

ERNST OTTO FISCHER und HELMUT WERNER

Cyclohexadien-(1.3)-cyclopentadien-palladium(0)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. April 1960)

Durch Umsetzung von $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ mit cyclischen „Dienen“ wurden verschiedene z.T. neue Diolefin-palladium-halogen-Komplexe dargestellt. Während Cyclooctadien-(1.5), Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) und Dispiro[4.4]nonadien-(1.3) Verbindungen des Typs $[(\text{Diolefin})\text{PdCl}_2]$ bilden, entstehen mit Cyclohexadien-(1.3) und Cycloheptadien-(1.3) Zweikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{Diolefin})\text{PdCl}]_2$, die instabiler als die zuerst genannten Verbindungen sind. — Aus $(\text{C}_6\text{H}_8\text{PdCl})_2$ und KC_5H_5 wurde in Benzol leicht flüchtiges, rotes Cyclohexadien-(1.3)-cyclopentadien-palladium(0), $\text{C}_6\text{H}_8\text{PdC}_5\text{H}_6$, erhalten. Der diamagnetische, luftbeständige, monomolekular in organischen Medien gut lösliche Elementkomplex ist das erste Beispiel einer mit zwei „Dien“-Liganden über 4 π -Bindungen stabilisierten Palladium(0)-Verbindung. Mit der im Sinne einer sp^3 -Hybridisierung zu erwartenden tetraedrischen Molekelgestalt steht das in Cyclohexan zu ~ 2.10 Debye ermittelte Dipolmoment in guter Übereinstimmung.

In dem roten, diamagnetischen, leicht flüchtigen $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ ¹⁾ konnten wir vor einiger Zeit erstmals einen Elementkomplex beschreiben, in dem das nullwertige zentrale Metallatom durch 4 π -Bindungen zweier „Dien“-Reste stabilisiert worden war. Es hatte sich durch Umsetzung von Nickel(0)-tetracarbonyl mit freiem Cyclopentadien gemäß



erhalten lassen.

Seine bevorzugte Bildung und überraschend große Beständigkeit waren der Anlaß zu weiteren Untersuchungen über diesen bisher unbekannten Typ von Elementkomplexen des Nickels und seiner Homologen. Analog dem Cyclopentadien reagiert das Methyl-cyclopentadien mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Benzol zu leicht flüchtigem $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)_2$, einer roten, sehr luftempfindlichen Flüssigkeit. Bei der Umsetzung des Spiro[2.4]heptadiens-(1.3) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entstand eine kupferfarbene kristalline Verbindung, über deren Darstellung und bemerkenswerte Struktur demnächst berichtet werden soll. Durch Reaktionen anderer cyclischer und kettenförmiger Diene mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ließen sich bisher keine definierten Produkte erhalten. Offensichtlich kann Nickel(0) nur mit einigen Diolefinen unter π -Komplexbildung kombinieren, wobei das Cyclopentadien und seine substituierten Vertreter bevorzugt erscheinen.

Es war nun von großem Interesse, auch von dem höheren Homologen des Ni in der 8. Nebengruppe, dem Palladium, analog gebaute Elementkomplexe darzustellen. Wir mußten hierfür einen völlig anderen präparativen Weg ausfindig machen, da bis

¹⁾ E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. **92**, 1423 [1959].

heute noch kein Palladium-tetracarbonyl, $\text{Pd}(\text{CO})_4$, bekannt ist, welches als Ausgangsverbindung hätte dienen können. Im Gegensatz zum Ni waren jedoch beim Pd schon vor längerer Zeit Olefinkomplexe dargestellt worden, die als zusätzliche Liganden hauptsächlich Halogenatome enthielten. Als erster hatte KHARASCH 1938 durch Umsetzung von Di-benzonitril-palladium-dichlorid mit Monoolefinen Zweikernkomplexe der Zusammensetzung $(\text{Olefin PdCl}_2)_2$ erhalten²⁾. CHATT gelang 1957 die Darstellung von $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PdCl}_2^{3)}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{PdCl}_2^{3)}$ aus Na_2PdCl_4 und Cyclooctadien-(1.5) bzw. Dicyclopentadien in Methanol, und in jüngster Zeit wurde von WILKINSON ein über Di-benzonitril-palladium-dichlorid erhaltenes Norbornadien-palladium-dichlorid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{PdCl}_2$,⁴⁾ beschrieben.

Die bevorzugte Bildung und die große Stabilität dieser Diolefin-palladium-dichlorid-Verbindungen bestätigten die Erfahrung, daß die Ausbildung von „dative- π -bonds“ in Olefinkomplexen bei den höheren Homologen im Vergleich zum Nickel bevorzugt ist. Unser Ziel war es nun, die Darstellung reiner Diolefinkomplexe des Palladium(0) über die Zwischenstufe der Diolefin-palladium-halogen-Verbindungen zu versuchen und in diesen das komplex gebundene Halogen durch einen weiteren „Dien“-Rest zu ersetzen. Es mußten dann analog zum $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ tetraedrisch gebaute, vermutlich diamagnetische Elementkomplexe des Typs $\text{Pd}^0(\text{dien})_2$ erwartet werden.

DIOLEFIN-PALLADIUM-HALOGEN-KOMPLEXE

Wir wählten zur Darstellung dieser Verbindungen einen völlig neuen Weg über das leicht zugängliche Palladium-carbonyl-dichlorid $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$, das wir in einem wasserfreien organischen Medium mit einem Überschuß des Diolefins umsetzten. Ähnlich wie bei der Darstellung des $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ fanden wir hierin einen bequemen Weg, das komplexe, locker gebundene CO durch cyclische Diene zu ersetzen. Als Lösungsmittel waren polare Solvenzien wie Tetrahydrofuran, Chloroform oder Aceton am geeignetsten, in denen die gewünschten Reaktionen durch Erhitzen unter Rückfluß in kurzer Zeit beendet waren. In allen Fällen war eine lebhafte CO-Entwicklung zu beobachten. Aus den gelben Lösungen schied sich ein dunkler Niederschlag ab, der hauptsächlich aus PdCl_2 und durch Reduktion entstandenem metallischem Palladium bestand.

Die bei den Umsetzungen von $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ mit Cyclooctadien-(1.5) bzw. Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) entstandenen und bereits früher beschriebenen Verbindungen $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PdCl}_2^{3)}$ und $\text{C}_7\text{H}_8\text{PdCl}_2^{4)}$ waren in den verwendeten Lösungsmitteln nur mäßig löslich und mußten durch Extraktion mit Eisessig aus den Filtrerrückständen isoliert werden. Die Ausbeuten lagen zwischen 60 und 70%.

Zur Darstellung des Dispiro[4.4]nonadien-(1.3)-palladium-dichlorids erwies sich Chloroform als geeignetes Reaktionsmedium, aus dem das $(\text{C}_{18}\text{H}_{24})\text{PdCl}_2$ in gelben Kristallen erhalten wurde. Offenbar ist hierbei sowohl durch die Einwirkung des $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ als auch durch erhöhte Temperatur eine Dimerisierung des Spiro[4.4]-nonadiens-(1.3) erfolgt und ein analoger Komplex zu dem aus Na_2PdCl_4 und Dicyclopentadien zugänglichen $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{PdCl}_2^{3)}$ entstanden.

²⁾ M. S. KHARASCH, R. C. SEYLER und F. R. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **60**, 882 [1938].

³⁾ J. CHATT, L. M. VALLARINO und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3413.

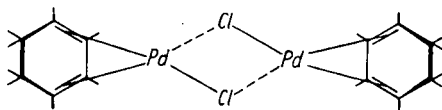
⁴⁾ E. W. ABEL, M. A. BENNET und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3178.

Die Diskussion des IR-Spektrums stützt diese Annahme, da im Falle der Bindung zweier monomerer Spiroonadien-Ringe zwei unbeanspruchte Doppelbindungen verbleiben würden, die eine scharfe Bande im Bereich von 1600–1650/cm ergeben müßten. Eine solche wurde aber nicht beobachtet. Das zweiwertige Palladium ist sicher im Sinne einer dsp^2 -Hybridisierung von zwei Chloratomen und einem Dispiroonadien-Molekül mit seinen zwei π -Elektronenpaaren in *cis*-Stellung umgeben, wodurch die für das Palladium(II) charakteristische Koordinationszahl 4 erreicht wird.

In seinen Eigenschaften entspricht dieser erste π -Komplex des Dispiro[4.4]nonadiens-(1.3) dem $(C_{10}H_{12})PdCl_2$. Er zersetzt sich zwischen 165 und 180° unter Schwarzfärbung, ist völlig beständig an Luft und Licht und löst sich nur mäßig in organischen Medien. Gut löslich ist die Verbindung in Chloroform, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Diäthyläther und Wasser.

Während bei den Reaktionen des $Pd(CO)Cl_2$ mit Cyclooctadien-(1.5), Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) und Spiro[4.4]nonadien-(1.3) Komplexe des Typs [(dien) $PdCl_2$] entstanden, führten die Umsetzungen mit Cyclohexadien-(1.3) und dem hinsichtlich seiner π -Komplexbildung mit Metallen bisher noch nicht untersuchten Cycloheptadien-(1.3)⁵⁾ zu einem anderen überraschenden Ergebnis. Die nach chromatographischer Reinigung an deaktiviertem Al_2O_3 und Umkristallisation aus Chloroform/Diäthyläther erhaltenen Kristalle zeigten nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $(C_6H_8PdCl)_2$ bzw. $(C_7H_{10}PdCl)_2$. Sie verändern sich bereits nach einigen Tagen langsam bei Raumtemperatur unter Dunkelfärbung und sind daher vorteilhaft unterhalb von 0° im Dunkeln aufzubewahren. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das $(C_6H_8PdCl)_2$ bei 95–105° und das $(C_7H_{10}PdCl)_2$ bei 140–150°. Die Verbindungen sind in Chloroform, Methylenchlorid, Benzol, Toluol, Aceton, Acetonitril, Eisessig und Tetrahydrofuran gut löslich, mäßig in Diäthyläther und Äthanol und lösen sich nicht in gesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasser.

Die dimere Struktur dieser Verbindungen deuten wir so, daß jedes Pd-Atom durch Ausbildung zweier koordinativer Kovalenzen zu den cyclischen Dienen und zweier Chloro-Brücken die Koordinationszahl 4 erreicht (Abbild. 1). Die bisher gefundenen Eigenschaften stimmen mit dieser Vorstellung gut überein.



Abbild. 1. $(C_6H_8PdCl)_2$

Das IR-Spektrum des $(C_6H_8PdCl)_2$ zeigt charakteristische Banden bei 3003, 2933 (sh), 2890, 2849 (sh), 1451, 1443, 1416, 1351, 1332, 1314, 1055, 966, 862, 813 und 720/cm, dasjenige des $(C_7H_{10}PdCl)_2$ bei 3012, 2924 (sh), 2899, 2825, 1445, 1435, 1416, 1366, 1309, 1241, 1050, 929, 867 und 723/cm.

Die von uns gefundene neue Darstellungsmethode der Diolefin-Pd-Halogen-Komplexe hängt wahrscheinlich mit der Struktur des Palladium-carbonyl-dichlorids zusammen. In Analogie zu dem erheblich stabileren $Pt(CO)Cl_2$ äußerten schon

⁵⁾ W. FRÖHLICH sei für Überlassung des Produkts herzlich gedankt.

WEINLAND⁶⁾ und HIEBER⁷⁾ die Vermutung, daß auch das $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ dimer sei, wobei ersterer Chloro-, letzterer dagegen Carbonyl-Brücken annahm. Das IR-Spektrum läßt hierzu keinen eindeutigen Schluß zu, macht aber das Vorliegen von CO-Brücken wahrscheinlich, die bei den Umsetzungen mit den cyclischen Dienen unter Bildung der Diolefin-Pd-Halogen-Komplexe aufgespalten würden.

Die unterschiedliche Reaktionsweise des Cyclohexadiens-(1.3) und des Cycloheptadiens-(1.3) einerseits und des Cyclooctadiens-(1.5), des Bicyclo[2.2.1]heptadiens-(2.5) und des Dispiro[4.4]nonadiens-(1.3) andererseits könnte in dem sterischen Bau der Verbindungen und in der Lage der Doppelbindungen zueinander eine Erklärung finden.

CYCLOHEXADIEN-(1.3)-CYCLOPENTADIEN-PALLADIUM(0)

Die erstmals erhaltenen, vorgenannten Zweikeinkomplexe erschienen uns als Zwischenstufe für die Darstellung der gewünschten Palladium(0)-Verbindungen sehr geeignet. Wir erhofften uns eine Aufspaltung der Chloro-Brücken durch Umsetzung mit Alkali-cyclopentadienylen und damit durch Verdrängung des Halogenatoms eine Bindung des Fünfringes an das Palladium. Auf diese Weise war schon früher die Darstellung des $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhC}_5\text{H}_5$ aus $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl})_2$ und NaC_5H_5 gelungen⁸⁾.

Wir versuchten zunächst, NaC_5H_5 mit $(\text{C}_6\text{H}_8\text{PdCl})_2$ in Tetrahydrofuran umzusetzen. Der Reaktionsrückstand ergab jedoch bei der Sublimation i. Hochvak. bei 30–40° nur wenige rote Kristalle. Mit wesentlich besserer Ausbeute entstand diese Substanz durch Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_8\text{PdCl})_2$ und KC_5H_5 in Benzol im Mol.-Verhältnis 1:2. Die roten Kristalle enthielten Palladium, aber kein Halogen. Die Totalanalyse entsprach der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{PdC}_5\text{H}_6$. Damit war erstmals eine leicht flüchtige Palladiumverbindung isoliert und zugleich ein neuer Typ von Elementkomplexen dieses Metalls zugänglich geworden. Bisher kannte man als solche nur $[\text{Pd}(\text{CNR})_2]^{9)}$, $\text{Pd}(\text{PR}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PR}_3)_3$, $\text{Pd}(\text{PR}_3)_3\text{CNR}$, $\text{Pd}(\text{AsR}_3)_4$ ¹⁰⁾ und $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{11)}$.

EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR

$\text{C}_6\text{H}_8\text{PdC}_5\text{H}_6$ ist eine rote, luftbeständige Substanz, die an ihrem charakteristischen, Übelkeit erregenden Geruch zu erkennen ist. Sie ist in fast allen organischen Medien leicht löslich. Von Wasser und verdünnten Laugen wie Säuren wird die Verbindung nicht angegriffen, während konzentrierte Mineralsäuren und Eisessig den Komplex zerstören. Die organischen Lösungen sind auch bei Zutritt von Luft stabil.

Die Verbindung schmilzt bei 69° zu einer roten Flüssigkeit, die sich jedoch schon ab 80° schnell unter Dunkelfärbung zersetzt. Damit ist $\text{C}_6\text{H}_8\text{PdC}_5\text{H}_6$ thermisch instabiler als $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$, dessen Zerfall erst bei etwa 160° beginnt. Aus diesem Grund beobachtet man bei der Hochvakuumsublimation auch stets eine teilweise Zersetzung des Komplexes und es ist für die Erzielung guter Ausbeuten wichtig, die

6) R. WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Aufl., Verlag Enke, Stuttgart 1924, S. 341.

7) W. HIEBER und G. BADER, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 193 [1930].

8) J. CHATT und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4735.

9) L. MALATESTA, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3924.

10) L. MALATESTA und M. ANGOLETTA, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1186.

11) J. J. BURBAGE und W. C. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1484 [1943].

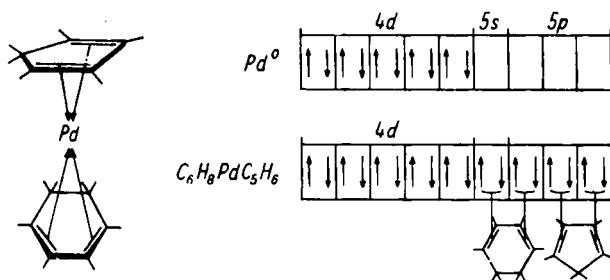
Badtemperatur dabei nicht über 40° zu steigern. Die große Flüchtigkeit der Substanz macht sich bereits bei Normaldruck und wenig erhöhter Temperatur bemerkbar. Erwärmt man eine Probe vorsichtig in einem kleinen Kolben und leitet den Dampf durch ein heißes Rohr, so entsteht sehr rasch ein glänzender Metallspiegel. Die magnetische Untersuchung der festen Substanz bewies das Vorliegen von Diamagnetismus, entsprechend einer molaren Suszeptibilität von $\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = (-136 \pm 40) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab monomolekulare Löslichkeit. Die Dichte beträgt $1.69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Absorptionsmessungen im sichtbaren und ultravioletten Bereich in absol. Äthanol zeigten Maxima bei 445, 323 und $260 \text{ m}\mu$.

Für die Erörterung der Molekelgestalt besitzt schließlich noch das Dipolmoment des $\text{C}_6\text{H}_8\text{PdC}_5\text{H}_6$ Bedeutung. Es wurde in Cyclohexan bei 25° zu

$$\mu = 2.11 \pm 0.04 \text{ D} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{15\%} = 2.05 \pm 0.04 \text{ D}$$

ermittelt.

Insgesamt möchten wir damit für $\text{C}_6\text{H}_8\text{PdC}_5\text{H}_6$ eine analoge Struktur wie für $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ annehmen. Das zentrale Palladium(0) erreicht im Sinne einer sp^3 -Hybridisierung durch Einbeziehung der je zwei π -Elektronenpaare der beiden „Dien“-Moleküle Edelgaskonfiguration. Das Dipolmoment findet in dem tetraedrischen Bau der Verbindung und in der Verschiedenartigkeit der Ringliganden seine Erklärung.



Abbild. 2

Mit dieser in Abbild. 2 vorgeschlagenen Molekelgestalt stimmen auch die Befunde des IR-Spektrums gut überein. Die intensiven Banden bei 1357, 1335, 1248, 1145, 1048, 981, 950, 921 und $688/\text{cm}$ zeigen eindeutig das Vorliegen eines komplex gebundenen Cyclohexadienmoleküls. Im Gebiet der CH_2 -Frequenzen tritt eine Überlagerung der Banden des Fünf- und Sechsrings auf. Im CH -Valenzschwingungsbereich treten mindestens fünf Banden auf, und zwar bei 3058, 2994, 2915, 2874 (sh) und $2809/\text{cm}$, die mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang stehen.

Es ist auffällig, daß ebenso wie bei $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ einige starke Banden in Bereichen beobachtet werden (1108 , 1104 und $1008/\text{cm}$), in denen sonst Cyclopentadienyl-Ringe Absorptionen zeigen¹²⁾. Die Möglichkeit eines komplex gebundenen C_5H_5 -Anions erscheint uns jedoch auf Grund der angeführten Untersuchungsergebnisse wenig wahrscheinlich. Dem Pd käme dann die formale Oxydationszahl $+1$ zu und

¹²⁾ H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

der gefundene Diamagnetismus könnte nur durch eine erfolgte Dimerisierung erklärt werden. Dieser Annahme widersprechen die hohe Flüchtigkeit der Verbindung und die Molekulargewichtsbestimmung eindeutig. Das IR-Spektrum spricht auch gegen die Einbeziehung nur *einer* Doppelbindung des Cyclohexadiens in die Komplexbildung zum Metall, da dann insgesamt deutlichere Veränderungen des Spektrums erwartet werden müßten.

All diese Befunde sind nach unserer Meinung nur durch das Vorliegen eines Cyclohexadien-(1.3)-cyclopentadien-palladium(0) zu erklären. Damit liegt hier zum erstenmal ein Elementkomplex des Palladiums vor, in dem das zentrale nullwertige Metallatom durch 4 π -Bindungen von ungesättigten organischen Molekülen geeigneter Konstitution stabilisiert ist. Zur Frage der Entstehung dieser Verbindung können wir vorerst nur Vermutungen äußern. Wir nehmen an, daß bei der Reaktion des $(C_6H_8PdCl)_2$ mit KC_5H_5 primär ein Cyclopentadienyl-Rest an das Palladium gebunden wird. Diese hypothetische Zwischenverbindung mit einem ungepaarten Elektron nimmt ein H-Atom auf, wodurch aus dem C_5H_5 -Anion ein ungeladenes C_5H_6 entsteht und das Pd die Oxydationszahl Null und damit Edelgaskonfiguration erreicht. Es wäre möglich, daß ein Cyclohexadien-Molekül unter Abgabe zweier Wasserstoffatome in ein Benzol-Molekül übergeht und daß diese zwei H-Atome zur Bildung zweier Cyclopentadien-Reste führen. Im Gang befindliche Versuche sollen zu einer Klärung dieses Problems beitragen.

Unsere Untersuchungen über Umsetzungen der neuen Verbindungen wie auch die Suche nach weiteren „Dien“-stabilisierten Elementkomplexen der Metalle der 8. Nebengruppe werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Dr. H. P. FRITZ für Aufnahme und Diskussion des IR-Spektrums, Herrn cand. phys. A. SEPP, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München, für die magnetische Messung und Fräulein H. SPEISER für die Bestimmung des Dipolmoments. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützte uns mit wertvollen Sachbeihilfen. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sind wir für die Überlassung von Cyclohexadien-(1.3) und Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5), den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS AG für Cyclooctadien-(1.5) besonders verbunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $Pd(CO)Cl_2$: Es wird die von MANCHOT¹³⁾ angegebene Vorschrift benutzt, wobei auf die Nachbehandlung besondere Sorgfalt zu verwenden ist. Um ein trockenes und haltbares Produkt zu erhalten, wird dieses solange mit einem Fön auf 30–35° erwärmt, bis die anhaftenden Spuren von Methanol und Wasser vollständig entfernt sind. Das entstandene $Pd(CO)Cl_2$ wird stets sofort mit dem Diolefin umgesetzt.

2. $(C_6H_8PdCl)_2$: In einen 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil und Tropftrichter ausgestattet und durch abwechselndes Evakuieren und N_2 -Einleiten luftfrei gemacht ist, gibt man 1 g (0.005 Mol) $Pd(CO)Cl_2$ und 50 ccm Tetrahydrofuran (über Na/Benzophenon absolutiert). Man läßt schnell eine Mischung von 4 g (0.05 Mol) Cyclohexadien-(1.3) und 50 ccm Tetrahydrofuran zufließen, wobei eine lebhaft CO-Entwicklung zu beobachten ist und der Kolbeninhalt eine braunrote Farbe annimmt. Unter lebhaftem Rühren wird so lange unter Rückfluß erhitzt, bis eine orangegelbe Lösung

¹³⁾ W. MANCHOT und J. KÖNIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 883 [1926].

entstanden ist und sich ein dunkler Niederschlag abgesetzt hat. Man läßt unter N_2 -Einleiten erkalten und filtriert schnell über ein Faltenfilter in ein 250-ccm-Schlenk-Gefäß ab. Das Filtrat wird bei 5° vorsichtig i. Wasserstrahlvak. eingeeengt. Die ausgeschiedenen kleinen gelben Kristalle werden abfiltriert und mit Diäthyläther gut gewaschen. Zum Umkristallisieren werden sie in 5 ccm Chloroform gelöst, mit einer Spatelspitze Aktivkohle geschüttelt und die nach dem Filtrieren erhaltene gelbe Lösung vorsichtig mit Diäthyläther überschichtet. Man läßt 20 Stdn. im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen, filtriert die quaderförmigen Kristalle ab und trocknet sie i. Hochvak. Sie zersetzen sich bei 95–105° unter Schwarzfärbung. Ausb. 0.7 g, entspr. 65% d. Th., bez. auf $Pd(CO)Cl_2$.

$(C_6H_8PdCl)_2$ (444.5) Ber. C 32.42 H 3.63 Pd 48.00 Cl 15.95
 Gef. C 32.46 H 3.94 Pd 48.20, 47.71 Cl 15.80
 Mol.-Gew. 424 (kryoskop. in Benzol)

3. $(C_7H_{10}PdCl)_2$: In eine Apparatur, wie unter 2. beschrieben, gibt man 1 g (0.005 Mol) $Pd(CO)Cl_2$ und 40 ccm Chloroform und läßt eine Mischung von 1.9 g (0.02 Mol) *Cycloheptadien-(1.3)* in 40 ccm Chloroform zutropfen. Es wird möglichst schnell erwärmt und so lange unter Rückfluß gerührt, bis die Lösung eine orangegelbe Farbe angenommen und sich ein dunkler Niederschlag abgesetzt hat. Man läßt unter N_2 -Einleiten erkalten, filtriert in ein 250-ccm-Schlenk-Gefäß und zieht das Lösungsmittel vorsichtig i. Wasserstrahlvak. ab. Der orangefarbene Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst und über Al_2O_3 (neutral, Fa. Woelm), Aktivität III, chromatographiert. Die dabei verwendete Chromatographiersäule wird durch abwechselndes Evakuieren und N_2 -Einleiten zunächst luftfrei gemacht und das in N_2 -gesättigtem Chloroform suspendierte Al_2O_3 im N_2 -Gegenstrom eingefüllt. Man gibt dann die orangefarbene Lösung auf und wäscht mit Chloroform nach. Am oberen Ende der Säule verbleibt ein dunkler Streifen, während das gesuchte Produkt als gelbe Zone ziemlich rasch wandert. Das Eluat wird i. Vak. eingeeengt und nochmals an desaktiviertem Al_2O_3 chromatographiert. Der schließlich erhaltene gelbe Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst, vorsichtig mit Diäthyläther überschichtet und 24 Stdn. bei 0° im Dunkeln stehen gelassen. Die entstandenen Kristalle werden abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Zers.-P. 140–150°. Ausb. 0.35 g, entspr. 30% d. Th., bez. auf $Pd(CO)Cl_2$.

$(C_7H_{10}PdCl)_2$ (472.6) Ber. C 35.58 H 4.27 Pd 45.15 Cl 15.00
 Gef. C 35.31 H 3.93 Pd 45.02 Cl 15.13
 Mol.-Gew. 430 (kryoskop. in Benzol)

4. *Spiro[4.4]nonadien-(1.3)*: Die von LEVINA¹⁴⁾ angegebene Vorschrift wurde etwas geändert und an Stelle von fl. Ammoniak vorteilhaft Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für das NaC_5H_5 verwendet. Um das in großer Menge ausfallende $NaBr$ von anhaftenden organischen Produkten zu befreien, wird es in Wasser gelöst und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Aus 23 g (1 Mol) *Na* in 400 ccm Tetrahydrofuran (über $Na/Benzophenon$ absolutiert), 33 g (0.5 Mol) C_5H_6 und 108 g (0.5 Mol) *1.4-Dibrom-butan* entstehen 9 g *Spiro[4.4]nonadien-(1.3)*. Sdp._{17–18} 44°. n_D^{20} 1.4819. Ausb. 15% d. Th., bez. auf C_5H_6 .

5. $C_{18}H_{24}PdCl_2$: Man bringt in einer Apparatur, wie unter 2. beschrieben, 1 g (0.005 Mol) $Pd(CO)Cl_2$ und 2.5 g (0.02 Mol) *Spiro[4.4]nonadien-(1.3)* in 100 ccm Chloroform durch $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß zur Reaktion. Nach dem Erkalten filtriert man in ein geräumiges Schlenk-Gefäß ab und engt die grüne Lösung bis auf wenige ccm ein. Nach dreitägigem Aufbewahren bei 0° sind gelbgrüne Kristalle entstanden, die in wenig Chloroform gelöst und mit Aktivkohle geschüttelt werden. Die nach dem Filtrieren erhaltene gelbe Lösung wird

¹⁴⁾ R. YA. LEVINA und T. I. TANTSYREVA, Doklady Akad. Nauk. SSSR 89, 697 [1953]; C. A. 1954, 6972e.

vorsichtig mit Diäthyläther überschichtet und 20 Stdn. bei 0° stehengelassen. Die würfelförmigen Kristalle werden abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Zers.-P. 165–180°. Ausb. 0.8 g (40% d. Th., bez. auf $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{PdCl}_2$ (417.9) Ber. C 51.72 H 5.79 Pd 25.53 Cl 16.96
Gef. C 51.40 H 5.75 Pd 25.37 Cl 16.74

6. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PdCl}_2$: 1 g (0.005 Mol) $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ und 2.2 g (0.02 Mol) *Cyclooctadien-(1.5)* werden in 100 ccm Aceton 1 Stde. unter Rückfluß gerührt. Es wird auf 0° gekühlt, filtriert und der Filtrerrückstand mit 50 ccm Eisessig extrahiert. Nach dem Abkühlen entstehen lange gelbe Nadeln, die filtriert, mit Aceton gut gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Zers.-P. 208–210°. Ausb. 0.9 g (65% d. Th., bez. auf $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PdCl}_2$ (285.7) Ber. C 33.62 H 4.23 Pd 37.34 Cl 24.81
Gef. C 33.93 H 4.33 Pd 37.18 Cl 24.62

7. $\text{C}_7\text{H}_8\text{PdCl}_2$: Die Darstellung erfolgt analog, wie unter 6. beschrieben. Aus 1 g (0.005 Mol) $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$ und 1.8 g (0.02 Mol) *Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)* in 100 ccm Aceton entstehen 0.8 g $\text{C}_7\text{H}_8\text{PdCl}_2$ (61% d. Th., bez. auf $\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}_2$). Zers.-P. 194–196°.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{PdCl}_2$ (269.7) Ber. C 31.17 H 2.98 Pd 39.56 Cl 26.29
Gef. C 31.40 H 2.90 Pd 39.27 Cl 26.12

8. $\text{C}_6\text{H}_8\text{PdC}_5\text{H}_6$: In einem 100-ccm-Kolben, der mit einer N_2 -Zuführung, einem Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil sowie einem Magnetrührer ausgestattet und durch abwechselndes Evakuieren und N_2 -Einleiten luftfrei gemacht ist, werden 450 mg (0.001 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_8\text{PdCl})_2$ in 30 ccm absol. Benzol (über Na/Benzophenon absolutiert) gelöst. Zu der klaren gelben Lösung gibt man im N_2 -Gegenstrom 220 mg (0.002 Mol) KC_5H_5 , wobei sich die Farbe sehr schnell nach Braunrot verändert. Man rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur, läßt den feinen Niederschlag von KCl absitzen und filtriert über eine G 4-Fritte in ein 200-ccm-Schlenk-Gefäß ab. Das Lösungsmittel wird vorsichtig bei 10° i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der rotbraune, völlig trockene Rückstand i. Hochvak. bei 35–40° sublimiert. Es empfiehlt sich dabei, den oberen Teil des Sublimationsgefäßes mit Trockeneis zu kühlen, um ein Weitersublimieren des extrem flüchtigen Produktes in die Kühlfalle zu verhindern. Die roten, quaderförmigen Kristalle sind schon nach einmaliger Sublimation analysenrein und schmelzen bei 69°. Ausbeute 305 mg (60% d. Th., bezogen auf $(\text{C}_6\text{H}_8\text{PdCl})_2$).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{PdC}_5\text{H}_6$ (252.9) Ber. C 52.23 H 5.58 Pd 42.19
Gef. C 52.26 H 5.58 Pd 42.07
Mol.-Gew. 245.6 (kryoskop. in Benzol)