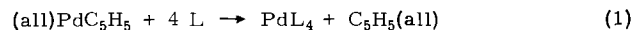


Darstellung und Struktur neuartiger Zweikernkomplexe des Palladiums mit Metall-Metall-Bindung: $\mu-(\eta-C_5H_5)-\mu-(\eta-C_4H_7)Pd_2L_2$ ^[1]

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

Die sandwichartigen Komplexe $(all)PdC_5H_5$ reagieren mit Lewis-Basen L (Molverhältnis 1:4) unter Verdrängung der π -gebundenen Liganden und Bildung von PdL_4 ^[2, 3].

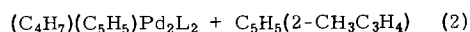
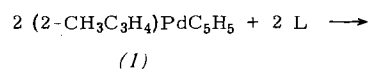


$all = C_3H_5, 2-CH_3C_3H_4, 2-ClC_3H_4, 1,1,2-(CH_3)_3C_3H_2, C_6H_9$

$L = P(OCH_3)_3, P(OC_6H_5)_3, P(C_6H_5)_3$

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 $(2-CH_3C_3H_4)PdC_5H_5$ (1) und L nicht im Molverhältnis 1:4, sondern *exakt im Verhältnis 1:1* um, so gelingt es, Zweikernkomplexe der Zusammensetzung $(C_4H_7)(C_5H_5)Pd_2L_2$ (mit Palladium der formalen Oxidationszahl +1) zu isolieren [Gl. (2)]. Analoge Verbindungen $(C_3H_5)(C_5H_5)Pd_2L_2$ sind NMR-spektroskopisch im System $C_3H_5PdC_5H_5/L$ nachweisbar.



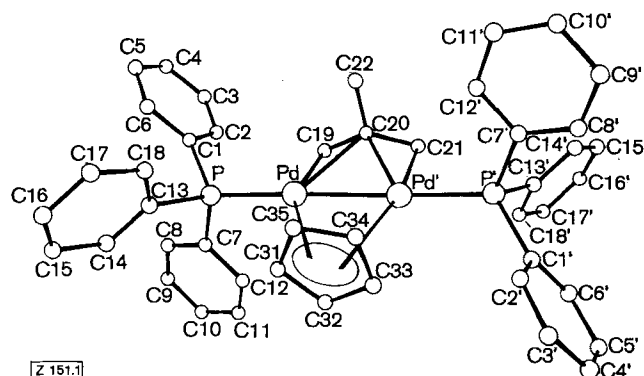
(2a), $L = P(C_6H_5)_3$

(2b), $L = P(OC_6H_5)_3$

(2c), $L = P(OCH_3)_3$

(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 N_2 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_{PH1} ist überraschenderweise größer als J_{PH2} (siehe Tabelle 1). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Befunden an einkernigen π -Allyl-Palladiumkomplexen^[5] und ist wahrscheinlich mit der besonderen Lage der $2-CH_3C_3H_4$ -Gruppe gegenüber der Pd_2L_2 -Einheit zu erklären. Weiterhin erscheint bemerkenswert, daß auch das Signal der Methylprotonen des Methylallylliganden durch PH -Kopplung in ein Triplett aufgespalten ist. Eine entsprechende Aufspaltung wird bei anderen $2-CH_3C_3H_4$ -Palladium-Phosphan-Komplexen wie z. B. $C_4H_7PdCl(PR_3)$ nicht beobachtet. Die Kristallstruktur^[6, 7] von (2a) ist in Abbildung 1^[8] wiedergegeben. Die Verbindung besitzt eine nahezu lineare $P-Pd-Pd-P$ -Gruppierung ($P-Pd-Pd = 176.6^\circ$) mit den Abständen $Pd-Pd = 2.679$ und $Pd-P = 2.296 \text{ \AA}$ ^[9]. Wie aufgrund der NMR-Daten erwartet, ist sowohl der Cyclopentadienyl- als auch der Methylallyl-Ligand an *beide* Palladiumatome koordiniert. Die C_5H_5 - und C_4H_7 -Ebenen sind zueinander parallel und schließen die Metall-Metall-Bindung sandwichartig ein. Eine analoge Koordination liegt wahrscheinlich auch in $(C_6H_5)_2Pd_2(Al_2Cl_7)_2$ (Abstand $Pd-Pd = 2.58 \text{ \AA}$) vor^[11].



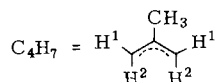
[Z 151.1]

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

Unseres Wissens sind (2a)-(2c) die ersten Beispiele zweikerniger Cyclopentadienyl-Metallkomplexe, in denen ein *symmetrischer Fünfring als Brückenligand an ein M_2 -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 $(C_4H_7)(C_5H_5)Pd_2L_2$ (2) (TMS als interner Standard; Messungen für (2b) bei 0°C, für (2a) und (2c) bei Raumtemperatur; J in Hz).

Komplex	Solvens	L		C_5H_5		H^1		H^2		CH_3	
		τ	J_{PH}	τ	J_{PH}	τ	J_{PH}	τ	J_{PH}	τ	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 CH_2 -Enden des Allylliganden. Das C_5H_5 -Signal er-

$\mu-(\eta-Cyclopentadienyl)-\mu-[1-3-\eta-(2-methylallyl)]-$
bis(triphenylphosphanpalladium) (2a)

Zur Lösung von 122 mg (0.54 mmol) $C_4H_7PdC_5H_5$ 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 Tieftrot nach Orange eintritt. Nach Entfernen von etwa der Hälfte des Solvens und Zugabe von 10 ml Pentan wird die Reaktionsmischung 24 h

[*] 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

bei -30°C aufbewahrt. Es bilden sich orangefarbene 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: $a=9.663(4)$, $b=9.725(4)$, $c=10.863(3)\text{\AA}$; $\alpha=84.15(2)$, $\beta=81.01(2)$, $\gamma=72.32(3)^{\circ}$; $Z=1$; $d_{\text{calc}}=1.49\text{ g cm}^{-3}$; $P\bar{1}$; 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. Iitaka u. H. Yamazaki, Acta Crystallogr. B 28, 899 (1972).
- [11] G. Allegra, A. Immirzi u. L. Porri, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1394 (1965).
- [12] H. Neukomm u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 57, 1067 (1974).

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

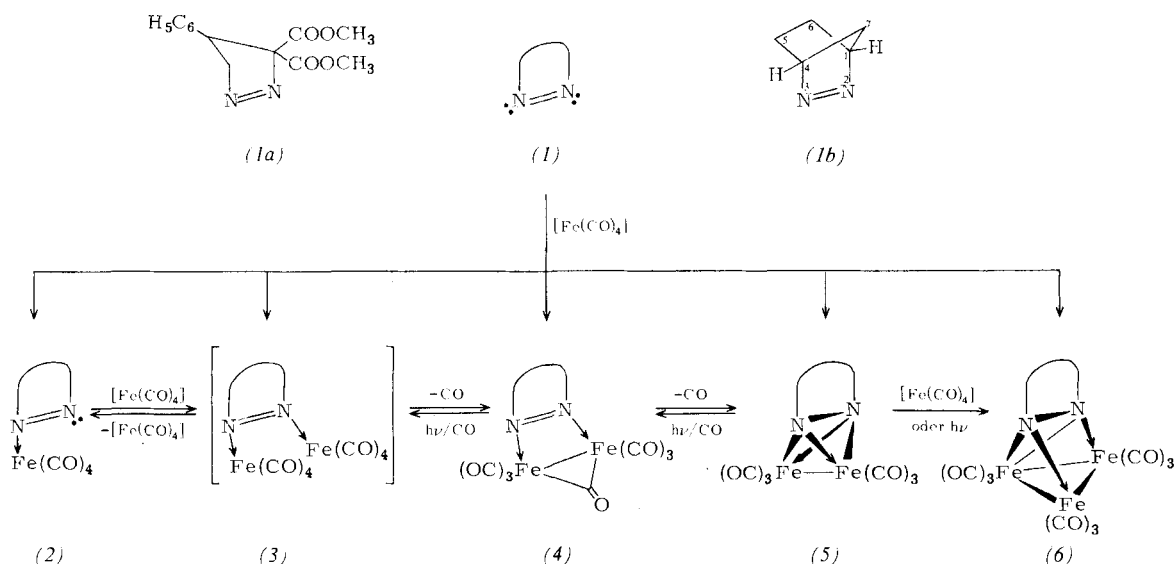
Von Angelo Albini und Horst Kisch^[*]

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^[1].

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 $60^{\circ}\text{C}/0.04\text{ Torr}$ unzerstört 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 ^1H -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}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , $\text{TMS}=0\text{ ppm}$) 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*-Azogruppe 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 ^1H -NMR-Spektrum (C_7D_8) zeigt für H^1 , H^4 zwei breite scheinbare Singulets bei 5.65 und 5.45τ und bestätigt die unsymmetrische Koordination des Liganden; auch das ^{13}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 5.8τ , während die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome sowie die IR-Absorptionen der CO-Gruppen unverän-



[*] 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.

der 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 ^1H -NMR-Spektrum zufällig eine symmetrische Koordination des Liganden vor-