

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarbonylierung, XXVIII¹⁾**Synthese, Eigenschaften und fluktuierendes Verhalten von (Ether-Phosphan)palladium-Komplexen**

Ekkehard Lindner*, Robert Speidel, Riad Fawzi und Wolfgang Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 27. April 1990

Key Words: Ether-phosphines / Palladium complexes / Fluxional behavior / Hydrogenation**Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Carbonylation of Methanol, XXVIII¹⁾. – Synthesis, Properties and Fluxional Behavior of (Ether-Phosphine)palladium Complexes**

$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{COD})$ (**1**) (COD = 1,5-cyclooctadiene) reacts with 1 equiv. of the (ether-phosphine) ligand $\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D}$ (**2a–c**) [$\text{D} = \text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ (**a**), $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (**b**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**c**)] to give the dimeric complexes $[\mu\text{-ClPdCl}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})]_2$ (**3a–c**) ($\text{P}\sim\text{D} = \eta^1\text{-P}$ -coordinated). According to the field-desorption mass spectra which show only one peak for the monomeric moieties $\text{Cl-Pd}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})$, **3a–c** have a very weak Pd_2Cl_2 bridge. *trans*- $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})_2$ (**4a–c**) is obtained either from **3a–c** and **2a–c** by cleaving the Pd_2Cl_2 bridge or from **1** and 2 equiv. of the ligands **2a–c**. **4c** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $Z = 2$. AgClO_4 selectively abstracts one Cl^\ominus ligand from **4a–c** which results in the formation of the cationic complexes $[\text{trans}-(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})\text{PdCl}]^\oplus$ (**5a–c**) ($\text{P}\sim\text{D}$

$= \eta^2\text{-D,P}$ -coordinated) containing one chelated and one $\eta^1\text{-P}$ -bonded (ether-phosphine) ligand. **5a–c** show fluxional behavior which is demonstrated by temperature-dependent $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR investigations. The coalescence points have been determined and are at 253 (**5a**), 303 (**5b**), and 283 K (**5c**). The activation enthalpies ΔG^\ddagger are estimated at 48, 58, and 54 kJ/mol. The abstraction of the second Cl^\ominus ligand from **5a–c** succeeds only in the presence of AgSbF_6 yielding the dicationic bis(chelate) complexes $[\text{trans}-(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})_2\text{Pd}]^{2\oplus}$ (**6a–c**). The latter are also obtained from **4a–c** and AgSbF_6 . The hydrogenating properties of **3a–c** and **4a–c** toward 1-hexyne are investigated in comparison with *trans*- $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.

Bei der in homogener Phase durchgeführten, Cobalt-katalysierten Hydrocarbonylierung von Methanol zu Acetaldehyd erweisen sich Ether-Phosphane für eine Erhöhung des Methanol-Umsatzes und die Produktselektivität als außerordentlich vorteilhaft²⁾. Im Gegensatz zum Phosphoratom, das den festen Kontakt zum katalytisch aktiven Metallzentrum herstellt, bildet das Sauerstoff-Atom nur schwache und deshalb leicht zu öffnende Metallkontakte aus. Die dadurch entstehenden, freien Koordinationsstellen lassen sich durch Substratmoleküle besetzen, ohne daß der Ligand selbst vom Komplexrumpf abgetrennt werden muß. Der dadurch entstehende „Auf- und Zuklappmechanismus“ konnte mehrfach an Cobalt-³⁾, Rhodium-^{4,6)} und Ruthenium-Komplexen^{1,7–9)} nachgewiesen werden. Vergleichbare (Ether-Phosphan)platin-Komplexe^{10–12)} zeigen dagegen wesentlich höhere thermodynamische und kinetische Stabilität.

Neben seiner allgemeinen Funktion als Katalysatormetall kommt dem Palladium besondere Bedeutung bei der Hydrierung ungesättigter organischer Substrate zu¹³⁾. Komplexe dieses Metalls mit bifunktionellen Phosphanen, insbesondere aber mit in Ethern gebundenen Sauerstoff-Atomen, sind in der Literatur bisher selten beschrieben^{14–16)}. Durch die potentiell leichte Spaltbarkeit der Pd–O-Bindung sollte eine Addition der zu hydrierenden Spezies sowie des Wasserstoffs durch die zur Verfügung gestellten freien Koordinationsstellen begünstigt werden.

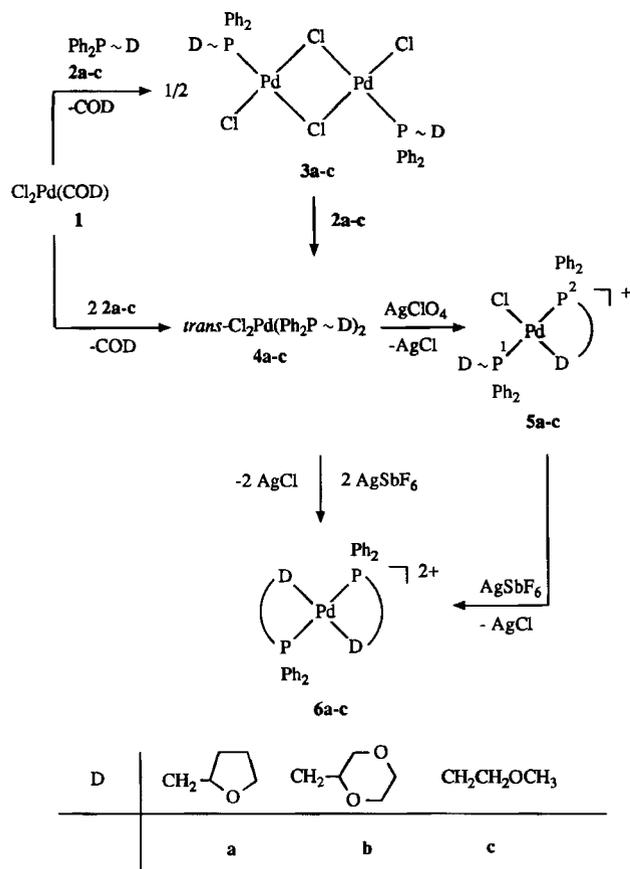
Vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese, der Reaktivität, dem fluktuierenden Verhalten sowie den Hydrier-Eigenschaften von (Ether-Phosphan)palladium-Komplexen.

Resultate und Diskussion

Setzt man den Palladium-Komplex $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{COD})$ (**1**) (COD = 1,5 Cyclooctadien) in Dichlormethan mit den (Ether-Phosphan)-Liganden **2a–c** im Verhältnis 1:1 um, so bilden sich die orangeroten, thermisch stabilen, in Lösung luftempfindlichen Verbindungen $[\mu\text{-ClPdCl}(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})]_2$ (**3a–c**) ($\text{P}\sim\text{D} = \eta^1\text{-P}$ -koordiniert). Eine am Beispiel von **3a** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt Fehlordnung, dennoch erkennt man den dimeren Charakter des Komplexes. Die quadratisch-planar konfigurierten Palladium-Atome sind durch zwei Chlor-Brücken unsymmetrisch miteinander verknüpft. Beide (Ether-Phosphan)- und endständige Chlor-Liganden stehen jeweils in *trans*-Position zueinander¹⁷⁾. Im Einklang mit dem dimeren Aufbau befinden sich die FIR-Spektren von **3a–c** (vgl. Tab. 1). Aufgrund des Symmetriezentrums (lokale C_{2h} -Symmetrie) erwartet man eine IR-aktive Schwingung für die endständigen Pd–Cl-Gruppierungen und zwei IR-aktive Schwingungen für die Pd_2Cl_2 -Brückenfunktion. Die zwei für $\nu_{\text{as}}(\text{Pd}_2\text{Cl}_2)$ beobachteten Absorptionen sind gegenüber der Bande der terminalen Pd–Cl-Valenzschwingung um ca. 50 bzw. 100 cm^{-1}

zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und befinden sich im Bereich vergleichbarer, bereits bekannter Phosphan-Komplexe¹⁸⁾.

Das Auftreten eines gegenüber **4a–c** zu tieferem Feld verschobenen Signals in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von



Tab. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten (CH_2Cl_2 , -30°C ; δ -Werte) und charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] von **2–6**

	³¹ P	$\nu_{\text{as}}^-(\text{C}_2\text{O})^{\text{a)}$	$\nu(\text{PdCl})$ bzw. $\nu(\text{PdCl}_2)^{\text{b)}$
2a	-21.7	1060 sst	
2b	-22.7	1121 sst	
2c	-21.8	1112 sst	
3a	29.1 (39.0) ^{c)}	1042 sst	358 st ^{d)} , 300 m ^{e)} , 246 st ^{e)}
3b	29.4 (29.7) ^{c)}	1102 sst	351 st ^{d)} , 299 m ^{e)} , 259 st ^{e)}
3c	27.5 (39.3) ^{c)}	1105 sst	356 st ^{d)} , 304 m ^{e)} , 262 st ^{e)}
4a	12.3	1049 sst	353 st, 299 st ^{f)}
4b	14.5, 15.0 ^{g)}	1103 sst	353 st, 299 st ^{f)}
4c	11.3	1102 sst	304 st, 284 st
5a	34.6, 37.6 (P ¹), 46.5, 48.9 (P ²) ^{g,h)} 41.1, 42.4 ^{g-i)}		320 st
5b	40.3 (P ¹), 53.3 (P ²) ^{h)} 47.7 ^{h,i)}		315 m
5c	38.0 (P ¹), 53.4 (P ²) ^{h)} 45.0 ^{h,i)}		319 st
6a	49.1, 49.3 ^{g)}	1009 st	
6b	54.1	1059 sst	
6c	54.3	1054 sst	

a) Fest/KBr. — b) Fest/Polyethylen. — c) CP/MAS-Spektren. — d) Endständig. — e) Verbrückend. — f) Raman-Spektren/Festkörper. — g) Zwei Diastereomere. — h) Tetrachlorethan. — i) 35°C . — j) 80°C .

3a–c (vgl. Tab. 1) ist vermutlich auf den Einfluß des in *trans*-Position zum Phosphor-Atom stehenden Brücken-Chlor-Atoms zurückzuführen. Während das CP/MAS-³¹P-NMR-Spektrum von **3b** praktisch keinen Unterschied zu demjenigen in Lösung (CH_2Cl_2) aufweist (vgl. Tab. 1), sind die ³¹P-Resonanzen von **3a** und **3c** im Festkörper-Spektrum im Vergleich zum Spektrum in Lösung um ca. 10 bzw. 12 ppm tieffeldverschoben. Ob es sich hierbei um einen Lösungsmittelleffekt handelt oder dieser Unterschied von anderen Einflüssen bedingt wird, läßt sich derzeit noch nicht mit Sicherheit feststellen. Bemerkenswerterweise treten in den Felddesorptions-Massenspektren von **3a–c** nur die Massenpeaks für eine Molekülhälfte auf. Die unsymmetrischen Chlor-Brücken in **3a–c** bedingen zwei schwache Pd–Cl-Wechselwirkungen, die offensichtlich leicht gespalten werden. Dies zeigt sich auch im reaktiven Verhalten von **3a–c** gegenüber koordinierenden Solventien oder P-Liganden. Löst man **3a–c** in Acetonitril, so führt dies in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zu einer Hochfeldverschiebung von $\delta^{31}\text{P}$ um ca. 7 ppm gegenüber den in Dichlormethan gemessenen Spektren. Allerdings lassen sich die CH_3CN -enthaltenden Komplexe nicht isolieren, da sich beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum oder auch bei der Fällung durch Ether oder *n*-Pentan unter Verdrängung von Acetonitril **3a–c** zurückbilden. Eine Verschiebung des ³¹P-Signals zu höherem Feld in der gleichen Größenordnung ($\delta = 8$) bewirkt auch die Einführung von PPh_3 in **3b**. Als Hauptprodukt entsteht der gemischte Phosphan-Komplex $\text{trans-Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D})$ (PPh_3 : $\delta = 29.8$; $\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D}$: $\delta = 21.3$; $^2J_{\text{PP}} = 150 \text{ Hz}$). Daneben lassen sich im Reaktionsgemisch auch die Bis(phosphan)palladium-Komplexe $\text{trans-Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ ¹⁹⁾ und **4b** nachweisen.

Eine Spaltung der Pd–Cl-Bindungen in **3a–c** mit Kohlenmonoxid oder nichtaktivierten Alkenen und Alkinen gelingt nicht.

Obwohl in der unsymmetrischen Pd_2Cl_2 -Brücke von **3a–c** mindestens zwei schwache Pd–Cl-Kontakte vorliegen, konnten die in Lösung denkbaren, monomeren Monocheletkomplexe des Typs $\text{cis-Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P}^{\text{O}}\text{D})$ ($\text{P}^{\text{O}}\text{D} = \eta^2\text{-D,P}$ -koordiniert) bisher in keinem Falle direkt nachgewiesen werden. Dennoch ist nicht auszuschließen, daß sie bei katalytischen Prozessen als reaktive Zwischenstufen eine Rolle spielen.

Setzt man die Komplexe **3a–c** mit einem weiteren Äquiv. des entsprechenden $\text{Ph}_2\text{P}\sim\text{D}$ -Liganden **2a–c** um, so bilden sich die *trans*-Dichlorobis(ether-phosphan)palladium-Komplexe **4a–c**, die man auch direkt aus dem Edukt **1** und zwei Äquiv. Ether-Phosphan **2a–c** in Dichlormethan erhält. Es handelt sich um gelbe, in organischen Solventien mäßig lösliche, thermisch sehr stabile Komplexe. Wegen des Symmetriezentrums liegt Alternativverbot vor, so daß man im FIR-Spektrum von **4a,b** nur $\nu_{\text{as}}(\text{PdCl}_2)$ und in den Raman-Spektren nur $\nu_s(\text{PdCl}_2)$ findet (vgl. Tab. 1). Überraschenderweise tauchen im FIR- und Raman-Spektrum von **4c**, vermutlich infolge von Kristalleffekten, die Banden für beide Schwingungen auf. Jedoch beweist die Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abb. 1) von **4c**, ebenso wie die Signallage im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 1), eine *trans*-Anord-

nung der Liganden. Das quadratisch-planar konfigurierte Palladium-Atom besetzt eine spezielle Lage. Die Pd–Cl- und Pd–P-Abstände (vgl. Tab. 2) befinden sich im Erwartungsbereich und sind mit denjenigen ähnlicher Komplexe²⁰ vergleichbar.

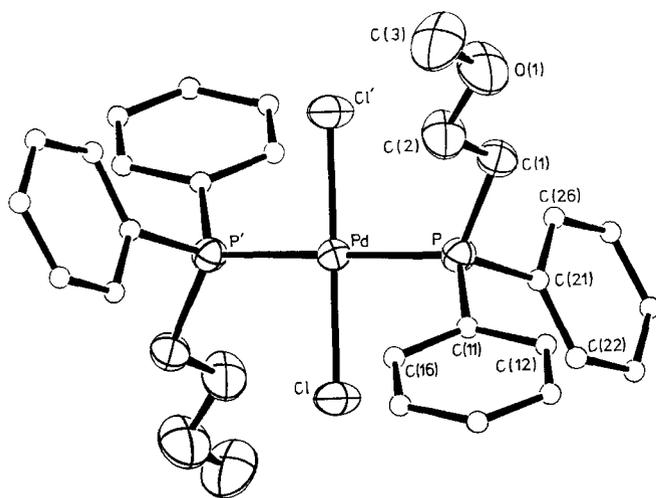


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **4c**; die Phenyl-Gruppen sind vereinfacht dargestellt

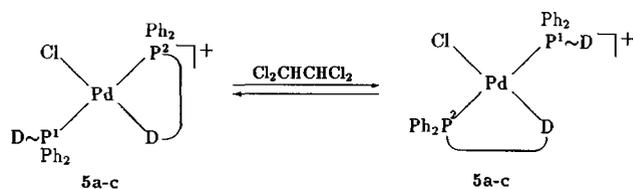
Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in **4c** (Standardabweichungen in Klammern)

Pd–Cl	229.8(1)	C(1)–C(2)	151.9(5)
Pd–P	231.7(1)	C(2)–O(1)	138.1(5)
P–C(1)	183.5(3)	O(1)–C(3)	143.3(5)
<hr/>			
Cl–Pd–P	88.6(1)	C(1)–P–C(2)	103.2(2)
Pd–P–C(1)	119.6(1)	P–C(1)–C(2)	111.8(3)
Pd–P–C(11)	116.9(1)	C(1)–C(2)–O(1)	110.2(3)
Pd–P–C(21)	105.9(1)	C(2)–O(1)–C(3)	113.1(4)
C(1)–P–C(11)	101.4(2)		

Bedingt durch das Chiralitätszentrum in den cyclischen Ether-Resten sind von Verbindungen, die zwei dieser Liganden enthalten, Diastereomeregemische zu erwarten. Jedoch weist nur das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **4b** zwei Signale auf, für die die (RR,SS)- bzw. meso-Form verantwortlich sind (vgl. Tab. 1).

Aus ethanolschen oder THF-Lösungen der Komplexe **4a–c** läßt sich mit AgClO₄ gezielt ein Chlorid-Ion abspalten unter Bildung der kationischen, thermisch stabilen und in 1,1,2,2-Tetrachlorethan befriedigend löslichen Bis(etherphosphan)-Monochelat-Palladium-Komplexe **5a–c**. In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **5a–c** beobachtet man bei –30 °C in 1,1,2,2-Tetrachlorethan zwischen δ = 53 und 46 jeweils ein dem zweizählig gebundenen Liganden entsprechendes breites Signal und ein solches für das nur einzählig gebundene Phosphan, das um ca. 13 ppm hochfeldverschoben ist^{21,22}. Die ²J_{PP}-Kopplung kann auf Grund von Austauschereffekten nicht bestimmt werden. Im Spektrum von **5a** geben sich die beiden Diastereomeren wiederum durch jeweils zwei Signale zu erkennen (vgl. Tab. 1).

In den Komplexen **5a–c** besetzen die Phosphor-Atome der (Ether-Phosphan)-Liganden *trans*-Positionen, so daß die beiden Sauerstoff-Donatoren um dieselbe Koordinationsstelle am Metallzentrum konkurrieren. Das dadurch bedingte fluktuierende Verhalten zeigt sich in der Temperaturabhängigkeit der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren. Erwärmt man auf –30 °C gekühlte 1,1,2,2-Tetrachlorethan-Lösungen der Komplexe **5a–c** schrittweise, so verschwinden die beiden oben erwähnten Signale. Die Koaleszenzpunkte findet man für **5a** bei 253 K, für **5b** bei 303 K und für **5c** bei 283 K. Bei weiterer Temperaturerhöhung erscheint nur noch ein Signal. Im Falle von **5a** beobachtet man wegen der beiden Diastereomeren zwei Singulets (vgl. Tab. 1). Der Austausch beider Sauerstoff-Funktionen erfolgt jetzt so schnell, daß die beiden Atome P¹ und P² äquivalent werden. Aus den Koaleszenzpunkten berechnen sich die Aktivierungsenthalpien ΔG[‡] für diesen intramolekularen Prozess zu 48 (**5a**), 58 (**5b**) bzw. 54 kJ/mol (**5c**).



Kürzlich durchgeführte temperaturabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Untersuchungen an den Bis(ether-phosphan)ruthenium-Komplexen *trans*-Cl₂(P[∧]D)(P[∧]D)Ru(CO)⁸ erlauben einen Hinweis auf die Basizität der verschiedenen Ether-Sauerstoff-Atome. Danach nimmt die O-Basizität in der Reihe **2a** > **2c** > **2b** ab. In diesen Ruthenium-Komplexen befindet sich gegenüber dem Sauerstoff-Atom ein Carbonyl-Ligand mit starkem *trans*-Effekt. Bei den Palladium-Komplexen **5a–c**, die in *trans*-Stellung zum koordinierten Ether-Sauerstoff-Atom Chlorid enthalten, das nur einen sehr schwachen *trans*-Effekt ausübt, kehrt sich das Koaleszenzverhalten um. In den Verbindungen **5a–c** stehen sich zwei reine Donorfunktionen gegenüber, die Elektronendichte auf das Metall übertragen, wodurch die Pd–O-Bindung geschwächt wird und zwar um so mehr, je basischer das Ether-Sauerstoff-Atom ist. Die Palladium–Sauerstoff-Bindung wird also dort am stärksten sein (**5b**), wo die O-Basizität am geringsten ist. Dadurch wird weniger Elektronendichte auf das Metall übertragen. Eine Mittelstellung nimmt erwartungsgemäß der Komplex **5c** ein, der sich wie die entsprechende Ruthenium-Verbindung verhält. Inwieweit hierbei auch sterische Effekte eine Rolle spielen, wird derzeit untersucht.

Arbeitet man unter stöchiometrischen Bedingungen, so gelingt die Abspaltung des Chlorid-Ions aus **5a–c** nur mit AgSbF₆. Hierbei entstehen die zweifach positiv geladenen, *trans*-konfigurierten Bis(chelat)palladium-Komplexe **6a–c**, die man präparativ besser aus *trans*-Cl₂Pd(Ph₂P[∧]D)₂ (**4a–c**) und AgSbF₆ erhält. Die gelben, in polaren organischen Solventien löslichen Verbindungen **6a–c** sind überraschenderweise thermisch außerordentlich belastbar und weitgehend luftstabil. Die bis(chelat)artige Struktur ergibt

sich aus der Tieffeldverschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals ebenso wie durch die charakteristische langwellige Verschiebung der Bande der antisymmetrischen C_2O -Valenzschwingung in den IR-Spektren von **6a–c**, verglichen mit **4a–c**, in denen die (Ether-Phosphan)-Liganden nur einzähnig über das Phosphor-Atom koordiniert sind (vgl. Tab. 1).

Zur Untersuchung des reaktiven Verhaltens der Palladium–Sauerstoff-Bindung wurden die Bis(chelat)-Komplexe **6a–c** zur Erreichung geringer Cyanid-Konzentrationen in einer heterogenen Reaktion in Dichlormethan mit KCN umgesetzt. Selektive Öffnung der Pd–O-Bindung findet jedoch nicht statt, unter Freisetzung der (Ether-Phosphan)-Liganden **2a–c** scheidet sich Tetracyanopalladat ab. Gegenüber Ethen, 1-Hexen, 1-Hexin, Kohlenmonoxid oder PPh_3 verhalten sich die Komplexe **6a–c** indifferent. Die Pd–O-Wechselwirkung zeigt also erstaunliche kinetische Stabilität und verhält sich wie die Pt–O-Bindung in entsprechenden Platin-Komplexen^{10–12}.

Hydrier-Versuche

Selektiv $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen hydrierende, ohne bereits vorhandene oder während der Katalyse entstehende Doppelbindungen angreifende Katalysatoren sind in der Literatur selten beschrieben. Bekannt sind z. B. partiell mit Bleiacetat vergiftete Lindlar-Katalysatoren, die bei der Vitamin-A-Synthese eingesetzt werden²³. Diese heterogenen Katalysatoren sind sehr empfindlich, so daß die Substrate und die verwendeten Lösungsmittel sehr rein sein müssen, um das aktive Zentrum nicht zu deaktivieren²⁴.

Im Unterschied dazu weisen die in homogener Phase durchgeführten Hydrierungen von 1-Hexin zu 1-Hexen mit den Komplexen **3a–c** und **4a–c** Vorteile auf. Selbst bei Verwendung von nur technisch reinen Lösungsmitteln und Substraten ist der Katalysator ohne merklichen Aktivitätsverlust mehrfach einsetzbar.

Bei den Hydrier-Versuchen betrug das Molverhältnis Katalysator/Substrat 1:500, als Lösungsmittel wurde 2-Propanol gewählt. Gute Ausbeuten wurden bereits bei niedrigen Drücken und Temperaturen erzielt. Die Bestimmung der Umsätze und Selektivitäten erfolgte gaschromatographisch.

Die 1-Hexin-Umsätze und Selektivitäten zu 1-Hexen liegen bei den Katalysatoren **3a–c** und **4a–c** deutlich über

Tab. 3. Umsätze und Selektivitäten der Hydrierungen von 1-Hexin zu 1-Hexen unter Verwendung von **3a–c**, **4a–c** sowie $\text{trans-Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

	Reaktionszeit [h]	Umsatz (%)	Selektivität (%)	TN ^{a)} [h ⁻¹]
3a	4.5	98.0	97.3	106
3b	2.0	99.0	93.4	230
3c	4.0	94.6	96.2	114
4a	3.0	91.4	97.8	149
4b	2.5	97.4	97.6	188
4c	2.7	93.1	96.9	167
$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	1.0	93.1	49.8	232

^{a)} Turnover number: mol 1-Hexen pro mol Katalysator pro h.

90%. Als einziges Nebenprodukt tritt *n*-Hexan auf. Die als Präkatalysatoren aufzufassenden Komplexe **3a,c** hydrieren 1-Hexin zu 1-Hexen erheblich langsamer als **4a–c**. Die günstigsten Hydrier-Eigenschaften besitzt der (Ether-Phosphan)-Komplex **3b**, da er sich im Vergleich zu **3a,c** und **4a–c** bei gleicher Selektivität als reaktiver erweist (vgl. Tab. 3). Der Grund dafür ist vermutlich in der stabileren Palladium–Sauerstoff-Bindung zu suchen (vgl. auch fluktuierendes Verhalten von **5b**), die eine durch Spaltung der Pd_2Cl_2 -Brücke entstehende, unterkoordinierte Spezies stabilisiert.

Zum Vergleich der (Ether-Phosphan)palladium-Komplexe **3a–c** und **4a–c** mit bereits bekannten Phosphan-Palladium-Komplexen wurden unter denselben Bedingungen auch die Hydrier-Eigenschaften von $\text{trans-Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ²⁵ gegenüber 1-Hexin untersucht. Dieser mit einem Alkyldiarylphosphan ausgestattete Komplex verfügt über einen Liganden mit vergleichbarer P-Basizität wie sie der Ligand **2c** in den (Ether-Phosphan)-Komplexen **3c** und **4c** besitzt. $\text{trans-Cl}_2\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ zeigt zwar höhere Aktivität als **3a–c** und **4a–c**, jedoch ist die Selektivität zu 1-Hexen geringer.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)* und der *Wacker-Chemie GmbH* für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der *Degussa AG* und der *BASF AG* sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien ebenfalls zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luft-Sauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und schutzgasgesättigt. THF wurde jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert.

MS (FD): Varian MAT 711 A (8 kV, 50°C). – IR-, FIR: Bruker IFS 114c, Bruker IFS 48. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 (32.93 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104, 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000. – Raman: Raman-Laser-Spektrometer der Fa. Instruments SA, Modell U 1000 mit Nicolet-Rechner 1280 und Coherent Krypton Laser, Erregerlinie 647.1 nm. – GC: Carlo Erba Instruments Fractovap 2400 mit Dünnfilm-Kapillarsäule PS255, 0.25 μ , Länge 25 m. – ^{31}P -CP/MAS-NMR: Bruker MSL 200 (Multikernspektrometer mit wide-bore-Magnet, Rotoren aus Al_2O_3 , Meßfrequenz 81 MHz, Referenz Phosphorsäure, Rotationsfrequenz ca. 3000 Hz).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–c aus 1 und 2a–c: Zu einer Suspension von 286 mg (1.0 mmol) **1** in 50 ml Dichlormethan fügt man unter Rühren innerhalb von 2 h bei Raumtemp. 1.0 mmol **2a–c**, gelöst in 20 ml Dichlormethan, wobei sich die Mischung von Gelb nach Rot verfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere 2 h und engt anschließend das Volumen der Mischung i. Vak. auf ca. 5 ml ein. Der Rückstand wird mit 50 ml Ether/Pentan (1:1) 20 h bei 20°C digeriert, die entsprechende Palladium-Verbindung **3a–c** filtriert (P4) und aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert.

1) *Bis*{(μ -chloro)chloro[diphenyl(2-tetrahydrofuranylethylmethyl)phosphan]palladium(II)} (**3a**): Einwaage 270 mg (1.0 mmol) **2a** und

286 mg (1.0 mmol) **1**. Ausb. 403 mg (46%), Zers.-P. 186°C. — MS (FD): $m/z = 411 [M^+ / 2 - Cl]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd].

$C_{34}H_{38}Cl_4O_2P_2Pd_2$ (895.2)

Ber. C 45.60 H 4.25 Cl 15.87 Pd 23.77

Gef. C 45.51 H 4.55 Cl 16.10 Pd 23.54

2) *Bis*{(μ -chloro)chloro[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan]palladium(II)} (**3b**): Einwaage 286 mg (1.0 mmol) **2b** und 286 mg (1.0 mmol) **1**. Ausb. 413 mg (45%), Zers.-P. 175°C. — MS (FD): $m/z = 427 [M^+ / 2 - Cl]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd].

$C_{34}H_{38}Cl_4O_4P_2Pd_2$ (927.2)

Ber. C 44.06 H 4.10 Cl 15.34 Pd 22.59

Gef. C 43.78 H 4.22 Cl 15.11 Pd 22.75

3) *Bis*{(μ -chloro)chloro[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan]palladium(II)} (**3c**): Einwaage 244 mg (1.0 mmol) **2c** und 286 mg (1.0 mmol) **1**. Ausb. 394 mg (47%), Zers.-P. 166°C. — MS (FD): $m/z = 385 [M^+ / 2 - Cl]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd].

$C_{30}H_{34}Cl_4O_2P_2Pd_2$ (843.2)

Ber. C 42.76 H 4.04 Cl 16.86 Pd 25.27

Gef. C 41.98 H 4.33 Cl 16.72 Pd 25.13

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **4a–c**

a) **Aus 1 und 2a–c**: Zu einer Lösung von 286 mg (1.0 mmol) **1** in 60 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. innerhalb 0.5 h 2 mmol **2a–c**, gelöst in 30 ml THF. Danach rührt man weitere 4 h und entfernt anschließend das Solvensgemisch vollständig i. Vak. Der ölige Rückstand wird 40 h mit 100 ml Ether digeriert und das entstehende Produkt **4a–c** abfiltriert (P4). Zur weiteren Reinigung kann aus Ether/THF umkristallisiert werden.

b) **Aus 3a–c und 2a–c**: Zu einer Lösung von 0.25 mmol **3a–c** in 40 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von 0.5 mmol **2a–c** in 10 ml Dichlormethan. Anschließend rührt man noch 1 h und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. vollständig. Der Rückstand wird mit 30 ml Ether/Pentan (1:1) 20 h gerührt, das Produkt **4a–c** filtriert (P4) und aus Ether/THF umkristallisiert.

4) *trans*-Dichlorobis[diphenyl(2-tetrahydrofuranlylmethyl)phosphan]palladium(II) (**4a**): Methode a): Einwaage 540 mg (2.0 mmol) **2a** und 286 mg (1.0 mmol) **1**. Ausb. 655 mg (91%), Zers.-P. 188°C. — MS (FD): $m/z = 681 [M^+ - Cl]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. — Methode b): Einwaage 220 mg (0.25 mmol) **3a** und 135 mg (0.50 mmol) **2a**. Ausb. 321 mg (89%), Zers.-P. 186°C. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , $-30^\circ C$): $\delta = 12.3$ (s). — IR (fest/KBr): $\nu_{as}(C_2O) = 1049\text{ cm}^{-1}$ sst. $C_{34}H_{38}Cl_2O_2P_2Pd$ (717.8)

Ber. C 56.87 H 5.30 Cl 9.90 Pd 14.82

nach a) Gef. C 56.51 H 5.73 Cl 10.53 Pd 14.63

nach b) Gef. C 55.70 H 5.29 Cl 9.98 Pd 15.23

5) *trans*-Dichlorobis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan]palladium(II) (**4b**): Methode a): Einwaage 572 mg (2.0 mmol) **2b** und 286 mg (1.0 mmol) **1**. Ausb. 710 mg (95%), Zers.-P. 172°C. — MS (FD): $m/z = 713 [M^+ - Cl]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. — Methode b): Einwaage 230 mg (0.25 mmol) **3b** und 143 mg (0.50 mmol) **2b**. Ausb. 282 mg (75%), Zers.-P. 175°C. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , $-30^\circ C$): $\delta = 14.5$ (s), 15.0 (s). — IR (fest/KBr): $\nu_{as}(C_2O) = 1103\text{ cm}^{-1}$ sst. $C_{34}H_{38}Cl_2O_4P_2Pd$ (749.9)

Ber. C 54.46 H 5.11 Cl 9.46 Pd 14.19

nach a) Gef. C 53.72 H 5.88 Cl 10.18 Pd 14.33

nach b) Gef. C 54.65 H 4.71 Cl 9.82 Pd 13.87

6) *trans*-Dichlorobis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan]palladium(II) (**4c**): Methode a): Einwaage 488 mg (2.0 mmol) **2c** und 286 mg (1.0 mmol) **1**. Ausb. 598 mg (89%), Zers.-P. 156°C. — MS (FD): $m/z = 629 [M^+ - Cl]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. — Methode b):

Einwaage 210 mg (0.25 mmol) **3c** und 122 mg (0.50 mmol) **2c**. Ausb. 301 mg (90%), Zers.-P. 151°C. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , $-30^\circ C$): $\delta = 11.3$ (s). — IR (fest/KBr): $\nu_{as}(C_2O) = 1102\text{ cm}^{-1}$ sst.

$C_{30}H_{34}Cl_2O_2P_2Pd$ (665.9)

Ber. C 54.10 H 5.15 Cl 10.67 Pd 15.98

nach a) Gef. C 53.48 H 5.09 Cl 11.19 Pd 15.22

nach b) Gef. C 53.69 H 5.14 Cl 10.65 Pd 15.72

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **5a–c** aus **4a–c** und $AgClO_4$: Zu einer Lösung von 0.25 mmol **4a–c** in 40 ml THF oder Dichlormethan tropft man innerhalb 0.25 h 60 mg (0.25 mmol) $AgClO_4 \cdot H_2O$, gelöst in 10 ml des gleichen Solvens. Anschließend rührt man 0.5 h und filtriert von $AgCl$ (P4, mit 3 cm Seesand überschichtet). Das Volumen der Reaktionsmischung wird i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt und der Rückstand mit 40 ml Ether 30 h gerührt. Die entstandene gelbe Suspension wird filtriert (P4) und die Produkte **5a–c** i. Hochvak. getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann aus Ether/THF umkristallisiert werden.

7) *trans*-Chlorobis[diphenyl(2-tetrahydrofuranlylmethyl)phosphan-*P*,*O'*,*P'*]palladium(II)-perchlorat (**5a**): Einwaage 180 mg (0.25 mmol) **4a** und 60 mg (0.25 mmol) $AgClO_4 \cdot H_2O$. Ausb. 182 mg (93%), Zers.-P. 245°C. — MS (FD): $m/z = 681 [M^+ - ClO_4]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. — IR (fest/KBr): $\nu_{as}(ClO_4) = 1085\text{ cm}^{-1}$ sst.

$C_{34}H_{38}Cl_2O_6P_2Pd$ (781.6)

Ber. C 52.21 H 4.90 Cl 9.07 Pd 13.61

Gef. C 52.15 H 5.23 Cl 9.01 Pd 13.77

8) *trans*-Chlorobis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*,*O'*,*P'*]palladium(II)-perchlorat (**5b**): Einwaage 188 mg (0.25 mmol) **4b** und 60 mg (0.25 mmol) $AgClO_4 \cdot H_2O$. Ausb. 175 mg (86%), Zers.-P. 147°C. — MS (FD): $m/z = 713 [M^+ - ClO_4]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. — IR (fest/KBr): $\nu_{as}(ClO_4) = 1096\text{ cm}^{-1}$ sst.

$C_{34}H_{38}Cl_2O_8P_2Pd$ (813.6)

Ber. C 50.15 H 4.71 Cl 8.71 Pd 13.02

Gef. C 50.51 H 4.85 Cl 8.92 Pd 12.89

9) *trans*-Chlorobis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*P*,*O'*,*P'*]palladium(II)-perchlorat (**5c**): Einwaage 166 mg (0.25 mmol) **4c** und 60 mg (0.25 mmol) $AgClO_4 \cdot H_2O$. Ausb. 152 mg (83%), Zers.-P. 176°C. — MS (FD): $m/z = 629 [M^+ - ClO_4]$; bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. — IR (fest/KBr): $\nu_{as}(ClO_4) = 1096\text{ cm}^{-1}$ sst.

$C_{30}H_{34}Cl_2O_6P_2Pd$ (729.6)

Ber. C 49.35 H 4.69 Cl 9.72 Pd 14.59

Gef. C 49.46 H 4.86 Cl 9.88 Pd 14.01

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **6a–c** aus **4a–c** und $AgSbF_6$: Eine Lösung von 0.25 mmol **4a–c** in 30 ml THF versetzt man innerhalb 0.5 h mit 172 mg (0.50 mmol) $AgSbF_6$, gelöst in 10 ml THF, wobei man eine spontane Ausfällung von $AgCl$ beobachtet. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man unter Lichtausschluss weitere 2 h und filtriert anschließend von $AgCl$ ab (P4, mit 3 cm Seesand überschichtet). Das Lösungsmittel wird i. Vak. vollständig entfernt und der ölige Rückstand 20 h mit 40 ml Ether digeriert. Das entstandene Produkt **6a–c** wird filtriert (P4) und i. Hochvak. getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert werden.

10) *trans*-Bis[diphenyl(2-tetrahydrofuranlylmethyl)phosphan-*O*,*P*]palladium(II)-bis[hexafluoroantimonat(V)] (**6a**): Einwaage 180 mg (0.25 mmol) **4a** und 172 mg (0.50 mmol) $AgSbF_6$. Ausb. 244 mg (87%), Zers.-P. 155°C. — MS (FD): $m/z = 881 [M^+ - SbF_6]$; bez. auf ^{106}Pd]. — IR (fest/KBr): $\nu_{as}(SbF_6) = 658\text{ cm}^{-1}$ sst.

$C_{34}H_{38}F_{12}O_2P_2PdSb_2$ (1118.3)

Ber. C 36.53 H 3.40 F 20.41 Pd 9.48

Gef. C 36.75 H 3.55 F 20.75 Pd 8.98

11) *trans-Bis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-O,P]palladium(II)-bis[hexafluoroantimonat(V)]* (**6b**): Einwaage 188 mg (0.25 mmol) **4b** und 172 mg (0.50 mmol) AgSbF₆. Ausb. 249 mg (86%), Zers.-P. 147°C. — MS (FD): *m/z* = 913 [M⁺ — SbF₆; bez. auf ¹⁰⁶Pd]. — IR (fest/KBr): ν_{as}(SbF₆) = 660 cm⁻¹ sst.

C₃₄H₃₈F₁₂O₄P₂PdSb₂ (1150.3)

Ber. C 35.48 H 3.30 F 19.83 Pd 9.22

Gef. C 35.29 H 3.37 F 19.35 Pd 9.68

12) *trans-Bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-O,P]palladium(II)-bis[hexafluoroantimonat(V)]* (**6c**): Einwaage 166 mg (0.25 mmol) **4c** und 172 mg (0.50 mmol) AgSbF₆. Ausb. 238 mg (89%), Zers.-P. 190°C. — MS (FD): *m/z* = 829 [M⁺ — SbF₆; bez. auf ¹⁰⁶Pd]. — IR (fest/KBr): ν_{as}(SbF₆) = 663 cm⁻¹ sst.

C₃₀H₃₄F₁₂O₂P₂PdSb₂ (1066.3)

Ber. C 33.77 H 3.19 F 21.39 Pd 9.94

Gef. C 35.73 H 3.35 F 20.87 Pd 9.72

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 6a–c aus 5a–c und AgSbF₆: Zu einer Lösung von 0.10 mmol **5a–c** in 5 ml THF gibt man eine Lösung von 34 mg (0.10 mmol) AgSbF₆ in 5 ml des gleichen Solvens und rührt ca. 0.5 h. Anschließend filtriert man AgCl ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf. Der Nachweis der quantitativ entstehenden, mit **6a–c** identischen Dikationen, erfolgt durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie. — ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂, –30°C): δ = 49.1 (s), 49.3 (s) (**6a**); δ = 54.1 (s) (**6b**); δ = 54.3 (s) (**6c**).

*Röntgenstrukturanalyse von 4c*²⁶⁾: Ein Kristall der Dimension 0.15 × 0.2 × 0.2 mm wurde aus Aceton erhalten und mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen; Mo-K_α (Graphit-Monochromator, λ = 0.071073 Å). C₃₀H₃₄Cl₂O₂P₂Pd; Molmasse: 665.86; Raumgruppe P2₁/c; Gitterkonstanten a = 783.0(3), b = 1262.4(3), c = 1527.1(4) pm, β = 91.41(3)°; d_{ber.} = 1.465 g/cm³; Z = 2; μ(Mo-K_α) = 9.14 cm⁻¹; Meßbereich Θ_{max} = 25°; Scan: ω/Θ; Scangeschwindigkeit: variabel; Gesamtzahl der Reflexe: 3005; Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit I ≥ 3σ(I): 2119; verfeinerte Parameter: 169; Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS)²⁷⁾. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer

Patterson-Synthese²⁸⁾. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen der Phenyl- und Alkyl-Gruppen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige R-Wert von 0.027 (R_w = 0.030). Die Lageparameter von **4c** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Selektive Hydrierungen von 1-Hexin: In einem dickwandigen Schlenk-Rohr (Wandstärke ca. 3 mm) werden 0.01 mmol **3a–c** bzw. 0.02 mmol **4a–c** in 40 ml 2-Propanol gelöst. Hinzu fügt man 820 mg (10.0 mmol) 1-Hexin, erwärmt im Wasserbad auf 60°C und läßt unter Rühren bei 5 bar Wasserstoff-Druck reagieren. Die Identifizierung der Produkte erfolgte über eine GC-Analyse durch Vergleich mit authentischen Proben. Temperaturen: Injektor 200°C, Säule 50°C, Trägergas H₂ (1.5 ml/min), Detektor FID, Retentionszeiten für 1-Hexin, 1-Hexen und n-Hexan: 3.25, 2.84 und 3.03 min.

CAS-Registry-Nummern

1: 12107-56-1 / **2a**: 91533-65-2 / **2b**: 110428-32-5 / **2c**: 68899-50-3 / **3a**: 128389-39-9 / **3b**: 128389-40-2 / **3c**: 128412-19-1 / **4a**: 128389-41-3 / **4b**: 128389-42-4 / **4c**: 128389-43-5 / **5a**: 128389-45-7 / **5b**: 128389-47-9 / **5c**: 128389-49-1 / **6a**: 128389-51-5 / **6b**: 128389-53-7 / **6c**: 128389-55-9 / *trans*-Cl₂Pd(Ph₂PCH₂CH₂CH₃)₂: 29484-72-8 / 1-Hexin: 693-02-7 / 1-Hexen: 592-41-6 / n-Hexan: 110-54-3

- 1) XXVII. Mitteilung: E. Lindner, B. Karle Z. *Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 1108.
- 2) E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger, B. Steger, *J. Organomet. Chem.* **335** (1987) 59.
- 3) E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1527.
- 4) E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **121** (1988) 829.
- 5) E. Lindner, H. Norz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 459.
- 6) E. Lindner, H. Norz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1493.
- 7) E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1621.
- 8) E. Lindner, B. Karle, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1469.
- 9) M. McCann, A. Carvill, E. Lindner, B. Karle, H. A. Mayer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 10) E. Lindner, R. Speidel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 437.
- 11) G. K. Anderson, R. Kumar, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4064.
- 12) N. W. Alcock, A. W. G. Platt, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2069.
- 13) S. Siegel, *Adv. Catal.* **16** (1966) 123.
- 14) C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 299.
- 15) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, F. Balegrone, S.-E. Bouaoud, D. Grandjean, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 353.
- 16) C. D. Montgomery, N. C. Payne, C. Willis, *Inorg. Chim. Acta* **117** (1986) 103.
- 17) J. Chatt, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1952**, 237.
- 18) D. M. Adams, P. J. Chandler, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 588.
- 19) N. A. Al-Salem, W. S. McDonald, R. Markham, M. C. Norton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 59.
- 20) G. Ferguson, R. McCrindle, A. McAlees, M. Parvez, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38** (1982) 2679.
- 21) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.
- 22) E. Lindner, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **229** (1986) C47.
- 23) N. Dobson, G. Eglinton, M. Krishnamurti, R. Raphael, R. Willis, *Tetrahedron* **16** (1961) 16.
- 24) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **35** (1952) 446.
- 25) T. Bartik, T. Himmler, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 343.
- 26) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54495, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 27) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- 28) Structure Determination Package (VAX SDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

Tab. 4. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [Å²] der Atome von **4c**

Atom	x	y	z	U _{eq}
Pd	0.500	0.000	0.000	0.029(1)
Cl	0.7279(1)	0.11352(8)	0.01649(6)	0.046(1)
P	0.3602(1)	0.09628(7)	0.10567(6)	0.032(1)
O(1)	0.0591(4)	-0.0785(3)	0.2580(2)	0.078(2)
C(1)	0.1651(5)	0.0429(3)	0.1531(3)	0.044(2)
C(2)	0.2031(6)	-0.0509(3)	0.2128(3)	0.059(2)
C(3)	0.0871(7)	-0.1655(4)	0.3168(4)	0.085(4)
C(11)	0.4835(4)	0.1323(3)	0.2034(2)	0.037(2)
C(12)	0.4235(5)	0.2084(3)	0.2610(2)	0.047(2)
C(13)	0.5088(5)	0.2256(4)	0.3409(3)	0.054(3)
C(14)	0.6504(6)	0.1665(4)	0.3630(3)	0.058(3)
C(15)	0.7113(5)	0.0909(4)	0.3067(3)	0.055(3)
C(16)	0.6286(5)	0.0733(3)	0.2261(2)	0.045(2)
C(21)	0.2868(4)	0.2165(3)	0.0520(2)	0.038(2)
C(22)	0.3615(6)	0.3145(3)	0.0643(3)	0.053(2)
C(23)	0.2982(7)	0.4016(4)	0.0154(3)	0.075(4)
C(24)	0.1672(7)	0.3882(4)	-0.0447(4)	0.083(3)
C(25)	0.0977(6)	0.2910(4)	-0.0586(4)	0.079(3)
C(26)	0.1550(5)	0.2051(4)	-0.0106(3)	0.056(3)

[150/90]