

- [45] M. Bochmann, W. Siebert, *Angew. Chem.* 89 (1977) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 468.
- [46] M. Bochmann, K. Geilich, W. Siebert, *Chem. Ber.* 118 (1985) 401.
- [47] H. Bönemann, R. Brinkmann, unveröffentlichte Ergebnisse (1984).
- [48] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid: *Chem. Ber.*, im Druck.
- [49] H. Bönemann, N. Finke, P. Paetzold, M. Radermacher, noch unveröffentlicht.
- [50] a) C. Grard, Dissertation, Universität Bochum 1967; b) G. Wilke, *Kagaku Kogyo* 20 (1967) 1308, 1310; c) S. Otsuka, M. Rossi, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2630; d) S. Koda, A. Tanaka, T. Watanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 1293; e) H. Lehmkuhl, W. Leuchte, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) 407.
- [51] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 4.
- [52] S. Wendel, geplante Dissertation, Technische Hochschule Aachen.
- [53] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 157.
- [54] W. Brijoux, Dissertation, Universität Dortmund 1979.
- [55] a) H. Bönemann, W. Brijoux, K. H. Simmrock, *Erdöl Kohle* 33 (1980) 476–479; b) H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 133–140.
- [56] H. Bönemann, W. Brijoux, W. Meurers, unveröffentlicht.
- [57] H. Lehmkuhl, H. Nehl, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3443.
- [58] M. Rosenblum, B. North, D. Wells, W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1239.
- [59] T. Egolf, Dissertation, Universität Zürich 1983.
- [60] R. Goddard, C. Krüger in P. Coppens, M. B. Hall: *Electron Distribution and the Chemical Bond*, Plenum Press, New York 1982.
- [61] H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 125f.
- [62] H. Bönemann, W. Brijoux in [12], S. 123f.
- [63] a) *TRAC (Technische Regeln Acetylen)*, TRAC 203: Kompressoren; TRAC 204: Kapillaren; TRAC 206: Acetylenflaschen; TRAC 207: Sicherheitsvorrichtungen und Rückschlagventile; Carl Heymanns Verlag, Köln 1980; b) H. B. Sargent, *Chem. Eng. (New York)* 64 (1957) No. 2, S. 250; c) B. A. Ivanov, S. M. Kogarko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 142 (1962) 637.
- [64] R. Brinkmann: *Beiträge zur Entwicklung der Cobalt-katalysierten Pyridin-Synthese*; MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr 1982.

η^3 -Allylpalladium-Verbindungen**

Von Peter W. Jolly*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Homogenkatalysatoren zur Herstellung organischer Chemikalien ist von großer industrieller Bedeutung. Zwar haben dabei Palladiumkomplexe noch nicht die Bedeutung von Rhodium- oder Cobaltkomplexen erlangt, für organische Synthesen im Laboratoriumsmaßstab ist jedoch Palladium eines der vielseitigsten Metalle. Für seine bestmögliche Nutzung ist ein Verständnis seiner Rolle in diesen Reaktionen unumgänglich. Dieses erfordert ein gründliches Studium der Chemie der Palladium-Kohlenstoff-Bindung. In diesem Fortschrittsbericht beschränken wir uns auf η^3 -Allylpalladium-Komplexe, die häufig als Zwischenstufen bei Pd-katalysierten Umwandlungen von Dienen auftreten. Die Untersuchung ihres Verhaltens gewährt einen tieferen Einblick in die einzelnen Schritte eines Katalysezyklus.

1. Einleitung

η^3 -Allylkomplexe des Palladiums haben bei der Entwicklung der Chemie von Organoübergangsmetall-Verbindungen eine wichtige Rolle gespielt. Der Komplex $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$, über den vor gut fünfundzwanzig Jahren berichtet wurde, war der erste, für den eine symmetrisch angeordnete η^3 -Allylgruppe postuliert^[1] und sowohl in Lösung^[7] als auch im Kristall^[8] nachgewiesen wurde. Das kurz nach der Isolierung beobachtete strukturdynamische Verhalten der Allylgruppe in diesem Molekül in Gegenwart von Donorliganden^[9] hat die Entwicklung der NMR-Spektroskopie von Organoübergangsmetall-Komplexen^[10] nachhaltig beeinflusst.

Eine neue Ära der Chemie der Übergangsmetallverbindungen begann mit der Synthese homoleptischer η^3 -Allylmetall-Komplexe wie $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ durch G. Wilke et al.

sowie mit der Erkenntnis, daß solche Komplexe sowohl einen ausgezeichneten Zugang zu Homogenkatalysatoren bieten, als auch als Zwischenstufen in einer Reihe von übergangsmetallkatalysierten Umwandlungen organischer Moleküle auftreten^[11,12]. In diesem Fortschrittsbericht werden einige neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der η^3 -Allylpalladium-Verbindungen geschildert.

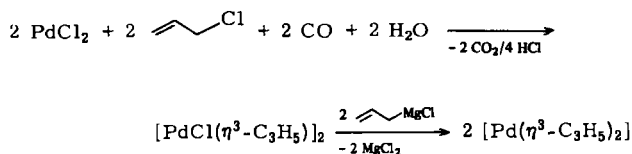
2. Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplexe

2.1. Darstellung

1963 wurde der erste Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplex, $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$, durch Umsetzung von PdCl_2 mit Allylmagnesiumchlorid erhalten^[11–15]. Später wurden Komplexe mit η^3 -1-MeC₃H₄-, η^3 -2-MeC₃H₄-, η^3 -1,1-Me₂C₃H₃- und η^3 -1,3-Me₂C₃H₃-Gruppen synthetisiert, und es ist anzunehmen, daß weitere Verbindungen dieser Reihe herstellbar sind. Die höchsten Ausbeuten (ca. 80%) werden erzielt, wenn das Dichlorid zunächst in $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ überführt^[16] und dieses dann in einem zweiten Schritt bei –50°C mit dem Grignard-Reagens in Ether umgesetzt

[*] Dr. P. W. Jolly
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

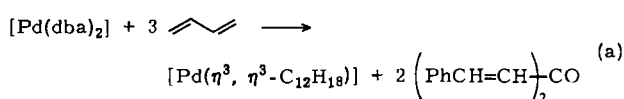
[**] Nach Arbeiten von B. Henc, P. W. Jolly, T. Joswig, B. Rasper,
G. Schenker, K. P. Schick und H. Trinh.



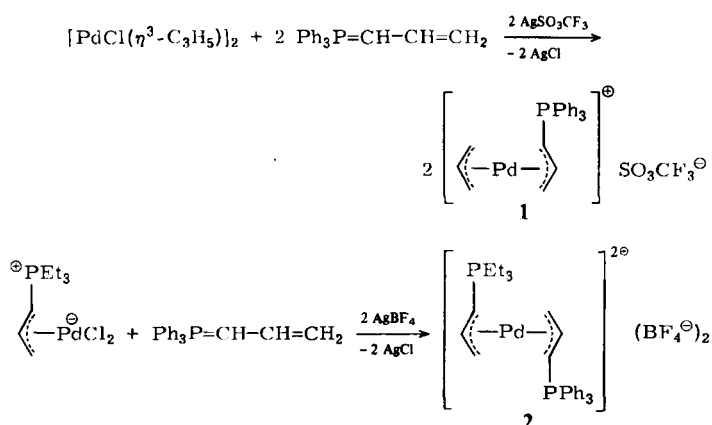
Schema 1.

wird (Schema 1)^[17,18]. $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$ werden aus dem Reaktionsgemisch in der Regel durch Sublimation im Hochvakuum bei 0°C oder durch Extraktion mit anschließender Umkristallisation aus Pentan isoliert.

Kürzlich gelang die Darstellung eines $(\eta^3, \eta^3\text{-Dodecatriendiyl})$ palladium-Komplexes durch Umsetzung von Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ mit Butadien [Reaktion (a)]^[19]. Auch eine Reihe ionischer $\eta^3\text{-Al}$ -



lyl(ylid)palladium-Komplexe wie 1 und 2 sind synthetisiert worden, und zwar durch Umsetzung des jeweiligen Organopalladiumchlorids mit einem Allylidenphosphoran in Gegenwart eines Silbersalzes (Schema 2)^[20].

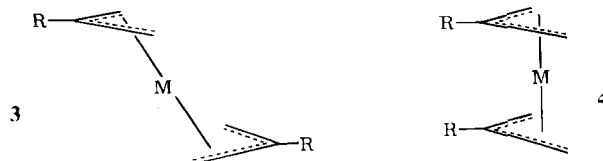


Schema 2.

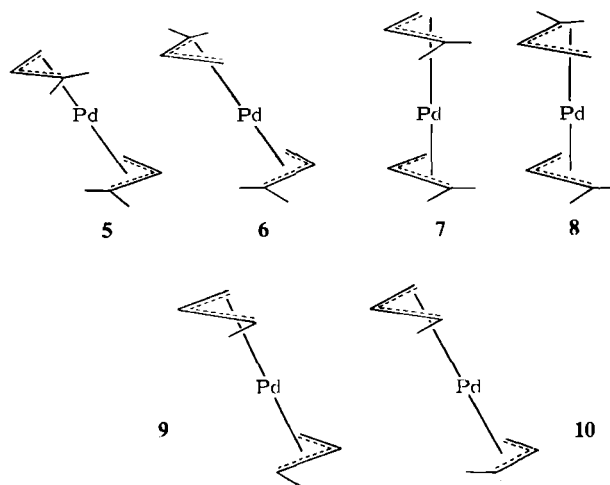
2.2. Struktur und Bindungsverhältnisse

Die NMR-Spektren der Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplexe^[13-15,21-23] zeigen, daß in Lösung Isomere vorliegen; dies ist auch von den entsprechenden Nickel- und Platinkomplexen bekannt. Obwohl für die Nickelkomplexe $[\text{Ni}(\eta^3\text{-cyclooctenyl})_2]$, $[\text{Ni}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$, $[\text{Ni}(\eta^3\text{-pinenyl})_2]$ und $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt wurden^[15,24-26], sind für derartige Palladiumkomplexe überraschenderweise keine entsprechenden Daten bekannt. In den genannten Nickelkomplexen und auch in $[\text{Pt}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$ ^[27] sind die η^3 -Allylgruppen *trans* zueinander angeordnet (siehe 3). Man nimmt im allgemeinen an, daß die η^3 -Allylgruppen im anderen Isomer *cis*-ständig wie in 4 vorliegen; ein Beweis hierfür steht jedoch noch aus. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß eine Neutronenbeugungsuntersuchung an $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ gezeigt hat, daß

die Wasserstoffatome außerhalb der Ebene liegen, die von den Kohlenstoffatomen gebildet wird. Die *syn*- und *meso*-Wasserstoffatome sind 8.9(4)° bzw. 15.8(1)° zum Metall hin geneigt, während die *anti*-Wasserstoffatome 29.4(7)° vom Metall weg zeigen. Ausmaß und Richtung dieser Verzerrungen werden durch eine ab-initio-SCF-Berechnung richtig wiedergegeben^[26].



Die NMR-Spektren von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ weisen darauf hin, daß beide Isomere im Gleichgewicht vorliegen. Es ist noch unklar, ob bei der Umwandlung der beiden Isomere ineinander eine η^1 -Allyl-Spezies durchlaufen wird oder ob eine Drehung um die η^3 -Allyl-Metall-Achse stattfindet^[14,21,22]. Möglicherweise laufen sogar beide Vorgänge ab.



Bei Komplexen, die unsymmetrisch substituierte η^3 -Allylgruppen enthalten, können weitere Isomere gebildet werden. Die NMR-Spektren von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-1,1-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]$ deuten beispielsweise auf das Vorliegen der vier möglichen Isomere 5-8 hin (Abb. 1). Bei $[\text{Pd}(\eta^3\text{-1-MeC}_3\text{H}_4)_2]$ ergeben die *syn*- und *anti*-Anordnung der Methylgruppen zusätzli-

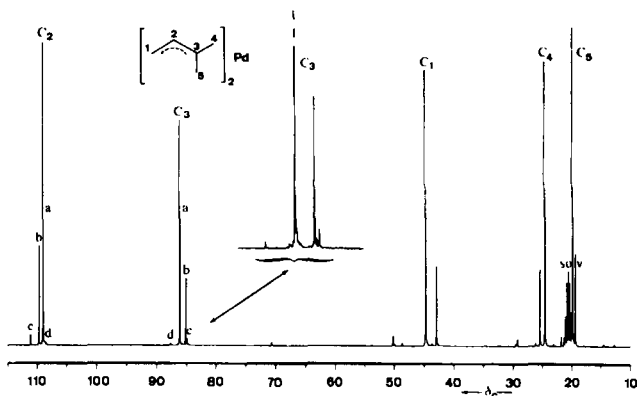
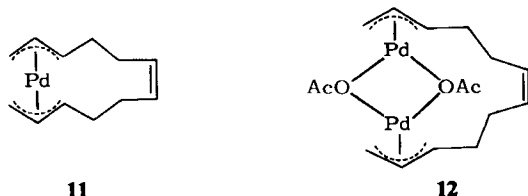


Abb. 1. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-1,1-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]$ (5-8) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -30°C ; a : b : c : d = 73 : 22 : 4 : 1.

che Isomeriemöglichkeiten (z.B. 9 und 10). Neben den vier Hauptisomeren, sämtlich *syn*-substituierte Allylspezies, liegen zwei weitere Komponenten in geringer Konzentration (<5%) vor^[15]. Die ionischen η^3 -Allyl(ylid)-Komplexe 1 und 2 existieren in Lösung ebenfalls als Isomengemisch^[20].

Die bei -30°C gemessenen NMR-Spektren von $[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ 11 deuten auf eine symmetrische Koordinierung des Metallatoms durch die Dodecatriendiylkette mit *syn*- η^3 -Allylgruppen und einer nichtkomplexierten *cis*-Doppelbindung hin. Die Beantwortung der Frage, ob die η^3 -Allylgruppen *cis* oder *trans* zueinander angeordnet sind, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Bei 12, $[\text{Pd}_2(\text{OAc})_2(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$, wird eine ähnliche Stellung der Allylgruppen beobachtet; es kann durch Umsetzung von $[\text{PdOAc}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ mit Butadien dargestellt werden^[19,28]. 11 und 12 sollten mit verwandten Komplexen von Nickel $[\text{Ni}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ ^[15], Ruthenium $[\text{RuCl}_2(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ ^[29] sowie Molybdän und Wolfram $[\text{M}(\text{CO})_2(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[30] verglichen werden; diese enthalten alle metallkomplexierte *trans*-Alkene, die sich jedoch in der *anti*-(Ni) oder *syn*-Substitution (Ru, Mo, W) der η^3 -Allylgruppen unterscheiden. Die sechs im ^{13}C -NMR-Spektrum von 11 beobachteten Signale spalten unterhalb -80°C auf. Dies ist mit der Annahme vereinbar, daß in diesem Temperaturbereich eine unsymmetrische Anordnung der C_{12} -Kette vorliegt. Für wahrscheinlicher halten wir jedoch die Hypothese, daß zwei symmetrische Isomere existieren, deren Umwandlung ineinander erst unterhalb -80°C langsam genug ist, um NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden zu können^[19].



Die IR-^[13,31–33] und die Raman-Spektren^[15,32–35] von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) wurden eingehend studiert. Absorptionen im Niederfrequenzbereich ($50\text{--}800\text{ cm}^{-1}$)^[36] wurden durch Neutronenbeugungsmessungen bestimmt. Die Raman-Spektren sind besonders aufschlußreich und die Beobachtung von nur drei Raman-aktiven Metall-Ligand-Schwingungen bei $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ legt eine centrosymmetrische Anordnung nahe.

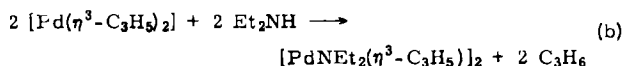
Für $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) liegen He(I)-Photoelektronenspektren vor, die mit denjenigen der entsprechenden Nickel- und Platinkomplexe verglichen wurden^[37]. Die Zuordnung der Banden zu bestimmten Molekülorbitalen ist allerdings unter Vorbehalt zu betrachten, da anhand eines Modells ausgewertet wurde, das eine coplanare Anordnung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Allylliganden voraussetzt. Zumindest trifft dies nicht für $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ zu (siehe oben)^[26]; eine Neuordnung der Energieniveaus ist hier unumgänglich.

2.3. Reaktionen

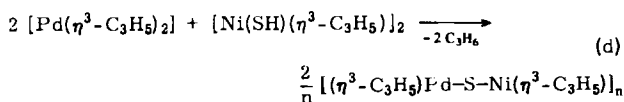
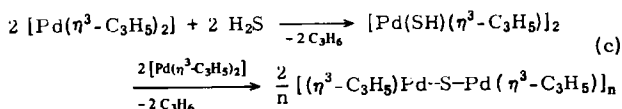
Reaktionen der Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplexe mit Donorliganden, die zu η^1 -Allylpalladium-Verbindungen

führen, werden in den Abschnitten 3 und 4 diskutiert. Mit tertiären Phosphanen setzen sich Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplexe unter Verknüpfung der Allylgruppen zu $[\text{PdL}_n]$ -Spezies um^[14].

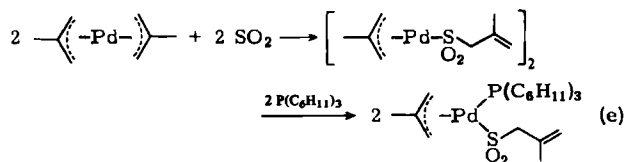
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ ist eine gelbe, unangenehm riechende Verbindung, die sich bei 50°C unter Abspaltung von Propan zersetzt^[13]. Mit H_2 reagiert die Verbindung bei Raumtemperatur spontan zu Propan und metallischem Palladium^[13], das ein aktiver Hydrierkatalysator für Alkene ist^[38]. Mit verschiedenen Trägermaterialien wie La_2O_3 , die OH-Gruppen an der Oberfläche haben, setzt sich Bis(η^3 -allyl)palladium ebenfalls zu Hydrierkatalysatoren um^[39].



Bei den kontrollierten Protonolysen von Bis(η^3 -allyl)palladium mit HCl ^[13], H_2S ^[40,41] und Et_2NH [Reaktion (b)]^[42] wird jeweils eine η^3 -Allylgruppe abgespalten; die Reaktion mit H_2S verläuft schrittweise und führt schließlich zu η^3 -Allylpalladium-Schwefel-Clustern [Reaktion (c)], die auch bei der Umsetzung von Bis(η^3 -allyl)palladium mit Trithiopentalen-Derivaten oder S_8 erhalten werden. Mit $[\text{Ni}(\text{SH})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ reagiert Bis(η^3 -allyl)palladium zu gemischten Metallclustern [Reaktion (d)].



Während Bis(η^3 -allyl)palladium gegenüber CO_2 unter milden Bedingungen inert ist, reagiert es mit SO_2 schon bei -78°C ^[43–45]. Bei der Reaktion mit Bis(η^2 -2-methallyl)palladium entsteht ein Dimer [Reaktion (e)]. In welcher Weise die verbrückenden Atome angeordnet sind, ist noch nicht bekannt. Nach ^1H -NMR-Untersuchungen liegen in Lösung zwei Isomere vor, die ineinander überführbar sind und sich vermutlich in der Anordnung des schwefelgebundenen Liganden und der η^3 -gebundenen Methallylgruppe unterscheiden. Mit Tricyclohexylphosphan läßt sich das Dimer spalten.



Die Reaktion von SO_2 mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ ist temperaturabhängig. Bei -78°C wird ein Dimer gebildet, dessen Bau wahrscheinlich dem des gerade diskutierten entspricht. Dagegen entsteht bei -40°C ein Monomer $[\text{PdSO}_2\text{C}_3\text{H}_5(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 13 unbekannter Struktur. Die S-O-Valenzschwingungen (IR-Banden) bei 1020 und 1130 cm^{-1} scheinen eine Struktur wie 13a mit η^1 -gebundenem

SO₂ auszuschließen; die Anwesenheit einer unkomplexierten Doppelbindung (IR-Bande bei 1625 cm⁻¹) macht auch die Struktur **13b** unwahrscheinlich. **13** reagiert mit Tricyclohexylphosphan zu [PdSO₂C₃H₅][P(C₆H₁₁)₃](η³-C₃H₅).

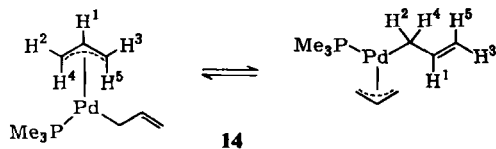
Die Umsetzung von PdCl₂ mit [Pd(η³-C₃H₅)₂] zu [PdCl(η³-C₃H₅)₂] war eines der ersten Beispiele für die intermetallische Übertragung eines organischen Liganden^[13].



3. Bis(η¹,η³-allyl)palladium-Komplexe

3.1. Darstellung und Struktur

Obwohl seit vielen Jahren bekannt ist, daß Bis(η³-allyl)palladium mit P-Donorliganden Addukte bildet^[13], konnte ihre Natur erst in den letzten Jahren geklärt werden. Einzählige Donorliganden reagieren mit dem Palladiumkomplex unter Umwandlung einer η³- in eine η¹-Allylgruppe; mit Trimethylphosphan z. B. entsteht **14**.



Die Umlagerung von **14** spiegelt sich in den temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren (Abb. 2) wider: Bei -109°C ist die Umlagerung (auf der NMR-Zeitskala) eingefroren; bei Erhöhung der Temperatur tauschen die Al-

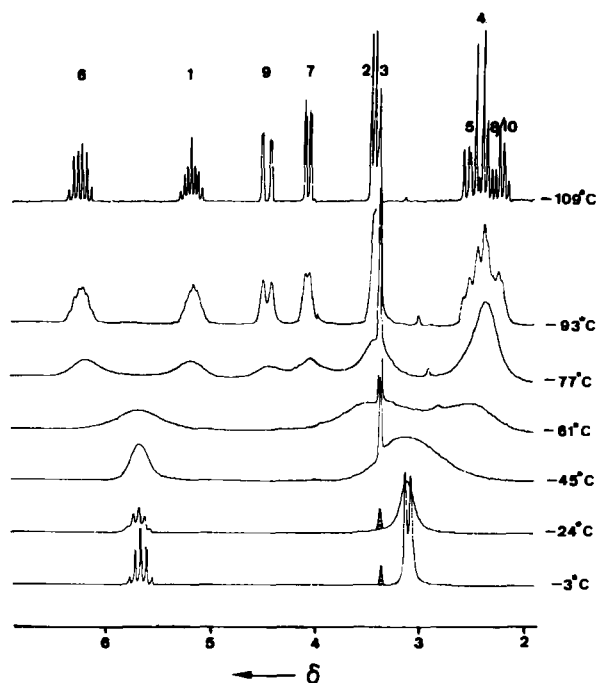


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren von [Pd(PMe₃)(η¹,η³-C₃H₅)₂] **14** bei verschiedenen Temperaturen [46]. Die Ziffern 1–10 beziehen sich auf die zehn Protonen der zwei Allylgruppen.

lylgruppen aus, wobei der Phosphanligand gebunden bleibt. Die Koaleszenztemperatur für diesen Austausch liegt bei ca. -50°C; daraus läßt sich für die freie Aktivierungsenergie dieses Prozesses ein Wert von 9.6 ± 1.5 kcal/mol abschätzen^[46, 47]. Die η¹,η³-Anordnung der Allylgruppen wurde am Beispiel eines verwandten Platinkomplexes röntgenographisch bestätigt (Abb. 3)^[18].

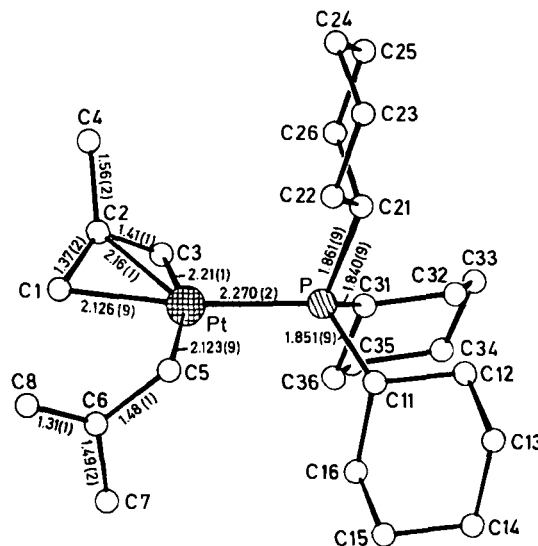
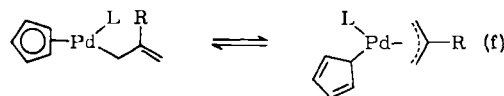
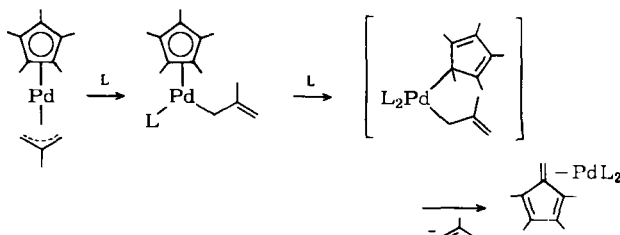


Abb. 3. Struktur von [Pt(P(C₆H₁₁)₃)(η¹,η³-2-MeC₃H₄)₂] im Kristall [18].

[Pd(η³-allyl)(η⁵-C₅H₅)] reagiert mit Donorliganden zu einem Addukt, von dem ebenfalls zwei Isomere existieren, die sich bei Raumtemperatur schnell ineinander umwandeln [Gleichgewicht (f)]. Eine NMR-Untersuchung weist darauf hin, daß bei niedrigen Temperaturen das Isomer mit der η¹-Cyclopentadienylgruppe im Überschuß vorliegt. Der PiPr₃-substituierte Komplex mit R = *t*Bu hat im Kristall laut Röntgen-Strukturanalyse ebenfalls diese Struktur^[48].



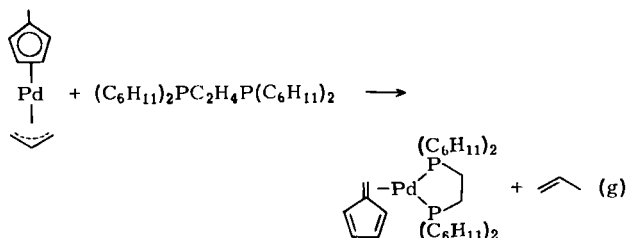
Die Umlagerung (f) bildet die Grundlage für eine palladiuminduzierte Fulvensynthese, bei der von substituierten Cyclopentadienyl-Derivaten ausgegangen wird (Schema 3). Der letzte Schritt dieser Reaktion ist eine β-Wasserstoffübertragung von der η¹-C₅Me₅- auf die η¹-Allylgruppe.



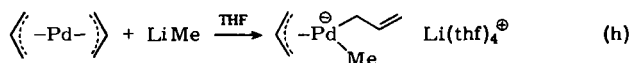
Schema 3.

Diese Reaktion scheint allgemein anwendbar zu sein; so wurde z. B. aus einem Methylcyclopentadienylpalladium-

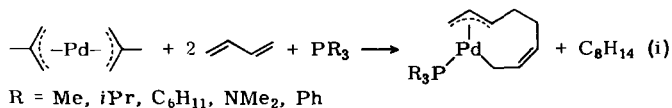
Komplex ein Fulvenkomplex synthetisiert [Reaktion (g)]^[49].



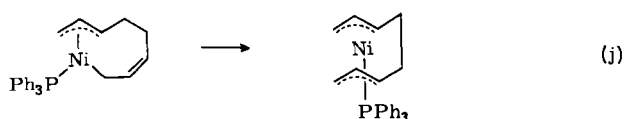
Die Umwandlung einer η^3 - in eine η^1 -Allylgruppe durch Reaktion mit Donorliganden ist nicht auf tertiäre Phosphane beschränkt. Sie wird auch beobachtet, wenn Bis(η^3 -allyl)palladium mit Carbanionen umgesetzt wird; dabei entstehen ionische At-Komplexe. Derartige Verbindungen wurden bei Reaktionen mit Methyl-, Vinyl- und Phenyllithium isoliert [Reaktion (h)]^[50]. Mit Nickel- oder Platin-komplexen wurden analoge Produkte erhalten, und im Falle von $[\text{NiMe}(\eta^1, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ wurde NMR-spektroskopisch ein η^1, η^3 -Allylaustausch festgestellt.



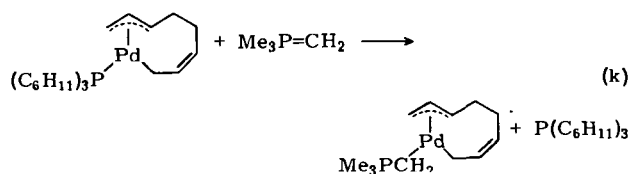
η^1, η^3 -Octadiendiylkomplexe, eine wichtige Klasse von Bis(η^1, η^3 -allyl)palladium-Verbindungen sind bei den Umsetzungen von Bis(η^3 -allyl)palladium-Komplexen mit Butadien in Gegenwart eines Donorliganden zugänglich [Reaktion (i)]^[18, 19, 51].



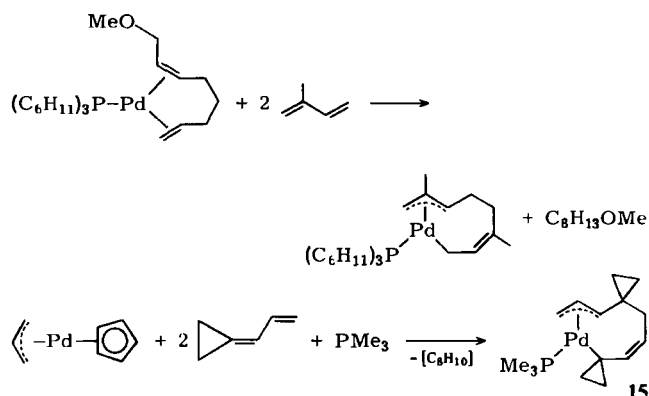
Interessanterweise lagert sich der PPh₃-stabilisierte Komplex – anders als der entsprechende Nickelkomplex [Reaktion (j)] – unterhalb seiner Zersetzungstemperatur (> –25°C) nicht um^[52].



Es wurde gezeigt, daß die Reaktion (i) schrittweise über $[\text{Pd}(\text{PR}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-allyl})_2]$ - sowie $[\text{Pd}(\text{PR}_3)(\mu\text{-}\eta^3\text{-allyl})_2]$ -Spezies verläuft. η^1, η^3 -Octadiendiylkomplexe können auch durch Reaktion von Butadien mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ oder $\text{PdCl}_2/\text{Mg}(\text{Anthracen})$ ^[53] in Gegenwart eines Phosphans oder durch Umsetzung mit Bis(alken)(phosphan)palladium-Komplexen dargestellt werden. Durch Ligandenaustausch läßt sich ein Trimethylmethylenphosphoran-Komplex synthetisieren [Reaktion (k)]^[54].



Reaktion (i) ist nicht auf Butadien beschränkt; Isopren, 3-Methylen-1-hepten und Allylidencyclopropan reagieren analog (Schema 4)^[19, 55].



Schema 4.

Die Struktur der η^1, η^3 -Octadiendiylkomplexe wurde spektroskopisch aufgeklärt. Abbildung 4 zeigt ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$, das dem des entsprechenden Nickelkomplexes gleicht^[52].

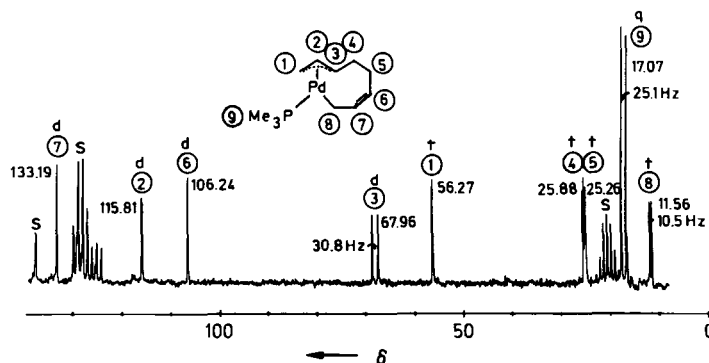


Abb. 4. 25.2 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ bei –30°C [18].

Von diagnostischem Wert ist das Signal des palladium-gebundenen Kohlenstoffatoms C-8; es erscheint als Dublett bei hohem Feld ($J_{\text{P,C-8}} = 10.5$ Hz). Aufschlußreich sind auch die große *trans*-Kopplung zwischen dem endständigen C-Atom der η^3 -Allylgruppe und dem P-Atom ($J_{\text{P,C-1}} = 30.8$ Hz) sowie die kleine *cis*-Kopplung $J_{\text{P,C-3}} = 1.4$ Hz.

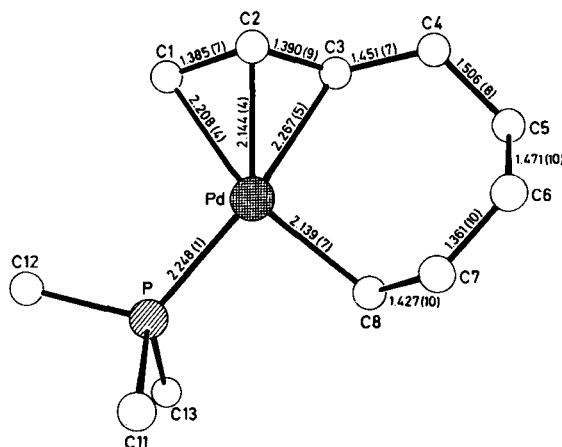


Abb. 5. Struktur von $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ im Kristall [18].

Die *syn*-Substitution der η^3 -Allylgruppe und die *cis*-Konfiguration der nichtkomplexierten Doppelbindung ergeben sich aus einer detaillierten Analyse des 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrums. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß im Kristall die gleiche Konfiguration der C_8 -Kette vorliegt wie in Lösung (Abb. 5).

Aufgrund einer Fehlordnung ließen sich die Bindungslängen nicht genauer bestimmen; diese sind jedoch mit den für den verwandten Nickelkomplex $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)(\eta^1, \eta^3\text{-2,6-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ gefundenen Werten vergleichbar^[56]. Eine ähnliche Fehlordnung trat bei dem entsprechenden Platinkomplex auf^[57], der darüber hinaus isomorph mit dem hier diskutierten Palladiumkomplex ist. Genauere Strukturparameter wurden für den Komplex 15 mit Allylidencyclopropan erhalten (Abb. 6).

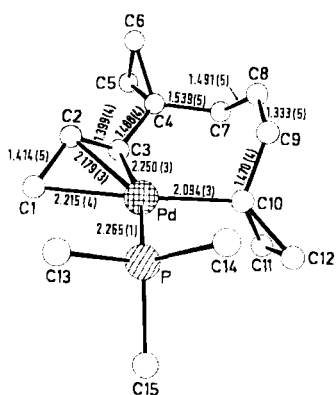
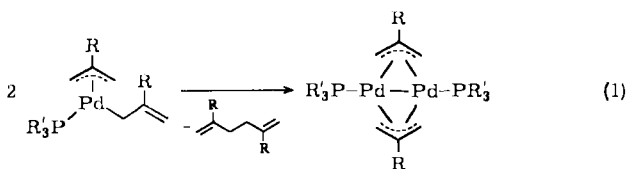


Abb. 6. Struktur von 15 im Kristall [55].

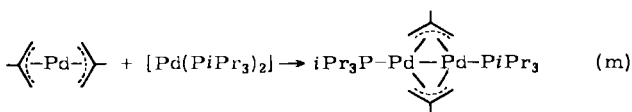
Von den vier möglichen Produkten der Reaktion (i) mit Isopren werden lediglich zwei gebildet, und zwar $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-2,6-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ und $[\text{PdL}(\eta^1, \eta^3\text{-2,7-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$. Diese entstehen durch Schwanz-Kopf- bzw. Schwanz-Schwanz-Verknüpfung der beiden Dienmoleküle; es ließ sich zeigen, daß das 2,6-disubstituierte Isomer das Produkt einer kinetisch kontrollierten Reaktion ist; das 2,7-Isomer ist thermodynamisch stabiler^[19].

3.2. Reaktionen

In einer Folgereaktion entstehen aus den Komplexen $[\text{Pd}(\text{PR}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-allyl})_2]$ in Lösung bei Raumtemperatur zweikernige Komplexe mit verbrückenden η^3 -Allylgruppen [Reaktion (l)]^[18, 19, 58]. Komplexe dieser Art wurden bisher durch Umsetzung von Bis(η^3 -allyl)palladium mit $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexen dargestellt [Reaktion (m)]^[59].



$\text{R} = \text{H}; \text{R}' = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{Ph};$
 $\text{R} = \text{Me}; \text{R}' = i\text{Pr}_3, \text{NMe}_2, \text{OC}_6\text{H}_4\text{Ph}$



Die Struktur des Triphenylphosphan-substituierten Derivates wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 7). Die Allylgruppen sind nicht symmetrisch am Metallatom gebunden, was auf eine teilweise Lokalisierung der Elektronen in ihnen hindeutet.

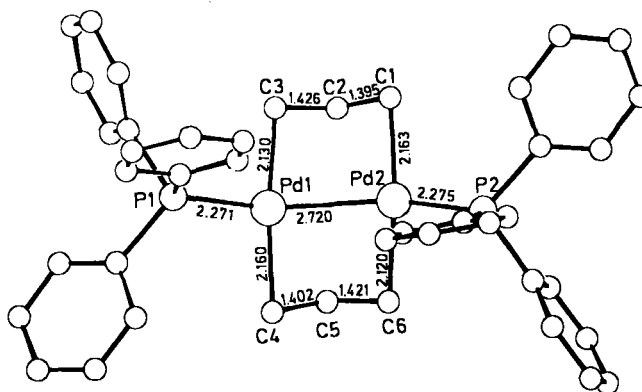


Abb. 7. Struktur von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ im Kristall [58].

Die Bis(η^1, η^3 -allyl)(phosphan)palladium-Komplexe reagieren mit CO_2 , SCO und SO_2 unter Einschubung in die $\text{Pd}-\text{C}$ -Bindung (Schema 5)^[43, 60]. Für 16 liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor (Abb. 8).

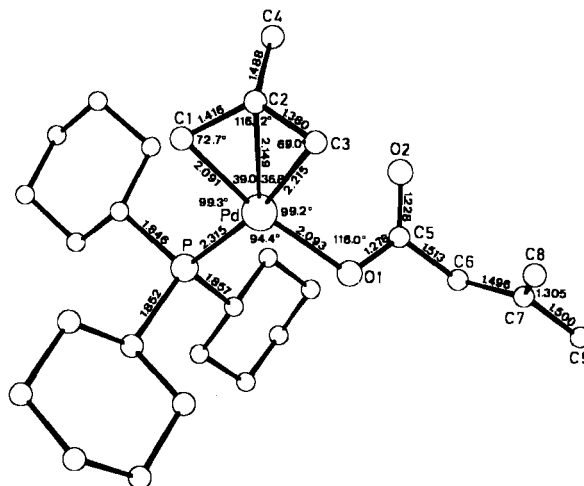
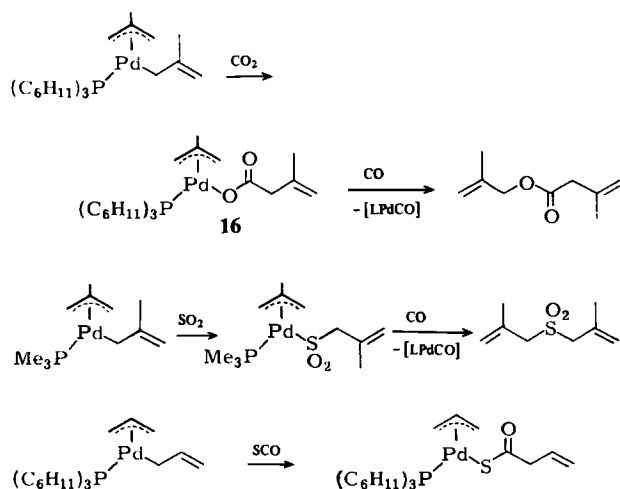


Abb. 8. Struktur von 16 im Kristall [18].

Das asymmetrische Gerüst der η^1 -Allylgruppe dieses Moleküls ist unsymmetrisch an das Metallatom gebunden: Die $\text{Pd}-\text{C}$ -Bindung *trans* zum Phosphanliganden ist aufgeweitet, die allyliche $\text{C}-\text{C}$ -Bindung verkürzt. Die Richtung der Einschubung von SCO ist für den in Schema 5 gezeigten Komplex ebenfalls durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert, obgleich eine Verfeinerung der Daten durch Fehlordnung in der η^3 -Allylgruppe erschwert war^[61].

Die Reaktionen der η^3 -Allylpalladiumcarboxylat- und -*S*-sulfinat-Komplexe mit CO verlaufen unter reduktiver Kupplung mit anschließender Eliminierung eines Esters bzw. Sulfons (Schema 5)^[43, 60]. Dagegen unterbleibt eine reduktive Kupplung zu Vinyl- oder Dimethylvinylcyclohexen (wie sie bei analogen Nickelverbindungen bekannt ist) bei der Behandlung von $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ oder $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ mit CO ^[52]; stattdessen



Schema 5.

wird die C_8 -Kette unter Bildung von Butadien bzw. Isopren gespalten^[18, 19]. Beim Trimethylphosphan-substituierten Komplex stellte sich heraus, daß dabei auch eine neuartige Clusterverbindung $[Pd(PMe_3)(CO)]_7$ gebildet wird. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 9) gehört dieser Cluster zu den wenigen Beispielen, in denen sieben Metallatome einen flächenüberbrückten Oktaeder bilden. Je ein PMe_3 -Molekül ist direkt an ein Palladiumatom gebunden, während die CO-Moleküle sowohl kanten- als auch flächenverbrückend angeordnet sind.

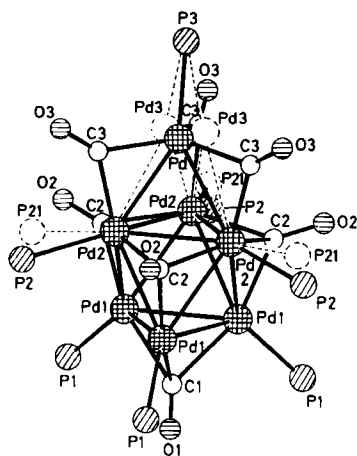
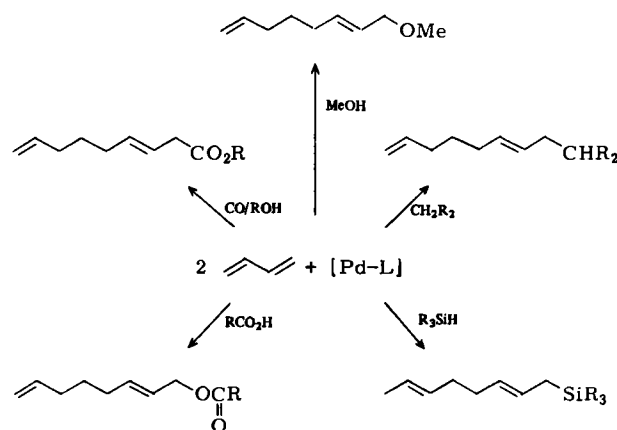


Abb. 9. Struktur von $[Pd(PMe_3)(CO)]_7$ im Kristall [62].

Die Bedeutung der $[PdL(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})]$ -Komplexe liegt vor allem in ihrer Rolle als Zwischenstufen bei Pd-katalysierten Butadien-Telomerisierungen. Einige dieser Reaktionen sind auch für die organische Synthese wichtig geworden (siehe Schema 6).

Die Relevanz der η^1, η^3 -Octadienyldipalladium-Spezies wird an der Reaktion von $[Pd(PMe_3)(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})]$ mit Methanol^[18, 51] sowie der von $[Pd\{P(C_6H_{11})_3\}(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})]$ mit Acetessigsäure-ethylester^[54] besonders deutlich. Abbildung 10 zeigt ^{31}P -NMR-Spektren des Gemischs der Reaktion von $[Pd(PMe_3)(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})]$ mit Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Edukt $[\delta(^{31}P)] \approx -13.6$ wird über ein Intermediat A ($\delta \approx -16.0$) in das Produkt B ($\delta \approx -25.6$) umgewandelt; bei A und B handelt es sich um



Schema 6 [63].

einen η^2, η^3 -Octadienyldipalladium- bzw. um einen η^2, η^2 -1-Methoxy-2,7-octadienyldipalladium-Komplex. Die Komplexe A und B sind in den vorgeschlagenen Mechanismus der Telomerisierung einbezogen (Schema 7). Die Umsetzung von B mit Butadien unter Bildung des ursprünglichen η^1, η^3 -Octadienyldipalladium-Komplexes und Freisetzung des Methoxyoctadiens konnte unabhängig bestätigt werden.

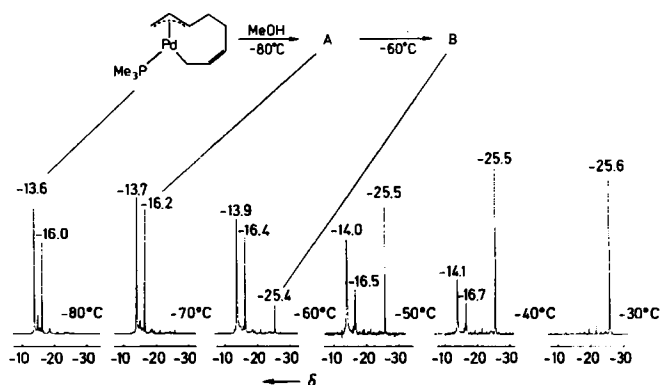
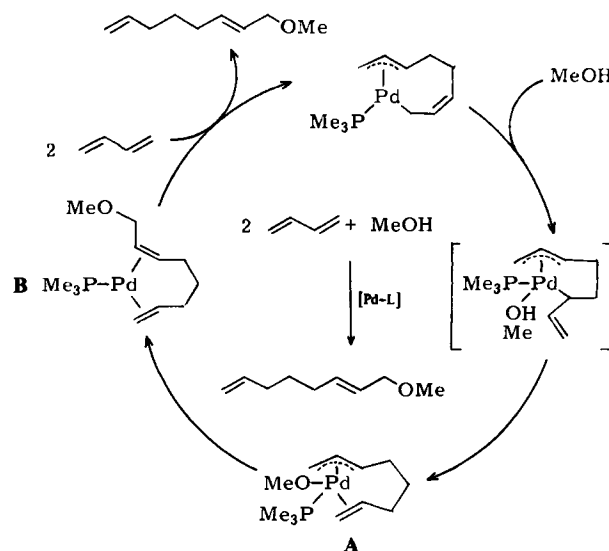
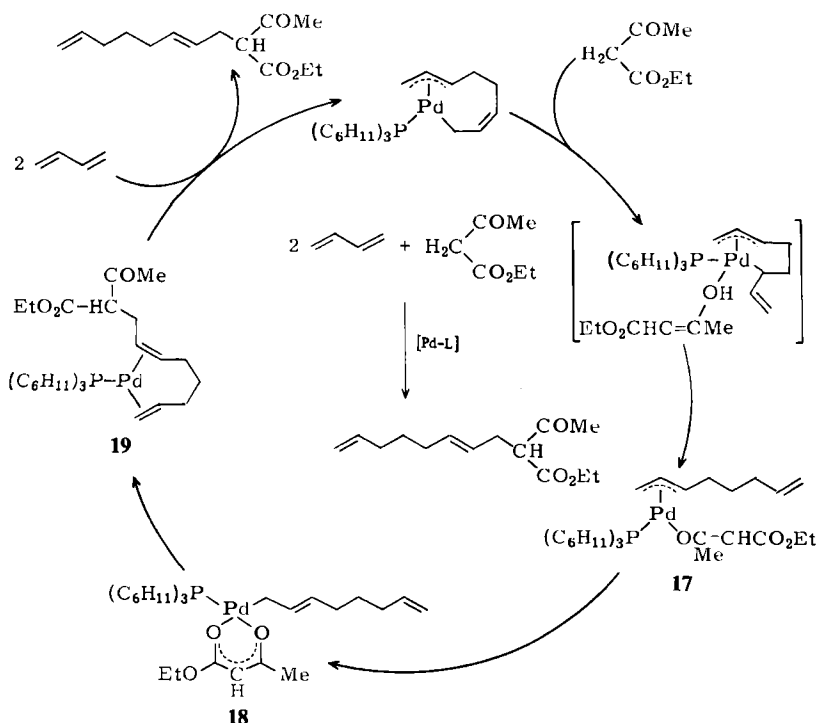


Abb. 10. ^{31}P -NMR-Spektren des Gemischs der Reaktion von $[Pd(PMe_3)(\eta^1, \eta^3-C_8H_{12})]$ mit MeOH bei verschiedenen Temperaturen [18].



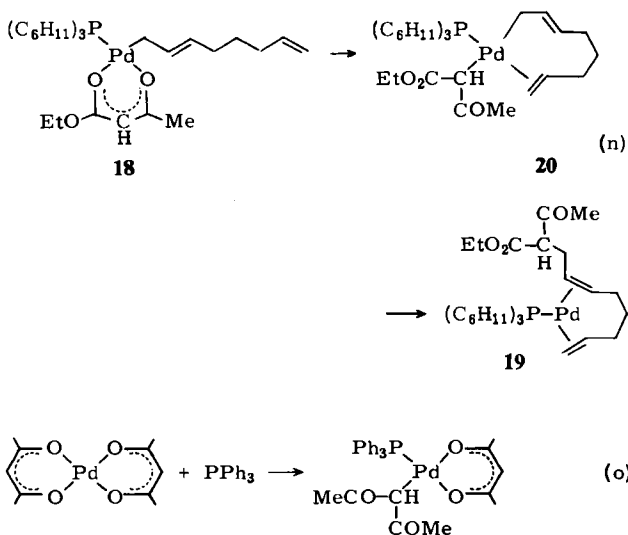
Schema 7.

Komplizierter ist der Verlauf der Reaktion von $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ mit Acetessigsäure-ethylester, bei der 2,7-Octadienyllessigester entsteht. Durch chemische und NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten die drei Zwischenstufen 17, 18 und 19 identifiziert werden, wodurch der in Schema 8 präsentierte Katalysezyklus wahrscheinlich wird. Acetessigester reagiert offensichtlich zunächst als Enol.



Schema 8.

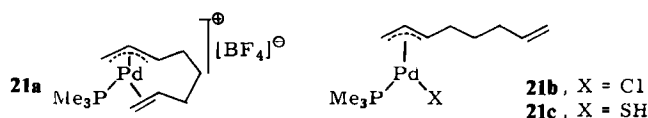
Die Umlagerung von 18 zu 19 dürfte über die Zwischenstufe 20 verlaufen, in der eine zweite Pd–C-Bindung existiert; die Umlagerung wird vermutlich durch Koordinierung der endständigen Doppelbindung am Metall in 18 eingeleitet [Reaktion (n)]. Ein schon lange bekanntes Beispiel einer derartigen Umlagerung ist die Reaktion von Palladiumacetylacetonat mit Donorliganden [Reaktion (o)]^[64].



Eine Reihe von Fragen sind bei diesen Reaktionen jedoch nach wie vor unbeantwortet: In beiden Fällen vermutet man, daß sich die ursprüngliche η^1, η^3 -Octadiendiylkette unter dem Einfluß des Reaktanten in ein vinylsubstituiertes Isomer umlagert. Diese Umlagerung macht die beobachtete ausschließliche Deuterierung von C-6 bei der Umsetzung mit MeOD (oder mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ bei der analogen Umsetzung mit Essigsäure) unmittelbar verständlich.

Andere Erklärungen für diesen Befund, z. B. ein direkter Angriff an der unkomplexierten *cis*-Doppelbindung in der η^1, η^3 -Octadiendiyl-Spezies, sind jedoch möglich. Darüberhinaus ist noch zu klären, ob A in Schema 7 besser durch eine kovalente oder eine ionische Struktur beschrieben wird: Die NMR-Daten für $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})]^+[\text{BF}_4]^-$ 21, dessen ionische Struktur durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wurde, und für A sind sehr ähnlich.

Bei den Reaktionen von $[\text{Pd}(\text{PR}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexen mit Me_2CHOH , $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Me}$, MeCO_2H und $\text{PhCH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ wurden Zwischenstufen isoliert, die den in den Schemata 7 und 8 gezeigten ähneln; mit HBF_4 entsteht 21a, mit HCl und H_2S werden die nicht-ionischen η^3 -Allylkomplexe 21b bzw. 21c erhalten^[54].

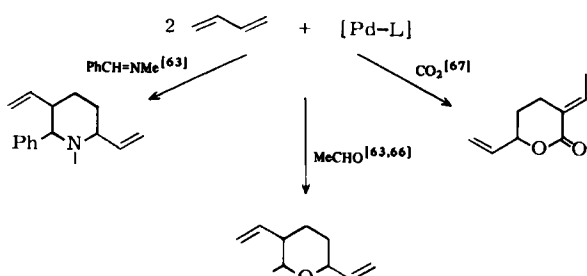


Die η^2, η^3 -Octadienylpalladium-Spezies kann als „Relaisverbindung“ bezeichnet werden: Ein nucleophiler Angriff führt zur Bildung eines Telomers, eine β -Wasserstoffübertragung dagegen zur Freisetzung eines linearen Dimers (Schema 9). Mit der Zugabe tertiärer Amine – deren beschleunigende Wirkung auf die Telomerisierung, z. B.

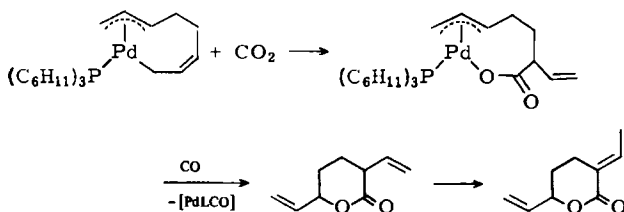
The diagram illustrates a cyclohexadienyl palladium complex in a chair-like conformation. The palladium atom (Pd) is coordinated by a ligand (L) and a substituent (X). Two pathways are shown from this intermediate:

- nucleophiler Angriff** (nucleophilic attack): This pathway leads to the formation of a substituted cyclohexadiene product, represented as $X-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$.
- σ -H-Übertragung** (σ -H transfer): This pathway leads to the formation of a diene product, represented as $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$.

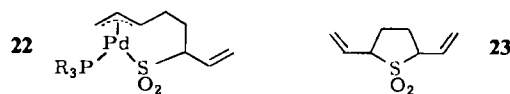
η^1, η^3 -Octadiendiylpalladium-Spezies sind wahrscheinlich an der Pd-katalysierten Cyclooligomerisierung von Butadien mit Heteroolefinen beteiligt (Schema 10), und auch hier hat das Studium stöchiometrischer Reaktionen einen Einblick in den Reaktionsablauf ermöglicht. Es hat sich z. B. gezeigt, daß der Organopalladium-Komplex mit CO_2 unter Einschiebung in die Pd-C-Bindung reagiert.



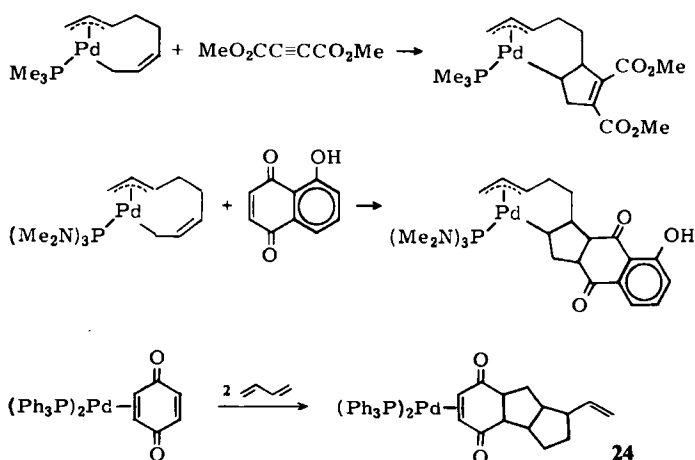
Das entstehende η^3 -Allylpalladiumcarboxylat reagiert mit CO unter reduktiver Kupplung und Verdrängung eines δ -Lactons, das bei Raumtemperatur glatt zu dem Lacton isomerisiert, das auch bei der katalytischen Reaktion gebildet wird (Schema 11)^[19, 43].



Phenylisocyanat reagiert ähnlich^[18]. Auch SO₂ setzt sich mit dem η^1, η^3 -Octadiendiylpalladium-Komplex unter Einschlebung in die Pd–C-Bindung zum Palladium-S-sulfinat-Komplex **22** um^[43]. Dieser Komplex wird wahrscheinlich bei der Cooligomerisierung von SO₂ mit Butadien zu 2,5-Divinylsulfolan **23** durchlaufen, die – obgleich wenig effektiv – durch ein Triphenylphosphan-modifiziertes Palladium-System katalysiert wird^[68].



Die Umsetzung der η^1, η^3 -Octadiendiylpalladium-Komplexe mit ungesättigten organischen Substraten nimmt einen anderen Verlauf: Bei elektronenarmen Alkinen und Olefinen findet eine 1,3-Addition an das η^1 -Allylfragment statt (Schema 12)^[54]. Diese Reaktionen erinnern an die Umsetzung von Bis(triphenylphosphan)(η^2 -*p*-benzochinon)palladium mit Butadien, bei der der Palladiumkomplex **24** isoliert wurde^[69].

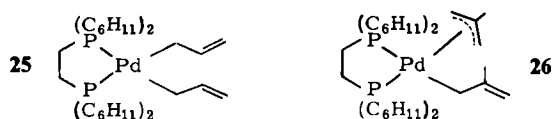


Es ist zu erwarten, daß die Reaktivität von Systemen, die sich von substituierten Dienen ableiten, der von η^1, η^3 -Octadiendiyalkomplexen ähneln. Vorversuche mit den aus Isopren dargestellten $[\text{Pd}(\text{PR}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-Me}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ -Komplexen haben dies bei Umsetzungen mit Methanol, Essigsäure und Mandelsäure schon bestätigt^[19].

4. Bis(η^1 -allyl)palladium-Komplexe

4.1. Darstellung und Struktur

Bis(η^3 -allyl)palladium sollte mit zwei Äquivalenten eines Donorliganden unter Umlagerung beider η^3 - in η^1 -Allylgruppen reagieren. Bei Umsetzungen mit chelatisierenden zweizähligen Phosphanen wurde dieses Verhalten in der Tat in einigen Fällen beobachtet. Der Verlauf der Reaktion hängt sowohl von der Natur des Phosphans als auch von der der Allylgruppe ab: Während Bis(dicyclohexylphosphino)ethan mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ wie erwartet zu **25** reagiert, bildet sich mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)_2]$ die η^1, η^3 -Verbindung **26**, dessen Allylgruppen intramolekular austauschen^[18, 19, 70].



25 ist bei Raumtemperatur instabil; es zerfällt unter Eliminierung von Hexadien zu $[(\text{L}_2\text{Pd})_2\text{C}_6\text{H}_{10}]$. Der analoge Platinkomplex ist dagegen stabil, und die η^1 -Anordnung der Allylgruppen wurde auch röntgenographisch bestätigt (Abb. 12).

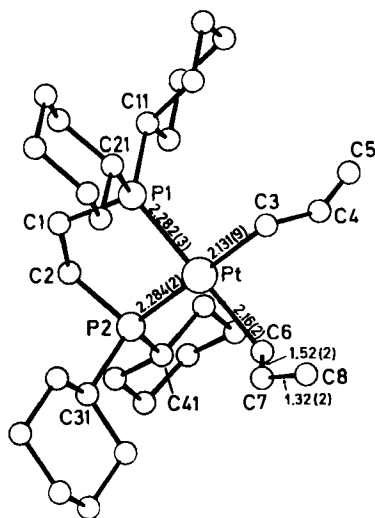
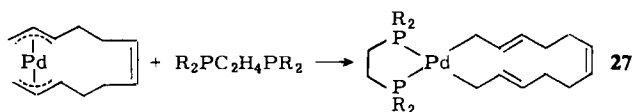


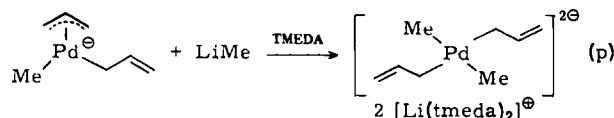
Abb. 12. Struktur von $[\text{Pt}((\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ im Kristall [61, 70].

$[\text{Pd}(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ verhält sich bei der Umsetzung mit dialkylsubstituierten zweizähligen Phosphanen analog: Es werden 13gliedrige Palladacyklen wie in **27** gebildet – unseres Wissens ein Ringgrößenrekord bei Metallacyklen.

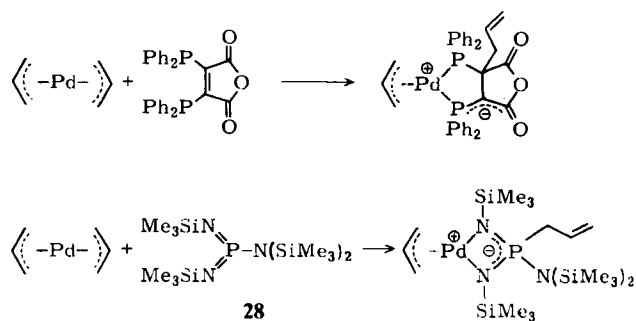


Obwohl Reaktionen der $[\text{Pd}(\text{PR}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-allyl})_2]$ -Komplexe mit einem zweiten einzähligen Liganden noch eingehend untersucht werden müssen, ist bei anionischen Bis(η^1, η^3 -allyl)(methyl)palladium-Komplexen die Umset-

zung mit einem zweiten Äquivalent Methylolithium zu einem Tetraorganopalladat gelungen [Reaktion (p)]^[50]. Die Reaktion wurde in Gegenwart von Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) durchgeführt.

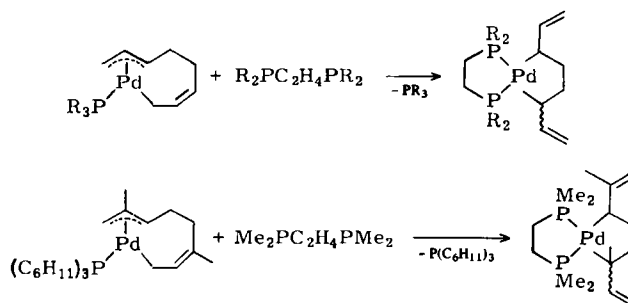


Einige – ziemlich ausgefallene – zweizählige Liganden reagieren in ungewöhnlicher Weise mit Bis(η^3 -allyl)palladium: Mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid wird eine Allylgruppe vom Metall auf den Liganden übertragen, wobei ein Zwitterion entsteht^[71]. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Reaktion mit dem Amino[bis(imino)]ylid **28** beobachtet^[72] (Schema 13). In beiden Fällen wurde die Struktur des Produktes röntgenographisch bestimmt.



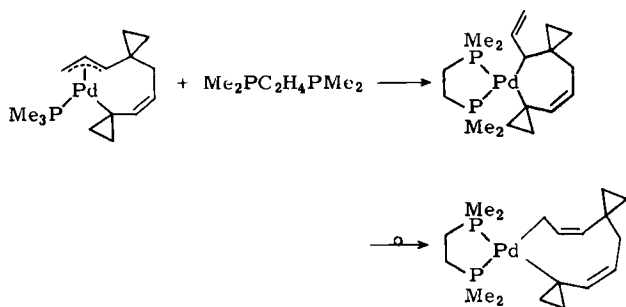
Schema 13.

Behandelt man $[\text{Pd}(\text{PR}_3)(\eta^1, \eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Komplexe mit chelatisierenden Phosphanen, so werden in einer Ligandenaustauschreaktion häufig Bis(η^1 -allyl)palladium-Systeme gebildet. Auf diese Weise lassen sich z. B. 1,4-Divinylpalladacyclopentane als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren erhalten. Dimethylsubstituierte Octadiendiyl-derivate reagieren analog^[19] (Schema 14), während das cyclopropansubstituierte Analogon ein abweichendes Verhalten



Schema 14. $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{NMe}_2$.

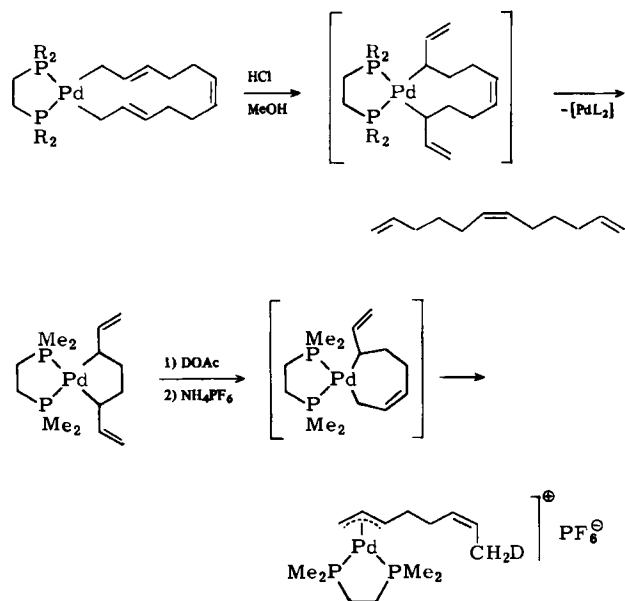
zeigt (Schema 15): Zuerst wird ein Palladacyclohepten gebildet, das sich anschließend in ein Palladacyclononadien umlagert, dessen Struktur röntgenographisch ermittelt wurde^[55].



Schema 15.

4.2. Reaktionen

Die $[\text{PdL}_2(\eta^1\text{-allyl})_2]$ -Komplexe verhalten sich wie typische Dialkylpalladium-Verbindungen. Zum Beispiel läßt sich die Pd–C-Bindung durch Säuren spalten, während mit Donorliganden reduktive Kupplung der Allylgruppen oder – sofern möglich – β -Wasserstoffübertragung eintritt. Zwei bemerkenswerte Beispiele hierzu sind die Umsetzung des Palladacyclotridecatriens mit methanolischer Salzsäure, bei der *cis*-1,6,11-Dodecatrien freigesetzt wird, und die Reaktion eines Palladacyclopentans mit deuterierter Essigsäure, bei der an einem terminalen C-Atom ein Deuteriumatom eingebaut wird (Schema 16)^[19]. Die erste Reaktion

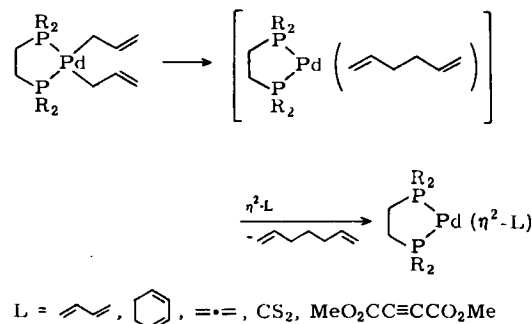


Schema 16. $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{C}_6\text{H}_{11}$.

ist von Interesse, weil sie als Nachweis einer *cis*-Doppelbindung im Edukt dient. Ob bei diesen Reaktionen die aufgezeigten Palladacyclononen- oder -hepten-Intermediate durchlaufen werden, ist nicht bekannt; in beiden Fällen ist ein direkter Angriff der Säure an den Doppelbindungen der Ausgangskomplexe denkbar.

Bei einfachen $[\text{PdL}_2(\eta^1\text{-allyl})_2]$ -Spezies wird eine ligand-induzierte oder eine spontane reduktive Kupplung der Allylgruppen beobachtet. Es gibt einige Hinweise darauf, daß das gebildete Dien zu Beginn der Reaktion vorübergehend am Metallatom komplexiert wird. Da es sich leicht verdrängen läßt, bietet diese Reaktion einen ausgezeichneten

Zugang zu einer Vielzahl von $[\text{L}_2\text{Pd}]$ -Komplexen ungesättigter organischer Moleküle (Schema 17)^[18,70].

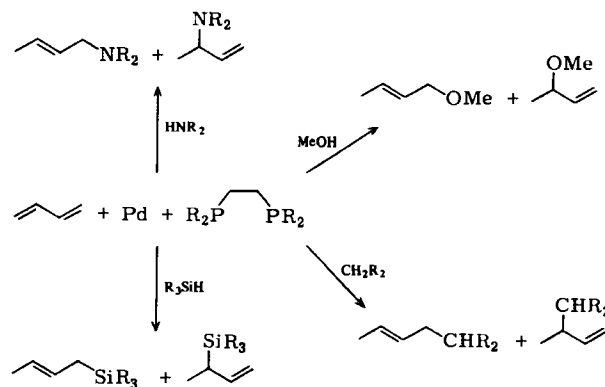


Schema 17. $\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_{11}$.

Das Verhalten der Palladacyclen (Schema 16) gegenüber Donorliganden im Überschuß ist ungewöhnlich. Das Palladacyclotridecatrien reagiert unter β -Wasserstoffübertragung – vermutlich über die gleiche neungliedrige Zwischenstufe – zu einem Gemisch von Dodecatetraen-Isomeren; beim Palladacyclopentan tritt unter diesen Bedingungen Ringspaltung ein, und Butadien wird freigesetzt^[19].

5. η^3 -Allylpalladium-Komplexe mit zweizähligen Liganden^[70]

η^3 -Allylpalladium-Komplexe mit zweizähligen Liganden treten vermutlich als Zwischenstufen der zahlreichen 1:1-Telomerisierungen von Butadien mit Nucleophilen auf. Derartige Reaktionen werden von Palladium in Gegenwart chelatisierender zweizähliger Phosphane (oder eines Überschusses eines einzähligen Phosphans) katalysiert (Schema 18)^[63].

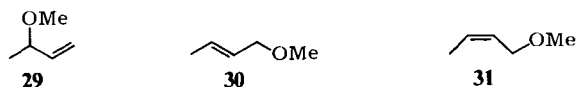


Schema 18.

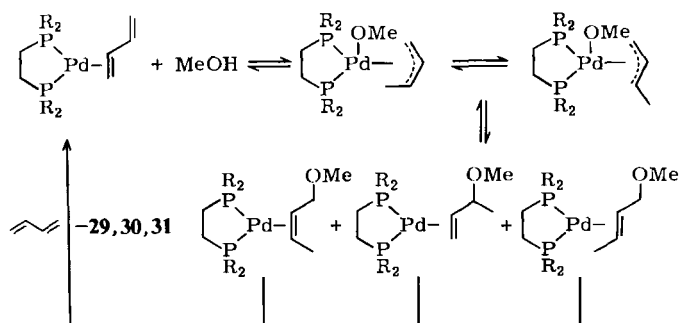
Die stöchiometrischen Reaktionen der nach Schema 17 zugänglichen $[\text{PdL}_2(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ -Komplexe mit Nucleophilen ermöglichten wiederum einen Einblick in die Mechanismen der Reaktionen in Schema 18. Die Umsetzung mit Methanol sei im Detail diskutiert; ähnliche Ergebnisse wurden bei den Reaktionen mit Essigsäure und Aminen erhalten.

Die Umsetzung von Butadien mit Methanol wird durch $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ katalysiert. Nach

3 h bei 100°C wird fast ausschließlich ein Gemisch der drei Methoxybuten-Isomere **29**, **30** und **31** erhalten, die bei einem Butadien-Umsatz von 40% im Verhältnis 7:4:1 gebildet werden. Wählt man als Katalysator den Bis-(diphenylphosphino)ethan-stabilisierten Komplex, wird Methoxyoctadien, ein 2:1-Telomer, als Hauptprodukt gebildet.



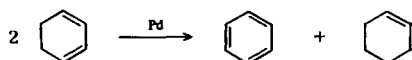
Eine NMR-Untersuchung der stöchiometrischen Reaktion des η^2 -Butadienpalladium-Komplexes mit Methanol in Tetrahydrofuran ergab, daß mehrere Schritte durchlaufen werden. Bei -80°C wird zunächst ein *anti*- η^3 -1-Methallylpalladium-Komplex gebildet, der sich in das *syn*-Isomer umlagert und anschließend bei ca. -30°C eine reduktive Kupplung zum erwarteten η^2 -Methoxybutenpalladium-Komplex erfährt (Schema 19).



Schema 19. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$.

Die Reversibilität aller Schritte konnte in unabhängigen Reaktionen mit den verschiedenen Methoxybuten-Isomeren gezeigt werden. Diese Olefine werden bei der Behandlung mit Butadien aus den Komplexen verdrängt.

Ein Versuch, diese Reaktion auf die analogen η^2 -1,3-Cyclohexadienpalladium-Komplexe zu übertragen, schlug fehl und führte zur Disproportionierung von Cyclohexadien zu Benzol und Cyclohexen. Die durch elementares Palladium katalysierte Disproportionierung wurde erstmals 1933 beschrieben^[73]. Anfang der siebziger Jahre



wurde eine Reihe homogener Übergangsmetall-Katalysatoren für diese Reaktion untersucht^[74]. Durch Zugabe von Methanol zu $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2](\eta^2\text{-1,3-C}_6\text{H}_8)]$ erhält man einen Katalysator, der zwar eine geringere Aktivität als elementares Palladium hat, dieses jedoch an Stabilität übertrifft. Die Reaktion verläuft vermutlich über die intermediäre Bildung einer η^3 -Cyclohexenylpalladium-Spezies im Sinne des für die Rh-katalysierte Reaktion vorgeschlagenen Verlaufs^[75].

6. Ausblick

Mit diesem Beitrag sollte demonstriert werden, wie sich durch das Studium der Chemie von Modellkomplexen Aufschlüsse über die einzelnen Schritte katalytischer Prozesse erhalten lassen. Es wurden nur Reaktionen behandelt, an denen η^3 -Allylpalladium-Komplexe und Diene beteiligt sind. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse haben jedoch zweifellos exemplarischen Charakter. Zum Beispiel gewährt eine Untersuchung der Chemie von Alkylpalladium-Komplexen Einsicht in die Mechanismen Pd-katalysierter Umwandlungen von Alkenen. Untersuchungen dieser Art gestatten jedoch nur Einblick in Teilaspekte der Katalyse. Zur Absicherung mechanistischer Aussagen ist die Einbeziehung kinetischer Messungen unverzichtbar; in der metallorganischen Chemie hat man derartigen Untersuchungen bisher nur wenig Beachtung geschenkt.

Ein großer Teil der neuen Erkenntnisse basiert nicht auf neuen Prinzipien – die grundlegenden Reaktionen der Homogenkatalyse wurden vor mehr als zwei Jahrzehnten erkannt –, sie beruhen vielmehr auf der zunehmenden Verfeinerung der verfügbaren spektroskopischen Methoden. Es bedarf keiner prophetischen Fähigkeiten um vorauszusagen, daß diese Entwicklung anhalten wird. Insbesondere wird die mittlerweile routinemäßig durchzuführende temperaturabhängige NMR-Spektroskopie ein Eckpfeiler dieser Forschungsrichtung sein, und es ist zu erwarten, daß über die Nutzung der etablierten Kerne (^1H , ^{13}C , ^{31}P etc.) hinaus mehr und mehr Metallkerne als Sonden verwendet werden; unglücklicherweise hat ^{105}Pd (natürliche Häufigkeit: 22%) einen Spin von 5/2, und die Absorptionen sind breit, so daß die Aussagekraft dieser Daten sehr zu wünschen übrig läßt – vor allem im Vergleich zu der der NMR-Daten anderer Metalle (z.B. Pt und Rh). Diese NMR-Möglichkeiten bergen jedoch die Gefahr, daß viele wichtige Prozesse, bei denen paramagnetische Spezies beteiligt sind, vernachlässigt werden.

In diesem Beitrag standen katalytische Reaktionen im Vordergrund, doch sei zumindest erwähnt, daß viele synthetisch nützliche Reaktionen, z.B. die Kupplung palladiumgebundener organischer Gruppen und der nucleophile Angriff an komplexierten Alkenen, stöchiometrisch ablaufen^[63,76]. Es werden Versuche unternommen, diese Reaktionen katalytisch zu führen, aber der Erfolg hängt ohne Zweifel von einem detaillierten Verständnis der Chemie der beteiligten Organopalladium-Komplexe ab.

Herrn Professor Dr. G. Wilke danke ich recht herzlich für die fortwährende Unterstützung dieser Arbeit, die ohne sie nicht möglich gewesen wäre. Ebenso möchte ich Herrn Professor Dr. C. Krüger, Dr. R. Goddard, Dr. Y.-H. Tsay und ihren Mitarbeitern, die die röntgenographischen Untersuchungen durchführten, sowie Dr. R. Benn, Frau B. Gabor, Dr. R. Mynott, Dr. A. Ruffinska und Herrn G. Schroth, die für die NMR-Untersuchungen verantwortlich waren, für ihre anregende Kooperation danken. Herrn A. Döhring und Frau S. Holle bin ich für ihre langjährige gewissenhafte technische Hilfe zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 9. Oktober 1984 [A 528]

[1] J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.* 71 (1959) 284; R. Hüttel, J. Kratzer, *ibid.* 71 (1959) 456; I. I. Moiseev, E. Fedorokaya, Y. K. Syrkina, *Russ. J.*

- Inorg. Chem.* 4 (1959) 1218. Obwohl über den ersten η^3 -Allylpalladium-Komplex bereits 1957 berichtet wurde [2], wurde seine Struktur erst fünf Jahre später aufgeklärt [3]. Der erste η^3 -Allylübergangsmetall-Komplex überhaupt – ein Cobaltkomplex – war bereits 1952 (!) die Grundlage eines Patents [4]; auch in diesem Fall jedoch war dem Autor die wahre Natur des Komplexes, die erst später aufgeklärt wurde [5], nicht bekannt. Für eine zusammenfassende Darstellung der frühen Entwicklung dieses Gebietes sei der Leser auf [6] verwiesen.
- [2] P. E. Slade, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1277.
 - [3] B. L. Shaw, *Chem. Ind. London* 1962, 1190.
 - [4] W. W. Prichard, U.S.-Pat. 2600571 (1952); *Chem. Abstr.* 46 (1952) 10188.
 - [5] H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttämä, D. W. Moore, A. G. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2586; C. L. Aldridge, H. B. Jonassen, E. Pulkkinen, *Chem. Ind. London* 1960, 374; D. W. Moore, H. B. Jonassen, T. B. Joyner, A. J. Bertrand, *ibid.* 1960, 1304; R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 750.
 - [6] E. O. Fischer, H. Werner, *Z. Chem.* 2 (1962) 174.
 - [7] H. C. Dehm, J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4429.
 - [8] J. M. Rowe, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 66; W. E. Oberhansli, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 43; A. E. Smith, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 331.
 - [9] J. C. W. Chien, H. C. Dehm, *Chem. Ind. London* 1961, 745.
 - [10] J. Powell, S. D. Robinson, B. L. Shaw, *Chem. Commun.* 1965, 78; J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1839; K. Vrieze, C. Maclean, P. Cossee, C. W. Hilbers, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 85 (1966) 1077. Neuere Übersicht: P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 38.7.
 - [11] G. Wilke, *Angew. Chem.* 75 (1963) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 105.
 - [12] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 151.
 - [13] W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.
 - [14] J. K. Becconsall, B. E. Job, S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A* 1967, 423.
 - [15] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 425.
 - [16] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 220.
 - [17] A. M. Lazutkin, A. I. Lazutkina, *J. Gen. Chem. USSR* 47 (1977) 1281.
 - [18] K. P. Schick, Dissertation, Universität Bochum 1982.
 - [19] G. Schenker, Dissertation, Universität Bochum 1984.
 - [20] M. F. Hirai, M. Miyasaka, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1200.
 - [21] J. K. Becconsall, S. O'Brien, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) P27.
 - [22] J. W. Faller, M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 840.
 - [23] A. N. Nesmeyanov, E. I. Fedin, L. A. Fedorov, L. S. Isaeva, L. N. Lorens, P. V. Petrovskii, *Proc. Acad. Sci. USSR* 216 (1974) 389.
 - [24] H. Dietrich, R. Uttech, *Naturwissenschaften* 50 (1963) 613; R. Uttech, H. Dietrich, *Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 122 (1965) 60.
 - [25] B. Henc, H. Pauling, G. Wilke, C. Krüger, G. Schroth, E. G. Hoffmann, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1974, 1820.
 - [26] R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield, X. Zhang, *Organometallics*, im Druck.
 - [27] C. Krüger, M. Rubach, unveröffentlicht.
 - [28] D. Medema, R. van Helden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 90 (1971) 304, 324.
 - [29] J. E. Lydon, J. K. Nicholson, B. L. Shaw, M. R. Truter, *Chem. Commun.* 1964, 421.
 - [30] W. Gausling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 186.
 - [31] E. N. Yurchenko, *J. Struct. Chem. USSR* 18 (1977) 399.
 - [32] T. B. Chenskaya, L. A. Leites, V. T. Aleksanyan, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 85.
 - [33] T. B. Chenskaya, L. A. Leites, V. T. Aleksanyan, L. S. Isaeva, L. N. Lorens, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1974, 2624.
 - [34] D. C. Andrews, G. Davidson, *J. Organomet. Chem.* 55 (1973) 383.
 - [35] T. B. Chenskaya, L. A. Leites, V. T. Aleksanyan, L. S. Isaeva, L. N. Lorens, *J. Struct. Chem. USSR* 15 (1974) 27.
 - [36] J. Howard, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1978, 879.
 - [37] M. C. Böhm, R. Gleiter, C. D. Batich, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 990.
 - [38] G. Carturan, G. Strukul, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 475; G. Strukul, G. Carturan, *Inorg. Chim. Acta* 35 (1979) 99.
 - [39] G. Carturan, G. Cocco, L. Schiffrini, G. Strukul, *J. Catal.* 65 (1980) 359;
 - Y. A. Ryndin, R. F. Hicks, A. T. Bell, Y. I. Yermakov, *ibid.* 70 (1981) 287.
 - [40] B. Bogdanović, R. Goddard, P. Götsch, C. Krüger, K. Schlichte, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 609; B. Bogdanović, M. Rubach, K. Seevogel, *ibid.* 38 (1983) 592; B. Bogdanović, P. Götsch, M. Rubach, *ibid.* 38 (1983) 599.
 - [41] M. Rubach, Dissertation, Universität Bochum 1981.
 - [42] A. M. Lazutkin, V. M. Mastikhin, *J. Gen. Chem. USSR* 48 (1978) 426.
 - [43] H. Trinh, Dissertation, Universität Bochum 1980; P. W. Jolly, H. Trinh, unveröffentlicht.
 - [44] T. Ito, Y. Kindaichi, Y. Takami, *Chem. Ind. London* 1980, 83.
 - [45] S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A* 1970, 9.
 - [46] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 449.
 - [47] A. Kühn, H. Werner, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2308.
 - [48] H. Werner, A. Kühn, *Angew. Chem.* 91 (1979) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 416; H. Werner, A. Kühn, C. Burschka, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2291.
 - [49] H. J. Kraus, H. Werner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 866; H. Werner, G. T. Crisp, P. W. Jolly, H. J. Kraus, C. Krüger, *Organometallics* 2 (1983) 1369; G. T. Crisp, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, H. Werner, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 990.
 - [50] S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, R. Salz, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 675; S. Holle, P. W. Jolly, unveröffentlicht.
 - [51] A. Döhning, P. W. Jolly, R. Mynott, K. P. Schick, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1198.
 - [52] R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) 63.
 - [53] H. Bönemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, Da-wei He, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 95 (1983) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 728; H. Bönemann, B. Bogdanović, DOS 3 205 550 (1983), Studiengesellschaft Kohle mbH; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 22805.
 - [54] B. Rasper, Dissertation, Universität Bochum 1984; P. W. Jolly, B. Rasper, unveröffentlicht.
 - [55] H. M. Büch, P. Binger, R. Benn, C. Krüger, A. Ruffinska, *Angew. Chem.* 95 (1983) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 774; H. M. Büch, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1982.
 - [56] B. Barnett, B. Büssemeier, P. Heimbach, P. W. Jolly, C. Krüger, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1457.
 - [57] G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3373; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1839.
 - [58] P. W. Jolly, C. Krüger, K. P. Schick, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 926.
 - [59] H. Werner, A. Kühn, *J. Organomet. Chem.* 179 (1979) 439; *Angew. Chem.* 89 (1977) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 412.
 - [60] T. Hung, P. W. Jolly, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C5.
 - [61] C. Krüger, Y.-H. Tsay, unveröffentlicht.
 - [62] R. Goddard, P. W. Jolly, C. Krüger, K. P. Schick, G. Wilke, *Organometallics* 1 (1982) 1709.
 - [63] Siehe z. B. J. Tsuji, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 141; B. M. Trost, T. R. Verhoeven in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 57; W. Keim, A. Behr, M. Röper, *ibid.* Kap. 52.
 - [64] Siehe z. B. S. Baba, T. Ogura, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 665.
 - [65] Siehe z. B. W. E. Walker, R. M. Manyik, K. E. Atkins, M. L. Farmer, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3817.
 - [66] K. Ohno, T. Mitsuyasu, J. Tsuji, *Tetrahedron* 28 (1972) 3705.
 - [67] A. Behr, K. D. Juszak, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 263; A. Behr, K. D. Juszak, W. Keim, *Synthesis* 1983, 574.
 - [68] U. M. Dzhemilev, R. V. Kunakova, Y. T. Struchkov, P. A. Tolstikov, F. V. Sharipova, L. G. Kuzmina, S. R. Rafikov, *Proc. Acad. Sci. USSR* 250 (1980) 1; U. M. Dzhemilev, R. V. Kunakova, F. V. Sharipova, L. V. Spirikhin, L. M. Kahlilov, E. V. Vasileva, G. A. Tolstikov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1979, 1684.
 - [69] H. Minematsu, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 466.
 - [70] T. Joswig, Dissertation, Universität Bochum 1983.
 - [71] D. Fenske, P. Stock, *Angew. Chem.* 94 (1982) 393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 356.
 - [72] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
 - [73] N. D. Zelinsky, G. S. Pawlow, *Chem. Ber.* 66 (1933) 1420; G. S. Carra, P. Beltrame, V. Ragaini, *J. Catal.* 3 (1964) 353.
 - [74] Siehe C. B. Hanson, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1581.
 - [75] M. Green, T. A. Kuc, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 832.
 - [76] L. S. Hegedus, *Tetrahedron* 40 (1984) 2415.