

Fluktuierendes Verhalten von kationischen *cis*-Bis(ether-phosphan)-palladium(II)-Komplexen. – ^{31}P -DNMR-spektroskopische Untersuchungen, Linienformanalyse und Bestimmung der thermodynamischen Austauschparameter[☆]

Ekkehard Lindner*, Johannes Dettinger, Hermann August Mayer, Hartwig Kühbauch, Riad Fawzi und Manfred Steimann

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

Eingegangen am 5. November 1992

Key Words: Palladium complexes / Ether-phosphanes / NMR, ^{31}P , dynamic, line-shape analysis / Fluxional behavior

Fluxional Behavior of Cationic *cis*-Bis(ether-phosphane)palladium(II) Complexes. – ^{31}P -DNMR Spectroscopic Investigations, Line-Shape Analysis, and Determination of Rearrangement Barriers[☆]

Reaction of $\text{X}_2\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$: **1a–g**, **k–n**, **p**; $\text{X} = \text{Br}$: **1'**; $\text{X} = \text{I}$: **1''**, **o''**) with stoichiometric amounts of AgClO_4 results in the formation of the monochelate complexes *cis*- $[\text{ClPd}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}\sim\text{O})][\text{ClO}_4]$ (**2a–g**, **k–n**, **p**, **1'**, **1''**) ($\text{P}\sim\text{O}$: η^1 -P-coordinated; $\text{P}\sim\text{O}$: η^2 -O,P-chelated). In the case of compounds **1o**, **1k''**, and **1o''**, which are provided with less basic ether-phosphanes, the halide-bridged dimers $[(\mu\text{-X})\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$ (**3o**, **k''**, **o''**) are obtained. Temperature-dependent $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of the fluxional complexes **2a–g**, **k–n**, **p**, **1'**, **1''** lead to ΔG^\ddagger values. By using a modified version of DNMR5,

computer-generated spectra of **2a**, **b**, **f**, **k**, **l**, **p**, **1'**, **1''** were obtained and fitted to the experimental spectra. Graphic application of the Eyring equation to the kinetic data afforded the thermodynamic parameters ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , and ΔG^\ddagger . The ΔS^\ddagger values are in agreement with an associative exchange mechanism for **2a**, **b**, **f**, **l**, **p**, **1'**, **1''** and with a dissociative exchange mechanism for **2k** and **3o** crystallize in the monoclinic and triclinic space group $P2_1/c$ and $P\bar{1}$ with $Z = 4$ and $Z = 2$, respectively.

Übergangsmetall-Komplexe mit Ether-Phosphan-Liganden neigen zur Fluktuation, die immer dann auftritt, wenn an ein Metallzentrum mindestens zwei O,P-Liganden gebunden sind und die Sauerstoff-Funktionen um eine freie Koordinationsstelle konkurrieren. Dynamisches Verhalten wurde bisher vor allem bei den 4d-Metallen Ruthenium^[1], Rhodium^[2], Palladium^[3,4] und in einem Falle auch mit dem 5d-Metall Platin^[5] gefunden. Der hemilabile Charakter dieser neuen Klasse von O,P-Liganden hat sich in Komplexen mit Cobalt und Rhodium bei der katalytischen Hydrocarbonylierung von Methanol als günstig erwiesen^[6]. Werner et al.^[7] konnten zeigen, daß Bis(ether-phosphan)iridium(I)-Komplexe die oxidative Addition von Ethylen an das Metallzentrum erleichtern.

Neuere Arbeiten weisen darauf hin, daß die Ru–O-Bindungsstärke nicht nur von der Basizität sowie der Anzahl und Position der Ether-Sauerstoff-Atome, sondern auch vom sterischen Anspruch des gesamten Ether-Rests abhängt^[8,9]. Eine quantitative Aussage über die M–O-Bindungsstärke liefert die ^{31}P -DNMR-Spektroskopie. Durch Linienformanalyse lassen sich thermodynamische Parameter berechnen, die auch einen Einblick in den Austauschmechanismus ermöglichen.

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit ^{31}P -DNMR-spektroskopischen Untersuchungen von kationischen Bis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexen, denen, im Gegensatz zu früheren Erkenntnissen^[3,4], *cis*-Konfiguration zukommt^[10].

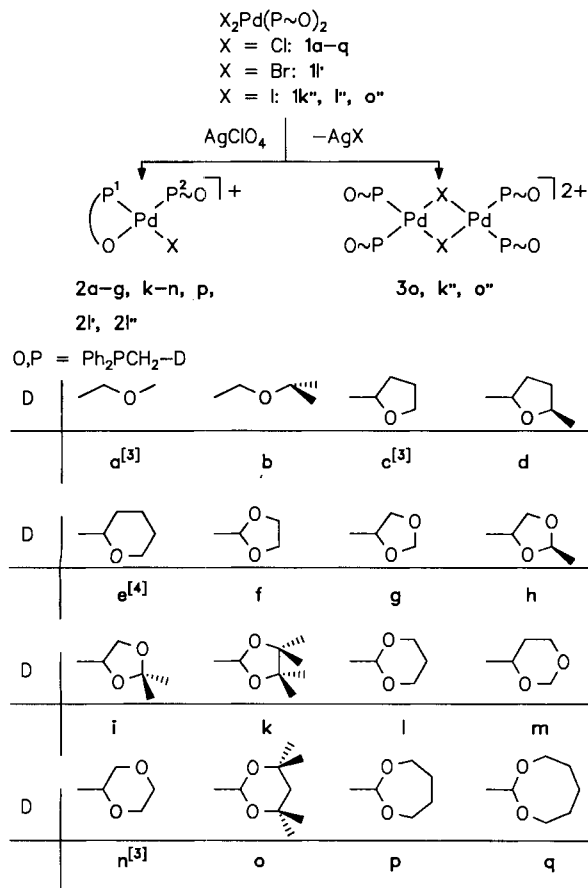
Resultate und Diskussion

Bei der Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})_2$ (**1a–q**)^[3,4,11] mit AgClO_4 in Aceton erhält man die vom Typ bekannten, kationischen Bis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexe $[\text{ClPd}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}\sim\text{O})][\text{ClO}_4]$ (**2a**^[3], **b**, **c**^[3], **d**, **e**^[4], **f**, **g**, **k**, **l**, **m**^[3], **n**, **p**) (vgl. Schema 1; $\text{P}\sim\text{O}$: η^1 -P-koordiniert; $\text{P}\sim\text{O}$: η^2 -O,P-chelatisiert). Hervorgerufen durch die Chiralität der tertiären Kohlenstoff-Atome in **2c–e**, **g**, **m**, **n** treten Diastereomere Gemische auf, die sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterhalb -30°C bemerkbar machen. In den Felddesorptions-Massenspektren der Verbindungen **2a–g**, **k–n**, **p** findet man den Molekülpeak für das Kation. Während im Falle des Edukts **1o** der dimere, Chlorid-verbrückte Komplex $[(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$ (**3o**) entsteht, liefern die Startkomplexe **1h**, **i**, **q** mit AgClO_4 keine einheitlichen Produkte.

Da eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse der zu **2a** analogen Verbindung mit SbF_6^- als Gegenion^[10] *cis*-Konfiguration ergeben hat, wurde das *cis/trans*-Problem der Komplexe **2a–g**, **k–n**, **p** erneut aufgegriffen^[3,4].

Die unterschiedliche Anzahl asymmetrischer Kohlenstoff-Atome führt in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (-80°C , CH_2Cl_2) der Komplexe **2a**, **b**, **f**, **k**, **l**, **p** zu einem AX-Spin-System, bei **2c**, **e**, **g**, **m**, **n** dagegen zu zwei und bei **2d** zu vier AX-Mustern. Das Resonanzsignal des η^2 -chelatisierten Phosphor-Atoms ist gegenüber dem des η^1 -gebundenen O,P-Liganden um 10–20 ppm tieffeldverschoben^[3]. Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen sind meist nicht nachweisbar und betragen bei einer Auflösung von 2 Hz maximal ca. 6 Hz (vgl. Tab. 1).

Schema 1



Typische *cis*-²J_{PP}-Wechselwirkungen werden zwischen 10 und 20 Hz, *trans*-²J_{PP}-Kopplungen jedoch im Bereich zwischen 300 und 500 Hz gefunden^[12]. Da in den Spektren der Kationen **2a–d, g, m–p** keine Kopplungen zu erkennen sind, wurde zur Sicherstellung der *cis*-Geometrie am Beispiel des Komplexes **2l** eine Hochfeld-¹³C{¹H}-NMR-Messung (–100 °C, CD₂Cl₂) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die für die Strukturinformation relevanten, dem Phosphor-Atom benachbarten sekundären Kohlenstoff-Atome je ein Dublett für den η¹- bzw. η²-gebundenen O,P-Liganden liefern (vgl. Experimenteller Teil). Bei *trans*-Anordnung der O,P-Liganden würde man für die entsprechenden Kohlenstoff-Kerne je ein virtuelles Triplet erwarten^[13].

Die temperaturabhängigen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der ionogenen Komplexe **2a–g, k–n, p** weisen auf dynamisches Verhalten hin. Mit steigender Meßtemperatur wächst die Signalbreite, bis Koaleszenz eintritt. Oberhalb dieser Temperatur besteht nur noch ein aus den AX-Spektren gemitteltes, scharfes Signal. Die Vorgänge sind reversibel. Die Mittelung der magnetischen Umgebung auf der NMR-Zeitskala bei höherer Temperatur zeigt an, daß die beiden O,P-Liganden einem gegenseitigen Austausch unterliegen. Um den Einfluß des Halogenid-Liganden X (vgl. Schema 1) auf das fluktuierende Verhalten der Komplexe **2** zu untersuchen, wurden die orangefarbenen Brom- bzw. dunkelroten Iod-Komplexe **2l', l''** durch Einwirkung von AgClO₄ auf

X₂Pd(P~O)₂ (**1l', 1''**)^[11] in Aceton hergestellt. Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften entsprechen weitgehend denjenigen der Chlor-Derivate **2a–g, k–n, p** (vgl. Tab. 1). Die ²J_{PP}-Kopplungen in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **2l', l''** weisen auf *cis*-Konfiguration hin (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten (CHCl₃, –50 °C, δ-Werte) von **2** und **3** sowie Koaleszenztemperaturen und freie Aktivierungsenthalpien von **2**

	³¹ P{ ¹ H}	² J _{PP} [Hz]	T _c ^[a] [K]	ΔG [‡] ^[b] [kJ/mol]
2a	55.5 (s;P1)/39.0 (s;P2)	<2	287	53.3
2b	53.7 (s;P1)/37.5 (s;P2) ^[c,d]	<2	274 ^[c]	50.8
2c	49.5 (s;P1)/37.7 (s;P2)	<2	259	48.6
	49.5 (s;P1)/34.9 (s;P2)	<2		48.1
2d	49.7 (s;P1)/38.4 (s;P2)	<2	300	56.8
	49.0 (s;P1)/37.7 (s;P2)	<2		56.8
	47.2 (d;P1)/32.7 (d;P2)	6		56.2
	45.3 (d;P1)/31.1 (d;P2)	5		56.2
2e	52.6 (d;P1)/38.3 (d;P2)	4	268	50.2
	51.2 (d;P1)/38.3 (d;P2)	4		49.9
2f	40.3 (d;P1)/30.2 (d;P2)	4	264	49.9
2g	50.5 (s;P1)/35.3 (s;P2) ^[c,d]	<2	310 ^[c]	58.3
	50.3 (s;P1)/37.1 (s;P2)	<2		58.7
2k	40.8 (d;P1)/27.6 (d;P2) ^[e,f]	5	303 ^[e]	58.4
2l	43.2 (d;P1)/23.5 (d;P2) ^[f]	4	334	62.0
2m	51.6 (s;P1)/38.2 (s;P2)	<2	325	61.2
	50.4 (s;P1)/38.2 (s;P2)	<2		61.5
2n	54.8 (s;P1)/38.7 (s;P2)	<2	295	54.9
	53.4 (s;P1)/39.5 (s;P2)	<2		55.3
2p	45.3 (s;P1)/25.6 (s;P2)	<2	329	61.0
2l'	48.1 (d;P1)/27.3 (d;P2) ^[f]	8	318	58.7
2l''	39.8 (d;P1)/21.9 (d;P2) ^[c]	13	288 ^[c]	53.6
3o	27.0 (s) ^[c,f]			
3k''	16.9 (s) ^[c,f]			
3o''	17.7 (s) ^[c,f]			

^[a] Koaleszenztemperatur, Temperaturabweichung ± 1 K. – ^[b] Näherungsweise ermittelte Freie Aktivierungsenthalpie^[14]. – ^[c] In CH₂Cl₂. – ^[d] Bei –90 °C. – ^[e] In Aceton bei –60 °C. – ^[f] Bei –30 °C.

Wegen der geringen Unterschiede in den ³¹P-chemischen Verschiebungen des η¹-P- bzw. η²-O,P-Teils der einzelnen Diastereomeren läßt sich in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Verbindungen **2c–e, g, m, n** jeweils nur eine Koaleszenztemperatur bestimmen, aus der sich die gemittelte freie Aktivierungsenergie ΔG_c[‡]^[14] ergibt. Auf die Bestimmung weiterer thermodynamischer Austauschparameter dieser Komplexe wurde wegen des zu erwartenden großen Fehlers verzichtet.

Eine Linienformanalyse der ³¹P-DNMR-Spektren von **2a, b, f, k, l, p, l', l''** unter Verwendung des von uns modifizierten, iterativ arbeitenden Simulationsprogramms DNMR5^[15], ermöglichte die Ermittlung der temperaturabhängigen Austausch-Geschwindigkeitskonstanten. Nach graphischer Anwendung der Eyring-Gleichung und Überprüfung der Parameter mit dem Fehlerstatistikprogramm ACTPAR^[16], erhält man die thermodynamischen Parameter ΔG_c[‡],

ΔG_{298}^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger (vgl. Tab. 2). Während ΔG^\ddagger die Energiebarriere zwischen Grund- und Übergangszustand angibt, ist ΔH^\ddagger ein Maß für die Pd–O-Bindungsstärke.

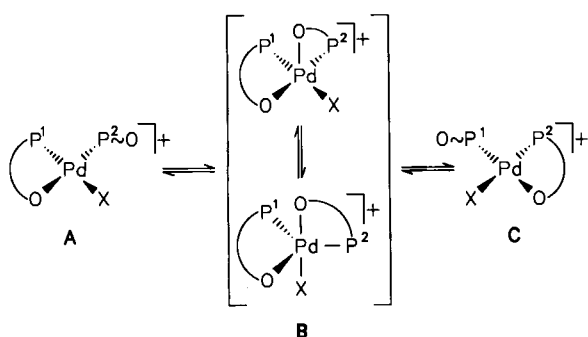
Tab. 2. Durch Linienform-Analyse errechnete thermodynamische Austauschparameter der Komplexe **2a**, **b**, **f**, **k**, **l**, **p**, **l'**, **l''**

	ΔH^\ddagger ^[a] [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger ^[a] [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG_c^\ddagger ^[b] [kJ mol ⁻¹]	ΔG_{298}^\ddagger ^[c] [kJ mol ⁻¹]
2a	33.7 ± 0.7	-69.2 ± 2.5	53.6 ± 1.0	54.3 ± 1.0
2b	29.2 ± 0.9	-81.0 ± 3.6	51.4 ± 1.3	53.3 ± 1.4
2f	28.3 ± 0.6	-84.0 ± 2.3	50.5 ± 0.9	53.3 ± 0.9
2k	58.3 ± 10.5	-2.3 ± 34.4	59.0 ± 14.8	59.0 ± 14.7
2l	39.2 ± 2.9	-71.1 ± 9.4	62.9 ± 4.3	60.4 ± 4.0
2p	25.6 ± 2.5	-110.5 ± 8.5	61.9 ± 3.8	58.5 ± 3.6
2l'	43.3 ± 1.5	-49.2 ± 4.7	58.9 ± 2.1	58.0 ± 2.1
2l''	29.2 ± 0.9	-86.4 ± 3.1	54.1 ± 0.9	54.9 ± 1.3

^[a] Bezogen auf Koaleszenztemperatur (T_c), mit modifizierter DNMR5-Version^[15] und ACTPAR^[16] errechnet. — ^[b] Bezogen auf T_c , Fehler mittels Fehlerfortpflanzung bestimmt. — ^[c] Bezogen auf 298 K, Fehler mittels Fehlerfortpflanzung bestimmt.

Im Gegensatz zu früheren Befunden^[3,4] sprechen die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger für einen assoziativen Austauschmechanismus^[17]. Der η^1 -gebundene O,P²-Ligand (vgl. **A** in Schema 2) besetzt mit seinem Ether-Sauerstoff-Atom eine fünfte Koordinationsstelle des Metall-Zentrums. Die dabei gebildete fünffach koordinierte Zwischenstufe **B** lagert sich nach Bruch der Pd–O-Bindung im η^2 -O,P¹-Liganden und Umorientierung von X zu C um.

Schema 2



Enthalten die cyclischen Ether-Reste, wie in **2c**, **e**, nur ein Sauerstoff-Atom, oder sind beide O-Funktionen durch mindestens zwei C-Atome voneinander getrennt (Beispiel **2n**), so beobachtet man im Vergleich zu entsprechenden Komplexen, in denen sich die O-Atome in 1,3-Stellung befinden (Beispiele **2f**, **g**, **l**, **m**), niedrige ΔG^\ddagger -Werte (vgl. Tab. 1). Eine Gegenüberstellung der kationischen Komplexe **2f**, **l**, **p**, deren Ether-Substituenten zunehmender Ringgröße (5–7) die Sauerstoff-Atome jeweils symmetrisch in 1,3-Stellung enthalten, zeigt ein Ansteigen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG_{298}^\ddagger in der Reihe $5 < 7 < 6$, obwohl beim Komplex **2p** mit dem Dioxepanyl-Rest der geringste ΔH^\ddagger -Wert gefunden wird. Daß die freie Aktivierungsenthalpie im Kation **2p**

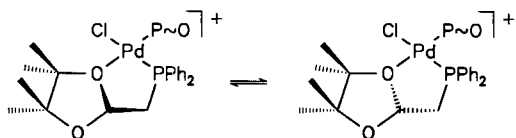
trotzdem eine Größenordnung zwischen derjenigen der Komplexe **2f** und **2l** einnimmt, liegt an der stark negativen Aktivierungsentropie, die auf eine erhebliche Einbuße konformativer Beweglichkeit des 1,3-Dioxepanyl-Substituenten bei der O,P-Chelatisierung zu **B** (vgl. Schema 2) zurückzuführen ist. Bekanntlich^[18] nimmt der basische Charakter der Sauerstoff-Atome in nichtkoordinierten cyclischen Ethern in der Reihenfolge $5 > 7 > 6$ ab. Entsprechend hierzu verringern sich auch die freien Aktivierungsenthalpien fluktuierender, oktaedrisch koordinierter Bis(ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexe^[9], wobei eine 1,3-Stellung von Ring-Sauerstoff-Atomen zu einer weiteren Schwächung der Ru–O-Bindung im Vergleich zu Ethern gleicher Ringgröße mit nur einem O-Atom führt^[9]. Das inverse Verhalten der freien Aktivierungsenthalpien zwischen Bis(ether-phosphan)ruthenium(II) und -palladium(II)-Komplexen ist auf den dissoziativen^[9] bzw. assoziativen Austauschmechanismus in diesen Verbindungen zurückzuführen (vgl. Schema 2). Während ein stark O-basisches Ether-Phosphan in einem dissoziativen Mechanismus den Austausch erschwert^[9], ist derselbe Ligand in einem quadratisch planaren Metall-Komplex eher in der Lage die fünfte Koordinationsstelle zu besetzen (vgl. **B** in Schema 2).

Bei Einführung einer Methyl-Gruppe am α -Kohlenstoff-Atom im THF-Rest erhöht sich infolge sterischer Behinderung bei der Ausbildung von **B** (Schema 2) der ΔG^\ddagger -Wert, wie aus der Gegenüberstellung von **2d** und **2c** hervorgeht (vgl. Tab. 1). Dieser Effekt tritt beim Vergleich von **2a**, **b** in den Hintergrund, da die durch die beiden Methyl-Gruppen erhöhte O-Basizität des Isopropyl-Rests in **2b** die sterische Hinderung überwiegt.

Die in der Sequenz $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ansteigende Elektrophilendichte am Metall-Zentrum^[11] führt in den Komplexen **2l**, **l'**, **l''** zu einer Schwächung der Metall–Sauerstoff-Bindung, und damit zu einer Verringerung der Koaleszenz-Temperaturen (vgl. Tab. 1).

Ein zu **2a–g**, **l–n**, **p**, **l'**, **l''** abweichendes ³¹P-DNMR-spektroskopisches Verhalten zeigt der mit vier Methyl-Gruppen am Ether-Rest ausgestattete Komplex **2k**. Man findet zwei voneinander unabhängige Austauschprozesse. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum tritt in Aceton bei 180 K eine scharfe Resonanz für den η^1 -P-Teil und ein breites Signal für den um ca. 15 ppm tieffeldverschobenen η^2 -P¹O-Teil auf. Bei 210 K liegt ein gewöhnliches AX-Spektrum vor. Weitere Temperaturerhöhung führt zu einer linearen und reversiblen Verringerung der Differenz der chemischen Verschiebungen des η^1 - und η^2 -Zweigs, wobei die Resonanzfrequenz des η^1 -O,P-Liganden unverändert bleibt. Oberhalb 292 K verbreitern sich beide Signale, die bei 319 K in ein Singulett übergehen (Koaleszenz-Temperatur 303 K; vgl. Tab. 1). Die im Bereich von 180 bis 210 K gemessenen Spektren lassen sich mit denjenigen vergleichen, die Abel et al.^[19] bei (Methylthioether-phosphan)-Komplexen publiziert haben. Danach ist das Metall-koordinierte Ether-Sauerstoff-Atom bei tiefer Temperatur chiral (vgl. Schema 3). Die Umwandlung der beiden Invertomere verläuft so rasch, daß der Austauschprozeß im Gegensatz zum hemilabilen P,S-Liganden in Lösung nicht eingefroren werden kann^[19].

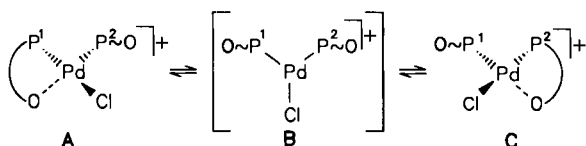
Schema 3



Hinweise auf das Vorliegen der beiden Invertomere findet man im ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum von **2k**, das im Bereich des $\eta^2\text{-P}^{\circ}\text{O}$ -Teils zwei um 3.7 ppm getrennte Signale unterschiedlicher Intensität zeigt. Das in Aceton bei -30°C aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Probe weist nur die erwarteten Resonanzen für $\eta^1\text{-P}$ - bzw. $\eta^2\text{-O,P}$ -gebundene Phosphor-Atome auf.

Eine Linienformanalyse der ab 292 K registrierten ^{31}P -DNMR-Spektren von **2k** liefert für ΔS^\ddagger einen kleinen negativen Wert (vgl. Tab. 2) der, wie bei den oben erwähnten Bis(ether-phosphan)ruthenium-Komplexen^[9], für einen dissoziativen Austauschmechanismus spricht (vgl. Schema 4). Somit zeigt sich, daß bei Einführung einer α -Methyl-Gruppe in das THF-Gerüst (**2d**) das Durchschreiten von **B** im assoziativen Mechanismus (Schema 2) erschwert wird, zwei Methyl-Substituenten am α -C-Atom (**2k**) verhindern diesen Austauschmechanismus gänzlich. Ein Austausch der beiden O-Funktionen ist jetzt nur noch über einen dissoziativen Mechanismus möglich (vgl. Schema 4).

Schema 4



Eine Röntgenstrukturanalyse von **2k** hat die *cis*-Anordnung der P-Atome endgültig bestätigt. Während der eine von beiden Liganden nur $\eta^1\text{-P}$ -gebunden vorliegt, ist das andere Phosphor-Atom unter Mitwirkung des Palladium-Atoms, des Ether-Sauerstoff-Atoms O(2) und der beiden Kohlenstoff-Atome C(13), C(14) in einen fünfgliedrigen Chelat-Ring mit Envelope-Konformation eingebettet, dessen Spitze das P(1)-Atom [Interplanar-Winkel zwischen den Ebenen C(13), C(14), O(2), Pd(1) und C(13), P(1), Pd(1) 136°] bildet. Ebenso wird für den an das Metall-Zentrum koordinierten Dioxolan-Ring eine Envelope-Konformation mit O(1) als Spitzen-Atom [Interplanar-Winkel zwischen den Ebenen C(15), C(18), O(2), C(14) und C(14), C(15), O(1) 142°] gefunden. Der nicht koordinierte Ether-Rest liegt in einer Twist-Form vor. Die ungleiche Koordinationsweise macht sich auch in den paarweise unterschiedlichen O–CH- bzw. O–C-Bindungslängen bemerkbar (vgl. Abb. 1). Obwohl sich in *trans*-Stellung zu den P-Atomen in **2k** ein Chlor- und ein Sauerstoff-Atom befinden, weichen die Pd–P-Abstände, im Gegensatz zur strukturanalogen Rhodium-Verbindung^[2b,10], nicht von einander ab. Die Pd–O-Distanz von **2k** ist im Vergleich zum sterisch wenig gehinderten, zu **2a** analogen Monochelat-Komplex^[10] invariant. Der Winkel

am Palladium-Atom zwischen den beiden Phosphor-Atomen ist zu Ungunsten desjenigen im Chelatring auf über 101° aufgeweitet.

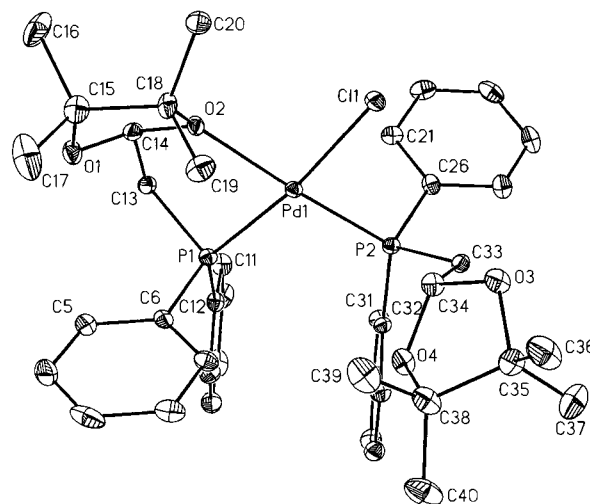


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen von **2k**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel $[\circ]$: Pd(1)–P(1) 224.5(2), Pd(1)–P(2) 223.2(2), Pd(1)–Cl(1) 233.0(2), Pd(1)–O(2) 218.9(4), O(2)–C(14) 143.3(16), O(2)–C(18) 151.1(8), O(3)–C(34) 140.9(10), O(3)–C(35) 143.5(10); P(1)–Pd(1)–P(2) $101.2(1)$, P(1)–Pd(1)–O(2) $80.2(1)$

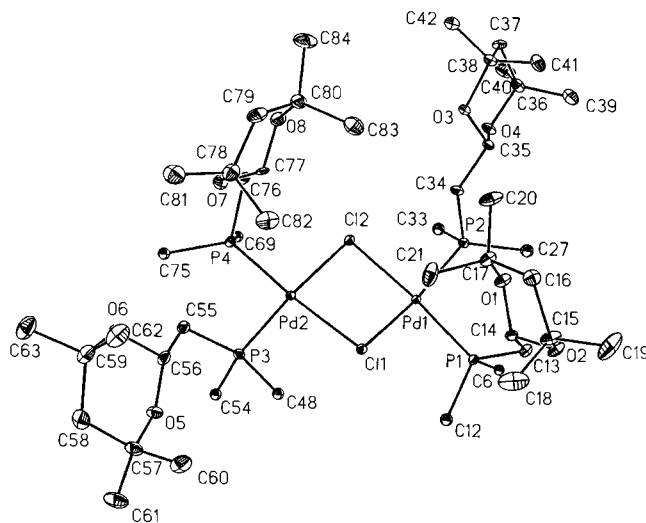


Abb. 2. ORTEP-Darstellungen von **3o**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel $[\circ]$: Pd(1)–P(1) 224.8(2), Pd(1)–Cl(1) 238.6(2), Pd(1)–Cl(2) 238.6(2), Pd(2)–Cl(1) 237.6(2), Pd(2)–Cl(2) 238.8(2), O(1)–C(17) 146.9(11); P(1)–Pd(1)–P(2) $95.1(1)$, Cl(1)–Pd(1)–Cl(2) $83.2(1)$; die Phenyl-Ringe sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet

Tauscht man in **2k** formal den fünfgliedrigen Ether-Rest durch die homologe, aber weniger O-basische 1,3-Dioxanyl-Gruppe aus, so wird eine O,P-Chelatierung vermieden und es erfolgt Dimerisierung unter Ausbildung von Chlorid-Brücken zu **3o**. Der gleiche Effekt tritt ein, wenn in **2k** das Chlorid- durch das weichere Iodid-Ion ersetzt wird, wobei dimeres **3k''** entsteht (vgl. Schema 1). Die luftstabilen, in polaren organischen Solventien gut löslichen, orangefarben-

nen Komplexe $[(\mu\text{-X})\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$ (**3o**, **3k''**, **3o''**) geben sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren durch ein Singulett für vier äquivalente Phosphor-Atome zu erkennen (vgl. Tab. 1). Der Molekül-Peak im FAB-Massenspektrum von **3k''** weist auf den dimeren Charakter der Verbindung hin.

Bestätigt wurde der dimere Aufbau von **3o** durch eine Röntgenstrukturanalyse. Diese zeigt, daß beide Palladium-Atome annähernd quadratisch planar von zwei η^1 -P-gebundenen O,P-Liganden und den als symmetrische Brücken-Liganden dienenden Chlor-Atomen koordiniert sind. Der zwischen den beiden Chlor-Atomen und dem Palladium-Atom aufgespannte Winkel ist zugunsten des zwischen den beiden Phosphor-Atomen und dem Metall-Zentrum gefundenen, verkleinert (vgl. Abb. 2). Die Pd–Cl-Bindungslängen sind für überbrückte Systeme ohne Metall–Metall-Wechselwirkung normal^[20], die durchschnittliche Pd–P-Distanz weicht von bekannten Abständen^[10] nicht ab. Die beiden durch die quadratisch planare Koordination am Palladium-Atom gebildeten Ebenen [Cl(1), Pd(1), Cl(2) bzw. Cl(1), Pd(2), Cl(2)] sind um 12° gegeneinander geneigt. Die großen Pd–O-Entfernungen schließen eine Ether-Koordination aus.

In Palladium-Komplexen des Typs $[\text{ClPd}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^{\wedge}\text{O})][\text{ClO}_4]$ verläuft der Austausch nicht allzu sehr durch benachbarte Substituenten abgeschirmter Sauerstoff-Donatoren in den unterschiedlich koordinierten Ether-Phosphanen über einen assoziativen Mechanismus^[17]. Bei merklicher sterischer Hinderung, wie im Falle von **2k**, wird ein dissoziativer Mechanismus bevorzugt. Die Abstufung der O-Basizität in Abhängigkeit von der Ringgröße der Ether-Phosphan-Liganden in diesen Komplexen stimmt mit derjenigen in entsprechenden Bis(ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexen überein^[9]. Die geringste O-Basizität weisen die sechsgliedrigen Ether-Reste auf. Fünf- und sechsgliedrige Ether mit nur einem O-Atom sind stärker basisch als solche mit zwei O-Funktionen. Dieses Verhalten dokumentiert sich in **3o**. Der O,P-Ligand ist nicht mehr fähig, durch $\text{P}^{\wedge}\text{O}$ -Chelatisierung das Zentralatom koordinativ abzusättigen, so daß Dimerisierung über Chlorid-Brücken eintritt. Schließlich beeinflussen auch sterische und elektronische Effekte der O,P-Liganden, wie sie sich aus der Stellung und Anzahl der O-Atome ergeben, das dynamische Verhalten kationischer Bis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexe. Aufgrund der jetzt vorliegenden Ergebnisse kann man bei einem katalytischen Prozeß, je nach Anforderung, einen geeigneten O,P-Liganden auswählen. Bei Carbonylierungs^[6]- und Hydrierungs-Reaktionen^[21] hat dies bereits zu Erfolgen geführt.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der *BASF Aktiengesellschaft* sowie der *DEGUSSA AG* danken wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit; die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet. – Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **1a–q**, **l'**, **k''**, **l''**, **o''** erfolgte nach Literaturvorschriften^[3,4,11]; Silberperchlorat-mono-

hydrat wurde von der Fa. Aldrich bezogen. – MS (FD): Finnigan MAT 711A, modifiziert von Fa. AMD (8 kV, 60°C); (FAB): TSQ 70 Finnigan (Nitrobenzylalkohol). – IR/FIR: Bruker IFS 48, Bruker IFS 114c. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80, Bruker AC 80, [Meßfrequenzen: 32.39, 32.44 MHz (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O bei $>30^\circ\text{C}$ bzw. 1proz. Phosphorsäure/ $[\text{D}_6]$ -Aceton bei $<30^\circ\text{C}$); temperaturabhängige Messungen: Bruker AC 80; Temperaturregeleinheit: VT 100; Temperatureichung erfolgte mittels Methanol/ $[\text{D}_4]$ Methanol-Standard bei $\leq 30^\circ\text{C}$ bzw. Ethylenglycol/ $[\text{D}_6]$ DMSO-Standard bei $\geq 30^\circ\text{C}$ ^[22] gegen ein ext. PT-100-Thermoelement; Fehler ± 1 K. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AMX 400 (Meßfrequenz: 100.61 MHz; int. Standard TMS). – ^{31}P -CP-MAS-NMR: Bruker MSL 200 Multipuls-Spektrometer mit widebore-Magnet (4.7 T; Rotoren aus ZrO_2 ; Rotationsfrequenz 3.56 kHz; Meßfrequenz 81.0 MHz (H_3PO_4); Kontaktzeit 2 ms; Recycle Delay 2 s). – Mikroelementaranalysen: Fa. Carlo Erba, Modell 1106 und Atomabsorptions-Spektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der kationischen Bis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexe 2b, d, f, g, k–m, p, l', l'' und der dimeren Halogenid-verbrückten Komplexe 3o, k'', o'': Zu einer Lösung von **1b, d, f, g, k–m, o, p, l', k'', l'', o''** in 30 ml Aceton wird innerhalb von 10 min unter Lichtausschluß eine solche von AgClO_4 in 10 ml Aceton getropft. Danach rührt man noch 1 h im Dunkeln und filtriert von AgX (P4) ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml einer 1:1-Mischung (Diethylether/*n*-Pentan) ca. 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

1) *cis-Chlorobis*{[2-(1-methylethoxy)ethyl]diphenylphosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2b**): Einwaage 298 mg (0.41 mmol) **1b** und 92.8 mg (0.41 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 308 mg (95%), Zers.-P. 96°C . – MS (FD), m/z : 685 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1090$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 310$ m.

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$ (786.0)

Ber. C 51.96 H 5.39 Cl 9.02 Pd 13.54

Gef. C 51.98 H 5.26 Cl 9.15 Pd 14.33

2) *cis-Chlorobis*{[(5-methyltetrahydrofuran-2-yl)methyl]diphenylphosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2d**): Einwaage 246 mg (0.33 mmol) **1d** und 74.2 mg (0.33 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 245 mg (92%), Zers.-P. 144°C . – MS (FD), m/z : 709 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1093$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 313$ m.

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$ (810.0)

Ber. C 53.38 H 5.23 Cl 8.75 Pd 13.14

Gef. C 53.51 H 5.49 Cl 8.90 Pd 13.58

3) *cis-Chlorobis*{[(1,3-dioxolan-2-yl)methyl]diphenylphosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2f**): Einwaage 250 mg (0.35 mmol) **1f** und 78.1 mg (0.35 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 262 mg (96%), Zers.-P. 122°C . – MS (FAB), m/z : 685 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1092$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 317$ m.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (785.9)

Ber. C 48.91 H 4.36 Cl 9.02 Pd 13.54

Gef. C 48.30 H 4.43 Cl 9.58 Pd 13.96

4) *cis-Chlorobis*{[(1,3-dioxolan-4-yl)methyl]diphenylphosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2g**): Einwaage 402 mg (0.56 mmol) **1g** und 125 mg (0.50 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 402 mg (92%), Zers.-P. 140°C . – MS (FD), m/z : 685 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl ,

^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1093$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 319$ m.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (785.9)

Ber. C 48.91 H 4.36 Cl 9.02 Pd 13.54

Gef. C 48.58 H 4.34 Cl 9.08 Pd 14.27

5) *cis*-Chlorobis{diphenyl[(4,4',5,5'-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl]phosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2k**): Einwaage 461 mg (0.55 mmol) **1k** und 125 mg (0.55 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 472 mg (95%), Zers.-P. 140 °C. – MS (FD), m/z : 797 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1095$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 312$ m. – ^{31}P -CP-MAS-NMR: $\delta = 44.6, 40.9$ (s, P^{O}), 29.1 (s, $\text{P}^{\sim\text{O}}$).

$\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (898.1)

Ber. C 53.50 H 5.61 Cl 7.90 Pd 11.85

Gef. C 53.25 H 5.94 Cl 7.86 Pd 11.19

6) *cis*-Chlorobis{[(1,3-dioxan-2-yl)methyl]diphenylphosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2l**): Einwaage 524 mg (0.70 mmol) **1l** und 158 mg (0.70 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 541 mg (95%), Zers.-P. 141 °C. – MS (FD), m/z : 713 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1095$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 316$ m. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (-100 °C, CD_2Cl_2): $\delta = 41.0$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 45.8$ Hz, PCH_2 , P^{O}), 40.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 28.1$ Hz, PCH_2 , $\text{P}^{\sim\text{O}}$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (813.9)

Ber. C 50.17 H 4.71 Cl 8.71 Pd 13.07

Gef. C 49.64 H 5.29 Cl 8.93 Pd 13.47

7) *cis*-Chlorobis{[(1,3-dioxan-4-yl)methyl]diphenylphosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2m**): Einwaage 523 mg (0.70 mmol) **1m** und 160 mg (0.70 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 533 mg (94%), Zers.-P. 184 °C. – MS (FD), m/z : 713 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1087$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 317$ m.

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (813.9)

Ber. C 50.17 H 4.71 Cl 8.71 Pd 13.07

Gef. C 49.58 H 4.95 Cl 8.70 Pd 13.89

8) *cis*-Chlorobis{[(1,3-dioxepan-2-yl)methyl]diphenylphosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2p**): Einwaage 512 mg (0.66 mmol) **1p** und 148 mg (0.66 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 520 mg (94%), Zers.-P. 142 °C. – MS (FD), m/z : 741 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1094$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 311$ m.

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (842.0)

Ber. C 51.35 H 5.03 Cl 8.42 Pd 12.64

Gef. C 50.95 H 5.07 Cl 8.38 Pd 13.39

9) *cis*-Bromobis{[(1,3-dioxan-2-yl)methyl]diphenylphosphan-P; O',P'}palladium(II)-perchlorat (**2l'**): Einwaage 471 mg (0.56 mmol) **1l'** und 126 mg (0.56 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 453 mg (94%), Zers.-P. 108 °C. – MS (FD), m/z : 757 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{79}Br , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1096$ s.

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{BrClO}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (858.4) Ber. C 47.58 H 4.46 Pd 12.40

Gef. C 47.20 H 4.51 Pd 12.98

10) *cis*-Bis{[(1,3-dioxan-2-yl)methyl]diphenylphosphan-P; O',P'}iodopalladium(II)-perchlorat (**2l''**): Einwaage 506 mg (0.54 mmol) **1l''** und 122 mg (0.54 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 455 mg (93%), Zers.-P. 127 °C. – MS (FD), m/z : 805 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$, bez. auf ^{127}I , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1097$ s.

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClIO}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (905.4)

Ber. C 45.11 H 4.23 Cl 3.92 I 14.02 Pd 11.75

Gef. C 45.39 H 4.50 Cl 3.84 I 14.48 Pd 12.01

11) Bis{[μ -chloro]bis{diphenyl[(4,4',6,6'-tetramethyl-1,3-dioxan-2-yl)methyl]phosphan-P}palladium(II)]-bis(perchlorat) (**3o**): Einwaage 449 mg (0.52 mmol) **1o** und 117 mg (0.52 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 463 mg (96%), Zers.-P. 128 °C. – MS (FD), m/z : 735 [$\text{M}^{2+} - 2 \text{ClO}_4$, bez. auf ^{35}Cl , ^{106}Pd]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1096$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu(\text{PdCl}) = 292$ m.

$\text{C}_{84}\text{H}_{108}\text{Cl}_4\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Pd}_2$ (1852.3)

Ber. C 54.47 H 5.88 Cl 7.66 Pd 11.49

Gef. C 54.41 H 5.74 Cl 7.70 Pd 11.75

Tab. 3. Lageparameter ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] der Atome von **2k**; $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	2232(1)	342(1)	782(1)	24(1)
Cl(1)	2986(1)	-1155(2)	831(1)	34(1)
P(1)	1416(1)	1523(2)	691(1)	25(1)
P(2)	2982(1)	1684(2)	1443(1)	26(1)
O(1)	507(2)	-855(5)	-397(2)	40(2)
O(2)	1514(2)	-1071(4)	188(2)	28(2)
O(3)	3762(2)	1888(5)	163(2)	38(2)
O(4)	2991(2)	3238(5)	100(2)	37(2)
C(1)	1419(2)	2993(5)	-360(2)	35(3)
C(2)	1154	3551	-994	44(4)
C(3)	528	3467	-1371	57(4)
C(4)	168	2825	-1115	58(4)
C(5)	433	2267	-481	46(4)
C(6)	1059	2351	-104	27(3)
C(7)	1242(2)	4016(5)	1149(2)	37(3)
C(8)	1161	4865	1602	46(4)
C(9)	1198	4345	2197	51(4)
C(10)	1315	2975	2339	49(4)
C(11)	1396	2125	1886	40(3)
C(12)	1359	2646	1291	29(3)
C(13)	944(3)	90(7)	697(3)	28(3)
C(14)	951(3)	-1036(7)	242(4)	33(3)
C(15)	679(3)	-1681(9)	-826(4)	47(4)
C(16)	441(4)	-3096(10)	-827(6)	88(6)
C(17)	362(4)	-1061(13)	-1511(4)	81(5)
C(18)	1384(3)	-1575(8)	-498(3)	35(3)
C(19)	1629(4)	-532(9)	-805(4)	49(4)
C(20)	1713(3)	-2908(8)	-420(4)	45(3)
C(21)	3092(2)	-188(5)	2416(2)	33(3)
C(22)	3419	-941	2987	45(4)
C(23)	4040	-730	3347	49(4)
C(24)	4335	235	3137	46(4)
C(25)	4009	988	2566	39(3)
C(26)	3387	777	2206	32(3)
C(27)	2754(2)	4442(4)	1278(2)	34(3)
C(28)	2641	5710	1471	39(4)
C(29)	2601	5860	2071	46(4)
C(30)	2674	4742	2477	41(3)
C(31)	2788	3473	2284	33(3)
C(32)	2828	3323	1684	26(3)
C(33)	3533(3)	1929(7)	1098(3)	28(3)
C(34)	3281(3)	2000(8)	349(3)	33(3)
C(35)	3790(3)	3097(9)	-176(3)	42(4)
C(36)	3990(4)	2676(11)	-707(4)	68(5)
C(37)	4249(4)	4025(11)	316(5)	76(5)
C(38)	3138(3)	3616(9)	-446(4)	45(4)
C(39)	2702(4)	2870(10)	-1058(4)	60(4)
C(40)	3041(5)	5131(10)	-535(4)	68(5)
C(41)	4279(5)	6771(11)	2072(5)	84(6)
C(42)	4368(3)	5448(12)	2387(4)	58(4)
C(43)	4409(6)	5431(15)	3073(6)	116(7)
O(9)	4389(3)	4421(8)	2120(3)	80(4)
C(44)	4346(4)	6336(14)	5475(5)	98(6)
C(45)	4087(4)	6598(11)	4766(5)	67(5)
C(46)	3461(5)	6231(10)	4372(4)	71(5)
O(10)	4388(4)	7115(14)	4536(5)	170(7)
Cl(2)	1576(1)	-1663(2)	2690(1)	39(1)
O(5)	1058(3)	-2386(8)	2615(3)	84(3)
O(6)	2093(3)	-2415(7)	3116(3)	73(3)
O(7)	1576(3)	-1545(6)	2056(3)	66(3)
O(8)	1586(3)	-379(6)	2961(3)	82(3)

12) Bis{bis{diphenyl[(4,4',5,5'-tetramethyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl]phosphan-P}(μ -iodo)palladium(II)]-bis(perchlorat) (**3k''**): Einwaage 415 mg (0.41 mmol) **1k''** und 91.9 mg (0.41 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 384 mg (95%), Zers.-P. 145 °C. – MS (FAB), m/z :

1877 [M⁺ – ClO₄, bez. auf ¹²⁷I, ¹⁰⁶Pd]. – IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1096 s.

C₈₀H₁₀₀Cl₂I₂O₁₆P₄Pd₂ (1979.0)

Ber. C 48.55 H 5.09 Cl 3.58 I 12.82 Pd 10.75

Gef. C 48.09 H 5.01 Cl 3.61 I 12.42 Pd 10.33

13) Bis[bis{diphenyl[(4,4',6,6'-tetramethyl-1,3-dioxan-2-yl)methyl]phosphan-P}(μ-iodo)palladium(II)]-bis(perchlorat) (**3o''**):
Einwaage 555 mg (0.53 mmol) **1o''** und 120 mg (0.53 mmol) AgClO₄ · H₂O. Ausb. 508 mg (94%), Zers.-P. 136 °C. – MS (FAB), *m/z*: 918 [M²⁺ – 2 ClO₄, bez. auf ¹²⁷I, ¹⁰⁶Pd]. – IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1096 s.

C₈₄H₁₀₈Cl₂I₂O₁₆P₄Pd₂ (2035.1)

Ber. C 49.57 H 5.35 Cl 3.82 I 12.47 Pd 10.47

Gef. C 50.21 H 5.12 Cl 4.23 I 11.87 Pd 10.67

Tab. 4. Lageparameter (× 10⁴) und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [pm² × 10⁻¹] der Atome von **3o**; U_{eq} = 1/3 (U₁₁ + U₂₂ + U₃₃)

Atom	x	y	z	U _{eq}
Pd(1)	2313(1)	6666(1)	2895(1)	17(1)
Cl(1)	3225(1)	5623(1)	2857(1)	25(1)
P(1)	3222(1)	7729(1)	3883(1)	19(1)
P(2)	1217(1)	7435(1)	2909(1)	22(1)
C(1)	3639(4)	9609(3)	4587(2)	31(2)
C(2)	3921	10501	4638	51(3)
C(3)	4050	1066	4049	61(3)
C(4)	3897	9934	3408	56(3)
C(5)	3615	9042	3357	38(2)
C(6)	3486	8879	3947	21(2)
C(7)	4844(4)	7566(4)	3517(2)	40(2)
C(8)	5708	7419	3585	56(3)
C(9)	6042	7192	4126	59(3)
C(10)	5513	7111	4600	50(3)
C(11)	4650	7258	4532	31(2)
C(12)	4316	7485	3991	25(2)
C(13)	2796(5)	7754(5)	4651(4)	23(3)
C(14)	2454(5)	6824(5)	4666(4)	24(4)
O(1)	1561(4)	6445(3)	4274(3)	28(2)
O(2)	2493(4)	7004(4)	5368(3)	34(2)
C(15)	2201(6)	6193(6)	5492(4)	37(4)
C(16)	1294(6)	5631(6)	5016(4)	36(4)
C(17)	1172(6)	5544(5)	4266(4)	30(4)
C(18)	2928(8)	5684(8)	5429(7)	69(6)
C(19)	2120(10)	6548(8)	6242(5)	75(6)
C(20)	182(7)	5327(7)	3969(5)	52(5)
C(21)	1558(8)	4833(6)	3795(5)	55(5)
C(22)	853(4)	8309(3)	4205(3)	38(2)
C(23)	803	9069	4770	62(3)
C(24)	1088	9940	4779	73(3)
C(25)	1422	10050	4224	68(3)
C(26)	1472	9290	3659	46(2)
C(27)	1187	8419	3650	30(2)
C(28)	445(3)	8205(4)	2077(3)	36(2)
C(29)	367	8467	1518	51(3)
C(30)	960	8297	1066	43(2)
C(31)	1629	7865	1173	39(2)
C(32)	1707	7602	1732	32(2)
C(33)	1115	7773	2184	28(2)
C(34)	243(5)	6519(5)	2791(4)	27(3)
C(35)	-670(5)	6660(5)	2916(4)	24(4)
O(3)	-1229(3)	5758(3)	2651(3)	27(2)
O(4)	-953(3)	7159(4)	2562(3)	29(2)
C(36)	-1840(6)	7307(6)	2651(4)	35(4)
C(37)	-2500(6)	6367(6)	2445(4)	38(4)
C(38)	-2161(6)	5719(6)	2731(4)	35(4)
C(39)	-1782(7)	8012(6)	3372(5)	46(5)
C(40)	-2102(7)	7697(8)	2119(6)	54(5)
C(41)	-2220(7)	5907(6)	3476(5)	41(4)
C(42)	-2670(6)	4739(6)	2269(5)	45(4)
Pd(2)	2518(1)	4548(1)	1714(1)	16(1)
Cl(2)	1447(1)	5450(1)	1816(1)	25(1)
P(3)	3571(1)	3758(1)	1731(1)	19(1)
P(4)	1788(1)	3732(1)	591(1)	20(1)
C(43)	3424(3)	3622(3)	2978(2)	29(2)
C(44)	3732	3787	3672	41(2)
C(45)	4612	4299	4011	43(2)
C(46)	5184	4645	3656	40(2)
C(47)	4876	4481	2962	28(2)
C(48)	3996	3969	2623	20(2)
C(49)	4660(3)	5087(3)	1462(3)	30(2)

Tab. 4 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U _{eq}
C(50)	5301	5416	1144	40(2)
C(51)	5763	4835	742	44(2)
C(52)	5584	3925	658	37(2)
C(53)	4942	3595	976	31(2)
C(54)	4480	4177	1377	21(2)
C(55)	3158(6)	2521(5)	1265(4)	25(3)
O(5)	4512(4)	2199(3)	1678(3)	30(2)
O(6)	3212(4)	1044(3)	1071(3)	33(2)
C(56)	3573(6)	1931(5)	1573(4)	28(4)
C(57)	4964(6)	1659(6)	1965(5)	37(4)
C(58)	4541(7)	651(6)	1498(5)	46(5)
C(59)	3503(7)	351(6)	1271(5)	43(4)
C(60)	4952(7)	1928(6)	2724(5)	49(5)
C(61)	5929(7)	1933(8)	1885(6)	60(5)
C(62)	3012(8)	199(7)	1811(5)	55(5)
C(63)	3225(9)	-504(6)	615(5)	63(5)
C(64)	2405(3)	5360(3)	433(2)	29(2)
C(65)	2377	5953	98	35(2)
C(66)	1733	5694	-510	54(3)
C(67)	1117	4841	-781	64(3)
C(68)	1145	4248	-446	48(2)
C(69)	1789	4507	162	22(2)
C(70)	2988(3)	3063(2)	-185(3)	25(2)
C(71)	3351	2393	-606	39(2)
C(72)	2896	1475	-844	43(2)
C(73)	2077	1229	-661	41(2)
C(74)	1715	1899	-239	28(2)
C(75)	2170	2817	-2	23(2)
C(76)	591(5)	3317(5)	571(4)	26(3)
C(77)	371(5)	2955(5)	1108(4)	26(4)
O(7)	638(4)	2140(4)	970(3)	32(2)
O(8)	-567(4)	2818(4)	1044(3)	38(3)
C(78)	390(7)	1677(6)	1426(5)	41(4)
C(79)	-606(6)	1619(6)	1458(5)	44(4)
C(80)	-927(6)	2469(7)	1522(4)	44(4)
C(81)	538(7)	742(7)	1078(6)	57(5)
C(82)	1043(7)	2164(7)	2135(5)	51(5)
C(83)	-664(8)	3214(8)	2248(5)	63(5)
C(84)	-1935(7)	2239(8)	1287(6)	61(5)
C(3)	1579(3)	2755(2)	4536(2)	82(2)
O(10)	929(10)	3264(10)	4569(10)	178(12)
O(11)	1588(12)	2240(10)	3870(5)	166(9)
O(12)	1386(9)	2215(5)	4911(5)	110(6)
O(13)	2457(8)	3410(7)	4869(5)	111(5)
Cl(4)	5516(2)	2242(2)	8355(1)	47(1)
O(14)	5582(7)	2585(9)	9068(4)	127(6)
O(16)	6169(5)	2846(5)	8182(4)	64(3)
O(15)	4634(5)	2209(6)	8036(5)	85(4)
O(17)	5661(7)	1368(6)	8087(5)	94(5)
O(18)	9449(21)	448(21)	2939(16)	279(12)
C(86)	7811(30)	488(28)	3196(21)	258(16)
C(85)	8917(36)	1031(34)	3232(25)	281(19)

Röntgenstrukturanalyse von **2k**^[23]: Einkristall aus Aceton/*n*-Pentan: 0.2 × 0.25 × 0.4 mm; Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens; Mo-K_α (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å). C₄₆H₆₂Cl₂O₁₀P₂Pd; Molmasse 1014.2; Raumgruppe P2₁/c; Gitterkonstanten a = 2444.9(2), b = 990.3(2), c = 2238.7(4) pm, β = 115.53(3)°; d_{ber.} = 1.377 g/cm³; V = 4891(2) × 10⁶ pm³; Z = 4; μ(Mo-K_α) = 0.608 mm⁻¹; Meßbereich 2θ = 4–40°; ω-Scan; Scangeschwindigkeit: variabel (10–30°/min in ω); h, k, l: –21 → 23, –9 → 9, –21 → 16; Gesamtzahl der gemessenen Reflexe 9091; symmetrieunabhängige Reflexe mit I ≥ 2σ(I): 3306; verfeinerte Parameter: 502; Absorptionskorrektur empirisch (Ψ-Scan); max. bzw. min. Transmission: 0.992 bzw. 0.828. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels Patterson-Synthese^[24]. Alle Atome (außer H-Atome) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (riding model) und die Phenyl-Ringe als starre Gruppen behandelt. Max. bzw. min. Restelektronendichte: 0.39 bzw. –0.42 eÅ⁻³. Der R-Wert ergab sich zu 0.04 (R_w = 0.04); S = 0.74. Die Lageparameter von **2k** sind in Tab. 3 zusammengestellt. In der asymmetrischen Einheit wurden zwei Aceton-Moleküle gefunden. Wegen Fehlordnung sind die Temperaturfaktoren der Atome C(16), C(17) erhöht.

Röntgenstrukturanalyse von 3o^[23]: Einkristall aus Ethanol/*n*-Pentan: 0.15 × 0.2 × 0.25 mm; Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens; Mo-K_α (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å). C₈₆H₁₁₅Cl₄O₁₇P₄Pd₂; Molmasse 1898.4; Raumgruppe P $\bar{1}$; Gitterkonstanten *a* = 1542.0(3), *b* = 1628.0(3), *c* = 2115.6(4) pm, α = 111.33(3), β = 97.14(3), γ = 100.88(3)^o; *d*_{ber.} = 1.328 g/cm³; *V* = 4748.9(16) × 10⁶ pm³; *Z* = 2; μ(Mo-K_α) = 0.611 mm⁻¹; Meßbereich 2Θ = 4–40^o; Wyckoff-Scan; Scangeschwindigkeit: variabel (8.4–30^o/min in ω); *h*, *k*, *l*: -14 → 13, -15 → 15, -20 → 20; Gesamtzahl der gemessenen Reflexe: 16644; symmetrieunabhängige Reflexe mit *I* ≥ 2σ(*I*): 6801; verfeinerte Parameter: 667; Absorptionskorrektur empirisch (Ψ-Scan); max. bzw. min. Transmission: 0.8386 bzw. 0.7622. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels Patterson-Synthese^[24]. Alle Atome (außer H-Atome sowie Phenyl-C-Atome) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (riding model) und die Phenyl-Ringe als starre Gruppen behandelt. Max. bzw. min. Restelektronendichte: 2.02 bzw. -0.54 eÅ⁻³. Der *R*-Wert ergab sich zu 0.054 (*R*_w = 0.053); *S* = 0.95. Die Lageparameter von 3o sind in Tab. 4 zusammengestellt. In der asymmetrischen Einheit wurde ein Ethanol-Molekül gefunden. Wegen Fehlordnung der Atome O(10) bis O(13) im Perchlorat-Ion sind die Temperaturfaktoren vergrößert.

* Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] [1a] E. Lindner, A. Möckel, H. A. Mayer, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1363–1367. — [1b] H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **1992**, *11*, 1126–1130.
 [2] [2a] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110, und darin zitierte Literatur. — [2b] H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E. M. Peters, L. Walz, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 1548–1558. — [2c] H. Werner, A. Hampp, B. Windmüller, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 169–183.
 [3] E. Lindner, R. Speidel, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2255–2260.
 [4] E. Lindner, J. Dettinger, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 432–439.
 [5] T. M. Gomes-Carneiro, R. D. Jackson, J. Downing, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 317–319.

- [6] E. Lindner (Wacker-Chemie GmbH), D.O.S. 3736722 (5. November 1989); *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 20680f.
 [7] M. Schulz, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 2790–2795.
 [8] E. Lindner, A. Möckel, H. A. Mayer, H. Kühbauch, R. Fawzi, M. Steimann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
 [9] E. Lindner, J. Dettinger, A. Möckel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 1519–1524.
 [10] E. Lindner, R. Schreiber, M. Kemmler, H. A. Mayer, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 202–208.
 [11] J. Dettinger, geplante Dissertation, Universität Tübingen, **1993**.
 [12] J. A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2299–2303.
 [13] [13a] J. P. Fackler, Jr., J. A. Fetchin, J. Mayhew, W. C. Seidel, T. J. Swift, M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1941–1947. — [13b] S. Franks, F. R. Hartley, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *47*, 235–248.
 [14] H. Günther, *NMR Spektroskopie*, 2. Aufl., Verlag Thieme, Stuttgart, New York, **1983**.
 [15] Die modifizierten Dateneingabe- und Konvertierungs-Routinen für DNMR5 (QCPE 365, D. S. Stephenson und G. Binsch, Universität München) wurden erstellt von H. Kühbauch, Universität Tübingen, **1992**.
 [16] PC-angepaßte Version des Originalprogramms ACTPAR von D. S. Stephenson und G. Binsch, persönliche Mitteilung, **1992**.
 [17] G. Salem, S. Wild, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 581–586.
 [18] [18a] E. M. Arnett, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1963**, *1*, 289–294. — [18b] K. Yoshikawa, M. Hashimoto, J. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 288–289. — [18c] L. Bellon, R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1166–1168.
 [19] E. W. Abel, J. C. Dormer, D. Ellis, K. G. Orrell, V. Sik, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1073–1080.
 [20] D. E. Berry, K. A. Beveridge, G. W. Bushnell, K. R. Dixon, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2949–2957.
 [21] E. Lindner, M. Kemmler, H. A. Mayer, Manuskript in Vorbereitung.
 [22] [22a] A. L. VanGeet, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 2227–2229. — [22b] A. L. VanGeet, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 679–680.
 [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56736, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [24] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PC*, Universität Göttingen, **1992**.

[411/92]