellung der Palladacyclopentan-Komplexe

Die Reaktionen von 1,4-Dilithiobutan mit in Diethylether suspendiertem PdCl_2 sowie mit $[(\text{Cyclohexen})\text{PdCl}_2]_2$ führten vorwiegend zur Abscheidung von metallischem Palladium. Erfolgreicher war die Umsetzung von (1,5-COD) PdCl_2 gemäß



bei der ein Molekül Diethylether enthaltendes Dilithium-bis(butan-1,4-diyl)palladat(II) **1** entstand.

Die von uns beschriebenen entsprechenden Nickel(II)- und Platin(II)-Komplexe enthalten nach Trocknung ebenfalls nur 1 Diethylether pro Formeleinheit [16–18]. Vergleichbare einzähnige

Alkylreste aufweisende "at-Komplexe" der allgemeinen Formel $\text{Li}_2\text{M}(\text{R})_4(\text{L})_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) wurden bisher nur vom Nickel(II) isoliert [32], vom Palladium(II) und Platin(II) konnten sie NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden [33,34], wobei sich überraschend ergab, daß die Bildung von $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CH}_3)_4$ aus (1,5-COD) $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$ und LiCH_3 in Diethylether eine endotherme Reaktion ist.

Fügt man zu einer Suspension von **1** in Ether TMEDA im Überschuß hinzu, so entsteht in guter Ausbeute eine farblose kristalline Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2$, **2**. Die diamagnetische Substanz zersetzt sich, wie eine DTA-Untersuchung ergab, bei 169°C. Dies ist eine recht hohe Zersetzungstemperatur für eine nicht durch π -acide bzw. sterisch aufwendige Liganden stabilisierte, β -Wasserstoff enthaltende homoleptische Palladium(II)-Verbindung.

Auf analoge Weise erhält man aus PMDETA und **1** den Komplex $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2$, **3**. Die Verbindung ist im Vergleich zu **2** thermisch weniger stabil. Sie zersetzt sich bereits bei 112°C.

Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß TMEDA im besonderen Maße zur Erhöhung der Zersetzungstemperatur solcher Komplexe beiträgt; auch die entsprechenden Platin(II)- und Nickel(II)-Vertreter besitzen vergleichsweise hohe Zersetzungstemperaturen von 249°C und 182°C.

Die Umkristallisation von **2** in Tetrahydrofuran ergibt $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2$, **4**. Von diesem Komplex konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

2.2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** und **3**

Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurden **2** und **3** in C_6D_6 gelöst. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** weist vier, das von **3** fünf Signale auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** bzw. **3** sind erwartungsgemäß vier bzw. sechs Signale zu beobachten. Vergleiche mit Spektren der bereits untersuchten Nickel(II)- und Platin(II)-Verbindungen des gleichen Typs führten zu der in Tabelle 1 wiedergegebenen Zuordnung.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Wasserstoffatome der α - CH_2 -Gruppen von **3** gegenüber denen von **2** etwas stärker abgeschirmt sind. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß infolge stärkerer Komplexierung des Lithiums durch PMDETA die Wechselwirkung der Alkalimetallatome mit den Carbanionen der Butan-1,4-diyl-Liganden sowie dem Zentralatom geschwächt, die Anionennatur der zentralen " $[\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2]^{2-}$ -Einheit" stärker ausgeprägt und damit die

TABELLE 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2** und **3** in C_6D_6 (δ in ppm)

Strukturelement	^1H -NMR-Daten ^a		^{13}C -NMR-Daten	
	2	3	2	3
Pd- CH_2	0.94,8,t	0.86,8,t	21.50	21.06
Pd- CH_2 - CH_2	2.28,8,m	2.22,8,m	37.48	38.03
- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.08,24,s	2.18,24,s	45.97	46.16
> $\text{N}-\text{CH}_3$	-	2.17,6,s	-	43.31
$\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_2)_2$	-	2.11	-	55.13
$\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1.83,8,s	2.11 }16,m	56.83	56.89

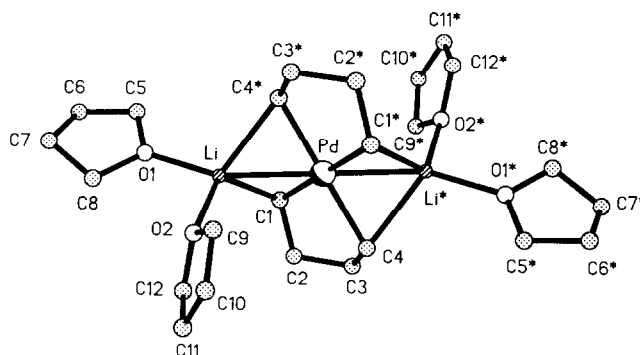
^a Die Angaben in ihrer Reihenfolge bedeuten: chemische Verschiebung (δ), relative Intensität, Multiplizität.

Abschirmung der Wasserstoffatome der α - CH_2 -Gruppen erhöht wird.

Vergleichbar hiermit sind Ergebnisse ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen des analog zusammengesetzten Nickel(II)-Komplexes, $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)_2$, [17].

Während in Deuterobenzol, in dem die Verbindung wahrscheinlich als "Kontaktionenpaar" vorliegt, für die Wasserstoffatome der α - CH_2 -Gruppen eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = +0.63$ ermittelt wurde, findet man in Deuterotetrahydrofuran-Lösungen der Verbindung für die Ni- CH_2 -Gruppen einen Wert von $\delta_{\text{H}} = -0.21$. Nahezu der gleiche Wert ($\delta_{\text{H}} = -0.22$) wurde auch für die Ni- CH_2 -Gruppen des Nickelacyclopentanrings des in Deuterotetrahydrofuran gelösten Nickel(0)-Komplexes $(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)(\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_8)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ gefunden [35].

Aus der Literatur [28,30] ist zu entnehmen, daß—soweit Zuordnungen der Signale erfolgten—die Signal-lagen für die Wasserstoffatome der α - und β - CH_2 -Gruppen der Palladacyclopentanringe der wenigen bisher beschriebenen Neutralkomplexe des Typs $[\text{Pd}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)_2\text{L}_2]$ sehr differieren. In der Regel wirken dabei, wie zu erwarten, die Liganden L mit π -acidem Charakter entschirmend auf die Wasserstoffatome der α - CH_2 -Gruppen ($\delta_{\text{H}} \geq 1.7$), während n-Donatoren eine Verschiebung nach höherem Feld hervorrufen. So wurden für den in Deuterobenzol gelösten Komplex $[\text{Pd}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)(\text{TMEDA})]$ folgende Werte gemessen: α - und β - CH_2 : $\delta_{\text{H}} = 0.9$ – 1.6 , $\text{N}-\text{CH}_3$ und $\text{N}-\text{CH}_2$: $\delta_{\text{H}} = 2.2$ – 2.3 . Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Pd}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)_2$ **2**, so zeigt sich, daß hinsichtlich der Signallagen eine erstaunliche Übereinstimmung besteht und daß die den Wasserstoffatomen der α - CH_2 -Gruppen der beiden Verbindungen zuzuordnenden chemischen Verschiebungen von etwa 0.9 ppm weitgehend identisch sind—ein weiteres Indiz für den geringen Ionenkomplexcharakter von in Deuterobenzol gelöstem **2**.

Abb. 1. Molekülstruktur von **4**.

2.3. Röntgenstrukturuntersuchung von **4**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **4** zeigt Abb. 1. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Tabelle 3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Das Molekül von **4** ist zentrosymmetrisch, wobei das Palladiumatom das Symmetriezentrum besetzt. Das Zentralatom ist planar von den vier Carbanionen C(1), C(4), C(1)* und C(4)* umgeben. Der Neigungswinkel der Achse Li-Pd-Li* gegenüber der Koordinations-ebene beträgt $42.7(2)^\circ$. Die Abstände Li-C(1) 2.344(5) Å und Li-C(4)* (2.355(5) Å) sind nahezu identisch. Der mittlere Pd-C-Abstand beträgt 2.126(2) Å und ist erwartungsgemäß etwas länger als der in dem durch den Neutralliganden 2,2'-Dipyridyl stabilisierten Palladacyclopentan-Komplex $[\text{Pd}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)_2(2,2'\text{-Dipy})]$ (2.044(8) Å) [28]. Der Abstand der Lithiumatome vom Palladium beträgt 2.457(4) Å und

TABELLE 2. Kristallographische Daten für **4**

Kristallmorphologie	farb- und regelloser Kristall
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Pd}$
Molekulargewicht	$M_r = 520.9 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 9.060(7) \text{ (Å)}$ $\alpha = 107.46(4) (^\circ)$ $b = 9.126(9) \text{ (Å)}$ $\beta = 91.20(4) (^\circ)$ $c = 9.723(6) \text{ (Å)}$ $\gamma = 116.23(3) (^\circ)$
Elementarzellenvolumen	$V = 676(1) \text{ (Å}^3)$
Dichte (ber.)	$D_c = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$
Formeleinheiten	$Z = 1$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7.0 \text{ (cm}^{-1}) \text{ (Mo-K}\alpha)$
θ_{max}	32°
symmetrieunabhängige Reflexe	4690 (aus 4930)
beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4665
R	0.041
R_w	0.050
Restelektronendichte	1.49 e Å^{-3} (0.8 Å vom Pd-Atom)

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für **4**

Bindungsabstände			
Pd–C(1)	2.127(2)	Pd–C(4)	2.126(2)
Pd–Li	2.457(4)	O(2)–C(9)	1.423(5)
O(1)–C(5)	1.419(4)	O(2)–Li	1.967(5)
O(1)–C(8)	1.415(3)	O(2)–C(12)	1.414(5)
O(1)–Li	1.978(5)	C(1)–C(2)	1.528(4)
C(1)–Li	2.344(5)	C(2)–C(3)	1.508(4)
C(3)–C(4)	1.516(4)	C(4)–Li	2.355(5)
C(5)–C(6)	1.478(5)	C(6)–C(7)	1.498(6)
C(7)–C(8)	1.470(5)	C(9)–C(10)	1.447(7)
C(10)–C(11)	1.457(9)	C(11)–C(12)	1.395(8)
Bindungswinkel			
C(1)–Pd–C(4)	82.23(9)	O(1)–C(5)–C(6)	107.1(3)
C(1)–Pd–Li	61.0(1)	C(5)–C(6)–C(7)	104.4(3)
C(4)–Pd–Li	118.8(1)	C(6)–C(7)–C(8)	103.5(3)
C(5)–O(1)–C(8)	109.6(2)	O(1)–C(8)–C(7)	107.2(3)
C(5)–O(1)–Li	125.1(2)	O(2)–C(9)–C(10)	106.7(4)
C(8)–O(1)–Li	125.4(2)	C(9)–C(10)–C(11)	107.1(4)
C(9)–O(2)–C(12)	108.8(3)	C(10)–C(11)–C(12)	107.6(4)
C(9)–O(2)–Li	119.2(2)	O(2)–C(12)–C(11)	108.7(5)
C(12)–O(2)–Li	124.7(3)	Pd–Li–O(1)	155.8(2)
Pd–C(1)–C(2)	109.4(2)	Pd–Li–O(2)	106.4(2)
Pd–C(1)–Li	66.5(1)	Pd–Li–C(1)	52.5(1)
C(2)–C(1)–Li	121.8(2)	O(1)–Li–O(2)	97.8(2)
C(1)–C(2)–C(3)	109.4(2)	O(1)–Li–C(1)	115.3(2)
C(2)–C(3)–C(4)	109.3(2)	O(2)–Li–C(1)	120.5(2)
Pd–C(4)–C(3)	109.5(2)	Pd–C(4)–Li	66.3(2)
C(3)–C(4)–Li	119.8(2)	Li–Pd–Li*	180.0(2)

ist geringer als die Summe der Kovalenzradien Pd–Li (2.51 Å), was auf eine bindende Wechselwirkung beider Metallatome schließen läßt. Die weiteren Ringkohlenstoffatome des Palladacyclopentanrings C(2) und C(3) liegen 0.300(3) Å bzw. 0.355(3) Å unter bzw. oberhalb der Koordinationsebene. Die Kohlenstoffabstände innerhalb des metallacyclischen Rings betragen: C(1)–C(2) 1.528(4) Å, C(2)–C(3) 1.508(4) Å, C(3)–C(4) 1.516(4) Å. Vergleicht man hiermit die entsprechenden C–C-Abstände im Neutralkomplex $[\text{Pd}(\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2})_2(2,2'\text{-Dipy})]$, so zeigt sich, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Abstände annähernd übereinstimmen. Die Lithiumatome, deren Koordinationszahl jeweils durch zwei THF-Moleküle auf fünf erhöht wird, sind integraler Bestandteil der Struktur der Verbindung.

2.4. Umsetzung von **2** mit CO

In ersten vororientierenden Versuchen setzten wir **2** mit CO in THF um, da in diesem Lösungsmittel auch die Palladiumverbindung in stärkerem Maße als "Ionen-Komplex" vorliegt, das Zentralatom also elektronenreicher ist, was im ersten Reaktionsschritt zu einer festeren Koordination des CO führen und damit die Reaktivität des Systems insgesamt erhöhen sollte

[36,37]. In der Tat lief die Reaktion bereits bei -40°C unter Normaldruck recht glatt ab. Die IR-Untersuchung der Lösung ergab im Absorptionsbereich verbrückter bzw. endständiger CO-Gruppen folgende Banden (in cm^{-1}): 1876sst, 1946m,sh, 2008sst. Die Ähnlichkeit dieses Bandensystems mit den IR-Spektren von Vertretern des Typs $[\text{M}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3]_n^{z-}$ (M = Ni, Pt) [38–40] läßt darauf schließen, daß in THF-Lösung ein analog zusammengesetzter, bisher noch nicht beschriebener Carbonylpalladat(2-)-Cluster vorliegt.

Die Ergebnisse der zur Zeit hierzu laufenden Untersuchungen werden demnächst mitgeteilt.

Nach vorsichtiger Acidolyse der Reaktionslösung und Abtrennung des Lösungsmittels konnten gaschromatographisch folgende organische Reaktionsprodukte identifiziert werden: 1-Butylcyclopentanol, Cyclopentanone, Cyclopentanol.

3. Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ AC 200 F (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50 MHz; als innerer Standard diente C_6H_6) aufgenommen. Für die gaschromatographischen Bestimmungen wurde der Gaschromatograph 138 der Firma Giede verwendet. Für die DTA-Untersuchungen stand ein Eigenbaugerät zur Verfügung. Die Substanzen wurden in kleine, am Boden nach innen gewölbte Glasröhrchen eingeschmolzen. In der Bodenwölbung befand sich der Meßfühler. Als Vergleichssubstanz diente Al_2O_3 . Die Aufheizgeschwindigkeit der Proben betrug 5.0 K min^{-1} .

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte an einem farblosen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur. Röntgenintensitäten bis zu $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ wurden in ω - 2θ -Abtastung gemessen. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.

Die Pattersonsynthese (SHELXS-86) [41] lieferte die Lage des Schweratoms und den größten Teil der Lagen der Nichtwasserstoffatome. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert (MOLEN [42] mit den darin angegebenen Quellen für die Atomformfaktoren). Die Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den Carbanionen C(1), C(4), C(1)* und C(4)*, in geometrisch idealisierten Lagen ($d(\text{C}-\text{H}) =$

0.96 Å) berechnet und in die Verfeinerung mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von $B_{\text{iso}} = 8.0 \text{ \AA}^2$ einbezogen. Die H-Atome des Butandiylrestes wurden in der Differenzfouriersynthese lokalisiert und im Least-Squares-Verfahren mit verfeinert. Der abschließende R -Wert konvergierte bei 0.041 ($R_w = 0.050$).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7513 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56889, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.1. Umsetzung von (1,5-COD)PdCl₂ mit Li(CH₂)₄Li zu Li₂Pd(̄CH₂(CH₂)₂CH₂)₂(Et₂O) 1

Zu 13 mmol 1,4-Dithiobutan in 70 ml Et₂O werden bei -78°C innerhalb 15 Min. 1.8 g (= 6.3 mmol) (1,5-COD)PdCl₂ gegeben. Anschließend wird bei langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur 4 Std. gerührt. Nun wird filtriert, das rotbraune Filtrat auf 50 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Die gebildeten Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt (falls erforderlich, noch einmal in Ether umkristallisiert) und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.4 g (= 20.4% d.Th.) C₁₂H₂₆Li₂OPd (306.4). Anal.: gef.: Li, 4.45; Pd, 34.5; "C₄H₈", 35.0; Et₂O, 22.4, ber.: Li, 4.53; Pd, 34.72; "C₄H₈", 36.6; Et₂O, 24.2%.

3.2. Darstellung von Li₂Pd(̄CH₂(CH₂)₂CH₂)₂(TMEDA)₂, 2

Zu 1.0 g (= 3.26 mmol) 1 in 50 ml auf -30°C gekühltem Ether wird unter Rühren 1.0 ml TMEDA in 5 ml Ether langsam zugegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird klarfiltriert. Das Filtrat wird über Nacht bei -78°C stehengelassen, danach sammelt man die farblosen Kristalle auf einer Fritte. Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur im Vakuum.

Ausbeute: 0.94 g (= 62% d.Th.) C₂₀H₄₈Li₂N₄Pd (464.8). Anal.: gef.: Li, 3.0; Pd, 22.45; "C₄H₈", 22.8; TMEDA, 48.0, ber.: Li, 2.99; Pd, 22.90; "C₄H₈", 24.1; TMEDA, 50.0%.

3.3. Darstellung von Li₂Pd(̄CH₂(CH₂)₂CH₂)₂(PMDETA)₂, 3

Die Synthese erfolgt analog Verbindung 2 aus 0.9 g (= 2.94 mmol) 1 und 1.25 ml PMDETA in 35 ml Et₂O bei -30°C .

Ausbeute: 1.45 g (= 85% d.Th.) C₂₆H₆₂Li₂N₆Pd (578.98). Anal.: gef.: Pd, 18.4; "C₄H₈", 18.5; PMDETA, 55.0, ber.: Pd, 18.38; "C₄H₈", 19.36; PMDETA, 59.86%.

3.4. Darstellung von Li₂Pd(̄CH₂(CH₂)₂CH₂)₂(THF)₄, 4

0.95 g (= 2.04 mmol) 2 werden bei Raumtemperatur in 10 ml trockenem THF gelöst. Die rotbraune Lösung wird filtriert und das Filtrat 72 Std bei -30°C gelagert. Anschließend werden die farblosen Kristalle auf einer Fritte gesammelt, mit wenig THF gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 0.5 g (= 47% d.Th.) C₂₄H₄₈Li₂O₄Pd (520.54).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der Buna AG für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. B. Undeutsch für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. W. Ludwig für die DTA-Messungen.

Literatur

- 1 R. Noyori, T. Ishigami, N. Hyashi und H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1674.
- 2 A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, I.R. Shapley, R. White und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 597.
- 3 J.M. Doyle, J. McMeeking und P. Binger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1976) 376.
- 4 P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Voll. II, Academic Press, New York, 1975.
- 5 G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3373.
- 6 G. Ingrosso, L. Porri, G. Pantini und P. Racanelli, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 75.
- 7 P. Diversi, G. Ingrosso, A. Immirzi, W. Porzio und M. Zocchi, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) 253.
- 8 A. Giarrusso, P. Gronchi, G. Ingrosso und L. Porri, *Makromol. Chem.*, 178 (1977) 1357.
- 9 A. Borrini und G. Ingrosso, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 275.
- 10 P.W. Jolly, C. Krüger, R. Saltz und J.C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) C39.
- 11 M. Green, J.A.K. Howard, P. Mitprachachon, M. Pfeffer, J.L. Spencer, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 306.
- 12 K.C. Bishop, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 461.
- 13 N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 449.
- 14 P.A. Wender und A.W. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2218; P.A. Wender und S.L. Eck, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 1245.
- 15 H.-O. Fröhlich und A. Göbel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 577 (1989) 115.
- 16 H.-O. Fröhlich, B. Hipler und B. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) 133.
- 17 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1992) 169.
- 18 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 425.
- 19 T.M. Miller und G.M. Whitesides, *Organometallics*, 5 (1986) 1473.

- 20 C.G. Bifeld, H.A. Eick und R.H. Grubbs, *Inorg. Chem.*, *12* (1973) 2166.
- 21 J.X. McDermott, J.F. White und G.M. Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.*, *98* (1976) 6521.
- 22 M.P. Brown, A. Hollings, K.J. Houston, R.J. Puddephatt und M. Rashidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 786.
- 23 A.K. Cheetham, R.J. Puddephatt, A. Zalkin, D.H. Templeton und L.K. Templeton, *Inorg. Chem.*, *15* (1976) 2997.
- 24 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.*, *100* (1978) 1300.
- 25 R.H. Grubbs, A. Miyashita, M.-I.M. Liu und P.L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, *99* (1977) 3863.
- 26 R.H. Grubbs, A. Miyashita, M.-I.M. Liu und P.L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, *100* (1978) 2418.
- 27 P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.*, *34b* (1979) 1289.
- 28 P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, T. Lumini, F. Marchetti, V. Adovasio und M. Nardelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 133.
- 29 P. Barabotti, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini und F. Nuti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2517.
- 30 P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini und St. Murtas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1633.
- 31 P. Diversi, G. Ingrosso und A. Lucherini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 735.
- 32 R. Taube und G. Honymus, *Angew. Chem.*, *87* (1975) 291.
- 33 H. Nakazawa, F. Ozawa und A. Yamamoto, *Organometallics*, *2* (1983) 241.
- 34 G.W. Rice und R.St. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.*, *99* (1977) 2141.
- 35 K.-R. Pörschke, K. Jonas und G. Wilke, *Chem. Ber.*, *121* (1988) 1913.
- 36 P. Diversi, D. Fasce und R. Santini, *J. Organomet. Chem.*, *269* (1984) 285.
- 37 H. Berke und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, *100* (1978) 7224.
- 38 G. Longoni und P. Chini, *Inorg. Chem.*, *15* (1976) 3029.
- 39 G. Longoni, P. Chini und A. Cavaliere, *Inorg. Chem.*, *15* (1976) 3025.
- 40 J.C. Calabrese, L.F. Dahl, P. Chini, G. Longoni und S. Martingengo, *J. Am. Chem. Soc.*, *96* (1974) 2614.
- 41 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1980.
- 42 *MOLEN: An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1980.