

## Ungewöhnliche Umlagerung eines Phosphinliganden in der Koordinationsphäre von Palladium

Unusual Rearrangement of a  
Phosphine Ligand in the Coordination Sphere  
of Palladium

D. Fenske\* und A. Christidis

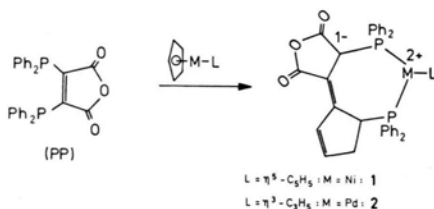
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Karlsruhe,  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45,  
D-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **38b**, 1295–1298 (1983);  
eingegangen am 29. April/7. Juli 1983

Rearrangement of Phosphine Ligand,  
Crystal Structure

( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium reacts with bis(diphenylphosphino)maleic anhydride to form a complex in which the  $C_5H_5$  ligand is inserted into a P–C bond of the phosphine ligand. Reaction of this compound with iodine leads to a new type of phosphino ligand. The structure is studied by X-ray crystal structure analysis.

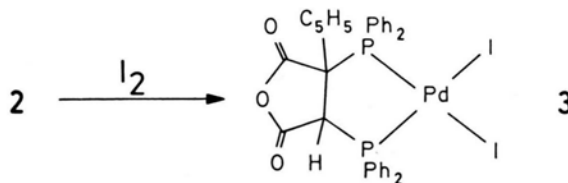
Vor einiger Zeit berichteten wir über Umsetzungen von Phosphinoderivaten des Maleinsäureanhydrids (PP) [1] mit Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel und ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium [2, 3]. Unter Einschlebung einer Cyclopentadienylgruppe in eine P–C-Bindung von (PP) werden dabei Verbindungen folgender Struktur gebildet:



Die Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** zeigten, daß bei der Einschlebung der ursprünglich am Metall koordinierten  $C_5H_5$ -Gruppe in eine P–C-Bindung von (PP) eine H-Wanderung stattfindet. Nach den Bindungsabständen enthält der  $C_5H_5$ -Ring nur noch eine Doppelbindung [2, 3]. Aufgrund der Elektronenbilanz der Reaktion kann man den Liganden formal als Carbanion auffassen. Die ungewöhnlichen Bindungsabstände im Maleinsäureanhydrid zeigen aber, daß diese Ladung nicht lokalisiert ist. Dementsprechend kann man **2** als Verbindung des  $Pd^{2+}$  mit koordiniertem anionischen

Liganden ansehen. Damit enthält  $Pd^{2+}$ , mit dem 4-Elektronendonator  $C_3H_5^-$  und dem Phosphinliganden, formal 16 Valenzelektronen.

Bei Versuchen, Reaktionen am Liganden durchzuführen, setzten wir **2** mit Iod um. Bereits bei 195 K beobachtet man bei Zugabe von Iod zu einer Lösung von **2** in Tetrahydrofuran eine rasche Farbänderung von gelb nach rot. Gleichzeitig fällt ein kristalliner, roter Niederschlag **3** aus.



Das IR-Spektrum von **3** entspricht bis auf geringe Bandenverschiebungen nahezu dem von **2**. Nur im Bereich der  $\bar{\nu}CO$ -Banden beobachtet man eine Verschiebung von 1688 und 1745  $cm^{-1}$  (in **2**) nach 1770 und 1852  $cm^{-1}$  (in **3**). Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **3** findet man 2 Resonanzsignale bei  $-60,2$  bzw.  $-76,6$  ppm.

Zur Aufklärung der Struktur fertigten wir von **3** eine Röntgenstrukturanalyse an. **3** wurde aus  $C_2H_4Cl_2$ /Ether umkristallisiert und besitzt bei 165 K folgende kristallographische Daten:

$$a = 933,5(2), b = 1113,4(2), c = 1740,4(4) \text{ pm,}$$

$$\alpha = 98,78(2), \beta = 99,79(3), \gamma = 106,02(2)^\circ.$$

Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $Z = 2$ .

*Datensammlung:* Diffraktometer Syntex P21, bis  $2\theta = 48^\circ$ , 5305 Reflexe, davon 4482 mit  $J > 1,96\sigma(J)$  (empirische Absorptionskorrektur).

*Strukturlösung:* Schweratommethode. Nach anisotroper Verfeinerung aller Atome wurden alle H-Lagen in der Differenzfourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die abschließenden  $R$ -Werte betragen:  $R_1 = 0,029$ ,  $R_2 = 0,027$ . **3** kristallisiert mit 0,5  $C_2H_4Cl_2$  aus.

Tab. I enthält die ermittelten Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren. Dabei entsprechen die Atome Cl und CCl dem mitkristallisierenden  $C_2H_4Cl_2$ .

Abb. 1 gibt das Ergebnis der Strukturanalyse wieder. Die wichtigsten Bindungsabstände werden in Tab. II wiedergegeben [4].

In Abb. 2 werden zum besseren Verständnis der Reaktion die Strukturen der Ausgangsverbindung (**2**) und des Reaktionsproduktes (**3**) verglichen. Auf die Wiedergabe der an P1 und P2 gebundenen Phenylgruppen wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Bei der Oxidation von **2** zu **3** wird der  $C_3H_5$ -Ligand vom Pd verdrängt. Die an Pd gebundenen I-Liganden und die 2  $PPh_2$ -Gruppen ergeben eine planarquadratische Koordination.

Formal entsteht **2** aus (PP) und ( $\eta^5$ - $C_5H_5$ )( $\eta^3$ - $C_3H_5$ )Pd unter Einschlebung der  $C_5H_5$ -Gruppe in eine P–C-Bindung (P2–C2) von (PP).

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Fenske.  
0340-5087/83/1000-1295/\$ 01.00/0

Tab. I. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren von **3**.

Name	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Pd	-0,04996(5)	-0,14706(4)	0,25895(3)	1,36(2)	1,41(2)	1,43(2)	0,55(1)	0,25(1)	0,24(1)
J1	0,22655(4)	0,02386(4)	0,30082(2)	1,37(2)	1,89(2)	2,03(2)	0,39(1)	-0,02(1)	0,28(1)
J2	0,05448(5)	-0,33506(4)	0,28953(2)	2,04(2)	1,80(2)	2,32(2)	1,10(1)	0,21(1)	0,42(1)
P1	-0,14763(16)	0,01340(14)	0,23949(8)	1,17(6)	1,03(6)	0,93(6)	0,38(5)	0,18(5)	0,06(5)
P2	-0,29752(17)	-0,26844(14)	0,23378(9)	1,24(6)	1,10(6)	1,11(6)	0,40(5)	0,26(5)	0,22(5)
C1	-0,33366(62)	-0,22199(52)	0,07936(33)	1,14(24)	1,19(24)	1,30(24)	0,18(19)	0,09(19)	0,37(20)
C2	-0,39872(64)	-0,20489(51)	0,15441(32)	1,47(25)	0,92(23)	1,18(24)	0,29(19)	0,14(19)	0,16(19)
C3	-0,35206(62)	-0,05818(53)	0,17621(32)	1,08(24)	1,43(24)	1,14(24)	0,55(20)	0,15(19)	0,04(19)
C4	-0,35678(63)	-0,02170(55)	0,09607(34)	1,04(24)	1,58(26)	1,62(26)	0,04(20)	-0,05(20)	0,16(21)
O1	-0,33148(44)	-0,11810(36)	0,04441(22)	1,92(18)	1,35(17)	0,99(16)	0,40(14)	0,38(14)	0,28(13)
O2	-0,29496(49)	-0,30735(38)	0,04986(24)	2,93(21)	1,59(18)	1,87(19)	1,05(16)	0,90(16)	0,18(15)
O3	-0,37578(48)	0,06986(37)	0,07518(24)	2,46(20)	1,30(17)	1,92(19)	0,65(15)	-0,28(15)	0,64(14)
C5	-0,56987(65)	-0,26548(54)	0,12291(33)	1,47(25)	1,51(25)	1,04(24)	0,21(20)	0,15(19)	0,50(20)
C6	-0,68079(70)	-0,20320(61)	0,12121(37)	1,78(27)	2,26(29)	1,90(28)	0,63(23)	0,06(22)	-0,30(23)
C7	-0,82788(69)	-0,29610(66)	0,07663(37)	1,36(27)	3,62(34)	2,01(29)	0,67(24)	0,17(22)	0,83(25)
C8	-0,79519(76)	-0,41176(62)	0,05080(40)	2,28(30)	1,96(29)	2,46(31)	-0,40(23)	-0,26(24)	0,76(24)
C9	-0,64207(69)	-0,39495(58)	0,07809(36)	1,75(27)	1,73(27)	2,07(28)	0,54(22)	-0,30(22)	0,53(22)
C10	-0,17577(63)	0,10425(52)	0,32803(32)	1,38(24)	1,16(24)	1,02(23)	0,05(19)	0,38(19)	-0,07(19)
C11	-0,26493(71)	0,18478(58)	0,32176(35)	2,14(29)	1,98(27)	1,65(27)	0,90(23)	0,14(22)	0,21(22)
C12	-0,28702(79)	0,25230(66)	0,39031(40)	2,93(32)	2,85(32)	2,59(32)	1,66(27)	0,62(26)	-0,25(25)
C13	-0,21870(86)	0,24026(72)	0,46381(39)	4,11(38)	3,95(38)	1,69(29)	1,93(31)	0,96(27)	-0,41(27)
C14	-0,13224(77)	0,15906(68)	0,47023(38)	2,66(32)	3,51(35)	1,59(28)	0,89(27)	0,24(24)	-0,08(25)
C15	-0,10900(69)	0,09164(58)	0,40266(35)	1,94(27)	1,91(28)	1,44(26)	0,58(22)	0,44(21)	0,10(21)
C20	-0,05037(63)	0,12269(53)	0,18423(32)	1,17(24)	1,33(24)	1,05(24)	0,16(19)	-0,05(19)	0,11(19)
C21	0,00887(67)	0,07028(55)	0,12309(34)	1,70(26)	1,41(25)	1,51(25)	0,38(21)	-0,04(21)	-0,06(20)
C22	0,08681(68)	0,14711(59)	0,07939(34)	1,92(27)	2,28(28)	1,21(25)	0,57(22)	0,63(21)	0,23(21)
C23	0,10825(70)	0,27697(59)	0,09581(36)	1,81(27)	2,09(28)	1,86(27)	0,32(22)	0,42(22)	0,77(22)
C24	0,04950(72)	0,33004(57)	0,15516(37)	2,39(29)	1,30(26)	2,27(29)	0,18(22)	0,53(23)	0,30(22)
C25	-0,02793(69)	0,25319(55)	0,20002(35)	2,11(27)	1,52(26)	1,44(25)	0,43(21)	0,53(21)	0,12(21)
C30	-0,35788(65)	-0,22463(52)	0,32470(32)	1,69(25)	1,12(24)	1,04(24)	0,14(20)	0,41(20)	0,31(19)
C31	-0,48303(67)	-0,18244(57)	0,32971(34)	1,72(26)	2,02(27)	1,38(25)	0,74(21)	0,16(21)	0,68(21)
C32	-0,51456(68)	-0,14712(59)	0,40378(35)	1,61(26)	2,17(28)	1,89(27)	0,97(22)	0,23(22)	0,18(22)
C33	-0,42170(70)	-0,15333(60)	0,47189(35)	2,04(27)	2,33(28)	1,40(26)	0,61(22)	0,59(22)	0,17(22)
C34	-0,29711(70)	-0,19728(62)	0,46840(35)	1,91(28)	2,75(30)	1,21(26)	0,49(23)	0,04(21)	0,26(23)
C35	-0,26533(68)	-0,23384(57)	0,39477(35)	1,87(27)	1,79(27)	1,94(27)	0,72(22)	0,78(22)	0,77(22)
C40	-0,36914(64)	-0,44132(53)	0,20716(33)	1,56(25)	1,20(24)	1,19(24)	0,35(20)	0,08(20)	0,17(19)
C41	-0,31272(68)	-0,51034(56)	0,15272(35)	1,69(26)	1,67(26)	1,70(26)	0,61(21)	0,03(21)	0,51(21)
C42	-0,37610(74)	-0,64265(58)	0,13016(37)	2,69(30)	1,57(27)	2,04(28)	1,04(23)	0,15(23)	-0,01(22)
C43	-0,49219(72)	-0,70516(57)	0,16319(38)	2,17(29)	1,24(26)	2,76(31)	0,43(22)	-0,41(24)	0,33(23)
C44	-0,54555(73)	-0,63805(58)	0,21854(38)	2,00(28)	1,67(27)	2,47(30)	-0,02(22)	0,14(23)	0,77(23)
C45	-0,48653(70)	-0,50511(59)	0,24035(36)	1,84(27)	1,95(27)	1,98(27)	0,48(22)	0,03(22)	0,55(22)
C1	0,30115(77)	0,46765(51)	0,41700(35)	23,08(60)	11,84(35)	18,20(47)	8,31(39)	9,28(44)	5,28(33)
CC1	0,47158(214)	0,51826(123)	0,52423(81)	21,82(146)	7,25(70)	10,51(95)	9,00(83)	12,13(94)	7,00(70)
HC11	-0,3234(64)	0,1837(53)	0,2753(32)	1,31(12)					
HC12	-0,3375(83)	0,3028(69)	0,3843(41)	3,59(18)					
HC13	-0,2251(82)	0,2806(68)	0,5049(42)	3,51(18)					
HC14	-0,1011(80)	0,1475(67)	0,5138(41)	2,28(17)					
HC15	-0,0548(64)	0,0310(53)	0,4077(32)	0,98(12)					
HC21	-0,0063(79)	-0,0149(67)	0,1117(40)	3,21(17)					
HC22	0,1250(67)	0,1156(56)	0,0432(34)	1,00(13)					
HC23	0,1641(77)	0,3203(64)	0,0673(38)	2,76(16)					
HC24	0,0470(81)	0,4199(68)	0,1660(41)	4,43(18)					
HC25	-0,0562(68)	0,2893(57)	0,2407(34)	1,49(14)					
HC31	-0,5396(69)	-0,1823(58)	0,2856(35)	1,98(14)					
HC32	-0,5999(59)	-0,1149(49)	0,4105(30)	1,32(11)					
HC33	-0,4364(61)	-0,1304(51)	0,5175(31)	0,17(12)					
HC34	-0,2293(67)	-0,1905(56)	0,5161(34)	1,36(13)					
HC35	-0,1844(84)	-0,2580(71)	0,3927(42)	4,63(19)					
HC41	-0,2292(58)	-0,4628(48)	0,1302(29)	0,83(11)					
HC42	-0,3486(81)	-0,6827(68)	0,0929(40)	3,36(18)					
HC43	-0,5389(74)	-0,8000(62)	0,1405(37)	3,56(16)					
HC44	-0,6299(73)	-0,6746(61)	0,2372(37)	2,97(15)					
HC45	-0,5278(74)	-0,4600(62)	0,2761(37)	2,77(16)					
HC3	-0,4050(61)	-0,0255(51)	0,2016(31)	1,62(12)					
HC6	-0,6695(64)	-0,1380(53)	0,1455(32)	2,00(13)					
HC71	-0,8905(73)	-0,3003(61)	0,1037(36)	3,57(15)					
HC72	-0,8670(83)	-0,2564(71)	0,0434(42)	5,93(19)					
HC8	-0,8648(66)	-0,4842(56)	0,0187(34)	2,63(13)					
HC9	-0,5885(58)	-0,4547(49)	0,0702(30)	1,43(11)					

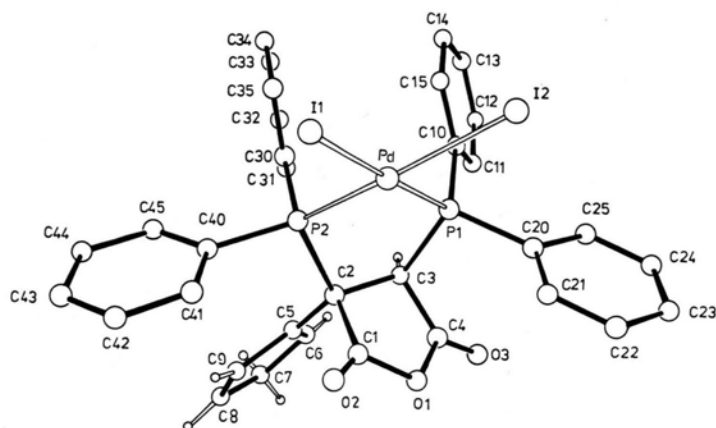


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**.  
(Die H-Atome der Phenylkohlenstoff-  
atome werden nicht dargestellt.)

Abstand (pm)

Winkel

## 1. am Pd

Pd-J1	265,3(1)	J1-Pd-J2	93,1(0,2)
-J2	262,8(1)	J1-Pd-P1	88,4(0,4)
-P1	226,2(2)	J2-Pd-P1	176,2(0,4)
-P2	226,0(2)	J1-Pd-P2	171,0(0,4)
		J2-Pd-P2	93,6(0,4)
		P1-Pd-P2	84,5(0,8)

## 2. im Liganden

P1-C3	191,5(6)	P1-C3-C2	111,3(4),	P1-C3-C4	109,0(4)
C2-C3	153,7(8)	C4-C3-C2	102,9(5)		
C3-C4	150,8(8)	P2-C2-C1	109,4(4),	P2-C2-C3	110,9(4)
C4-O3	118,1(7)	C3-C2-C1	99,7(5),	C5-C2-P2	119,0(4)
C4-O1	139,1(7)	C5-C2-C1	103,5(5),	C5-C2-C3	112,3(5)
C1-O1	138,4(7)	O1-C1-C2	108,5(5),	O2-C1-C2	130,3(5)
C1-O2	118,4(7)	O2-C1-O1	121,2(5)		
C1-C2	153,9(8)	C1-O1-C4	110,5(5)		
P2-C2	187,7(6)	O1-C4-C3	107,9(5),	O3-C4-C3	130,5(6)
C2-C5	151,7(9)	O3-C4-O1	121,6(5)		
C5-C6	139,5(9)	C6-C5-C2	126,7(5),	C9-C5-C2	124,5(5)
C6-C7	147,2(10)	C9-C5-C6	108,2(5)		
C7-C8	142,8(10)	C7-C6-C5	107,8(5)		
C8-C9	137,8(10)	C8-C7-C6	105,8(5)		
C5-C9	144,3(10)	C9-C8-C7	109,8(7)		
		C8-C9-C5	108,5(6)		

Tab. II. Bindungsabstände in pm und  
Bindungswinkel in **3**.

Abstand in den Phenylringen:

137,2–139,6(9) pm

mittlerer CH-Abstand:

95(6) pm

Bindungswinkel in den Phenylringen:

115,1–120,8(8)°

Abstand P-C(Phenyl):

181,0(2)

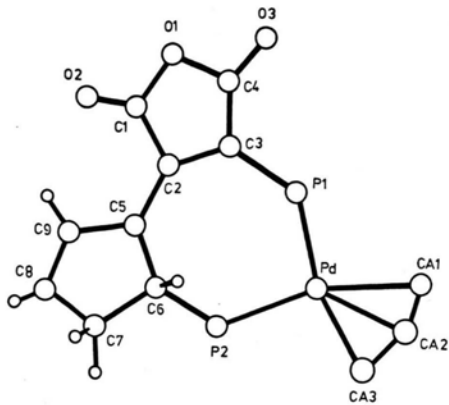
Dementsprechend erfolgt die Umlagerung von **2** nach **3** durch Spaltung von P2-C6 und Bildung der Bindung P2-C2. Dabei wird C3 – vermutlich durch das Lösungsmittel – hydriert. Sowohl C2 als auch C3 sind Chiralitätszentren. Als Folge dieser Reaktion bildet sich ein komplex gebundenes Derivat des Bis(diphenylphosphino)bernsteinsäure-anhydrids.

Der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ring enthält zwischen C5-C6 und C8-C9 zwei Doppelbindungen und ist planar. Die H-Atome konnten zweifelsfrei sowohl an C3 als auch an den C-Atomen des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringes lokalisiert werden. Die an C2 und C3 gebundenen P-Atome bilden P-C-Abstände von 187,8 bzw. 191,5 pm und entsprechen P-C(sp<sup>3</sup>)-Bindungslängen, wie sie auch in anderen Verbindungen gefunden wurden.

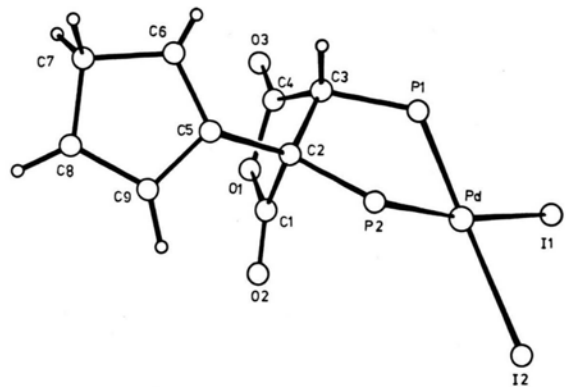
Durch Umsetzung von **3** mit Pyridin bzw. 1-10-Phenanthrolin kann der Ligand in freier Form isoliert werden.

#### Darstellung von [3.4-Bis(diphenylphosphino)-3-hydro-4-cyclopentadienylfuranion-(2.5)]-palladiumdiiodid (**3**)

6,7 g (10 mmol) **2** werden unter N<sub>2</sub> als Schutzgas in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und bei 195 K mit 2,54 g (20 mmol) I<sub>2</sub> (in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst) versetzt. Im Verlaufe weniger Minuten verändert sich die Farbe von gelb nach rot. Nach 6 h Reaktionszeit erwärmt man auf 293 K und filtriert **3** als feinkristallinen, roten Niederschlag ab. Die Ausbeuten liegen zwischen 40–60%.



2



3

Abb. 2. Vergleich der Koordinationssphären des Pd in **2** und **3**.  
(Die an P gebundenen Phenylgruppen werden nicht dargestellt.)

$C_{33}H_{26}I_2O_3P_2Pd$  (892,7)

Ber. C 44,40 H 2,94 P 6,94 Pd 11,92,  
Gef. C 44,15 H 2,90 P 6,86 Pd 11,86.

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. **107**, 117 (1974); **108**, 2115 (1975).  
[2] W. Bensmann und D. Fenske, Angew. Chem. **90**, 488 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 462 (1978).

- [3] D. Fenske und A. Christidis, Z. Naturforsch. **36b**, 518 (1981).