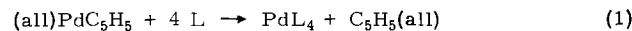


Darstellung und Struktur neuartiger Zweikernkomplexe des Palladiums mit Metall-Metall-Bindung: μ -(η -C₅H₅)- μ -(η -C₄H₇)Pd₂L₂^[1]

Von Helmut Werner, David Tune, Graham Parker, Carl Krüger und David John Brauer^[*]

Die sandwichartigen Komplexe (all)PdC₅H₅ reagieren mit Lewis-Basen L (Molverhältnis 1:4) unter Verdrängung der π -gebundenen Liganden und Bildung von PdL₄^[2, 3].

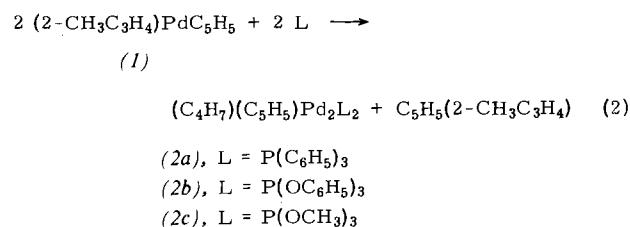


all = C₅H₅, 2-CH₃C₃H₄, 2-C₁C₃H₄, 1,1,2-(CH₃)₃C₃H₂, C₆H₉

L = P(OCH₃)₃, P(OC₆H₅)₃, P(C₆H₅)₃

Der Primärschritt der Ligandenverdrängung besteht im Angriff von L am Metall und einer gleichzeitigen π - σ -Umlagerung der Allylgruppe^[4]. Die weiteren Reaktionsschritte vollziehen sich im allgemeinen sehr rasch unter Bildung der in Gl. (1) angegebenen Produkte.

Setzt man (2-CH₃C₃H₄)PdC₅H₅ (1) und L nicht im Molverhältnis 1:4, sondern exakt im Verhältnis 1:1 um, so gelingt es, Zweikernkomplexe der Zusammensetzung (C₄H₇)(C₅H₅)Pd₂L₂ (mit Palladium der formalen Oxidationszahl +1) zu isolieren [Gl. (2)]. Analoge Verbindungen (C₃H₅)(C₅H₅)Pd₂L₂ sind NMR-spektroskopisch im System C₃H₅PdC₅H₅/L nachweisbar.



(2a) bildet orangegelbe, relativ luftbeständige Kristalle, die in Benzol oder Toluol gut, in Pentan oder Hexan schlecht löslich sind. Die Lösungen zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur. (2b) und (2c) sind auch in festem Zustand unter N₂ bei 25°C wenig stabil, jedoch bei -30°C über längere Zeit unzersetzt haltbar.

scheint stets als 1:2:1-Triplett, was auf eine symmetrische Anordnung des Fünfrings gegenüber den Phosphoratomen hinweist. Die Kopplungskonstante J_{PH} ist überraschenderweise größer als J_{PH'} (siehe Tabelle 1). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Befunden an einkernigen π -Allyl-Palladiumkomplexen^[5] und ist wahrscheinlich mit der besonderen Lage der 2-CH₃C₃H₄-Gruppe gegenüber der Pd₂L₂-Einheit zu erklären. Weiterhin erscheint bemerkenswert, daß auch das Signal der Methylenprotonen des Methylallylliganden durch PH-Kopplung in ein Triplett aufgespalten ist. Eine entsprechende Aufspaltung wird bei anderen 2-CH₃C₃H₄-Palladium-Phosphan-Komplexen wie z. B. C₄H₇PdCl(PR₃) nicht beobachtet. Die Kristallstruktur^[6, 7] von (2a) ist in Abbildung 1^[8] wiedergegeben. Die Verbindung besitzt eine nahezu lineare P—Pd—P-Gruppierung (P—Pd—Pd = 176.6°) mit den Abständen Pd—Pd = 2.679 und Pd—P = 2.296 Å^[9]. Wie aufgrund der NMR-Daten erwartet, ist sowohl der Cyclopentadienyl- als auch der Methylallyl-Ligand an beide Palladiumatome koordiniert. Die C₅H₅- und C₄H₇-Ebenen sind zueinander parallel und schließen die Metall-Metall-Bindung sandwichartig ein. Eine analoge Koordination liegt wahrscheinlich auch in (C₆H₆)₂Pd₂(Al₂Cl₇)₂ (Abstand Pd—Pd = 2.58 Å) vor^[11].

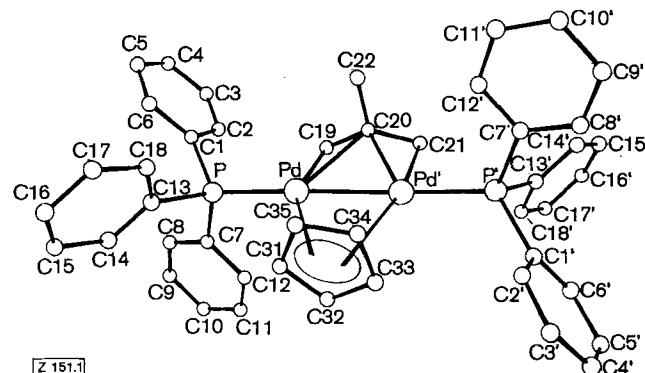
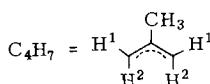


Abb. 1. Struktur des Zweikernkomplexes (2a) im Kristall; vgl. [6-8].

Unser Wissen sind (2a)–(2c) die ersten Beispiele zweikerniger Cyclopentadienyl-Metallkomplexe, in denen ein *symmetrischer Fünfring als Brückenligand an ein M₂-Fragment, das eine direkte Metall-Metall-Bindung aufweist*, gebunden ist. Die neuen Verbindungen reagieren mit Lewis-Säuren und mit Lewis-Basen.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von (C₄H₇)(C₅H₅)Pd₂L₂ (2) (TMS als interner Standard; Messungen für (2b) bei 0°C, für (2a) und (2c) bei Raumtemperatur; J in Hz).

Komplex	Solvans	L	τ	J _{PH}	τ	C ₅ H ₅	J _{PH}	τ	H ¹	J _{PH}	τ	H ²	τ	CH ₃	J _{PH}
(2a)	[D ₆]-Benzol	2-3.2	—	—	4.04 (t)	1.5	7.2 (t)	6.5	8.44 (bs)	8.55 (t)	2.5				
(2b)	[D ₈]-Toluol	2.5-3.5	—	—	4.12 (t)	2.7	6.93 (t)	8	9.18 (bs)	9.47 (t)	4				
(2c)	[D ₈]-Toluol	6.62 (t)	6	3.86 (t)	2.3	6.55			8.64 (bs)	8.7 (t)	4				



Die NMR-Spektren der Komplexe (2) belegen sowohl die Äquivalenz der Cyclopentadienylprotonen als auch die der beiden CH₂-Enden des Allylliganden. Das C₅H₅-Signal er-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. D. Tune und Dr. G. Parker
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

Dr. C. Krüger und Dr. D. J. Brauer
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr 1, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

μ -(η -Cyclopentadienyl)- μ -[1-3- η -(2-methylallyl)]-bis(triphenylphosphanpalladium) (2a)

Zur Lösung von 122 mg (0.54 mmol) C₄H₇PdC₅H₅ in 10 ml Toluol gibt man unter Luftausschluß 141 mg (0.54 mmol) Triphenylphosphan in 5 ml Toluol. Es wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel von Tiefrot nach Orange eintritt. Nach Entfernen von etwa der Hälfte des Solvens und Zugabe von 10 ml Pentan wird die Reaktionsmischung 24 h

bei -30°C aufbewahrt. Es bilden sich orangegelbe Kristalle, die über eine G3-Fritte filtriert, mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 85 %.

Eingegangen am 30. September 1974 [Z 151]

[1] 17. Mitteilung der Reihe: Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. – 16. Mitteilung: [12].

[2] E. O. Fischer u. H. Werner, Chem. Ber. 95, 703 (1962).

[3] V. Harder u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 56, 549 (1973).

[4] G. Parker u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 56, 2819 (1973).

[5] K. Vrieze, A. P. Praat u. P. Cossee, J. Organometal. Chem. 12, 533 (1968); zit. Lit.

[6] Kristalldaten: $a = 9.663(4)$, $b = 9.725(4)$, $c = 10.863(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 84.15(2)$, $\beta = 81.01(2)$, $\gamma = 72.32(3)^\circ$; $Z = 1$; $d_{\text{calc}} = 1.49 \text{ gcm}^{-3}$; $\bar{P} \ddot{I}$; 2206 Reflexe mit $I > 0.5 \sigma(I)$; $R = 0.089$ (Pd und P anisotrop).

[7] Sowohl Cyclopentadienyl- wie auch Methylallylgruppen sind im Kristallgitter ungeordnet. Beide Gruppen wurden nicht in die Verfeinerung aufgenommen.

[8] Das Bild gibt eine idealisierte Anordnung der Cyclopentadienyl- und Methylallylgruppen wieder – nicht die ungeordnete zentrosymmetrische Atomverteilung im Kristallgitter.

[9] In der kürzlich beschriebenen Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ betragen die Abstände $\text{Pd} - \text{Pd} = 2.686$ und $\text{Pd} - \text{P} = 2.278 \text{ \AA}$ [10].

[10] Y. Kobayashi, Y. Itaya u. H. Yamazaki, Acta Crystallogr. B 28, 899 (1972).

[11] G. Allegro, A. Immirzi u. L. Porri, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1394 (1965).

[12] H. Neukomm u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 57, 1067 (1974).

Um zu prüfen, ob die Befunde an diesem System von allgemeiner Bedeutung sind, haben wir nun die Reaktion von Eisencarbonylen mit 2,3-Diazanorbornen (*1b*) untersucht und dabei, neben dem bereits bekannten $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplex (*5b*)^[2, 3], einen weiteren $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex des Typs (*2*) und eine dreikernige Verbindung des bisher unbekannten Strukturtyps (*6*) erhalten.

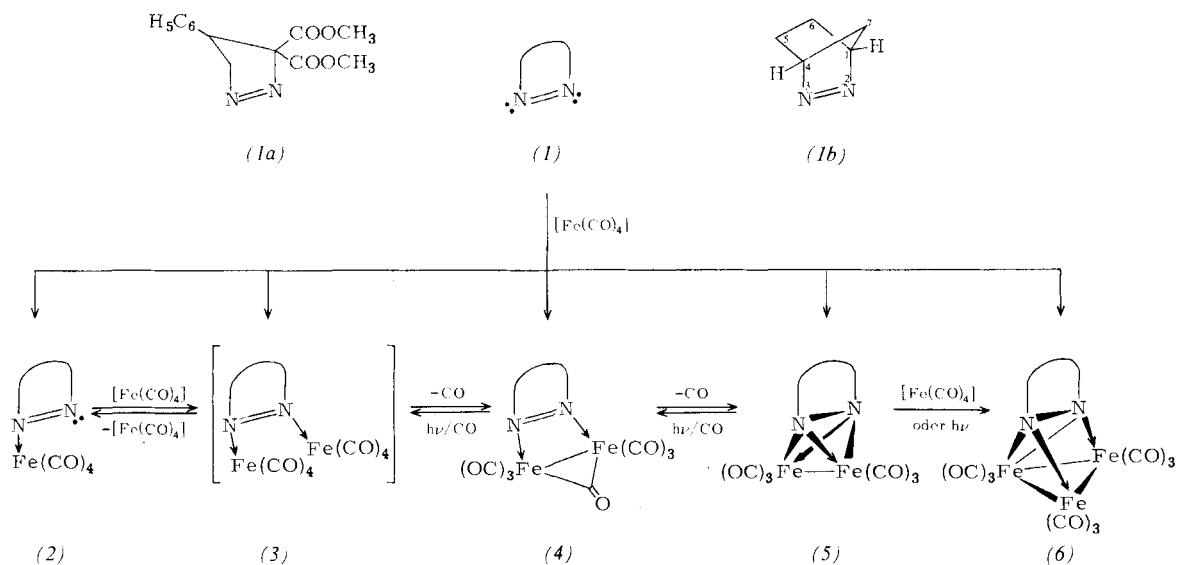
(*6b*) kristallisiert aus Aceton/n-Hexan in schwarzglänzenden Prismen, die bei $60^{\circ}\text{C}/0.04 \text{ Torr}$ unzersetzt sublimieren. Massenspektrum, oxidativer Abbau und Elementaranalyse führen zur Summenformel $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_7D_8) erscheinen die Brückenkopfprotonen als ein scheinbares Singulett bei etwa der gleichen chemischen Verschiebung (7.0τ) wie in (*5b*) (7.2τ); auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS = 0 ppm) ergibt für C^1, C^4 bzw. C^5, C^6 nur je ein Signal bei $\delta = 66.6$ bzw. 31.5 ppm , dessen Lage mit dem Wert von (*5b*) (62.8 bzw. 30.3 ppm) wiederum gut übereinstimmt. Mit verdünnter Salpetersäure läßt sich (*6b*) in (*5b*) umwandeln, in dem das Vorhandensein einer $\text{N}-\text{N}$ -Bindung durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist^[4]. Das IR-Spektrum (n-Hexan) enthält Absorptionen terminaler CO-Gruppen bei 2072 (st), 2021 (sst), 2012 (sst), 1993 (st), 1976 (st), 1949 (ss) cm^{-1} und deutet auf C_{3v} -Lokalsymmetrie des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Gerüsts hin. Aufgrund dieser Befunde wird für den Komplex die neuartige Struktur (*6b*) vorgeschlagen, in welcher die *cis*-Azo-gruppe an einen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Cluster gebunden ist^[5].

Die einkernige Verbindung (*2b*) bildet gelbbraune Kristalle, die bei $38-40^{\circ}\text{C}$ ohne Zersetzung schmelzen. Das Massenspektrum enthält das Molekül-Ion und Fragment-Ionen, die der Abspaltung von CO entsprechen. Die CO-Valenzschwingungen (n-Hexan) bei 2055 (st), 1977 (sst), 1958 (sst) und 1940 (sst) cm^{-1} gleichen weitgehend jenen von (*2a*), dessen Struktur durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist^[6]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_7D_8) zeigt für H^1, H^4 zwei breite scheinbare Singulette bei 5.65 und 5.45 τ und bestätigt die unsymmetrische Koordination des Liganden; auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (C_7D_8) zeigt für C^1, C^4 bzw. C^5, C^6 je zwei Signale bei $\delta = 89.3$ und 79.0 bzw. 23.6 und 22.4 ppm. Bei Temperaturerniedrigung auf -60°C ergeben die Brückenkopfprotonen nur ein Signal bei 5.8 τ , während die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome sowie die IR-Absorptionen der CO-Gruppen unverändert bleiben.

$(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ – ein Eisencluster eines *cis*-Diamin-Derivats^[1]

Von Angelo Albini und Horst Kisch^[*]

Cyclische Azoalkane mittlerer Ringgröße (*1*) sind zum Studium des komplexchemischen Verhaltens der *cis*-Azogruppe besser geeignet als offenkettige Azoalkane, da sie die isolierte $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung stets in der *cis*-Konfiguration enthalten. Vor kurzem zeigten wir, daß bei Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit (*1a*) im ersten Reaktionsschritt der einkernige Komplex (*2a*) gebildet wird, welcher mit weiteren Carbonyleisenfragmenten den stabileren zweikernigen Komplex (*5a*) ergibt^[11].



[*] Dr. H. Kisch und Dr. A. Albini [**]
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34–36

[**] A. A. dankt der Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums.

dert bleiben^[7]. Es wird vermutet, daß die Rotation um die $\text{Fe}-\text{N}$ -Bindung behindert ist und bei -60°C ein Gemisch von Konformationen vorliegt, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufällig eine symmetrische Koordination des Liganden vor-