Synthese und Struktur von $C_5Me_5Pd(PR_3)X$: Palladiumkomplexe mit einem unsymmetrisch gebundenen Pentamethylcyclopentadienylring [1]

Synthesis and Structure of $C_5Me_5Pd(PR_3)X$: Palladium Complexes
with an Unsymmetrically Bonded Pentamethylcyclopentadienyl Ring [1]

H.-J. Kraus, H. Werner*

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

C. Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim

Z. Naturforsch. **38b**, 733–737 (1983); eingegangen am 1. März 1983

Pentamethylcyclopentadienylpalladium Complexes, Synthesis, Crystal Structure,
Bonding Mode

The complexes $C_5Me_5Pd(PR_3)X$ (1–4) are prepared from $[Cl(PR_3)Pd]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ and TiC_5Me_5 . Attempts to replace the halide ligand by a second C_5Me_5 or a C_5H_5 unit remained unsuccessful. The X-ray structure analysis of $C_5Me_5Pd[P(i-Pr)_3]Cl$ (3) indicates that the five-membered ring shows a tendency of η^1 -bonding towards the metal.

Das Interesse an Pentamethylcyclopentadienylmetall-Verbindungen ist in den letzten Jahren ständig gestiegen, nachdem an zahlreichen Beispielen gezeigt werden konnte, daß die Einführung des C_5Me_5 - an Stelle des C_5H_5 -Liganden eine Zunahme der Stabilität der Ring-Metall-Bindung bewirkt [2]. In der Reihe der Platinmetalle sind Komplexe mit C_5Me_5 vor allem von Rhodium und Iridium dargestellt und auch strukturell charakterisiert worden; die Arbeiten von P. M. Maitlis und seiner Gruppe haben hier bahnbrechend gewirkt [3].

Im Vergleich dazu ist nur relativ wenig über Pentamethylcyclopentadienylpalladium-Verbindungen bekannt. Wir hatten kürzlich gefunden [4], daß bei der Umsetzung der Acetat-verbrückten Zweikernkomplexe $[Cl(PR_3)Pd]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ mit TiC_5H_5 die Verbindungen $(\eta^5-C_5H_5)Pd(\eta^1-C_5H_5)PR_3$ entstehen, die in Lösung ein fluktuierendes Verhalten zeigen. Aufgrund von 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Messungen sind zwei dynamische Prozesse nachweisbar, wobei der Prozeß mit der größeren Aktivierungsenergie ein π/σ - (bzw. η^5/η^1)-Austausch der beiden unterschiedlich gebundenen Cyclopentadienylliganden und derjenige mit der kleineren Aktivierungsenergie eine metallotrope Umlagerung ist. Die Koaleszenztemperatur für den π/σ -

Austausch ist stark von der Größe des Phosphans abhängig und beträgt z. B. für $PR_3 = PMe_3$ —67 °C, für $PR_3 = P(i-Pr)_3$ jedoch nur —23 °C [5].

Die Geschwindigkeit der beiden dynamischen Prozesse sollte nun nicht nur durch die Größe des Phosphans, sondern auch durch die Substituenten an den Fünfringliganden beeinflussbar sein. Wir versuchten daher, auf analogem Wege wie die Cyclopentadienyl-Verbindungen $(\eta^5-C_5H_5)Pd(\eta^1-C_5H_5)PR_3$ auch die entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen darzustellen.

Präparative Ergebnisse

Setzt man die Zweikernkomplexe $[Cl(PR_3)Pd]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ ($R = Ph, Me, i-Pr$) mit LiC_5Me_5 bei Raumtemperatur in Benzol, THF oder CH_2Cl_2 um, so erhält man nur im Fall $R = Ph$ in geringer Menge die Verbindung $C_5Me_5Pd(PPh_3)Cl$ (1). Diese läßt sich ebenso wie die analogen Vertreter 2–4 in wesentlich besserer Ausbeute herstellen, wenn man statt LiC_5Me_5 das von uns kürzlich synthetisierte TiC_5Me_5 [6] verwendet. Auch mit einem Überschuß an TiC_5Me_5 kann man allerdings nur *einen* Pentamethylcyclopentadienylliganden einführen; selbst nach 2-tägigem Rühren einer benzolischen Lösung von 1 und TiC_5Me_5 (Molverhältnis 1:10) ist eine Verdrängung des Chlorids durch das Pentamethylcyclopentadienylanion nicht nachweisbar.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Werner.
0340-5087/83/0600-0733/\$ 01.00/0

Erfolglos blieben auch die Versuche, durch Reaktion von **1** bzw. **2** mit $TiCl_5H_5$ oder $Me_3SnC_5H_5$ Verbindungen des Typs $(\eta^5-C_5Me_5)Pd(\eta^1-C_5H_5)PR_3$ zu erhalten. Während bei Raumtemperatur keine Umsetzung eintrat, wurde beim Erwärmen auf ca. 50–60 °C in Benzol oder THF lediglich Zersetzung beobachtet. Die Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)Pd(\eta^1-C_5Me_5)PR_3$ ausgehend von $C_5H_5Pd(PR_3)Cl$ und $TiCl_5Me_5$ gelang ebenfalls nicht.

1: R = Ph, X = Cl

2: R = Me, X = Cl

3: R = *i*-Pr, X = Cl

4: R = *i*-Pr, X = Br

Die Verbindungen **1–4** sind bei Raumtemperatur fest, nur wenig luftempfindlich und in den meisten organischen Solventien gut löslich. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und die Massenspektren gesichert. Die 1H - und ^{31}P -NMR-Daten sind in Tab. I zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß in den 1H -NMR-Spektren nur ein scharfes Signal für die Methylprotonen des C_5Me_5 -Liganden beobachtet wird, was darauf schließen läßt, daß in Lösung (bezogen auf die NMR-Zeitskala) eine Wechselwirkung aller Ring-C-Atome mit dem $Pd(PR_3)X$ -Fragment vorliegt.

Tab. I. 1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **1–4** in C_6D_6 (1H : δ in ppm, TMS int.; ^{31}P : δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz).

Kom- plex	$\delta(C_5Me_5)$	J_{PH}	$\delta(PR_3)$	J_{PH}	J_{HH}	$\delta(PR_3)$
1	1,40 d	3,7	7,78 m [2H] 7,17 m [3H]			53,05 s
2	1,72 d	4,0	1,54 d	10,4		-11,23 s
3	1,70 d	3,0	1,30 dd [CH_3] 2,15 m [CH]	14,6	6,8	57,27 s
4	1,67 d	3,2	1,28 dd [CH_3] 2,25 m [CH]	14,5	7,0	58,58 s

In ihrer Farbe (dunkelgrün) gleichen die Verbindungen **1–4** den Bis(cyclopentadienyl)phosphan-Komplexen $(C_5H_5)_2PdPR_3$. Für den entsprechenden Vertreter mit R = *i*-Pr hatten wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, welche zeigte, daß der η^5 -gebundene Cyclopentadienylligand einige un-

gewöhnliche Bindungsparameter aufweist, die vermutlich elektronisch bedingt sind [5]. Auffällig ist vor allem, daß der Fünfring etwas gefaltet ist und dadurch ein deutlich kürzerer Pd–C-Abstand gegenüber den vier anderen „normalen“ Pd–C-Abständen resultiert. ETH-MO-Berechnungen für die Modellverbindung $(\eta^5-C_5H_5)PdCH_3(PH_3)$ liefern eine plausible Erklärung für diesen unsymmetrischen Bindungstyp [5].

Um nun zu sehen, ob ähnliche Verhältnisse auch in den mit $(\eta^5-C_5H_5)PdY(PR_3)$ ($Y = CH_3, \eta^1-C_5H_5$) vergleichbaren Verbindungen $C_5Me_5Pd(PR_3)X$ (**1–4**) vorliegen, haben wir die Kristallstruktur von **3** bestimmt. Experimentelle Angaben zu dieser Analyse sind in Tab. II zusammengefaßt, während Tab. III und Tab. IV Bindungsabstände sowie Winkel der bestimmten Struktur enthalten*. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Molekülstruktur in zwei verschiedenen Ansichten.

Tab. II. Daten zur Kristallstrukturanalyse von $C_5Me_5PdP(i-Pr)_3Cl$ (**3**).

Formel: $C_{19}H_{36}ClPPd$
 M_r : 436,97
 $a = 7,858(2) \text{ \AA}$
 $b = 15,230(4) \text{ \AA}$
 $c = 17,928(2) \text{ \AA}$
 $V = 2145,6 \text{ \AA}^3$
 $d_c = 1,353 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\mu = 10,467 \text{ cm}^{-1}$
 $Z = 4$
 $F_{000} = 912 \text{ e}$; keine Absorptionskorrektur

Farbe: dunkelgrün
Raumgruppe: $P2_12_12_1$
gemessene Reflexe: 4118 (h, k, l) ($1,00 \leq \theta \leq 32^\circ$)
unabhängig beobachtete Reflexe: 3577 ($I \geq 2\sigma(I)$)
Schweratommethode, H-Positionen der Phosphan-
Liganden berechnet
verfeinerte Parameter: 199

$R = 0,032$

$R_w = 0,039$

max. Restelektronendichte: $0,79 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Die absolute Konfiguration entspricht mit 99-proz. Wahrscheinlichkeit den gegebenen Koordinaten.

Aus den Metall-Kohlenstoff-Abständen wie auch aus dem Gang der C–C-Abstände (C3–C4 und

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50405, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

C1–C5 kurz, C4–C5 lang, C1–C2, C2–C3 mittel) läßt sich ableiten, daß in **3**, wie in den bereits beschriebenen Verbindungen mit zwei unterschiedlich gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden am Palladium [5], eine deutliche Tendenz zu η^1 -Bindung vorliegt. Der entsprechende Pd–C-Abstand (zu C2) liegt hierbei *trans* zum Chloratom (siehe Abb. 3) und *cis* zum Phosphan-Liganden. Für diese Anordnung (A) behält die bereits beschriebene Erklärung der Bindungssituation für die Verbindung $(\eta^5-C_5H_5)Pd(\eta^1-C_5H_5)P(i-Pr)_3$ (deren Konformation im Kristall (B) entspricht) ihre volle Gültigkeit.

Die Annahme einer ungleichen Bindung der Cyclopentadienyl-C-Atome an das Metall in **3** wird auch durch den Verlauf der Auslenkwinkel (siehe Tab. V) der Methylgruppen am Fünfring gestützt.

Tab. III. Bindungsabstände von **3** in Å.

Pd–Cl	2,361(1)	P–C11	1,866(5)
Pd–P	2,275(1)	P–C12	1,848(4)
Pd–C1	2,351(4)	P–C13	1,864(4)
Pd–C2	2,219(4)		
Pd–C3	2,395(4)	C1–C5	1,391(6)
Pd–C4	2,403(3)	C1–C2	1,447(5)
Pd–C5	2,342(4)	C2–C3	1,460(5)
		C3–C4	1,372(6)
		C4–C5	1,468(5)

Tab. IV. Bindungswinkel von **3** in °.

P–Pd–Cl	94,9(1)	C5–C1–C2	106,5(3)
Pd–P–C11	108,6(1)	C1–C2–C3	108,0(3)
Pd–P–C12	112,0(1)	C2–C3–C4	107,1(3)
Pd–P–C13	116,4(1)	C3–C4–C5	108,7(3)
		C4–C5–C1	108,6(3)
C11–P–C12	105,4(2)		
C11–P–C13	110,0(2)		
C12–P–C13	103,9(2)		

Tab. V. Auslenkwinkel der Methylgruppen am C_5Me_5 -Ring.

Cp1–C6	+ 7,69°
Cp2–C7	+ 7,18°
Cp3–C8	+ 6,01°
Cp4–C9	+ 0,06°
Cp5–C10	– 1,61°

In früheren Strukturuntersuchungen an mehreren Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen haben wir bereits zeigen können, daß dieses Kriterium als ein Indikator für die Bindungssituation dienen kann. Wie in Tab. V aufgeführt, weisen die an C1, C2 und C3 gebundenen Methylgruppen mit Winkel um 7° vom Metall weg, während die an C4 und C5 gebundenen Methylgruppen auf der Ebene des Cyclopentadienylrings liegen. Zudem ist der Fünfring um die Achse C1–C3 um 10,2° gefaltet.

Sämtliche weiteren geometrischen Daten des Moleküls entsprechen den üblichen Werten. Im Kristallgitter sind keine ungewöhnlichen intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden in Schlenkrohr-Technik unter Stickstoff durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $[Cl(PR_3)Pd]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ ($R = Ph, Me, i-Pr$) und $[BrP(i-Pr)_3Pd]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ erfolgte nach Literaturangaben [8].

Darstellung der Komplexe $C_5Me_5Pd(PR_3)X$ (1–4)

Eine Lösung von 2,0 mmol der entsprechenden Ausgangsverbindung $[X(PR_3)Pd]_2(\mu-OCOCH_3)_2$ in 10 ml Toluol wird mit 1,70 g (5,0 mmol) TiC_5Me_5 [6] versetzt und 6 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Hexan wird die Lösung filtriert und auf –78 °C gekühlt. Nach mehrtägigem Stehen bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die filtriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 50–75% d. Th.

1: $C_{28}H_{30}ClPPd$ (539,4); Zers.-P. 135 °C

Ber. C 62,35 H 5,61 Pd 19,73,
Gef. C 62,15 H 5,91 Pd 18,99.

2: $C_{13}H_{24}ClPPd$ (353,2); Zers.-P. 111 °C

Ber. C 44,21 H 6,85 Pd 30,13,
Gef. C 44,12 H 6,84 Pd 29,52.

3: $C_{19}H_{36}ClPPd$ (437,3); Zers.-P. 148 °C

Ber. C 52,18 H 8,30 Pd 24,33,
Gef. C 52,04 H 8,15 Pd 24,72.

4: $C_{19}H_{36}BrPPd$ (481,8); Zers.-P. 137 °C

Ber. C 47,37 H 7,53 Pd 22,08,
Gef. C 47,44 H 8,04 Pd 21,99.

Massenspektren (70 eV)

1 (130 °C): $m/e = 538$ (16%; M^+), 502 (41; $M^+ - HCl$), 368 (100; $PdPPh_3^+$).

2 (60 °C): $m/e = 352$ (3%; M^+), 316 (7; $M^+ - HCl$), 240 (3; $PdC_{10}H_{14}^+$), 182 (13; $PdPMe_3^+$), 134 (100; $C_{10}H_{14}^+$).

3 (110 °C): $m/e = 436$ (2%; M^+), 400 (2; $M^+ - HCl$), 266 (3; $PdP(i-Pr)_3^+$), 240 (1; $PdC_{10}H_{14}^+$), 134 (100; $C_{10}H_{14}^+$).

4 (75 °C): $m/e = 481$ (2%; M^+), 400 (6; $M^+ - HBr$), 266 (25; $PdP(i-Pr)_3^+$), 240 (3; $PdC_{10}H_{14}^+$), 134 (100; $C_{10}H_{14}^+$).

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie durch Sachmittel sowie von den Firmen DEGUSSA und WACKER durch wertvolle Chemikalienspenden unterstützt. Fräulein R. Schedl und Fräulein A. Günther danken wir für Elementaranalysen, Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für Massenspektren.

-
- [1] XXXVIII. Mitteil. der Reihe „Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen“; XXXVII. Mitteil.: H. Werner, H.-J. Kraus und P. Thometzek, *Chem. Ber.* **115**, 2914 (1982).
- [2] H. Werner und Th. Dernberger, *J. Organomet. Chem.* **198**, 97 (1980); dort zit. Lit.
- [3] P. M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.* **10**, 1 (1981).
- [4] H. Werner und H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **91**, 1013 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 948 (1979).
- [5] H. Werner, H.-J. Kraus, U. Schubert, K. Ackermann und P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983), im Druck.
- [6] H.-J. Kraus, Dissertation Univ. Würzburg 1981; H. Werner, H.-J. Kraus und C. Krüger, Publikation in Vorbereitung.
- [7] P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann und P. Stauffert, *Angew. Chem.* **94**, 66 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 70 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 25; P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **113**, 757 (1980); P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger, *Angew. Chem.* **91**, 81 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 59 (1979).
- [8] J. Powell und T. Jack, *Inorg. Chem.* **11**, 1039 (1972).