

Strukturdynamische Organometall-Komplexe, II¹⁾**Synthese, Struktur und Dynamik der Komplexe
C₅H₅M(2-R'C₃H₄)PR₃ (M = Pd, Pt)**

Helmut Werner*, Alfred Kühn und Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 12. Oktober 1979

Die Komplexe C₅H₅M(2-R'C₃H₄) (M = Pd mit R' = Me, t-Bu; M = Pt mit R' = Me) reagieren mit einer äquimolaren Menge PR₃ (PR₃ = P(i-Pr)₃, P(i-Bu)₃, PPh₂(t-Bu), PCy₃, PPhCy₂) zu den Verbindungen C₅H₅M(2-R'C₃H₄)PR₃. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren weisen darauf hin, daß in den Komplexen C₅H₅Pd(2-t-BuC₃H₄)PR₃ und C₅H₅Pt(2-MeC₃H₄)PR₃ im Temperaturbereich von –60 bis +60 °C der Cyclopentadienylligand *monohapto*- (σ-) und der Allylligand *trihapto*- (π-) gebunden ist. Die Komplexe C₅H₅Pd(2-MeC₃H₄)PR₃ liegen in Lösung als Isomerengemisch von (h⁵-C₅H₅)Pd(h¹-allyl)PR₃ (**A**) und (h¹-C₅H₅)Pd(h³-allyl)PR₃ (**B**) vor. Für **14** (PR₃ = PPhCy₂) werden die thermodynamischen und kinetischen Daten der intramolekularen Isomerisierung **A** ⇌ **B** ermittelt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß in **5** auch im Kristall der C₅H₅-*monohapto*- und der 2-t-BuC₃H₄-Ligand *trihapto*-koordiniert sind.

Structurally Dynamical Organometal Complexes, II¹⁾**Synthesis, Structure, and Dynamics of the Complexes C₅H₅M(2-R'C₃H₄)PR₃ (M = Pd, Pt)**

The complexes C₅H₅M(2-R'C₃H₄) (M = Pd with R' = Me, t-Bu; M = Pt with R' = Me) react with an equimolar amount of PR₃ (PR₃ = P(i-Pr)₃, P(i-Bu)₃, PPh₂(t-Bu), PCy₃, PPhCy₂) to form the compounds C₅H₅M(2-R'C₃H₄)PR₃. The ¹H and ¹³C NMR spectra indicate that in the complexes C₅H₅Pd(2-t-BuC₃H₄)PR₃ and C₅H₅Pt(2-MeC₃H₄)PR₃ within the temperature range of –60 to +60 °C the cyclopentadienyl ligand is *monohapto*- (σ-) and the allylic ligand *trihapto*- (π-) bonded. The complexes C₅H₅Pd(2-MeC₃H₄)PR₃ exist in solution as a mixture of two isomers, (h⁵-C₅H₅)Pd(h¹-allyl)PR₃ (**A**) and (h¹-C₅H₅)Pd(h³-allyl)PR₃ (**B**). For complex **14** (PR₃ = PPhCy₂) the thermodynamic and kinetic data of the intramolecular isomerisation process **A** ⇌ **B** have been determined. The X-ray structural analysis of **5** proves that the *monohapto* coordination of the C₅H₅ and the *trihapto* coordination of the 2-t-BuC₃H₄ ligand is retained in the crystal.

1. Einführung

Allyl-cyclopentadienyl-palladium-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung C₅H₅Pd(2-R'C₃H₄) reagieren mit einer Reihe von Lewis-Basen L im Molverhältnis C₅H₅Pd(2-R'C₃H₄):L = 1:4 zu den Verbindungen PdL₄²⁾. Setzt man äquimolare Mengen C₅H₅Pd(2-R'C₃H₄) und L (für L = PR₃, P(OR)₃, AsR₃) bei Raumtemperatur um, so erhält man die Zweikernkomplexe (C₅H₅)₂(2-R'C₃H₄)Pd₂L₂³⁾. Für den Ablauf dieser Reaktionen hatten wir den in Schema 1 angegebenen Mechanismus postuliert^{2,4)}.

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009–2940/80/0606–2291 \$ 02.50/0

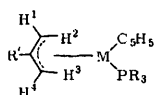
siert. Diese Verbindungen liegen in Lösung teilweise in $C_5H_5Pd(2-R'C_3H_4)$ und L dissoziiert vor. Alle isolierten Komplexe sind nur wenig luftempfindlich und können bei $-30^\circ C$ längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Sie lösen sich gut in Benzol und Toluol, wenig in Pentan und Hexan.

Einige der nach Gl. (1) dargestellten Verbindungen reagieren bei Raumtemperatur in Lösung zu den entsprechenden Zweikernkomplexen $(C_5H_5)(2-R'C_3H_4)M_2L_2$. So bildet sich z. B. aus **4** innerhalb einer Stunde quantitativ $(C_5H_5)(2-MeC_3H_4)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2^3$. Für die Synthese der Komplexe $C_5H_5M(2-R'C_3H_4)L$ ist es daher zum Teil erforderlich, bei tiefen Temperaturen zu arbeiten.

3. NMR-Spektren

Erstaunlicherweise unterscheiden sich die 1H -NMR-Spektren (siehe Tab. 1) der drei analogen Komplexe **4**, **5** und **6** (mit jeweils $L = P(i-Pr)_3$) recht deutlich, was auf eine nicht gleichartige Koordination der organischen Liganden hinweist. Da von **5** die Kristallstruktur bestimmt wurde und keine Hinweise dafür existieren, daß dieser Komplex in Lösung eine andere Struktur als im Festkörper besitzt, sollen zuerst die NMR-Daten der 2-*tert*-Butylallyl-Palladiumkomplexe diskutiert werden.

Tab. 1. 1H -NMR-Daten der Komplexe $C_5H_5M(2-R'C_3H_4)PR_3$ bei $25^\circ C$ in C_6D_6 (chemische Verschiebungen δ ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)



Komplex	C_5H_5		H^1		H^2		$H^{3,4}$	R'
	δ	$J(PH)$	δ	$J(PH)$	δ	$J(PH)$		
4	6.00 (s)		4.04 (d)	4.2	2.63 (bs)		2.27 (bs)	1.72 (s)
5	6.48 (d)	1.3	3.52 (dd) ^{a)}	7.5	1.37 (dq) ^{b)}	6.0	2.52 (bs)	1.08 (s)
6	6.30 (d) ^{c)}	1.5	2.60 (bs)		2.60 (bs)		2.60 (bs)	1.56 (s) ^{d)}
7	6.05 (s) ^{e)}		4.08 (d)	4.2	^{f)}		2.33 (bs)	1.75 (s)
8	6.37 (d) ^{e)}	1.3	3.25 (dd) ^{g)}	7.5	^{h)}		2.47 (bs)	1.02 (s)
9	5.90 (s) ^{e)}		4.33 (bs)		^{e)}		2.27 (bs)	1.67 (s)
10	6.25 (d)	1.3	3.53 (dd) ⁱ⁾	8.4	1.47 (dq) ^{b)}	6.0	2.63 (bs)	1.01 (s)
11	6.17 (s)		4.16 (d)	5.0	2.60 (bs)		2.40 (bs)	1.82 (s)
12	6.27 (d)	1.5	3.42 (dd) ^{a)}	8.4	1.30 (dq) ^{b)}	6.0	2.52 (bs)	1.03 (s)
13	6.34 (d) ^{j)}	1.4	2.62 (bs)		2.62 (bs)		2.62 (bs)	1.63 (s) ^{k)}
14	6.10 (s)		4.13 (d)	5.0	2.50 (bs)		2.30 (bs)	1.80 (s)
15	6.46 (d) ^{e)}	1.3	3.66 (dd) ^{a)}	8.4	1.40 (dq) ^{b)}	6.0	2.50 (bs)	1.04 (s)

^{a)} $J(H^1H^2) = 1.8$. – ^{b)} Kopplungen von H^2 zu H^1 und zu $H^{3,4}$ sind gleich groß. – ^{c)} $J(PtH) = 39.0$. – ^{d)} $J(PtH) = 51.3$. – ^{e)} Neben den Signalen von $C_5H_5Pd(2-R'C_3H_4)PR_3$ sind auch diejenigen von $C_5H_5Pd(2-R'C_3H_4)$ zu beobachten. – ^{f)} Signal ist nicht zu beobachten. – ^{g)} $J(H^1H^2) = 1.5$. – ^{h)} Signal ist verdeckt durch Signale der Phosphanprotonen. – ⁱ⁾ $J(H^1H^2) = 2.0$. – ^{j)} $J(PtH) = 36.9$. – ^{k)} $J(PtH) = 51.8$.

a) $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)PR_3$: Das 1H -NMR-Spektrum von **5** in C_6D_6 zeigt ein Dublett für die Cyclopentadienylprotonen bei $\delta = 6.48$, d. h. bei vergleichsweise tiefem Feld

(siehe z. B. 2: $\delta = 5.72$; $(C_5H_5)(2-t-BuC_3H_4)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$: $\delta = 5.67$, in $[D_8]Toluol$). Die Lage des C_5H_5 -Signals steht mit einer *monohapto*-Koordination des Fünfrings in Einklang⁷⁾. Das C_5H_5 -Signal ändert sich bei Zugabe einer äquimolaren Menge $P(i-Pr)_3$ sowie bei Temperaturerhöhung bis $+90^\circ C$ und Temperaturerniedrigung bis $-60^\circ C$ nicht. Wir interpretieren die Äquivalenz der Cyclopentadienylprotonen dahingehend, daß **5** wie auch die anderen $2-t-BuC_3H_4$ -Palladiumkomplexe in Lösung eine *fluktuierende Struktur* besitzt und eine rasche metallotrope Umlagerung, d. h. eine Wanderung der Gruppierung $Pd(h^3-2-t-BuC_3H_4)PR_3$ um den Ring stattfindet.

Ein zweiter dynamischer Prozeß ist NMR-spektroskopisch nachweisbar. Das Signal der Allylprotonen $H^{3,4}$ der Komplexe $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)PR_3$, das bei Raumtemperatur als Singulett erscheint (Tab. 1), verbreitert sich beim Abkühlen und spaltet schließlich in zwei getrennte Signale auf. Wir nehmen an, daß oberhalb der Koaleszenztemperatur ein rascher Austausch der Protonen H^3 und H^4 über eine h^1 -Allyl-Zwischenstufe erfolgt. Ein solcher Austausch ist bereits an h^3 -Allyl-Palladiumkomplexen des Typs $(RC_3H_4)Pd(L)X$ ($X = Cl, Br, I$) beobachtet worden^{8,9)}. In Tab. 2 sind für die Komplexe **5**, **10** und **12** die chemischen Verschiebungen der Protonen H^3 und H^4 bei zwei Temperaturen, die entsprechenden Koaleszenztemperaturen T_c und die Werte der freien Aktivierungsenthalpie bei T_c zusammengestellt.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Signale von H^3 und H^4 der Komplexe $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)PR_3$ in $[D_8]Toluol$

Komplex	T [K]	$\delta(H^3)$	$\delta(H^4)$	T_c [K]	ΔG_c^\ddagger [kJ/mol] ^{a)}
5	213	1.82	2.86	276 ± 3	55.3 ± 1
	308		2.52		
10	209	2.18	3.03	288 ± 3	57.6 ± 1
	333		2.63		
12	209	b)	3.00	279 ± 3	55.7 ± 1
	308		2.52		

a) Berechnet nach Lit.¹⁰⁾: $\Delta G_c^\ddagger = 19.12 \cdot T_c [10.32 + \log |1/2 T_c / \pi \cdot \Delta v|]$ mit $\Delta v = \delta(H^4) - \delta(H^3)$. Für **12** wurde Δv abgeschätzt aus dem Abstand $\delta(H^4) - \delta(H^{3,4})$, da $\delta(H^3)$ nicht bestimmt werden konnte.

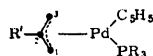
b) Signal ist verdeckt durch Signale von PR_3 .

Die aus den 1H -NMR-Daten gewonnene Erkenntnis, daß in den Komplexen $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)PR_3$ der Allyl-Ligand *trihapto*- und der Cyclopentadienylring *monohapto*-gebunden ist, wird auch durch die ^{13}C -NMR-Spektren von **5** und **15** (in C_6D_6) bestätigt. Das Signal der Ring-C-Atome erscheint als Singulett bei $\delta = 109.7$ bzw. 110.2 und damit in dem für $h^1-C_5H_5$ -Verbindungen charakteristischen Bereich⁷⁾. Die aus den nicht-protonenkoppelten Spektren ermittelten Kopplungskonstanten $^1J(CH)_{C_5H_5}$ von 157.4 (für **5**) und 158.1 (für **15**) sprechen nach den von *Sergeyev*⁷⁾ angegebenen Richtwerten von $159 - 161$ Hz ebenfalls für die *monohapto*-Koordination.

Von den Signalen des *2-tert*-Butylallyl-Liganden sind diejenigen der drei Allyl-C-Atome und dasjenige der Methylgruppen des *t*-Bu-Substituenten zu beobachten (Tab. 3). Der Befund, daß die endständigen Kohlenstoffatome C^1 und C^3 des Allylrestes – wie in den Verbindungen $(RC_3H_4)Pd(L)X$ ¹¹⁾ – nicht identisch sind, stimmt mit

dem Strukturvorschlag überein. Aufgrund des sehr großen Unterschiedes der Kopplungskonstanten $J(PC)$ ist anzunehmen, daß das Signal bei tieferem Feld dem in *trans*-Stellung zum Phosphan stehenden Kohlenstoffatom C^3 und entsprechend das Signal bei höherem Feld dem in *trans*-Stellung zum h^1 - C_5H_5 -Liganden stehenden Kohlenstoffatom C^1 zuzuordnen ist. Bei einer *monohapto*- (und nicht *trihapto*-) Koordination des Allyl-Liganden, wie sie z. B. in dem Komplex $(2-MeC_3H_4)Ir(CO)(AsMePh_2)Cl_2$ ¹²⁾ vorliegt, wäre eine wesentlich größere Differenz der chemischen Verschiebungen von C^1 und C^3 zu erwarten.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **5** und **15**, in C_6D_6 bei 25 °C (chemische Verschiebungen δ ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)



Komplex	δ	C_5H_5 $J(CH)$	C^1 δ	$J(PC)$	C^2 δ	$J(PC)$	C^3 δ	$J(PC)$	R'^a δ
5	109.7 (s)	157.4	45.7 (d)	1.5	145.8 (d)	3.7	91.0 (d)	30.2	30.6 (s)
15	110.2 (s)	158.1	48.5 (bs)		147.7 (d)	4.4	91.5 (d)	31.6	30.8 (s)

^{a)} Angegeben ist das Signal der CH_3 -Gruppen der *t*-Bu-Substituenten.

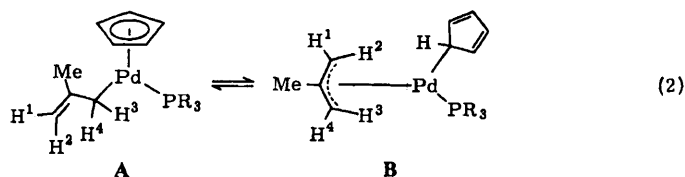
Tab. 4. ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **4**, **5**, **6** und **13**, in $[D_8]$ Toluol bei 25 °C (chemische Verschiebungen δ ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf ext. 85proz. H_3PO_4 ; Kopplungskonstanten J in Hz)

Komplex	δ	$J(PtP)$
4	59.6 ^{a)}	
5	51.2	
6	46.2	4000
13	33.6	3974

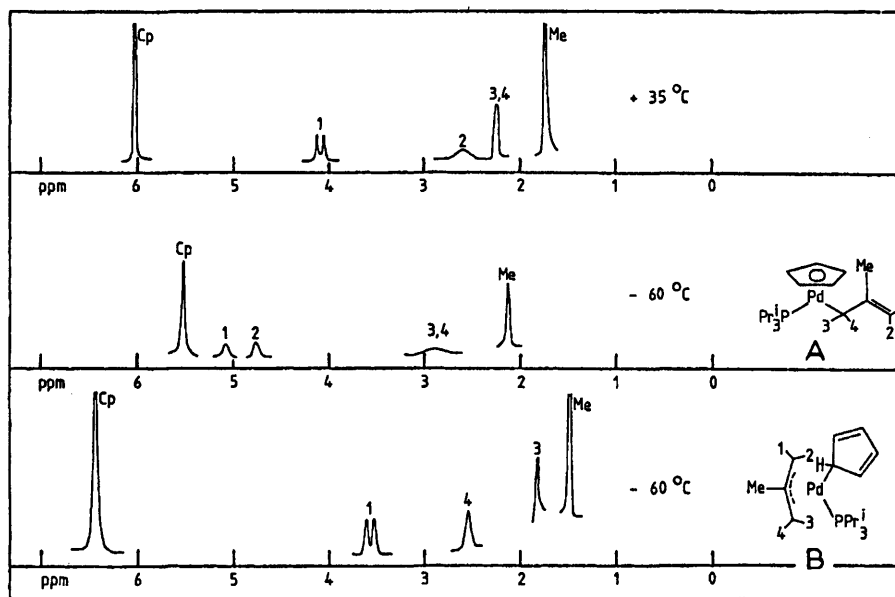
^{a)} Halbwertsbreite ca. 40 Hz; bei -60 °C beobachtet man zwei scharfe Signale bei 56 und 69 ppm im Intensitätsverhältnis von 3:1, die den Isomeren **B** und **A** zuzuordnen sind – siehe Text.

b) $C_5H_5Pd(2-MeC_3H_4)PR_3$: Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen $C_5H_5Pd(2-MeC_3H_4)PR_3$ unterscheiden sich bei Raumtemperatur nur wenig von denen der Komplexe $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)PR_3$. So zeigt z. B. das Spektrum von **4** ähnlich wie dasjenige von **5** ein scharfes Signal für die C_5H_5 -Protonen bei relativ niedrigem Feld. Eine PH-Kopplung ist hier jedoch nicht zu beobachten. Ebenso sind keine HH-Kopplungen zwischen den Allylprotonen nachweisbar.

Bei -60 °C in $[D_8]$ Toluol bietet das Spektrum von **4** allerdings ein völlig anderes Bild. Es treten jetzt zwei C_5H_5 -Signale auf, und außerdem beobachtet man mehrere Signale für die Allylprotonen mit unterschiedlicher Intensität. Bei tiefen Temperaturen liegen in Lösungen von **4** offensichtlich zwei Isomere vor, die sich bei Raumtemperatur sehr rasch ineinander umlagern. Aufgrund der NMR-Daten nehmen wir einen *intramolekularen* Umlagerungsprozeß zwischen **A** und **B** an.



Eine *intermolekulare* Umlagerung, eingeleitet durch die Dissoziation des Phosphanliganden, ist auszuschließen, da die PH-Kopplung des Signals von H¹ durch die Isomerisierung nicht aufgehoben wird und auch im Spektrum bei 35 °C zu beobachten ist.



CB 342/79.1

Abb. 1. ¹H-NMR-Signale der C₅H₅- und Allyl-Protonen von **4** bei 35 und –60 °C in [D₈]Toluol (die bei –60 °C beobachteten Signale der Isomeren **A** und **B** sind getrennt aufgeführt)

In Abb. 1 sind die Signale der C₅H₅- und Allylprotonen von **4** bei 35 und –60 °C wiedergegeben, wobei zur besseren Veranschaulichung die Spektren der beiden Isomeren **A** und **B** getrennt aufgezeichnet sind. Die Signale von **A** lassen sich sehr gut mit denjenigen des Komplexes C₅H₅Pd(2-MeC₃H₄)P(OMe)₃¹³⁾ korrelieren. Man findet für die *monohapto*-gebundene Allylgruppe zwei Signale für die beiden endständigen olefinischen Protonen sowie ein breites, unstrukturiertes Signal für die Protonen der Pd–CH₂-Gruppe. Eine ähnlich gute Übereinstimmung ist zwischen dem Spektrum von **B** und dem Raumtemperaturspektrum von C₅H₅Pd(2-*t*-BuC₃H₄)P(*i*-Pr)₃ (**5**) festzustellen; die chemischen Verschiebungen der Signale der C₅H₅-Protonen und des Allyl-H¹-Protons unterscheiden sich praktisch nicht. Die Nichtäquivalenz von H³ und H⁴, die im Raum-

temperaturspektrum von **5** nicht nachweisbar ist, gibt sich im Spektrum bei -60°C (siehe Tab. 2) zu erkennen.

Die Spektren der Komplexe **11** und **14** sind ebenso temperaturabhängig wie das Spektrum von **4**. In Tab. 5 sind die bei -60°C erhaltenen Daten für die entsprechenden Isomeren **A** und **B** zusammengestellt. Nicht gefunden werden konnte das Signal des Protons H^2 von **B**. Aus der Lage des betreffenden Signals im Spektrum bei 35°C und aus der Lage des Signals von H^2 im Spektrum von **A** kann man jedoch schließen, daß es – wie auch im Fall von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$ – bei recht hohem Feld liegen muß. Wahrscheinlich ist es von Signalen des Phosphans verdeckt.

In Tab. 5 ist auch das Verhältnis der Isomeren **A** und **B** angegeben, das aus der relativen Intensität der C_5H_5 -Signale bestimmt wurde. Bei Raumtemperatur liegen **A** und **B** stets zu etwa gleichen Teilen vor, d. h. daß das koaleszierte Signal der Cyclopentadienylprotonen dann recht genau in der Mitte zwischen den bei -60°C beobachteten Signalen für **A** und **B** liegt. Die Daten für die Allylprotonen bei -60 und 35°C bestätigen die Angaben über das Isomerenverhältnis.

Tab. 5. ^1H -NMR-Daten der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$ (**4**, **11** und **14**), in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -60°C (chemische Verschiebungen δ ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)

PR_3	A, B (%)	C_5H_5 δ	H^1 δ $J(\text{PH})$	H^2 δ	H^3 δ	H^4 δ	CH_3 δ
4 P(i-Pr) ₃	A: 21	5.53 (bs)	5.05 (s)	4.75 (bs)	2.9 (bs)	2.9 (bs)	2.12 (s)
	B: 79	6.42 (bs)	3.56 (d)	9 ^{a)}	1.81 (s)	2.54 (s)	1.49 (s)
11 PCy ₃	A: 18	5.66 (bs)	b)	b)	b)	b)	2.22 (s)
	B: 82	6.60 (bs)	3.62 (d)	10 ^{a)}	b)	2.59 (s)	1.54 (s)
14 PPhCy ₂	A: 21	5.67 (bs)	5.12 (s)	4.80 (bs)	2.3 (bs)	2.3 (bs)	2.18 (s)
	B: 79	6.58 (bs)	3.72 (d)	11 ^{a)}	1.97 (s)	2.52 (s)	1.58 (s)

^{a)} Signal ist wahrscheinlich verdeckt durch Signale von PR_3 , siehe Text.

^{b)} Signal ist wegen zu geringer Löslichkeit des Komplexes bei -60°C nicht zu beobachten.

Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$ sind gleichfalls temperaturabhängig. Von **4** und **14** konnten allerdings keine zuverlässig interpretierbaren ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden, da zur Erreichung eines guten Signal-Rausch-Verhältnisses eine Registrierzeit von mindestens 12 Stunden notwendig ist und die Komplexe in diesem Zeitraum (und unter den Meßbedingungen) zu $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ reagieren.

Im Raumtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** ist das C_5H_5 -Signal ziemlich breit ($\delta = 105.8$, Halbwertsbreite ca. 15 Hz) und daher ist auch im nicht-entkoppelten Spektrum keine CH-Kopplung zu beobachten. Bei -40°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ findet man jedoch zwei Signale bei $\delta = 110.1$ und 99.4 im Intensitätsverhältnis 85:15. Aus dem nicht-entkoppelten Spektrum ist für das intensitätsstärkere Signal eine Kopplungskonstante $J(\text{CH}) = 155.9$ Hz und für das weniger intensive Signal ein Wert $J(\text{CH}) \approx 180$ Hz zu entnehmen. Aufgrund der relativen Intensitäten sollte das Signal bei 110.1 ppm dem Isomeren **B** und das bei 99.4 ppm dem Isomeren **A** zugeordnet werden. Laut Literaturwerten⁷⁾ sprechen auch hier die Werte sowohl der chemischen Verschiebung

als der Kopplungskonstanten $J(\text{CH})$ eindeutig dafür, daß in **A** ein *pentahapto*- und in **B** ein *monohapto*-gebundener Cyclopentadienyl-Ligand vorliegt. Die ^{31}P -NMR-Daten von **4** sind in Tab. 4 angegeben.

c) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pt}(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$: Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** beobachtet man bei Raumtemperatur neben den Signalen für die C_5H_5 -, die CH_3 - und die $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ -Protonen ein breites Singulett für die vier Allylprotonen H^{1-4} , das auf einen raschen Austauschprozeß dieser Protonen hinweist. Beim Abkühlen auf -60°C (in $[\text{D}_8]$ Toluol) erfährt lediglich das Signal von H^{1-4} eine Veränderung. Statt des breiten Singuletts findet man jetzt zwei Signale der relativen Intensität 1:2, die den Protonen H^1 und $\text{H}^{3,4}$ zuzuordnen sind (Tab. 6).

Tab. 6. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **6** und **13**, in $[\text{D}_8]$ Toluol bei -60°C (chemische Verschiebungen δ ausnahmslos zu niederen Feldstärken, bezogen auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten J in Hz)

Komplex	δ	C_5H_5 $J(\text{PtH})$	δ	H^1 $J(\text{PH})$	H^2	$\text{H}^{3,4}$ δ	CH_3 δ
6	6.47 (s)	39	2.62 (d)	9	a)	2.42 (bs)	1.53 (s)
13	6.54 (s)	37	2.73 (d)	9	a)	2.54 (bs)	1.60 (s)

a) Signal ist durch Signale von PR_3 verdeckt.

Insgesamt ist das Spektrum von **6** (und ebenso dasjenige von **13**) bei -60°C gut mit den Spektren der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{2-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$ bei Raumtemperatur (siehe Tab. 1) zu vergleichen. Die Annahme erscheint damit gerechtfertigt, daß auch in **6** und **13** der Cyclopentadienyl-Ligand *monohapto*- und der Allyl-Ligand *trihapto*-gebunden ist. Im Unterschied zu **5** und den anderen 2-*tert*-Butylallyl-Palladiumverbindungen tritt bei den Platinkomplexen **6** und **13** die Äquilibrierung der Allylprotonen H^{1-4} jedoch wesentlich leichter ein; daher ist auch bei -60°C noch keine Aufspaltung des Signals der Protonen H^3 und H^4 festzustellen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** (in C_6D_6) ist wegen der Schwächung der Signalintensität durch Pt-C-Kopplung nur das Signal der Ring-C-Atome bei $\delta = 111.6$ eindeutig zuzuordnen; die Kopplungskonstante $J(\text{PtC})$ beträgt 89 Hz. Der Wert der chemischen Verschiebung stützt noch einmal den Strukturvorschlag mit einer $\text{h}^1\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppe.

4. Strukturdynamik der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$

Um genaue Angaben über die thermodynamischen und kinetischen Größen des in Gl. (2) beschriebenen Ligandenorientierungsprozesses zu erhalten, wurde eine Linienform-Analyse des temperaturabhängigen ^1H -NMR-Signals der C_5H_5 -Protonen von **14** durchgeführt. Dieser Komplex wurde gewählt, da er 1) in $[\text{D}_8]$ Toluol gut löslich und 2) kinetisch stabiler als z. B. **4** in bezug auf eine Weiterreaktion zu $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PR}_3)_2$ ist. Die Vermessung des C_5H_5 -Signals bietet sich an, da es recht intensiv ist, von anderen Signalen nicht überlagert wird und keine Kopplungskonstante $J(\text{PH}) > 0.5$ Hz aufweist. Auf eine Entkopplung wurde daher verzichtet.

Abb. 2 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten C_5H_5 -Signale einer 0.5 M Lösung von **14** in $[\text{D}_8]$ Toluol. Zur Auswertung wurden zwei Meßreihen aufge-

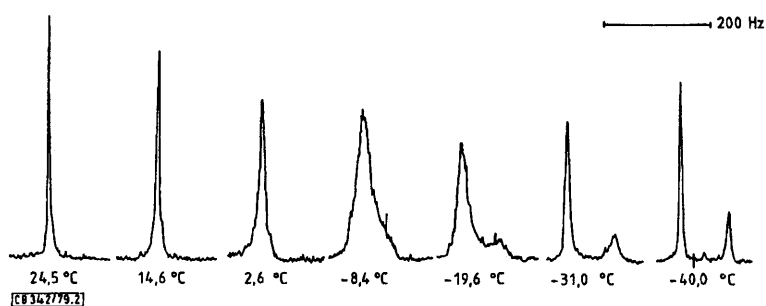


Abb. 2. Form des C_5H_5 -Signals von $C_5H_5Pd(2-MeC_3H_4)PPhCy_2$ (14) in $[D_8]Toluol$ (100 MHz; die Signale im Koaleszenzbereich wurden mit erhöhter Verstärkung aufgenommen)

nommen, und zwar eine in nicht-digitalisierter und eine in digitalisierter Form. Aus der nicht-digitalisierten Meßreihe konnten die Populationen p_A und p_B der beiden Isomeren **A** und **B** – siehe Gl. (2) – bestimmt werden, und zwar unterhalb des Koaleszenzpunktes aus den relativen Intensitäten der Signale von **A** und **B** und oberhalb des Koaleszenzpunktes aus der Lage des Koaleszenzsignals relativ zu den Signalen von **A** und **B** bei $-60^\circ C$. Das TMS-Signal wurde dabei als Standard benutzt und vorausgesetzt, daß die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der drei Signale gleichgerichtet und etwa gleich groß ist.

Bei der digitalisierten Meßreihe war dies nicht möglich, da aus meßtechnischen Gründen nur die beiden Signale von **A** und **B** (nicht jedoch der TMS-Peak) beobachtet werden können. Aus den Werten für p_A und p_B wurden die Gleichgewichtskonstanten $K = p_A/p_B$ berechnet und durch ein Auftragen von $\ln K$ gegen $1/T$ die thermodynamischen Parameter ΔH und ΔS der Reaktion $B \rightarrow A$ ermittelt (siehe Tab. 7).

Weiterhin wurden die digitalisierten Spektren (Temperaturbereich -40 bis $+23^\circ C$) mit Hilfe des FORTRAN-Programms DNRAX 1 einer Linienform-Analyse unterworfen. Das Programm benötigt dazu neben den digitalisierten Spektren Vorschläge für die Lage der Signale von **A** und **B** sowie für die Geschwindigkeitskonstanten $k(A \rightarrow B)$ und $k(B \rightarrow A)$. Diese Größen müssen an die Populationsverhältnisse angepaßt sein*). Mit Hilfe des Programms erhält man dann Werte für p_A , p_B , $k(A \rightarrow B)$ und $k(B \rightarrow A)$, die für -40 , -30 und $-20^\circ C$ recht gut mit den aus den nicht-digitalisierten Spektren ermittelten Werten übereinstimmen.

Für Temperaturen oberhalb $-20^\circ C$ (Koaleszenzpunkt ca. $-18^\circ C$) erreichte DNRAX 1 keine Konvergenz der Berechnung. Aus den digitalisierten Spektren ließ sich jedoch sehr gut die Halbwertsbreite des Koaleszenzsignals ablesen. Mit den Populationswerten aus der van't Hoff-Geraden und der Halbwertsbreite des TMS-Signals sowie den Signalfrequenzen $\nu(A)$ und $\nu(B)$ aus den Messungen bei $-60^\circ C$ konnten damit die Geschwindigkeitskonstanten $k(A \rightarrow B)$ und $k(B \rightarrow A)$ auch für diesen Temperaturbereich bestimmt werden¹⁴⁾. Die Werte sind, zusammen mit den Größen von E_a und ΔG^* , in Tab. 7 angeführt.

*) Es gilt: $p_B = \frac{k(A \rightarrow B)}{k(A \rightarrow B) + k(B \rightarrow A)}$; $p_A + p_B = 1$.

Tab. 7. Thermodynamische und kinetische Daten für das Isomerengleichgewicht $\mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{A}$ von **14** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$

T (K)	$p_{\mathbf{A}}$	$p_{\mathbf{B}}$	K	T (K)	$k(\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B})$ [s ⁻¹]	$k(\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A})$ [s ⁻¹]
213	0.21	0.79	0.26	233	10.4	23.7
225	0.24	0.76	0.32	242	27.8	52.6
245	0.28	0.72	0.39	255	69.4	146
254	0.30	0.70	0.43	265	422	599
260	0.32	0.68	0.46	275	1084	1267
265	0.41	0.59	0.70	287	2401	2243
273	0.48	0.52	0.94	297	3772	3025
283	0.51	0.49	1.03			
292	0.58	0.42	1.39			
308	0.61	0.39	1.53			
335	0.70	0.30	2.33			

Koaleszenztemperatur $T_c = 255 \pm 3$ K $\Delta H = 11.6 \pm 0.2$ kJ/mol $\Delta S = 40.9$ J/mol · Grad $\Delta G_{255}^\ddagger = 50.7 \pm 0.5$ kJ/mol $E_a(\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}) = 56.1 \pm 1.5$ kJ/mol $\log A = 13.6 \pm 0.5$ $E_a(\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}) = 46.5 \pm 1.5$ kJ/mol $\log A = 11.8 \pm 0.5$

Die Differenz der Aktivierungsenergien für die Umwandlung von **A** nach **B** und von **B** nach **A** beträgt ca. 10 kJ/mol, was mit dem Wert von $\Delta H = 11.6$ kJ/mol gut übereinstimmt. Die Tatsache, daß der 16-Elektronenkomplex **B** thermodynamisch stabiler als der 18-Elektronenkomplex **A** ist, spiegelt die Bevorzugung von Palladium(II) für eine quadratisch-planare Koordination wider. Der Erwartung entspricht auch die Größe von $\log A$; für vergleichbare *intramolekulare* Reaktionen erster Ordnung (deren Messung sich z. T. über einen wesentlich größeren Temperaturbereich erstreckte) wurden sehr ähnliche Werte gefunden¹⁵⁾.

5. Kristallstruktur von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{P}(\text{i-Pr})_3$ (**5**)

Gelbe, für Diffraktometermessungen geeignete Kristalle von **5** wurden aus Pentan erhalten. Ein Kristall mit annähernd kugelförmiger Gestalt und ca. 0.3 mm Durchmesser wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vermessen (SYNTEX P2₁, $\lambda\text{Mo-K}\alpha = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, 1636 Reflexe im Bereich bis $2\Theta = 35^\circ$, davon 1315 symmetrieunabhängig und als beobachtet klassifiziert, $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ ($T = 25^\circ\text{C}$). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Für die Abmessungen der monoklinen Elementarzelle, die 4 Formeleinheiten enthält ($\rho_{\text{r0}} = 1.30$ g/cm³, $\rho_{\text{pykn}} = 1.35$ g/cm³), ergab eine least-squares-Rechnung mit 20 Reflexen des verwendeten Kristalls ($2\Theta = 20\text{--}24^\circ$) die Werte $a = 13.385(2)$ Å, $b = 8.733(1)$ Å, $c = 18.700(3)$ Å, $\beta = 90.69(1)^\circ$.

Die systematische Auslöschung von Reflexen $h0l$ mit $l = 2n + 1$ und $0k0$ mit $k = 2n + 1$ führte zu der Raumgruppe $P2_1/c$ (No. 14). Über direkte Methoden zur Vorzeichenbestimmung der Strukturaktoren (Multan), Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen (Programmpaket SYNTEX-XTL) konnte ein Strukturmodell (ohne Wasserstoffatome) erarbeitet und mit Hilfe von least-squares-Verfahren bis zu einem Zuverlässigkeitswert von $R_1 = 0.062$ verfeinert werden [$R_1 = (\Sigma |F_o - F_c|) / (\Sigma F_o)$].

Tab. 8. Strukturparameter von 5 (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B [\AA^2]
Pd	0.2029 (1)	0.3928 (1)	0.3652 (1)	
P	0.2418 (2)	0.2734 (4)	0.4720 (2)	1.9 (1)
C18	0.0522 (9)	0.4595 (15)	0.4028 (7)	2.6 (3)
C19	0.9852 (10)	0.4131 (15)	0.3447 (8)	3.3 (3)
C20	0.9563 (10)	0.5448 (17)	0.3076 (8)	3.9 (3)
C21	0.9977 (10)	0.6724 (17)	0.3398 (7)	3.6 (3)
C17	0.0561 (10)	0.6247 (14)	0.4001 (7)	2.6 (3)
C12	0.1781 (9)	0.4647 (15)	0.2546 (7)	3.1 (3)
C11	0.2828 (9)	0.4732 (15)	0.2714 (7)	2.6 (3)
C10	0.3267 (9)	0.3357 (16)	0.2971 (7)	3.1 (3)
C13	0.3379 (10)	0.6259 (15)	0.2701 (7)	3.2 (3)
C14	0.4152 (14)	0.6445 (22)	0.3298 (10)	6.8 (5)
C15	0.3934 (16)	0.6328 (25)	0.1958 (12)	8.6 (6)
C16	0.2715 (14)	0.7654 (23)	0.2716 (10)	7.5 (5)
C1	0.3673 (9)	0.1770 (16)	0.4840 (7)	2.9 (3)
C4	0.4538 (10)	0.2950 (17)	0.4791 (7)	3.9 (3)
C5	0.3797 (11)	0.0458 (18)	0.4278 (8)	4.2 (3)
C2	0.2295 (10)	0.4036 (14)	0.5496 (7)	2.6 (3)
C6	0.2685 (10)	0.5680 (18)	0.5327 (7)	3.8 (3)
C8	0.1139 (11)	0.0411 (18)	0.4214 (8)	4.5 (3)
C3	0.1472 (9)	0.1220 (14)	0.4893 (7)	2.9 (3)
C7	0.2811 (11)	0.3464 (21)	0.6204 (9)	5.1 (4)
C9	0.1766 (11)	0.0015 (18)	0.5474 (8)	4.3 (3)

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Pd	2.4 (1)	2.4 (1)	1.9 (1)	-0.1 (0)	0.0 (0)	-0.1 (0)

Tab. 9. Interatomare Abstände (\AA) und Winkel von 5

Pd-P	2.31 (0)	C18-C19	1.46 (2)	C10-C11	1.42 (2)
Pd-C10	2.16 (1)	C19-C20	1.40 (2)	C11-C12	1.43 (2)
Pd-C11	2.18 (1)	C20-C21	1.38 (2)	C11-C13	1.52 (2)
Pd-C12	2.18 (1)	C21-C17	1.43 (2)	C13-C14	1.52 (2)
		C17-C18	1.44 (2)	C13-C15	1.58 (3)
				C13-C16	1.51 (2)
Pd-C18	2.22 (1)				
P-C1	1.89 (1)	C1-C4	1.55 (2)		
P-C2	1.85 (1)	C1-C5	1.56 (2)		
P-C3	1.86 (1)	C2-C6	1.56 (2)		
		C2-C7	1.57 (2)		
		C3-C8	1.52 (2)		
		C3-C9	1.56 (2)		
C17-C18-Pd	102.6 (8)	Winkel zwischen den Flächennormalen:			
C19-C18-Pd	104.2 (8)	C10, C11, C12, C13	- Pd, C10, C12, P, C18	70.5	
P -Pd-C18	92.4 (3)	C17, C18, C19, C20, C21	- Pd, C10, C12, P, C18	95.5	
C18-Pd-C12	95.5 (5)				
C12-Pd-C10	67.5 (5)				
C10-Pd-P	103.8 (4)				

Die resultierenden Strukturparameter sind in Tab. 8, die sich daraus ergebenden intramolekularen Abstände und Winkel in Tab. 9 angegeben. Die Maxima einer bei diesem Stand erstellten Differenz-Fourier-Synthese sind kleiner als $0.7 e/\text{\AA}^3$. Die höchsten Peaks liegen im Bereich der *t*-Bu-Gruppe des Allylliganden und deuten, ebenso wie die hohen Temperaturfaktoren der Atome C14, C15 und C16, auf eine leichte Fehlordnung dieser Gruppe hin.

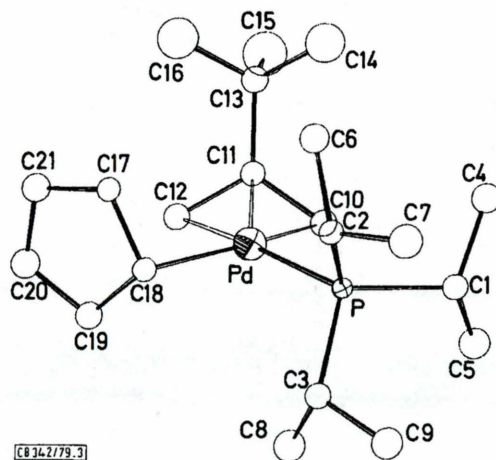


Abb. 3. Kristallstruktur von $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)P(i-Pr)_3$ (5)

Die wesentlichen Merkmale der Struktur von **5** sind das Vorliegen eines *monohapto*- C_5H_5 - und eines *trihapto*-Allyl-Liganden. Der Fünfring ist mit guter Näherung planar (größte Abweichung von der Ausgleichsebene 0.02 \AA). Eine Abwinkelung des Dreiecks C17, C18, C19 in Richtung auf ein *trihapto*-gebundenes System, ähnlich wie in $(C_5H_5)_2W(CO)_2$ ¹⁶⁾, ist nicht zu erkennen.

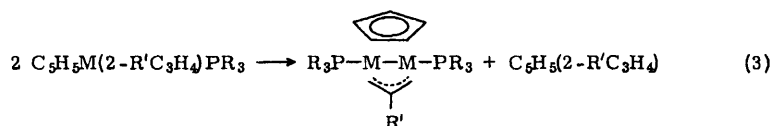
Die Allylgruppe ist mit den Atomen C10, C11 und C12 innerhalb der erzielten Genauigkeit symmetrisch an das Palladium koordiniert. Der Unterschied in den Bindungslängen von $0.02(1) \text{ \AA}$ ist nach unserer Meinung zu gering, um als Indiz für eine Verzerrung – wie sie z. B. in $(2-MeC_3H_4)Pd(PPh_3)Cl$ auftritt¹⁷⁾ – gewertet zu werden. Im Gegensatz zu $(2-MeC_3H_4)Pd(PPh_3)Cl$ ergibt sich außerdem für **5** eine bis auf 0.04 \AA exakte Planarität des Allylsystems und des benachbarten Kohlenstoffatoms C13.

Aus der in Abb. 3 gezeigten Molekülstruktur wird deutlich, daß eine Ausrichtung der Liganden auf die von Palladium(II) bevorzugte quadratisch-planare Koordination erfolgt. Die Atome C10, C12, C18 und P bilden ein ebenes Viereck, aus dessen Zentrum das Metallatom nur wenig verschoben ist (Entfernung des Palladiums von der Ausgleichsebene 0.1 \AA). Eine entsprechende Ligandenanordnung dürfte auch für die anderen beschriebenen *monohapto*-Cyclopentadienyl-Metallkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5M(2-R'C_3H_4)PR_3$ zutreffen.

6. Reaktionen der Komplexe $C_5H_5M(2-R'C_3H_4)PR_3$

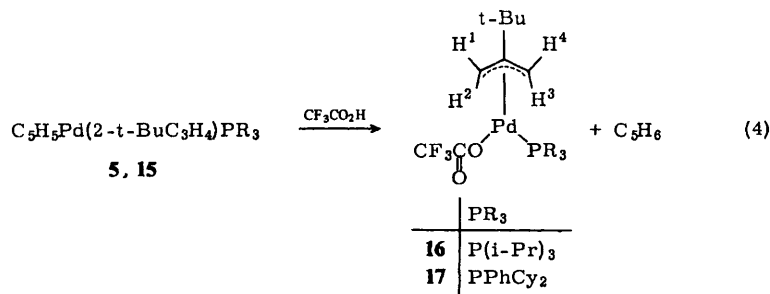
Wie oben kurz erwähnt, reagieren die Verbindungen $C_5H_5M(2-R'C_3H_4)PR_3$ z. T. bereits bei Raumtemperatur zu den Zweikernkomplexen $(C_5H_5)(2-R'C_3H_4)M_2(PR_3)_2$. Die

Palladiumverbindungen mit $R' = t\text{-Bu}$ sind inerte als diejenigen mit $R' = \text{Me}$, so daß für die entsprechende Umwandlung gemäß Gl. (3) höhere Temperaturen erforderlich sind. Ebenso ist eine größere Stabilität der Komplexe mit $M = \text{Pt}$ gegenüber denjenigen mit $M = \text{Pd}$ (R' jeweils Me) festzustellen. Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht das Cyclopentadienderivat $\text{C}_5\text{H}_5(2\text{-}R'\text{C}_3\text{H}_4)$, das bei 90°C schon teilweise polymer vorliegt.



Untersucht wurde auch das Verhalten der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-}t\text{-BuC}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$ gegenüber Trifluoressigsäure. Dabei interessierte vor allem die Frage, ob eine Protolyse der ($h^1\text{-C}_5\text{H}_5$)-Pd-Bindung und Abspaltung von Cyclopentadien eintritt oder sich möglicherweise durch Angriff des Protons am Allylliganden und nachfolgende Umlagerung ein Kation des Typs $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{olefin})\text{PR}_3]^+$ bildet. Es ist bekannt, daß z. B. bei der Protonierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3(h^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ der kationische Olefinkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_3\text{H}_6]^+$ entsteht¹⁸⁾.

Die Reaktionen von **5** und **15** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ führen ausschließlich zu den entsprechenden nicht-ionischen Trifluoressigsäure-Verbindungen **16** und **17** [siehe Gl. (4)]. Diese sind auch in Gegenwart überschüssiger Trifluoressigsäure stabil und können in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.



Die Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektren von **16** und **17** (siehe Exp. Teil) unterscheiden sich von denjenigen der Acetatverbindungen $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PR}_3)\text{OCOCH}_3$ ¹⁹⁾ vor allem dadurch, daß 2 getrennte Signale für die Protonen H^3 und H^4 beobachtet werden; eine Äquilibrierung findet auch bei $+60^\circ\text{C}$ noch nicht statt.

7. Schlußbemerkung

Bisher sind nur wenige Beispiele für thermostabile, in Substanz isolierte *monohapto*-Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe bekannt²⁰⁾. Für $M = \text{Pd}$ gibt es lediglich Hinweise auf die Existenz von Verbindungen des Typs $(h^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdLL}'\text{X}$ (z. B. $L = \text{PEt}_3$, $L' = \text{PET}_3$ oder PPh_3 , $X = \text{Br}$), die sich jedoch sehr rasch zersetzen oder unter Abspaltung von L' zu den 18-Elektronen-Komplexen $(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{PdLX}$ reagieren²¹⁾. Eine günstigere Ligandenkombination im Hinblick auf die Stabilisierung einer

Pd- h^1 -C₅H₅-Bindung scheint in den von uns synthetisierten Komplexen C₅H₅Pd(2-R'C₃H₄)PR₃ vorzuliegen; zumindest für R' = t-Bu besitzt die *monohapto*- gegenüber der *pentahapto*-Koordination des Cyclopentadienylrings eindeutig den Vorzug.

Daß die Mobilität der Liganden in den Verbindungen C₅H₅Pd(2-R'C₃H₄)PR₃ bereits bei einem Austausch des Substituenten *tert*-Butyl gegen Methyl drastisch erhöht wird, ist ein unerwartetes und schwer zu interpretierendes Resultat. π - σ -Umlagerungen organischer Liganden – vor allem von Allylgruppen – sind zwar hinreichend bekannt, werden in den meisten Fällen jedoch durch die gleichzeitige Anlagerung eines neuen, zusätzlichen Liganden L initiiert²²⁾. Für σ - π -Umlagerungen koordinierter Allylgruppen gibt es ebenfalls zahlreiche Beispiele²²⁾. Intramolekulare, simultan ablaufende π - σ - und σ - π -Umlagerungen von zwei organischen Liganden, und zwar von zwei Cyclopentadienylliganden, die nicht der Gegenwart einer Lewis-Base L bedürfen, findet man in Ti(C₅H₅)₄²³⁾ und einigen Bis(cyclopentadienyl)molybdän-Komplexen²⁴⁾. Der in Gl. (2) wiedergegebene Vorgang ist nach unseren Kenntnissen das erste Beispiel einer Isomerisierungsreaktion, bei der gleichzeitig die π - σ -Umlagerung eines Cyclopentadienyl- und die σ - π -Umlagerung eines Allyl-Liganden (bzw. die π - σ -Umlagerung eines Allyl- und die σ - π -Umlagerung eines Cyclopentadienyl-Liganden) erfolgt und bei der unter Normalbedingungen die beiden Isomeren in vergleichbarer Konzentration vorliegen. Daß die Bevorzugung einer der beiden Koordinationsmöglichkeiten – (h^1 -C₅H₅)M(h^3 -2-R'C₃H₄)L oder (h^5 -C₅H₅)M(h^1 -2-R'C₃H₄)L – nicht nur von R' und M (siehe die Komplexe 4 und 6), sondern ganz entscheidend auch von L abhängt, macht der Vergleich der hier beschriebenen Untersuchungen mit früher erhaltenen Ergebnissen¹³⁾ deutlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Sachmitteln. Unser Dank richtet sich außerdem an die Firmen *BASF AG* und *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden sowie an Herrn Dr. *W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* für ¹³C- und ³¹P-NMR-Messungen, an Frau Dr. *G. Lange* für die Aufnahme der Massenspektren sowie an Fräulein *R. Schedl* und Frau *E. Ullrich* für die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N₂-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. P(*i*-Pr)₃, P(*i*-Bu)₃ und PCy₃ waren Handelsprodukte und wurden vor dem Gebrauch unter N₂ destilliert. Die Darstellung von PPh₂(*t*-Bu), PPhCy₂²⁵⁾ und der Komplexe C₅H₅Pd(2-R'C₃H₄) (R' = Me, *t*-Bu)¹³⁾, C₅H₅Pt(2-MeC₃H₄)²⁶⁾ erfolgte nach Literaturangaben. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 und XL 100. – ¹³C- und ³¹P-NMR: Varian XL 100 und Bruker WH 90-FT. – Massenspektren: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Die analytischen Daten der isolierten Komplexe C₅H₅M(2-R'C₃H₄)PR₃ sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe C₅H₅M(2-R'C₃H₄)PR₃: Zur Lösung von 1 mmol C₅H₅M(2-R'C₃H₄) (1–3) in 5 ml Benzol gibt man 1 mmol des entsprechenden Phosphans (wenn dieses fest ist, dann gelöst in wenig Benzol). Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, danach das Solvens i. Vak. entfernt und der verbleibende ölige Rückstand in 3–5 ml Pentan aufgenommen. Abkühlen der Pentan-Lösung ergibt in den meisten Fällen farblose bis gelbe Kristalle, die aus Benzol/Pentan umkristallisiert werden. Ausb. an Reinsubstanz 40–90% (Tab. 10).

Für die Synthese von **4**, **7** und **9** muß eine etwas modifizierte Vorschrift verwendet werden, da diese Komplexe bei Raumtemperatur sehr rasch zu $(C_5H_5)(2-R'C_3H_4)Pd_2(PR_3)_2$ reagieren. Die dunkelrote Lösung von 1 mmol $C_5H_5Pd(2-MeC_3H_4)$ (**1**) in 6 ml Pentan wird auf $-20^\circ C$ gekühlt. Unter kräftigem Rühren wird 1 mmol des entsprechenden Phosphans zugetropft und mit 1 ml Pentan nachgespült. Im Fall von **4** scheidet sich nach wenigen min aus der Lösung ein hellgelber Feststoff ab, der unter Kühlung über eine Umkehrfritte von der Mutterlauge abgetrennt und zweimal mit 3 ml Pentan ($-78^\circ C$) gewaschen wird. **7** und **9** konnten (ebenso wie **8**) nur als Öle isoliert werden. Ausb. 50–60%.

Tab. 10. Analytische Daten der Komplexe $C_5H_5M(2-R'C_3H_4)PR_3$

	Name	Zers.-P. ($^\circ C$)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	M
4	(Cyclopentadienyl)(2-methylallyl)(triisopropylphosphan)-palladium	55	$C_{18}H_{33}PPd$ (386.8)	Ber. 55.89 Gef. 55.32	8.60 8.69	27.50 26.70
5	(2- <i>tert</i> -Butylallyl)(cyclopentadienyl)(triisopropylphosphan)-palladium	101	$C_{21}H_{39}PPd$ (428.9)	Ber. 58.81 Gef. 58.66	9.17 9.23	24.81 24.60
6	(Cyclopentadienyl)(2-methylallyl)(triisopropylphosphan)-platin	75	$C_{18}H_{33}PPt$ (475.5)	Ber. 45.47 Gef. 45.85	7.00 7.14	41.03 41.51
10	(2- <i>tert</i> -Butylallyl)(<i>tert</i> -butyl-diphenylphosphan)(cyclopentadienyl)palladium	77	$C_{28}H_{37}PPd$ (511.0)	Ber. 65.82 Gef. 65.14	7.30 7.28	20.82 21.16
11	(Cyclopentadienyl)(2-methylallyl)(tricyclohexylphosphan)-palladium	92	$C_{27}H_{45}PPd$ (507.0)	Ber. 63.96 Gef. 64.23	8.95 8.96	20.99 21.30
12	(2- <i>tert</i> -Butylallyl)(cyclopentadienyl)(tricyclohexylphosphan)palladium	106	$C_{30}H_{51}PPd$ (549.1)	Ber. 65.62 Gef. 65.72	9.36 9.56	19.38 18.33
13	(Cyclopentadienyl)(2-methylallyl)(tricyclohexylphosphan)-platin	125	$C_{27}H_{45}PPt$ (595.7)	Ber. 54.44 Gef. 54.71	7.61 7.62	
14	(Cyclopentadienyl)(dicyclohexylphenylphosphan)(2-methylallyl)palladium	111	$C_{27}H_{39}PPd$ (501.0)	Ber. 64.73 Gef. 64.72	7.85 7.82	21.24 21.58
15	(2- <i>tert</i> -Butylallyl)(cyclopentadienyl)(dicyclohexylphenylphosphan)palladium		$C_{30}H_{45}PPd$ (543.1)	Ber. 66.35 Gef. 67.12	8.35 8.62	

Massenspektroskopische Daten

4: $m/e = 386$ (2%; M^+), 321 (8; $-C_5H_5$), 266 (12; $-2-MeC_3H_4$), 171 (47; $C_5H_5Pd^+$), 161 (100; $2-MeC_3H_4Pd^+$).

5: $m/e = 428$ (2%; M^+), 363 (20; $-C_5H_5$), 331 (2; $C_5H_5PdP(i-Pr)_3^+$), 268 (80; $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)^+$), 203 (100; $2-t-BuC_3H_4Pd^+$), 171 (20; $C_5H_5Pd^+$).

6: $m/e = 475$ (15%; M^+), 410 (60; $-C_5H_5$), 355 (100; $-2-MeC_3H_4$).

10: $m/e = 445$ (2%; $2-t-BuC_3H_4PdPPh_2(t-Bu)^+$), 348 (2; $-2-t-BuC_3H_4$), 268 (77; $C_5H_5Pd(2-t-BuC_3H_4)^+$), 203 (100; $2-t-BuC_3H_4Pd^+$), 171 (38; $C_5H_5Pd^+$).

11: $m/e = 506$ (2%; M^+), 441 (2; $-C_5H_5$), 386 (2; $-2-MeC_3H_4$), 226 (73; $C_5H_5Pd(2-MeC_3H_4)^+$), 171 (15; $C_5H_5Pd^+$), 161 (100; $2-MeC_3H_4Pd^+$).

13: $m/e = 595$ (14%; M^+), 540 (4; $-2\text{-MeC}_3\text{H}_4$), 530 (34; $2\text{-MeC}_3\text{H}_4\text{PtPCy}_3^+$), 475 (100; PtPCy_3^+).

15: $m/e = 477$ (7%; $2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4\text{PdPPPhCy}_2^+$), 379 (7; $-2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4$), 268 (96; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)^+$), 203 (100; $2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4\text{Pd}^+$).

Bildung der Zweikernkomplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-R}'\text{C}_3\text{H}_4)\text{M}_2(\text{PR}_3)_2$ aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(2\text{-R}'\text{C}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$: In einem NMR-Rohr werden 50–70 mg des betreffenden Ausgangskomplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(2\text{-R}'\text{C}_3\text{H}_4)\text{PR}_3$ in 0.5 ml $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gelöst. Unter den nachfolgend angegebenen Bedingungen bilden sich die Zweikernkomplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-R}'\text{C}_3\text{H}_4)\text{M}_2(\text{PR}_3)_2$, die NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden^{3,26}:

Ausgangs-Komplex	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temp. (°C)	25	90	90	25	25	25	25	90	90 ^{a)}	90 ^{b)}	25	90
Zeit (h)	1	3	24	1	24	1	24	1	2	24	24	3

^{a)} Zersetzung unter Metallabscheidung.

^{b)} Zersetzung unter Metallabscheidung, daneben Spuren von $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pt}_2(\text{PCy}_3)_2$ [$\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.33$, $J(\text{PH}) = 2.8$, $J(\text{PtH}) = 25.5$ Hz].

(2-tert-Butylallyl)(trifluoracetato)(triisopropylphosphan)palladium (16) und (2-tert-Butylallyl)-(dicyclohexylphenylphosphan)(trifluoracetato)palladium (17): Die Lösung von 0.5 mmol 5, 15 in 10 ml Benzol wird unter Rühren mit 0.5 mmol $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in 5 ml Pentan aufgenommen. Beim Abkühlen auf -78°C bilden sich hellgelbe Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 90%.

16: Zers.-P. 48°C . – MS: $m/e = 476$ (85%; M^+), 363 (100; $-\text{CF}_3\text{CO}_2$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.82$ (dd), $J(\text{PH}) = 5.5$, $J(\text{H}^1\text{H}^4) = 3.5$ Hz, H^1 ; 3.56 (d), $J(\text{PH}) = 7.0$, H^2 ; 1.96 (d), $J(\text{H}^3\text{H}^4) = 3.0$, H^3 ; 2.93 (m), H^4 ; 0.99 (s), $\text{t-C}_4\text{H}_9$ [für Zuordnung siehe Gl. (4)]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3 als Standard): $\delta = -78.4$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{F}_3\text{O}_2\text{PPd}$ (476.8) Ber. C 45.34 H 7.19 Pd 22.31 Gef. C 45.26 H 7.24 Pd 22.61

17: Zers.-P. 166°C . – MS: $m/e = 590$ (76%; M^+), 493 (76; $-2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4$), 477 (100; $2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4\text{PdPPPhCy}_2^+$), 380 (97; PdPPPhCy_2^+). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.94$ (dd), $J(\text{PH}) = 5.0$ Hz, $J(\text{H}^1\text{H}^4) = 3.5$, H^1 ; 3.65 (d), $J(\text{PH}) = 7.5$, H^2 ; 2.08 (d), $J(\text{H}^3\text{H}^4) = 3.0$, H^3 ; 2.85 (m), H^4 ; 1.12 (s), $\text{t-C}_4\text{H}_9$. – $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3 als Standard): $\delta = -73.2$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{O}_2\text{PPd}$ (592.0) Ber. C 54.87 H 6.82 Pd 18.00 Gef. C 54.76 H 6.79 Pd 17.42

Literatur

- 1) I. Mitteil.: H. Werner und H. J. Kraus, *Angew. Chem.* **91**, 1013 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 948 (1979).
- 2) H. Werner, *Angew. Chem.* **89**, 1 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 1 (1977).
- 3) H. Werner, A. Kühn, D. J. Tune, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* **110**, 1763 (1977).
- 4) H. Werner und A. Kühn, *Angew. Chem.* **89**, 427 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 412 (1977).
- 5) D. J. Tune und H. Werner, *Helv. Chim. Acta* **58**, 2240 (1975).
- 6) H. Werner und A. Kühn, *Angew. Chem.* **91**, 447 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 416 (1979).
- 7) N. M. Sergeev, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **9**, 71 (1973).
- 8) K. Vrieze in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* S. 441, (Ed. F. A. Cotton und L. M. Jackman), Academic Press, New York 1975.
- 9) K. Vrieze, A. P. Praat und P. Cossee, *J. Organomet. Chem.* **12**, 533 (1968).
- 10) H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).

- 11) *V. N. Sokolov, G. M. Khvostic, I. Ya. Poddubnyi und G. P. Kondratenkov*, *J. Organomet. Chem.* **54**, 361 (1973).
- 12) *B. E. Mann*, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 135 (1974).
- 13) *G. Parker und H. Werner*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2819 (1973).
- 14) Für Einzelheiten der Berechnung sowie Fehlerbetrachtung siehe: *A. Kühn*, Dissertation, Univ. Würzburg 1979.
- 15) *J. W. Faller, C. C. Chen, M. J. Mattina und A. Jakubowski*, *J. Organomet. Chem.* **52**, 361 (1973).
- 16) *G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke und D. Neugebauer*, *J. Organomet. Chem.* **145**, 329 (1978).
- 17) *R. Mason und D. R. Russell*, *Chem. Commun.* **1966**, 26.
- 18) *M. L. H. Green und A. N. Stear*, *J. Organomet. Chem.* **1**, 230 (1964).
- 19) *P. W. N. M. van Leeuwen und A. P. Praat*, *J. Organomet. Chem.* **21**, 501 (1970); *J. Powell*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2233.
- 20) *G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade*, *Organometallic Compounds*, Vol. II, Kap. 7.I.3, Methuen u. Co., London 1968.
- 21) *R. J. Cross und R. Wardle*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2000.
- 22) *F. A. Cotton und G. Wilkinson*, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, 3. Aufl., Kap. 23, Weinheim 1974.
- 23) *J. L. Calderon, F. A. Cotton und J. Takats*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3587 (1971).
- 24) *F. A. Cotton* in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* S. 419; (Ed. *F. A. Cotton und L. M. Jackman*), Academic Press, New York 1975; *M. M. Hunt, W. G. Kita, B. E. Mann und J. A. McCleverty*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 467.
- 25) *H. Hoffmann und P. Schellenbeck*, *Chem. Ber.* **99**, 1134 (1966); **100**, 692 (1967).
- 26) *A. Kühn und H. Werner*, *J. Organomet. Chem.* **179**, 421 (1979).

[342/79]