

ERNST OTTO FISCHER und HELMUT WERNER

Zur Komplexchemie des Palladium(0)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. August 1961)

In der Umsetzung von $C_5H_5PdC_6H_9$ mit Cyclohexyl- und Isopropyl-isonitril sowie mit Triphenylphosphin wurden neue Wege zur Darstellung von Elementkomplexen des Palladiums erschlossen. In dem gelben, diamagnetischen $Pd(C_6H_{11}NC)_2$ und dem gelben $Pd(i-C_3H_7NC)_2$ sind erstmalig in organischen Medien lösliche Palladium-di-isonitrile zugänglich geworden. Die Koordinationszahl 2 spricht für eine ausgeprägtere Analogie dieser Komplexverbindungen des Pd^0 zu denen des Ag^I als zu denen des Ni^0 . — Das ebenfalls dargestellte gelbe Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0) $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ liegt in Bestätigung früherer Befunde in Benzol-Lösung gemäß Molekulargewichtsbestimmungen und Dipolmessungen wahrscheinlich in $Pd[P(C_6H_5)_3]_3$ - bzw. $Pd[P(C_6H_5)_3]_2$ -Reste dissoziiert vor. Die Koordinationszahl 4 des 0-wertigen Palladiums scheint damit auch hier wenig bevorzugt. — Aus $C_5H_5PdC_6H_9$ und $AsCl_3$ bzw. $SbCl_3$ entsteht unter Abspaltung des Cyclopentadienylringes das von uns bereits früher beschriebene Bis-cyclohexenylpalladiumchlorid.

Über Komplexverbindungen des nullwertigen Palladiums ist bisher nur wenig bekannt geworden. J. J. BURBAGE und W. C. FERNELIUS¹⁾ hatten 1943 erstmals eine solche in dem blaßgelben, diamagnetischen $K_4[Pd(CN)_4]$ beschreiben können. 1955 gelang es dann L. MALATESTA²⁾, durch Reduktion von $[(RNC)_2PdJ_2]$ ($R = C_6H_5$, $p-CH_3C_6H_4$, $p-CH_3OC_6H_4$) mit Isonitrilen in stark alkalischer Lösung schwarzbraune, in allen Medien völlig unlösliche Kristalle der analytischen Zusammensetzung $[(RNC)_2Pd]$ zu isolieren. Später wurde vom gleichen Arbeitskreis³⁾ auch über die Darstellung von Verbindungen des Typs $Pd(PR_3)_4$, $Pd(AsR_3)_4$, $Pd(PR_3)_3(CNR)$ und $Pd(PR_3)_3$ berichtet.

Bei diesen Versuchen zur Darstellung von Elementkomplexen des Palladiums war man entweder von Verbindungen des zweiwertigen Metalls ausgegangen oder hatte die Di-Isonitril-Verbindungen mit überschüssigem Phosphin bzw. Arsin umgesetzt. Bedingt durch das Fehlen eines „ $Pd(CO)_4$ “ waren andere Substitutionsreaktionen zur Darstellung von Pd^0 -Verbindungen bisher nicht möglich gewesen.

Auf Grund seiner chemischen Eigenschaften schien uns nun das Cyclopentadienyl-cyclohexenyl-palladium⁴⁾ für Umsetzungen mit Donorsystemen sehr geeignet. Wertet man die im Verhältnis zum $C_5H_5NiC_5H_7$ bedeutend geringere thermische Stabilität der Verbindung als ein Zeichen für eine nur lockere Bindung zwischen Zentralatom und Ligand, so sollte man unter Substitution der π -gebundenen Ringe z. B. durch Isonitrile, Phosphine oder Arsine zu neuen Palladium-Komplexen gelangen können.

1) J. Amer. chem. Soc. **65**, 1484 [1943].

2) J. chem. Soc. [London] **1955**, 3924.

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

4) E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. **95**, 695 [1962] und die dort zitierte frühere Literatur.

1. *Bis-cyclohexylisonitril-palladium(0)*

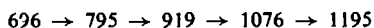
Beim Nickel, als dem leichteren Homologen des Palladiums, war eine Tetraisonitril-Verbindung $\text{Ni}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4$ durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Phenylisonitril zugänglich geworden⁵⁾. Sie wurde in gelben, luftbeständigen Kristallen erhalten.

Nach Zugabe von Cyclohexylisonitril⁶⁾ zu einer ätherischen Lösung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ begannen sich schon nach wenigen Sekunden ebenfalls gelbe Nadeln abzuscheiden. Ihre Totalanalyse bestätigte nach entsprechender Aufarbeitung und sorgfältigem Trocknen im Hochvakuum jedoch nicht den erwarteten Verbindungstyp $\text{Pd}(\text{CNR})_4$, sondern entsprach der Zusammensetzung $\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$.

Im Gegensatz zu den früher beschriebenen Pd-di-isonitril-Komplexen ist das von uns dargestellte Bis-cyclohexylisonitril-palladium(0) in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Es löst sich mäßig in Cyclohexan und ist in Paraffinkohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan und ebenso in Wasser unlöslich. Aus den ursprünglich gelben organischen Lösungen scheidet sich beim Stehenlassen ein dunkelbrauner Niederschlag ab.

$\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$ ist eine gelbe, luftbeständige Substanz, die sich bei Raumtemperatur langsam unter Dunkelfärbung verändert. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie bei $107-110^\circ$ unter Zersetzung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Die Verbindung läßt sich durch Erwärmen im Hochvakuum bis 130° nicht verflüchtigen, wird jedoch dabei dunkel. Analysen der sowohl nach 14-tägigem Liegen bei Raumtemperatur als auch durch Erhitzen im Hochvakuum auf 100° erhaltenen dunkelbraunen Substanzen ergaben unverändert die Zusammensetzung $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2$. Vermutlich handelt es sich hierbei um polymere Strukturen des Bis-cyclohexylisonitril-palladiums, die den von MALATESTA dargestellten Verbindungen im Typ entsprechen dürften.

Gesicherten Aufschluß über das rasche Fortschreiten der Assoziation des gelben, nach unseren Vorstellungen primär noch nicht aggregierten $\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$ hofften wir durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zu bekommen. Trotz schnellen Arbeitens unter peinlichstem Luftausschluß erhielten wir auf Grund der Gefrierpunktserniedrigungen Anfangswerte, die stets zwischen 680 und 800 schwankten ($\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$, monomer Mol.-Gew. 325.1). Aus weiteren Ablesungen in Abständen von 8–10 Min. ergab sich eine zunehmende Assoziation, die durch das Beispiel der folgenden Reihe veranschaulicht wird:

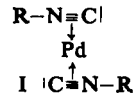


Damit konnte durch diese Messungen der von uns vermutete, primär monomere Charakter der gelben Nadeln nicht eindeutig bewiesen werden. Offenbar führen Lösungsmittel mit Donoreigenschaften wie Benzol zu einer Veränderung des ursprünglichen Moleküls, in deren Folge eine schnelle Assoziation einsetzt. Auf eine solche Beeinträchtigung durch das Solvens deutet auch die Bestimmung des Dipolmomentes hin, das in Benzol bei 25° zu $\mu = 2.91 \pm 0.15$ D gefunden wurde.

⁵⁾ W. HIEBER und E. BÖCKLY, Z. anorg. allg. Chem. 262, 344 [1950]; F. KLAGES und K. MÖNKEMEYER, Chem. Ber. 85, 109 [1952].

⁶⁾ Für die freundliche Überlassung der Isonitrile sei Herrn Dozent Dr. I. UGI herzlichst gedankt.

Bedingt durch die Unbeständigkeit in Lösung kam der Auswertung des IR-Spektrums des $\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$ für die Erörterung der Molekelgestalt und der Bindungsverhältnisse besondere Bedeutung zu. Aus dem Auftreten einer sehr intensiven Bande bei 1757/cm neben der ursprünglichen, nur noch sehr schwachen Isonitrilbande bei 2125/cm muß auf das Vorliegen einer Art C=N-Doppelbindung geschlossen werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen Phosphin-Platin-Acetylen-Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Pt}(\text{RC}_2\text{R}')]^7$, die im Bereich von 1700/cm ein scharfes Absorptionsmaximum ergeben. Die Autoren schließen hieraus, daß in diesen Substanzen die Dreifachbindung in ihrer Stärke zu einer Doppelbindung reduziert worden ist. In Verbindung mit einer starken Pd—C-Schwingung bei 516/cm und einer schwächeren Pd—N-Schwingung bei 463/cm schlagen wir daher für das $\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$ Struktur I als am wesentlichsten beteiligt vor. Nach dieser Vorstellung bewirken primär die π -Elektronen der C—N-Mehrfachbindung und nicht das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom derselben eine Bindung des Cyclohexylisonitrils zum Metall.



Eine mögliche Erklärung für die bemerkenswerte Koordinationszahl 2 sehen wir in der Tatsache, daß das nullwertige Palladium im Grundzustand die gleiche Elektronenbesetzung (d^{10}) wie das einwertige Silber hat, das in seinen Komplexverbindungen vorwiegend zweizählig ist. Das im $\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$ sicher sp -hybridisierte Palladium(0) weist damit eine unaufgefüllte Schale auf. Dies könnte einmal die Unbeständigkeit der Substanz in solvatisierenden Lösungsmitteln und zum anderen die große Tendenz zur Assoziation erklären.

Das IR-Spektrum erlaubt keine eindeutige Aussage, ob in den dunklen, sicher polymeren Verbindungen die Isonitrilgruppen auf Grund des vorhandenen freien Elektronenpaares am Kohlenstoffatom als zweizählige Liganden auftreten können. Die Möglichkeit einer solchen Brückenfunktion der Isonitrile ist bisher noch nicht beobachtet worden.

2. Bis-isopropylisonitril-palladium(0)

Als Vertreter der Alkylisonitrile setzten wir das Isopropylisonitril⁶⁾, ebenfalls in Diäthyläther, mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ um. Wir mußten hierfür eine tiefere Reaktionstemperatur wählen und die entstandenen gelben Nadeln mit Hilfe einer Tauchfritte bei -30° abfiltrieren, da sich die Substanz bei Raumtemperatur bereits sehr schnell dunkel färbte.

$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NC})_2\text{Pd}$ löst sich ebenso wie $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2\text{Pd}$ in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei raschem Erhitzen schmilzt es bei $55-60^\circ$ unter Zersetzung. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigte auch hier eine schnell zunehmende Assoziation an. Während sich für das monomere Produkt ein Molekulargewicht von 244.9 berechnet, erhielten wir in Abhängigkeit von den zeitlichen Ableseungen die Werte $480 \rightarrow 612 \rightarrow 765 \rightarrow 804$.

Aus dem Auftreten einer scharfen Bande bei 1748/cm im IR-Spektrum schließen wir im $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NC})_2\text{Pd}$ auf eine analoge Struktur wie für das Bis-cyclohexylisonitril-palladium(0).

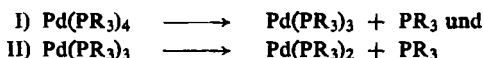
⁷⁾ J. CHATT, G. A. ROWE und A. A. WILLIAMS, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 208.

3. Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0)

Diese bereits früher beschriebene Verbindung³⁾ konnten wir ebenfalls in einer sehr einfachen und schnell verlaufenden Reaktion aus $C_5H_5PdC_6H_9$ und $P(C_6H_5)_3$ in Pentan bei Raumtemperatur darstellen. Es ist eine gelbe, ziemlich luftbeständige Substanz, die bei $104-106^\circ$ unter Zersetzung schmilzt. Sie löst sich gut in Benzol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Chloroform, mäßig in Äther, Äthanol, Acetonitril, Cyclohexan und ist unlöslich in Pentan und Wasser.

Dem Hinweis MALATESTAS³⁾, daß in Lösung auf Grund des von ihm gefundenen Molekulargewichtes (in Benzol 355, theor. 1155.9) eine weitgehende Dissoziation des $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ anzunehmen ist, galt unser besonderes Interesse. Wir führten ebenfalls kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol durch und fanden Werte von 491 bzw. 523. In Benzol-Lösung ergab sich bei 25° auch ein bemerkenswertes Dipolmoment, das bei Berücksichtigung eines Molekulargewichtes von 1155.9 einen Wert von $\mu = 2.30 \pm 0.10$ D besitzt und mit dem Vorhandensein von $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ -Molekeln nicht zu vereinbaren ist.

Unsere Messungen machen damit die schon früher angenommenen Dissoziations-schritte



sehr wahrscheinlich. Die Abneigung des Palladium(0) zur Aufrechterhaltung der Koordinationszahl 4 erscheint auch hier als charakteristisch.

4. Umsetzungen von $C_5H_5PdC_6H_9$ mit Halogeniden der 5. Hauptgruppe

Nach der bequemen Darstellung des $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ hofften wir, auch bei den Umsetzungen von $C_5H_5PdC_6H_9$ mit MX_3 ($M = P, As, Sb$; $X = \text{Halogen}$) zu entsprechenden Elementkomplexen zu gelangen. Beim Nickel sind solche Verbindungen der Zusammensetzung $Ni(PCl_3)_4$ ⁸⁾ bzw. $Ni(PF_3)_4$ ⁹⁾ schon länger bekannt und durch ihre außergewöhnliche Stabilität ausgezeichnet.

Beim Hinzufügen einer ätherischen Lösung von Arsentrichlorid zu in Äther gelöstem $C_5H_5PdC_6H_9$ fiel tatsächlich ebenso wie bei der Umsetzung mit $P(C_6H_5)_3$ ein gelber Niederschlag aus. Wie Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, handelte es sich dabei jedoch nicht um einen neuen Elementkomplex des Palladiums, sondern um das von uns beschriebene Bis-cyclohexenylpalladiumchlorid. Ein entsprechender Versuch mit $SbCl_3$ erbrachte nach geeigneter Aufarbeitung das gleiche Ergebnis, während die Umsetzung mit PCl_3 einen anderen Weg nahm. Erst nach längerem Stehenlassen konnte hier eine rote, in organischen Medien unlösliche Substanz isoliert werden, für die durch die Analyse ein Atomverhältnis von $C:Pd = 5:1$ ermittelt wurde.

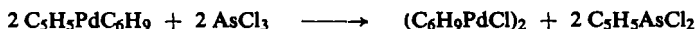
Für unsere Betrachtungen über die Substitution der π -gebundenen Liganden im $C_5H_5PdC_6H_9$ war die glatt verlaufende Reaktion mit $AsCl_3$ von besonderer Bedeutung. Nach Untersuchungen von L. KOLDITZ¹⁰⁾ treten in Lösungen von PCl_5 in

8) J. W. IRVINE JR. und G. WILKINSON, Science [Washington] 113, 742 [1951].

9) G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5501 [1951].

10) Z. anorg. allg. Chem. 289, 118 [1957].

Arsertrichlorid in beträchtlicher Menge (AsCl_4)[⊖]-Ionen auf, die V. GUTMANN¹¹⁾ bereits vorher in den Verbindungen $\text{K}[\text{AsCl}_4]$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{AsCl}_4]$ sicherstellen konnte. Es ist möglich, daß dieser polare Charakter des AsCl_3 auch bei der Umsetzung mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ eine wichtige Rolle spielt, so daß man die Entstehung des Bis-cyclohexenylpalladiumchlorids im Sinne der Gleichung



deuten könnte. Vielleicht tritt dabei ein Zwischenprodukt der Form $(\text{C}_6\text{H}_9\text{PdAsCl}_4)$ auf, das sich unter Abspaltung eines Moleküls AsCl_3 und anschließender Dimerisierung stabilisieren würde.

Bei einem abschließenden Überblick über die Reaktionen des $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ mit Donorsystemen verdient die Entstehung von Elementkomplexen mit Isonitrilen bzw. Triphenylphosphin nochmals hervorgehoben zu werden. Wie wir zeigen konnten, reagiert das von B. L. SHAW dargestellte $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_3\text{H}_5$ ¹²⁾ mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ völlig analog unter Bildung des Bis-cyclohexylisonitril-palladium(0). Vielleicht könnte für dieses Verhalten der π -Dienyl- π -Enyl-Pd-Verbindungen der in vielfältiger Weise auch sonst zu beobachtende leichte Übergang $\text{Pd}^{+2} \rightarrow \text{Pd}^0$ eine Erklärung bieten.

Wir danken Fräulein H. HUMMEL für die Aufnahme und Herrn Dr. H. P. FRITZ für die Diskussion der IR-Spektren, Herrn cand. phys. A. SEPP, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München, für die magnetische Messung und Herrn Dr. K. FICHTEL für die Bestimmung der Dipolmomente. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützten uns mit wertvollen Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2\text{Pd}$

a) aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$: 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 510 mg (0.002 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ in 50 ccm Diäthyläther gelöst. Zu der klaren roten Lösung gibt man bei 10° unter Rühren im N_2 -Gegenstrom 1 ccm (0.008 Mol) *Cyclohexylisonitril*, wobei schon nach einigen Sekunden ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird unter N_2 -Schutz sehr schnell über eine G3-Fritte filtriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. bei -20° getrocknet. Die gelben Nadeln sind bereits analysenrein und in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sie verändern sich beim Erhitzen ab 80° unter Braunfärbung und schmelzen bei 107–110° (Zers.). Ausb. 585 mg (90% d. Th., bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$).

b) aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_3\text{H}_5$: 210 mg (0.001 Mol) des aus $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ ¹³⁾ und NaC_3H_5 in Tetrahydrofuran dargestellten und durch Sublimation gereinigten $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_3\text{H}_5$ werden in 50 ccm Pentan gelöst und unter Rühren mit 1 ccm (0.008 Mol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ versetzt. Die sofort ausfallenden gelben Nadeln werden, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 284 mg (86% d. Th., bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_3\text{H}_5$).

$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_2\text{Pd}$ (325.1) Ber. C 51.73 H 6.82 Pd 32.83 N 8.62

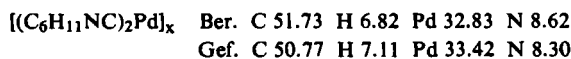
Gef. C 52.25 H 6.86 Pd 32.66 N 8.58

¹¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **266**, 331 [1951].

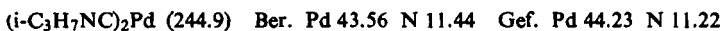
¹²⁾ Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 247.

¹³⁾ J. SMIDT und W. HAFNER, Angew. Chem. **71**, 284 [1959]; R. HÜTTEL, J. KRATZER und M. BECHTER, ebenda **71**, 456 [1959]; I. I. MOISEJEW, E. A. FEDOROWSKAJA und JA. K. SYRKIN, J. anorg. Chem. (russ.) **4**, 2641 [1959].

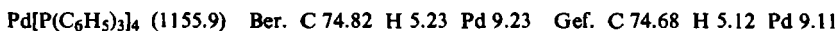
Läßt man die feste gelbe Substanz 14 Tage bei Raumtemperatur liegen, so ist sie dunkelbraun und jetzt in allen verwendeten organischen Solvenzien unlöslich geworden. Die Zusammensetzung hat sich nur unwesentlich geändert.



2. $(i-C_3H_7NC)_2Pd$: In einer Apparatur, wie unter 1. beschrieben, löst man 510 mg (0.002 Mol) $C_5H_5PdC_6H_9$ in 50 ccm Diäthyläther und kühlt den Kolben unter gutem Rühren auf -10° . Im N_2 -Gegenstrom fügt man 0.3 ccm (0.004 Mol) *Isopropylisonitril* hinzu, rührt noch einige Minuten und filtriert den gelben Niederschlag bei -30° über eine Tauchfritte ab, die von Methanol/Trockeneis umgeben ist. Man wäscht gut mit kaltem Pentan und trocknet die gelben Nadeln bei -30° i. Hochvak. Sie färben sich bei Raumtemperatur bereits braun und schmelzen bei $55-60^\circ$ (Zers.). Ausb. 360 mg (73.5% d. Th., bez. auf $C_5H_5PdC_6H_9$).



3. $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$: 250 mg (0.001 Mol) $C_5H_5PdC_6H_9$ und 1.05 g (0.004 Mol) $P(C_6H_5)_3$ werden in je 30 ccm Pentan gelöst und die filtrierten Lösungen in einem unter 1. beschriebenen Kölbchen vereinigt. Nach kurzem Rühren beginnt sich ein feinkristalliner hellgelber Niederschlag abzuscheiden, der über eine G3-Fritte filtriert, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. bei -10° getrocknet wird. Der Zers.-P. liegt bei $104-106^\circ$. Ausb. 1.06 g (92% d. Th., bez. auf $C_5H_5PdC_6H_9$).



4. *Umsetzung von $C_5H_5PdC_6H_9$ mit $AsCl_3$* : 330 mg (0.0013 Mol) $C_5H_5PdC_6H_9$, in 40 ccm Diäthyläther gelöst, werden mit 0.9 g (0.005 Mol) $AsCl_3$, das in wenig Diäthyläther gelöst ist, in einem 100-ccm-Kolben unter N_2 -Schutz versetzt. Nach wenigen Sekunden beginnen sich gelbe Kristalle auszuscheiden, die über eine G3-Fritte filtriert und mit Diäthyläther gut gewaschen werden. Sie erweisen sich nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Diäthyläther mit früher dargestelltem $(C_6H_9PdCl)_2$ identisch. Ausb. 220 mg (76% d. Th., bez. auf $C_5H_5PdC_6H_9$).

