

4%). Der in der Vorlage gebildete Diazoessigester (8),  $X = OC_2H_5$ , kann nicht aus eventuell überdestilliertem (3) und Ethanol entstanden sein, da das dabei freiwerdende HCl den Diazoessigester in Chloressigester umwandeln würde.

Eingegangen am 16. August 1979 [Z 348]

[1] Vgl. M. Regitz: Diazoalkane. Thieme, Stuttgart 1977.

[2] F. Kaplan, G. K. Meloy, J. Am. Chem. Soc. 88, 950 (1966).

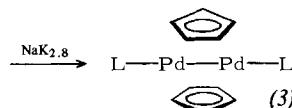
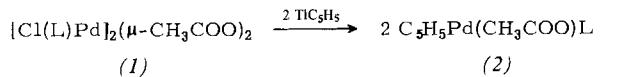
[3] Vgl. Bemerkung von H. Gilman, Adv. Organomet. Chem. 7, 2 (1968).

## Synthese und Strukturdynamik von Bis(cyclopentadienyl)phosphanpalladium-Komplexen<sup>[1]</sup>

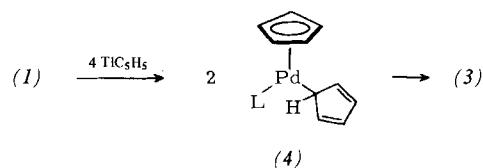
Von Helmut Werner und Hans-Jürgen Kraus<sup>[\*]</sup>

Professor André S. Dreiding zum 60. Geburtstag gewidmet

Palladocen  $Pd(C_5H_5)_2$  ist bis jetzt nicht bekannt<sup>[2]</sup>. Vor kurzem konnten wir jedoch den zweikernigen Sandwichkomplex (3),  $L = P(iPr)_3$ , über die *in situ* gebildete Zwischenstufe (2) synthetisieren<sup>[3]</sup>:



Bei Versuchen zur Isolierung von (2) beobachteten wir, daß (3) auch unmittelbar aus (1) und Cyclopentadienylthallium entsteht. Diese „Eintopfsynthese“ des Zweikernkomplexes sollte über (4) als Zwischenstufe verlaufen, die wahrscheinlich über ein  $C_5H_5Pd(L)$ -Radikal – zu (3) reagiert:



Es gelang jetzt, Verbindungen des Typs (4) zu isolieren und nachzuweisen, daß sie – zumindest in Lösung – eine fluktuierende Struktur besitzen.

Umsetzung von (1) [ $L = PMe_3$ ,  $P(iPr)_3$ ,  $PPh_3$ ] mit  $TiC_5H_5$  (Molverhältnis  $\approx 1:4.4$ ) in Benzol bei Raumtemperatur ergibt nach wenigen Minuten eine dunkelgrüne Lösung, aus der nach Abziehen des Solvens und Extrahieren mit Pentan grüne Kristalle von (4) erhalten werden (Ausbeute 60–85%). Diese sind nur wenig luftrömpfindlich und bei  $-20^\circ C$  längere Zeit haltbar. Sie reagieren bei  $25^\circ C$  in Toluol langsam zu (3); für  $L = PMe_3$  ist die Reaktion zu  $(\mu-C_5H_5)_2Pd_2(PMe_3)_2$  nach ca. 9 Tagen beendet. Aus (4) und  $CHCl_3$  entstehen die Verbindungen ( $\eta^5-C_5H_5$ ) $Pd(L)Cl$ <sup>[4]</sup>.

Die Zusammensetzung der Komplexe (4a) [ $L = PMe_3$ ], (4b) [ $L = P(iPr)_3$ ] und (4c) [ $L = PPh_3$ ] ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert. Die Massenspektren (70 eV; Einlaßtemperatur 60–120 °C) zeigen das Molekülion mit relativ hoher Intensität und übereinstimmend  $PdL^+$  als intensitätsstärkstes Bruchstück. In den  $^1H$ -NMR-Spektren erscheint bei Raumtemperatur ein *einziges* scharfes Signal

für die 10 Protonen der beiden Cyclopentadienylgruppen. Dieses Signal verbreitert sich beim Abkühlen bis zu einem flachen Buckel (z. B. für (4b) bei  $-23^\circ C$ ). Bei  $-47^\circ C$  treten im Fall von (4b) (siehe Abb. 1) im  $C_5H_5$ -Bereich *zwei* unterschiedlich breite Signale *gleicher Intensität* auf. Kühlt man weiter ab, wird das Signal bei  $\delta = 5.04$  zunehmend schärfer und läßt bei  $-80^\circ C$  eine PH-Kopplung von 1.6 Hz erkennen; das Signal bei  $\delta = 6.20$  verbreitert sich dagegen unterhalb  $-50^\circ C$  wieder und koaleszert bei ca.  $-80^\circ C$ . Aufgrund der chemischen Verschiebung ist das erstgenannte Signal eindeutig den  $\eta^5-C_5H_5$ -Protonen und das zweite den  $\eta^1-C_5H_5$ -Protonen zuzuordnen.

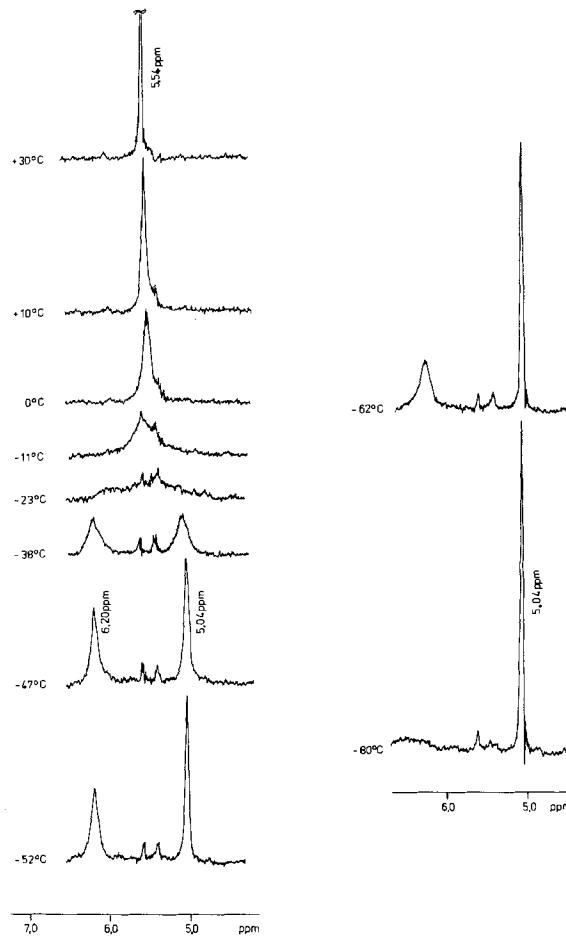


Abb. 1.  $^1H$ -NMR-Spektren von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\sigma\text{-Cp})(P(iPr)_3)$  (4b).

Aus den Veränderungen der NMR-Spektren schließen wir, daß bei höherer Temperatur (für (4b) oberhalb etwa  $-25^\circ C$ ) *zwei dynamische Prozesse gleichzeitig* ablaufen: Derjenige mit der größeren Aktivierungsenergie ist ein  $\pi/\sigma$ -( $\eta^5/\eta^1$ -)Austausch der beiden unterschiedlich gebundenen Cyclopentadienylgruppen; derjenige mit der kleineren Aktivierungsenergie, der für die verwendeten Phosphane erst unterhalb  $-80^\circ C$  eingefroren werden kann, ist eine metallotrope Umlagerung des Cyclopentadienderivats  $C_5H_5X$ , d. h. eine Wanderung der Gruppe  $X = Pd(PR_3)(\eta^5-C_5H_5)$  um den Ring. Die Geschwindigkeit sowohl des Ringaustauschs als auch der metallotropen Umlagerung ist von der Größe des Phosphanliganden abhängig. Daher sinkt z. B. die Koaleszenztemperatur für den Prozeß mit der größeren Aktivierungsenergie gemäß  $PR_3 = P(iPr)_3$  (ca.  $-25^\circ C$ )  $> PPh_3$  (ca.  $-30^\circ C$ )  $> PMe_3$  (ca.  $-65^\circ C$ ).

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von (4b) bestätigt die Aussagen über die Dynamik dieses Moleküls. Bei  $+35^\circ C$  (in  $[D_8]$ -Toluol) beobachtet man im Bereich der Ring-C-Atome ein

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. H. J. Kraus  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

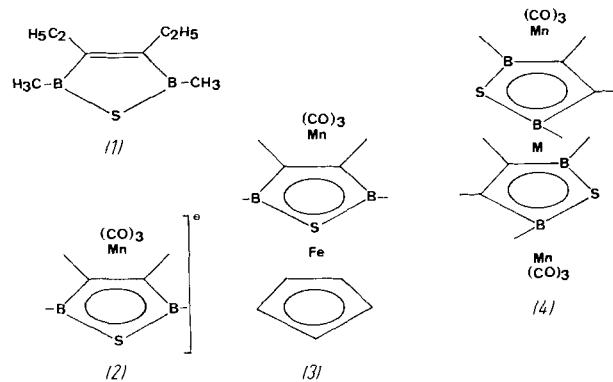
scharfes Signal bei  $\delta = 106.31$ , das sich beim Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  in zwei unterschiedlich breite Signale aufspaltet. Dasjenige bei höherem Feld ( $\delta = 100.63$ ) wird bei  $-80^\circ\text{C}$  zu einem scharfen Dublett mit  $J_{\text{PC}} = 6.6$  Hz, während dasjenige bei niedrigerem Feld ( $\delta \approx 110.4$  bei  $-35^\circ\text{C}$ ) im Untergrund verschwindet.

Unseres Wissens gibt es außer (4a)–(4c) noch zwei weitere Verbindungen, und zwar der Zusammensetzung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNR}_2)$  [ $\text{R} = \text{Me}$ ,  $n\text{Bu}$ ]<sup>[5]</sup>, in denen je ein  $\eta^5$ - und  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ligand vorliegt und ein  $\pi/\sigma$ -Ringaustausch (neben einer metallotropen Umlagerung) stattfindet<sup>[6]</sup>. Cotton vermutet, daß der Ringaustausch in diesen Komplexen durch den Übergang eines der Liganden NO oder  $\text{S}_2\text{CNR}_2$  von einem 3-Elektronen- in einen 1-Elektronen-Donator ermöglicht wird<sup>[7]</sup>. Der  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ligand könnte dann in eine stärkere Wechselwirkung mit dem Metall treten, wobei in einem Zwischenstadium des Austauschs eine  $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5$ -Koordination postuliert wird. Ein solcher Mechanismus kommt für den Ringaustausch in (4a)–(4c) nicht in Frage. Wir nehmen an, daß beim Übergang von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdL}$  in  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdL}$  eine Zwischenstufe gebildet wird, in der *beide* Ringe  $\eta^3$ -gebunden sind. Die Zahl der Elektronen in der Valenzschale des Palladiums würde sich so gegenüber (4a)–(4c) nicht ändern.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 349]

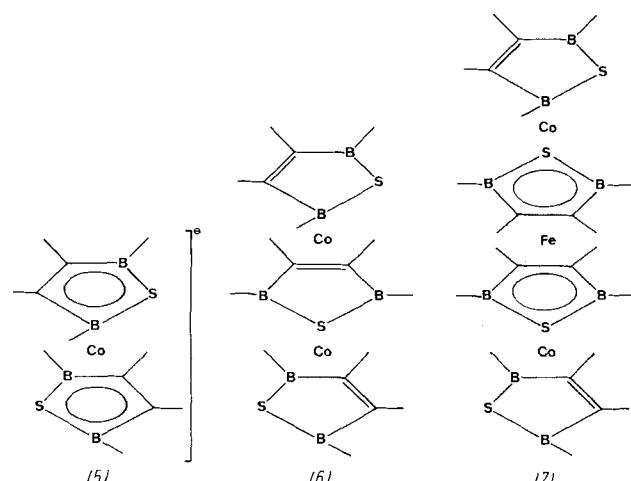
- [1] Strukturodynamische Organometall-Komplexe, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.  
[2] P. M. Maitlis: *The Organic Chemistry of Palladium*. Academic Press, New York 1971, Vol. I, S. 254.  
[3] H. Werner, H. J. Kraus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 814.  
[4] Zur Bildung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}$  aus dem als Zwischenstufe postulierten  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}$  siehe: Yu. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharikova, N. A. Ustynyuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 181, 372 (1968); V. Harder, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 56, 1620 (1973).  
[5] M. M. Hunt, W. G. Kita, B. E. Mann, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 467; W. G. Kita, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, *Chem. Commun.* 1971, 420.  
[6] In der wohl bekanntesten Verbindung mit *einem*  $\eta^5$ - und *einem*  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ , ist nur eine metallotrope Umlagerung, jedoch kein  $\pi/\sigma$ -Ringaustausch nachweisbar<sup>[7]</sup>.  
[7] F. A. Cotton in F. A. Cotton, L. M. Jackman: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York 1975, S. 423.

Salzes  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \cdot (1) \cdot \text{Mn}(\text{CO})_3]^+ \text{AlCl}_4^-$  zentrosymmetrisches (4),  $\text{M} = \text{Fe}$ , in geringer Ausbeute ergab<sup>[11]</sup>. Frühere Versuche<sup>[4]</sup> zur Herstellung von (4) aus dem Tricarbonylmangan- $\eta$ -thiadiborolen-Anion (2) und  $\text{FeCl}_2$  scheiterten, da das Anion (2) nicht aus  $(\text{CO})_5\text{MnNa}$  und (1) zugänglich ist. Wir berichten nun über die Spaltung von Tripeldecker-Verbindungen mit Cyclopentadienid und Umsetzung der dabei gebildeten anionischen Einkern- zu Dreikernkomplexen.



Die Reaktion von (3)<sup>[1]</sup> mit  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$  liefert Ferrocen und (2); letzteres bildet mit  $\text{MCl}_2$  die Tetradecker-Komplexe (4) ( $\text{M} = \text{Fe}$ , Co und Ni; Ausb.: 23, 45 und 2%). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eisenkomplexes (4) treten breite, schwach strukturierte Signale auf, die das Vorliegen von Konformeren andeuten. Der paramagnetische Cobaltkomplex (4) mit 43 Valenzelektronen zeigt ein 8-Linien-ESR-Spektrum [ $\langle g \rangle = 2.099$ ,  $\bar{a}^{(59\text{Co})} = 39.7(2)$  G], hervorgerufen durch  $J = 7/2$  von  $^{59}\text{Co}$ . Für die schwarzen Komplexe (4) ( $\text{M} = \text{Fe}$ , Co, Ni) werden analoge MS-Fragmentierungen und die IR-Absorptionen  $\nu(\text{CO}) = 2022$  (s), 1957 (s), 1946 (s)  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  gefunden.

Beim Versuch, im Tripeldecker-Sandwichkomplex (6) das Thiadiborolencobalt-Fragment gegen Tricarbonylmangan auszutauschen, entstand überraschend der Cobaltkomplex (4) in 9% Ausbeute. Offensichtlich wird der mit  $[(1) \cdot \text{Co} \cdot (1) \cdot \text{Co}(\text{CO})_2]$ <sup>[5]</sup> isoelektronische 30-Valenzelektronen-Komplex  $[(1) \cdot \text{Co} \cdot (1) \cdot \text{Mn}(\text{CO})_3]$  durch überschüssiges  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  zum Tetradecker (4),  $\text{M} = \text{Co}$ , aufgestockt.



Analog (3) läßt sich (6) mit  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$  in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co} \cdot (1)]$  und das Anion (5) – isoliert als Tetraphenylphosphonium-Salz (96% Ausb.) [ $\delta^1\text{H} = 7.2$ –8.0 (M, 20), 1.85 (M, 8), 0.86 (T, 12), 0.22 (S, 12) (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $\delta^{11}\text{B} = 24.7$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )] – spalten. (5) reagiert mit  $\text{FeCl}_2$  zum schwarzen Tetradecker-Sandwichkomplex (7) in 29% Ausbeute. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

## Neue Wege zu Dreikernkomplexen – Struktur des Tetradecker-Sandwichkomplexes Bis( $\eta$ -thiadiborolen-cobalt- $\mu$ , $\eta$ -thiadiborolen)eisen<sup>[1]</sup>

Von Walter Siebert, Wilfried Rothermel, Christian Böhle, Carl Krüger und David J. Brauer<sup>[\*]</sup>

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von Tripeldecker-Komplexen gelingt durch Umsetzung zweikerner Carbonylmetallverbindungen mit Lewis-aciden Borheterocyclen<sup>[2]</sup> sowie nahezu quantitativ durch „Aufstockung“ von Sandwichverbindungen<sup>[3]</sup> mit Metallkomplexfragmenten  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}, (\text{CO})_3\text{M}']$ . Für Tetradecker-Komplexe lassen sich mehrere Synthesewege konzipieren, von denen erstmals die Thermolyse des Tripeldecker-

[\*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. W. Rothermel, Dipl.-Chem. C. Böhle  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg 1  
Priv.-Doz. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Lembekestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1  
Dr. D. J. Brauer  
Gesamthochschule, FB 9 – Anorganische Chemie  
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal-Elberfeld