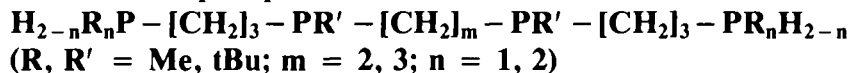


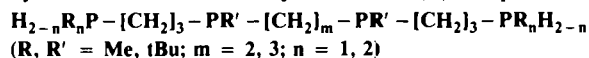
Chem. Ber. 114, 3691 – 3700 (1981)

Lineare Oligophosphaalkane, III¹⁾**Synthese und Stereochemie von Palladium(II)-Komplexen chiraler Tetraphosphaalkane***Michael Baacke**; Sibbele Hietkamp, Stephen Morton und Othmar Stelzer*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule-Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 4. März 1981

Die Umsetzung der im Titel genannten vierzähligen Liganden L mit K_2PdCl_4 liefert die Komplexe $\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2$ (**2a–e**), die für $n = 1$ in Form von zehn (quadratisch pyramidale Ligandenanordnung) bzw. sechs (planare Koordinationsgeometrie) Konfigurationsisomeren vorliegen können. Durch geeignete Wahl der Substituenten R und der Chelatringgröße ($m + 3$) läßt sich die Zahl der Isomeren auf zwei bzw. drei reduzieren. Die detaillierte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe **2a–e** erlaubt die Identifizierung der Stereochemie der Isomeren. – Die durch Monodeprotonierung von **2a** (R = Me; $m = 3$; $n = 1$) und **2d** (R = Me; $m = 2$; $n = 1$) mit KOH oder der OH^- -Form eines Anionenaustauschers gebildeten Phosphidokomplexe **3a** und **d** werden durch Luftsauerstoff zu den Phosphanoxidophosphan-Komplexen **4a** und **d** oxidiert, bei denen zwei bzw. drei Konfigurationsisomere mit *P*-gebundenen Phosphanoxido-Einheiten $\text{Pd} - \text{P}(\text{O})\text{Me} -$ vorliegen.

Linear Oligophosphaalkanes, III¹⁾**Syntheses and Stereochemistry of Palladium(II) Complexes of Chiral Tetraphosphaalkanes**

The reaction of the chiral tetradentate ligands L of the title with K_2PdCl_4 affords the complexes $\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2$ (**2a–e**), which for $n = 1$ may exist as ten (square pyramidal) or six (square planar coordination geometry) isomers. By suitable choice of the substituents R and size of the chelate rings ($m + 3$) the number of isomers may be reduced to two or three. The detailed investigation of the complexes **2a–e** by means of $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy offers the possibility to identify their stereochemistry. – Monodeprotonation of **2a** (R = Me; $m = 3$; $n = 1$) and **2d** (R = Me; $m = 2$; $n = 1$) by KOH or the OH^- form of anion exchange resin yields the phosphido complexes **3a** and **d** (not isolated). Both compounds are oxidized by air with formation of the phosphanoxidophosphane complexes **4a** and **d**, which exist as two or three configurational isomers with units $\text{Pd} - \text{P}(\text{O})\text{Me} -$.

*) Gegenwärtige Adresse: Degussa AG, Forschung Anorg. Chemie, D-6450 Hanau-Wolfgang.

Chem. Ber. 114 (1981)

In Teil I dieser Reihe berichteten wir über Synthese und Komplexbildungstendenz α, ω -PH-funktioneller Oligophosphaalkane des Typs $H_{2-n}R_nP-[CH_2]_3-PR'-[CH_2]_3-PR'-[CH_2]_3-PR_nH_{2-n}$ ²⁾. Diese Liganden weisen für $n = 1$ vier asymmetrisch substituierte Phosphoratom auf.

Bei der Bildung quadratisch pyramidalen Komplexe (mit axialem Halogen) sollten zehn, im Falle quadratisch planarer Ligandenanordnung sechs Diastereomere zu erwarten sein, die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren höherer Ordnung vom Typ ABCD³⁾ bzw. AA'BB'⁴⁾ aufweisen (Abb. 1).

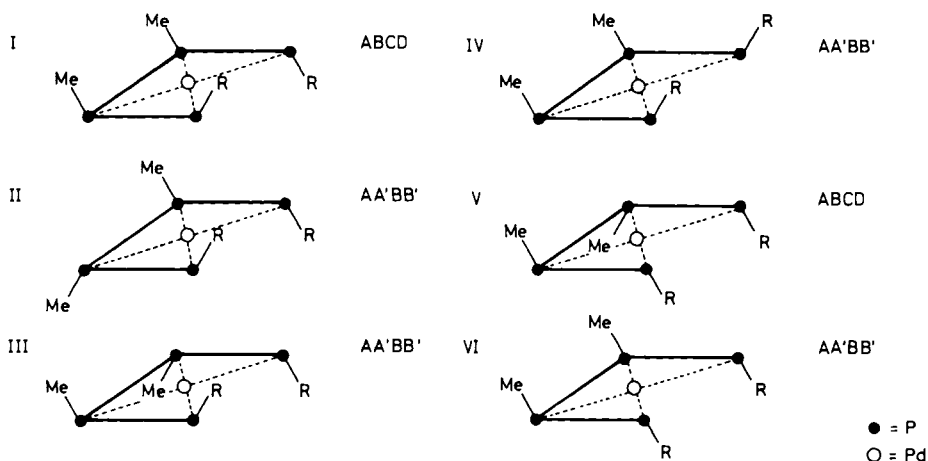


Abb. 1. Schematische Darstellung der Stereoisomeren und der zugehörigen Spinsysteme ihrer $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (— = $[CH_2]_m$; $m = 2, 3$)

Treten alle Isomere nebeneinander auf und liegen die chemischen Verschiebungen $\delta_p(A)$, $\delta_p(B)$, $\delta_p(C)$, $\delta_p(D)$ innerhalb eines engen Bereichs, so können die ^{31}P -NMR-Spektren wegen der zu erwartenden hohen Linienzahl und -koinzidenz nicht mehr analysiert werden. Die erfolgreiche Bearbeitung der Koordinationschemie dieser Liganden war daher von der Lösung zweier Probleme abhängig:

1. Reduktion der Zahl der Isomeren,

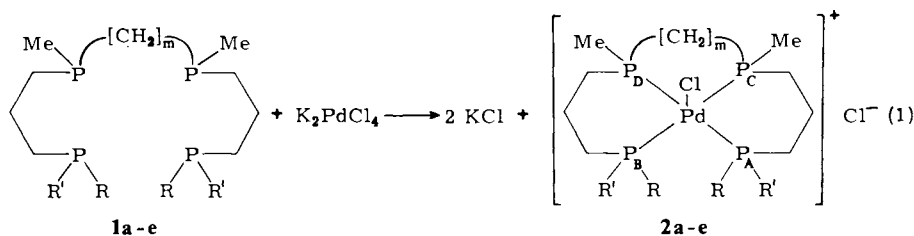
2. Vergrößerung der Differenz der chemischen Verschiebung δ_p der terminalen und medialen P-Atome durch geeignete Wahl der Substituenten an den P-Atomen.

Es schien uns daher interessant, Komplexe der Liganden $HMeP-[CH_2]_3-PMe-[CH_2]_m-PMe-[CH_2]_3-PMeH$ ($m = 2, 3$) und $tBuHP-[CH_2]_3-PMe-[CH_2]_3-PMe-[CH_2]_3-PHtBu$ zu synthetisieren und detailliert ^{31}P -NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Für Komplexe der erstgenannten Liganden war für $m = 2$ zu erwarten, daß die P-Atome im fünfgliedrigen Chelatring eine starke Verschiebung von δ_p nach niedrigem Feld erfahren^{5,6)}. In Komplexen des zweiten Liganden sollte die starke Raumerfüllung der *tert*-Butylgruppen nur *eine* Anordnung (*trans*) an den terminalen P-Atomen erlauben und damit die Isomerenzahl reduzieren. Zu Vergleichszwecken wurden Koordinationsverbindungen der Liganden $Me_2P-[CH_2]_3-PMe-[CH_2]_m-PMe-[CH_2]_3-PMe_2$ mit in die Untersuchungen einbezogen.

Über die Synthese der vorstehend genannten Oligophosphaalkane wurde bereits berichtet^{2,7)}. Als Koordinationszentrum wurde Pd^{II} gewählt, da sich dessen Phosphan-komplexe durch besondere Stabilität auszeichnen.

Darstellung und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe 2a – e

Die vierzähligen Liganden 1a – e reagieren mit K₂PdCl₄ in Ethanol unter Abspaltung von KCl und Bildung der Komplexe 2a – e, die als hellgelbe bis farblose lockere Pulver anfallen. Die Verbindung 2a wurde auch durch Umsetzung von 1a mit Palladium(II)-chlorid erhalten²⁾.



| | R | R' | m | | R | R' | m |
|----------|-----|----|---|----------|----|----|---|
| a | Me | H | 3 | d | Me | H | 2 |
| b | tBu | H | 3 | e | Me | Me | 2 |
| c | Me | Me | 3 | | | | |

Tab. 1. Elektrische Leitfähigkeiten Λ_m [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$] der Komplexe 2a – e, gemessen bei 20°C (C = Konzentration in mol/l)

| | Λ_m | $C \cdot 10^3$ | Λ_m | $C \cdot 10^3$ |
|-----------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| 2a | 99 | 1.00 | 115 | 0.10 |
| 2b | 67 | 25.60 | 117 | 1.00 |
| | 102 | 2.60 | 156 | 0.10 |
| 2c | 32.7 | 112.50 | 98 | 0.74 |
| | 53.7 | 11.25 | 115 | 0.20 |
| | 58.2 | 4.90 | 138 | 0.07 |
| 2d | 60.0 | 29.10 | 110 | 1.16 |
| | 93.0 | 2.90 | 123 | 0.58 |
| | | | 137 | 0.03 |
| 2e | 33.8 | 117.40 | 96.8 | 0.59 |
| | 57.2 | 14.10 | 120.4 | 0.16 |
| | 58 | 3.96 | 134.8 | 0.06 |

Die elektrische Leitfähigkeit der Komplexe 2a – e in Methanol ist für ca. 10^{-3} M Lösungen (Tab. 1) höher als für typische 1:1-Elektrolyte und steigt mit zunehmender Verdünnung rasch an (\sqrt{C}/Λ_m -Darstellung nicht linear). Für 2b erreicht sie bei ca. 10^{-4} M den für 1:2-Elektrolyte zu erwartenden Betrag von ca. 160 [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]^{8,9)} (Tab. 1). Dies deutet auf das Vorliegen folgender Dissoziationsgleichgewichte hin



Die Einstellung dieses Gleichgewichts erfolgt offensichtlich rasch im Verhältnis zur Zeitskala des NMR-Experiments. So beobachtet man beispielsweise im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2c** und **e** nur zwei Isomere mit Spinsystemen des Typs AA'BB'. Im Falle einer statisch quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie am Palladium wären jedoch drei Isomere VII–IX mit den Spinsystemen AA'BB' und ABCD zu erwarten (Abb. 2).

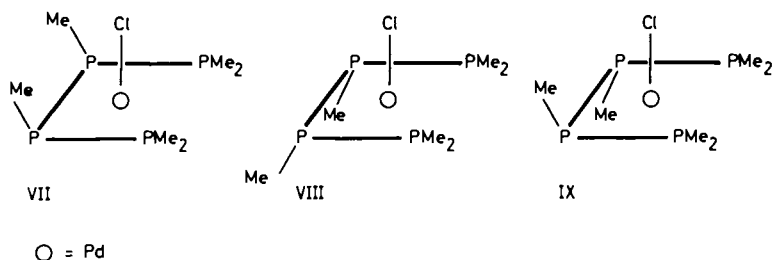


Abb. 2. Schematische Darstellung der Stereoisomere von **2c** und **e** für quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung (— = $[\text{CH}_2]_m$; $m = 2, 3$)

Der rasche Cl-Austausch nach Gl. (2) bewirkt, daß die Isomeren VII und VIII ineinander übergeführt werden und IX ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Typ AA'BB' ergibt. Die beiden Seiten der P_4 -Basisfläche in VII–IX werden auf der Zeitskala des NMR-Experiments äquivalent. Entsprechendes gilt für **2a**, **b** und **d**.

Bei der Interpretation ihrer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kann daher von einer effektiv quadratisch planaren Ligandenanordnung am Pd^{II} ausgegangen werden. Die Komplexe **2a**, **b** und **d** sollten unter diesen Voraussetzungen in Form von sechs NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Isomeren I–VI vorliegen (Abb. 1).

Sind die terminalen Alkylgruppen R stark raumerfüllend, so ist jeweils die Konfiguration mit der „*trans*-Anordnung“ der endständigen Substituenten stark begünstigt. Damit entfallen Isomere des Typs IV, V und VI. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** beobachtet man zahlreiche Linien, die sich durch die Kombination des Liniensatzes eines AA'BB'- und ABCD-Spinsystems darstellen lassen (Abb. 3). Durch den Effekt der *tert*-Butylgruppe ist dabei in allen Fällen die Differenz der chemischen Verschiebung δ_p zwischen tertiären und sekundären P-Atomen stark vergrößert (Tab. 2). Das Spinsystem ABCD ist dem Isomeren I zuzuordnen, während das AA'BB'-Spinsystem sowohl durch das Isomere II als auch III repräsentiert wird. Einfache sterische Argumente scheinen jedoch II zu begünstigen.

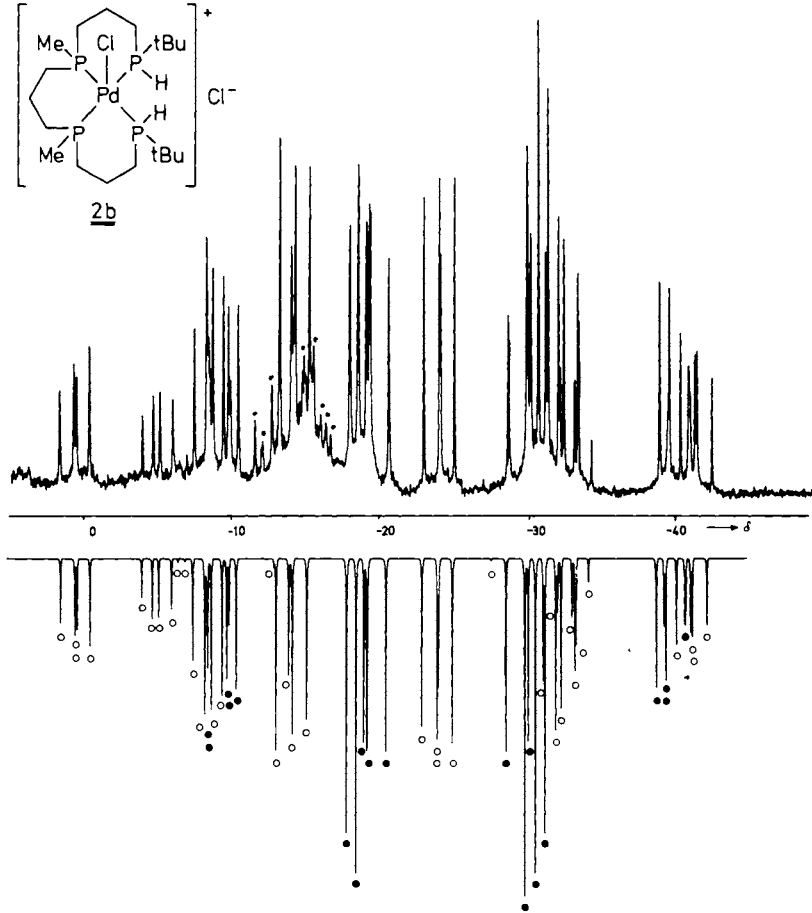
Da von einer nahezu statistischen Isomerenverteilung im freien Liganden **1b** auszugehen ist, muß bei Bildung des Komplexes **2b** ein Isomerisierungsprozeß an den terminalen P-Atomen unter Begünstigung der *trans*-Position der *tert*-Butylgruppen stattgefunden haben. Die reversible HCl-Abspaltung unter Bildung von Phosphidokomplexen im Gleichgewicht ist hier wie bei den Komplexen α,ω -PH-funktionaler Triphosphane^{1,10} als Mechanismus zu diskutieren.

Läßt man die Einschränkung hinsichtlich der Position der terminalen Alkylgruppen fallen, d. h. ersetzt man die tBu- durch eine Methylgruppe, so ist mit einer Isomerenzahl von maximal sechs zu rechnen (Abb. 1).

Tab. 2. ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **2a** - **e**, **4a** und **d** (Lösungsmittel Methanol)

| | $\delta_{\text{P}^{\text{a,c,d}}}$ | | | | | $^2J_{\text{PP}} [\text{Hz}]^{\text{c,d,e}}$ | | | | | CD (BB') | |
|-------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------|--|-------------|-------|-------|---------|-------------|--|
| | P _A | P _B | P _C | P _D | AB (AA') | AC (AB) | AD (AB') | BC | BD | | | |
| 2a ^{b)} | | | | | | | | | | | | |
| 1. Isomeres (ABCD) | -55.6 | -48.8 | -31.8 | -31.1 | -30.6 | -43.9 | 314.1 | 311.8 | -44.8 | -24.3 | | |
| 2. Isomeres (ABCD) | -52.5 | -51.3 | -24.1 | -26.5 | -27.7 | -49.5 | 314.4 | 321.3 | -46.1 | -21.8 | | |
| 3. Isomeres (AA'BB') | -45.1 | | -25.6 | | (-25.0) | (-44.6) | (316.2) | | | (-29.9) | | |
| 4. Isomeres (AA'BB') | -38.2 | | -31.9 | | (-30.4) | (-44.3) | (316.0) | | | (-24.3) | | |
| 2b | | | | | | | | | | | | |
| 1. Isomeres (ABCD) | -4.5 | -10.4 | -26.6 | -33.0 | -27.8 | -34.9 | 291.6 | 294.7 | -37.5 | -30.9 | | |
| 2. Isomeres (AA'BB') | -14.5 | | -32.9 | | (-23.7) | (-44.1) | (306.2) | | | (-24.6) | | |
| 2c | | | | | | | | | | | | |
| 1. Isomeres (AA'BB') | -31.4 | | -27.7 | | (-29.1) | (-40.3) | (322.5) | | | (-34.3) | | |
| 2. Isomeres (AA'BB') | -25.8 | | -23.7 | | (-26.2) | (-45.5) | (320.9) | | | (-24.5) | | |
| 2d | | | | | | | | | | | | |
| 1. Isomeres (ABCD) | -57.5 | -46.7 | +38.9 | +40.6 | -24.2 | -51.0 | 314.7 | 310.7 | -51.5 | -1.1 | | |
| 2. Isomeres (ABCD) | -50.4 | -52.9 | +38.1 | +38.6 | -23.7 | -51.6 | 316.3 | 310.0 | -53.8 | 0.0 | | |
| 2e | | | | | | | | | | | | |
| 1. Isomeres (AA'BB') | -26.3 | | +35.4 | | (-26.7) | (-50.7) | (317.0) | | | (-4.1) | | |
| 2. Isomeres (AA'BB') | -27.1 | | +34.2 | | (-21.7) | (-49.7) | (320.6) | | | (-4.0) | | |
| 4a | | | | | | | | | | | | |
| 1. Isomeres (ABCD) | +44.5 | +1.0 | -40.9 | -43.1 | +19.4 | -54.0 | 354.8 | 350.5 | -53.5 | -49.4 | | |
| 2. Isomeres (AA'BB') | +47.8 | | -46.3 | | (+17.6) | (-54.1) | (348.0) | | | (-49.7) | | |
| 3. Isomeres (AA'BB') | +55.3 | | -37.8 | | (32.1) | (-53.7) | (345.1) | | | (-49.7) | | |
| 4d | | | | | | | | | | | | |
| 1. Isomeres (ABCD) | +67.8 | +62.6 | +23.4 | +25.5 | +15.3 | -53.6 | 367.2 | 358.3 | -55.4 | -21.8 | | |
| 2. Isomeres (AA'BB') | +61.6 | | +27.2 | | | | (360.9) | | | (+25.6) | | |

a) Relativ zu 85proz. H₃PO₄, positive Werte für Signale bei tieferem Feld als der Standard. - b) Gemessen bei 145 MHz. - c) Kennzeichnung der P-Atome siehe Formel **2a**, **d**. - d) Zahlenangaben in Klammern beziehen sich auf symmetrische Spinsysteme AA'BB'. - e) Vorzeichen relativ.



● Abb. 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b**, gelöst in Methanol (● = AA'BB'-, ○ = ABCD-Spektrum), * = Verunreinigungen

Das linienreiche $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2a** entspricht der Kombination zweier AA'BB'-Spinsysteme⁴⁾ (je 24 Linien) und zweier ABCD-Spinsysteme³⁾ (je 32 intensive sowie einige schwache Linien). Es liegen also die Isomeren I und V (ABCD-Spinsysteme) neben zwei weiteren (AA'BB'-Spinsysteme) vor. Diese leiten sich von I und V durch Änderung der Konfiguration an den terminalen P-Atomen ab und besitzen das gleiche statistische Gewicht hinsichtlich der Anordnung der Methylgruppen. Einfache sterische Betrachtungen zeigen, daß VI gegenüber IV und II gegenüber III begünstigt sein sollten.

Das Rohprodukt von **2a** enthält also neben I und V mit großer Wahrscheinlichkeit die Isomeren II und VI.

Wird die Größe des mittleren Chelattrings in **2a** von sechs auf fünf verringert, so gelangt man zu **2d**, das bevorzugt in Form der Isomeren I und V vorliegt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum treten die Liniensätze zweier ABCD-Spinsysteme nebeneinander auf. Geringe Mengen eines weiteren Isomeren mit einem AA'BB'-Spinsystem konnten identifiziert werden. Auf der Basis der vorliegenden Diskussion kommt diesen entweder Struktur II oder VI zu.

Die Analyse des recht linienreichen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums war dadurch möglich, daß bei Versuchen zur Umkristallisation von **2d** aus Ethanol/Diethylether eine Trennung der Isomeren auftrat. Dabei erwies sich das in Tab. 2 mit 1 indizierte Isomere als schwerer löslich gegenüber dem Isomeren 2. Durch wiederholtes Umkristallisieren konnten beide Isomeren praktisch quantitativ voneinander getrennt werden.

Die chemische Verschiebung δ_p der tertiären P-Atome in **2d** erfährt im Vergleich zu **2a** eine Tieffeldverschiebung von ca. 65 ppm (Tab. 2). Ein entsprechender Effekt der Chelatingröße auf δ_p wurde für Komplexe zweizähliger Phosphanliganden von uns¹¹⁾ und anderen Autoren¹²⁾ beobachtet. Er tritt ebenso beim Vergleich der ^{31}P -NMR-Verschiebungswerte δ_p von **2c** und **e** auf (Tab. 2).

Die Konformationen der Chelatrings in den Komplexverbindungen **2c** und **e** spielen auf der Zeitskala des NMR-Experiments als chirale Elemente keine Rolle. Die P-Kerne sind paarweise isochron. **2c** und **e** liegen als Gemische von Diastereomeren mit symmetrischen Spinsystemen AA'BB' vor. Die Konformation der einzelnen Chelatingssysteme ist offensichtlich labil. Dies wurde auch für Komplexe mehrzähliger Amine gefunden¹³⁾.

Analog nehmen wir auch für **2a**, **b** und **d** an, daß die Konformation des Chelating-systems bei der Diskussion der Isomeren I – VI und deren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht berücksichtigt werden muß.

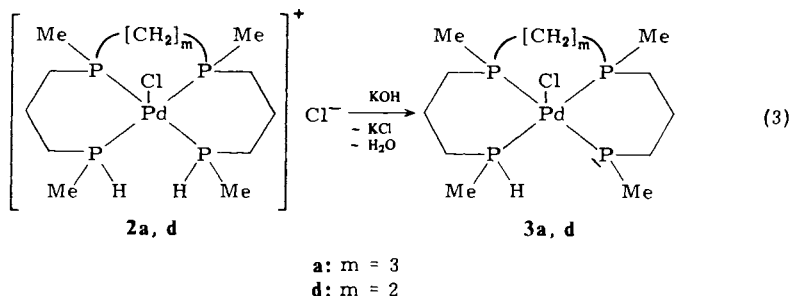
Mit diesen Befunden sind die eingangs angestellten Überlegungen voll bestätigt: Durch Einbau eines fünfgliedrigen Chelatrings und Einführung von sperrigen Gruppen an den terminalen P-Atomen läßt sich die Isomerenzahl in Komplexen α,ω -PH-funktionaler Tetraphosphane reduzieren. Ihre ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung wird zusätzlich durch die Vergrößerung der Differenz der chemischen Verschiebung δ_p von tertiären und sekundären P-Atomen erheblich erleichtert.

Die Chelatingröße hat einen deutlichen Einfluß auf das Muster der Kopplungskonstanten $^2J_{pp}$. So zeigt der Vergleich von **2d**, **e** mit **2a**, **c**, daß $^2J_{pp}$ in den fünfgliedrigen Chelatrings um ca. 20 – 25 Hz kleiner ist als in den entsprechenden sechsgliedrigen.

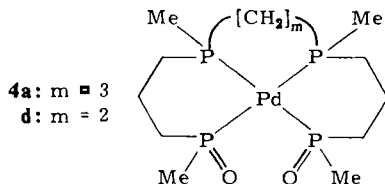
Deprotonierung der Komplexe **2a** und **d**

Wird eine Lösung von **2a** in Ethanol mit einem Äquivalent KOH versetzt, so zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen bei – 30 bis – 55 stark verbreiterte Linien im Bereich von – 80 bis – 100 ppm mit etwa einem Viertel der Gesamtintensität. Dies spricht für eine Deprotonierung von **2a** nach (3). Zusatz von überschüssigem KOH führt zu keiner weiteren Reaktion.

Wird jedoch Luft eingeblasen, so beobachtet man nach kurzer Zeit im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neue Signale bei ca. + 50, während die bei ca. – 90 ppm verschwinden. Das neue Spektrum läßt sich als die Kombination der Liniensätze zweier AA'BB'- und eines ABCD-Spinsystems verstehen (Tab. 2). Die Änderung der chemischen Verschiebung einer Signalgruppe bei Oxidation sowie die Größe der Kopplungskonstanten $^2J_{pp}$ im Oxi-



dationsprodukt deuten auf die Bildung eines phosphorseitig metallgebundenen Derivats eines sekundären Phosphanoxids hin. Die präparative Durchführung dieser Reaktion unter Verwendung der basischen Form eines Ionenaustauschers anstelle von KOH liefert ein chloridfreies Produkt **4a**.



Entsprechende Ergebnisse erhält man für **2d**. Die Bildung der Komplexe **3a** und **d** erfolgt offensichtlich stufenweise. Der Oxidation von **3a/3d** folgt erneute Deprotonierung durch die überschüssige Base. Wiederholte Oxidation liefert **4a/4d**. In ähnlicher Weise läßt sich die Komplexverbindung $(\text{H}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PH}_2)\text{PdCl}_2$ in das Derivat eines primären Phosphanoxids $(\text{H}(\text{O})\text{P} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{PMe} - [\text{CH}_2]_3 - \text{P}(\text{O})\text{H})\text{Pd}$ überführen¹⁴⁾.

Die von *Dixon* und *Ratray*¹⁵⁾ beschriebenen Diphenylphosphitokomplexe des Palladiums und Platins, z. B. $\text{PtCl}(\text{PEt}_3)(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}$, enthalten, wie **4a** und **d**, *cis*-ständige R_2PO^- -Einheiten mit *trans*-ständigem tertiärem Phosphan. In beiden Fällen werden große Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PP}}(\text{trans})$ (ca. 350–400 Hz) beobachtet, die für eine Bindung der R_2PO^- -Einheiten über das Phosphoratom an das Metall sprechen. Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PP}}(\text{cis})$ sind deutlich kleiner (19–54 Hz). Ähnliche Verhältnisse für die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PP}}(\text{cis}/\text{trans})$ wurden in den von *Allen*, *Pidcock* und *Waterhouse*¹⁶⁾ untersuchten Phosphonatkomplexen $\text{MCl}[(\text{RO})_2\text{PO}][(\text{RO})_2\text{POH}]\text{L}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L} = \text{Et}_3\text{P}, \text{Bu}_3\text{P}$) gefunden.

Interessanterweise sind in **4a** und **d** die Kopplungskonstanten zwischen den terminalen P-Atomen (R_2PO^- -Typ) positiv, für **2a–e** dagegen negativ.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. *H. Harnisch*, Hoechst AG, Herrn Prof. Dr. *H. Hoffmann* und Herrn Dr. *R. Schliebs*, Bayer AG, und Herrn Dr. *H. Jenkner*, Chemische Fabrik Kalk, danken wir für die kostenlose Bereitstellung zahlreicher Chemikalien, Herrn Dr. *M. Feigel*, Universität Bremen, für die Aufnahme von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektren bei 145 MHz. Herrn Dr. R. K. Harris, University of East Anglia, England, sei für die Überlassung von Rechenprogrammen, Herrn H. Sommer für die Hilfe bei der Durchführung der Spektrensimulation gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit. ¹⁾. – Leitfähigkeitsmessungen: Konduktoskop der Fa. Metrohm und Leitfähigkeitsmeßgerät der Fa. Knick. – ³¹P-NMR-Spektren: 360-MHz-NMR-Gerät WP 360 der Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe, und FT 80A-Gerät der Fa. Varian Ass., Paolo Alto. Die rechnerische Simulation der z. T. recht komplizierten ³¹P{¹H}-NMR-Spektren wurde mit Hilfe der Programme LACX LAOCOON 1968 und SIMEQ durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Komplexe **2a–d**: Zu einer Suspension von 3.26 g (10 mmol) K₂PdCl₄ in 50 ml Ethanol wurden jeweils 10 mmol der Liganden **1a–d** gegeben. Es wurde 12 h gerührt, danach von gebildetem KCl abfiltriert und das Lösungsmittel bei 0.1 Torr/20°C abgezogen. Die Komplexe fielen als kristalline, lockere, hellgelbe bis farblose Pulver an. Ausb. quantitativ (Tab. 3).

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Komplexe **2a–e**

| Ligand [g (mol)] | K ₂ PdCl ₄ [g (mol)] | Ausb. [g (%)] |
|-----------------------|--|--------------------|
| 3.12 (0.01) 1a | 3.26 (0.01) | 4.8 (98) 2a |
| 3.96 (0.01) 1b | 3.26 (0.01) | 5.7 (99) 2b |
| 3.40 (0.01) 1c | 3.26 (0.01) | 5.0 (97) 2c |
| 2.98 (0.01) 1d | 3.26 (0.01) | 4.7 (99) 2d |
| 3.26 (0.01) 1e | 3.26 (0.01) | 5.0 (99) 2e |

Chloro(6, 10-dimethyl-2, 6, 10, 14-tetraphosphapentadecan-P², P⁶, P¹⁰, P¹⁴)palladium(II)-chlorid (2a)

C₁₃H₃₂Cl₂P₄Pd (489.6) Ber. C 31.89 H 6.59 Cl 14.48 Gef. C 31.54 H 6.46 Cl 14.78

Chloro(2, 2, 7, 11, 16, 16-hexamethyl-3, 7, 11, 15-tetraphosphaheptadecan-P³, P⁷, P¹¹, P¹⁵)palladium(II)-chlorid (2b)

C₁₉H₄₄Cl₂P₄Pd (573.8) Ber. C 39.77 H 7.73 Cl 12.36 Gef. C 39.36 H 7.62 Cl 12.02

Chloro(2, 6, 10, 14-tetramethyl-2, 6, 10, 14-tetraphosphapentadecan-P², P⁶, P¹⁰, P¹⁴)palladium(II)-chlorid (2c)

C₁₅H₃₆Cl₂P₄Pd (517.7) Ber. C 34.80 H 7.01 Cl 13.73 Gef. C 34.43 H 7.16 Cl 13.22

Chloro(6, 9-dimethyl-2, 6, 9, 13-tetraphosphatetradecan-P², P⁶, P⁹, P¹³)palladium(II)-chlorid (2d)

C₁₂H₃₀Cl₂P₄Pd (475.6) Ber. C 30.31 H 6.36 Cl 14.91 Gef. C 30.25 H 6.56 Cl 15.05

Chloro(2, 6, 9, 13-tetramethyl-2, 6, 9, 13-tetraphosphatetradecan-P², P⁶, P⁹, P¹³)palladium(II)-chlorid (2e)

C₁₄H₃₄Cl₂P₄Pd (503.6) Ber. C 33.39 H 6.80 Cl 14.08 Gef. C 33.31 H 7.08 Cl 13.62

Darstellung der Komplexe 4a und d: Eine Lösung der Komplexe **2a** (1.0 g, 2.04 mmol) bzw. **2d** (1.0 g, 2.1 mmol) in 50 ml Wasser wurde unter Luftzutritt auf eine Säule mit der basischen Form des Ionenaustauschers Lewatit MP 5080 gegeben. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen, bis das Eluat farblos war. Nach Abziehen des Wassers verblieb **4a** als Hydrat in Form eines roten Festkörpers, **4d** nach Umkristallisieren aus Methanol als orangefarbenes Pulver der Zusammensetzung **4d** · 2 MeOH. Ausb. quantitativ.

(6,10-Dimethyl-2,6,10,14-tetraphosphapentadecan-2,14-dioxid- P^2, P^6, P^{10}, P^{14})palladium(II)-dihydrat (**4a** · 2 H₂O)

C₁₃H₃₄Cl₂O₄P₄Pd (532.6) Ber. C 32.21 H 6.71 P 25.56 Gef. C 33.40 H 6.80 P 25.99

(6,9-Dimethyl-2,6,9,13-tetraphosphatetradecan-2,13-dioxid- P^2, P^6, P^9, P^{13})palladium(II)-Methanol (1/2) (**4d** · 2 MeOH)

C₁₄H₄₂Cl₂O₂P₄Pd (552.7) Ber. C 33.72 H 7.28 P 24.84 Gef. C 34.32 H 7.02 P 24.14

-
- 1) II. Mitteil.: M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Chem. Ber. **114**, 2568 (1981).
 2) M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray, Chem. Ber. **113**, 1356 (1980).
 3) J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 339, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sidney, Paris, Braunschweig 1967.
 4) Lit.³⁾, S. 280.
 5) S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman und J. P. Jesson, Inorg. Chem. **13**, 1095 (1974).
 6) B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade und R. E. Stainbank, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 881 (1971).
 7) M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
 8) R. K. Boggess und D. A. Zatko, J. Chem. Educ. **52**, 649 (1975).
 9) G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl., S. 217 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1962.
 10) S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.
 11) G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 1259 (1975); O. Stelzer und E. Unger, ebenda **108**, 2232 (1975); S. Hietkamp, D. J. Stufkens und K. Vrieze, J. Organomet. Chem. **139**, 189 (1977).
 12) P. E. Garrou, Inorg. Chem. **14**, 1435 (1975).
 13) K. Bernauer, Topics in Current Chemistry, Fortschr. d. Chem. Forschung, Bd. 65, S. 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
 14) M. Baacke und O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse; M. Baacke, Dissertation, Technische Univ. Braunschweig 1980.
 15) K. R. Dixon und A. D. Rattray, Can. J. Chem. **49**, 3997 (1971); K. R. Dixon und A. D. Rattray, Inorg. Chem. **16**, 209 (1977).
 16) F. H. Allen, A. Pidcock und C. R. Waterhouse, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 2087.

[85/81]