

Ein einfacher Weg zur Herstellung von Alkylpalladium-Verbindungen durch Pd–O-Bindungs-Spaltung in kationischen Bis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexen mit Grignard-Reagenzien[☆]

Ekkehard Lindner*, Johannes Dettinger, Riad Fawzi und Manfred Steimann

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

Eingegangen am 26. Januar 1993

Key Words: Palladium complexes, alkyl- and acyl- / Ether phosphanes / Fluxional behavior

A Simple Method for the Preparation of Alkylpalladium Compounds by Pd–O Bond Cleavage in Cationic Bis(ether-phosphan)palladium(II) Complexes with Grignard Reagents^{*}

The bis(chelate) complexes $[\text{Pd}(\text{P}^{\circ}\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$ (**3a–e**) react with methylmagnesium chloride with a concomitant cleavage of two weak Pd–O bonds to give the methyl complexes *trans*- $\text{ClPd}(\text{P}\sim\text{O})_2(\text{CH}_3)$ (**4a–e**) ($\text{P}\sim\text{O}$: η^1 -*P*-coordinated; P°O : η^2 -*O,P*-chelated; Scheme 1). Diffusion of pentane into the reaction mixture of **4a–e** in the presence of the formed magnesium salts yields the cationic complexes *trans*- $[\text{CH}_3\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^{\circ}\text{O})][\text{ClO}_4]$ (**6a, c**). The reaction of **3a–e** with benzylmagnesium chloride affords the cationic benzyl complexes *cis*- $[\text{PhCH}_2\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^{\circ}\text{O})][\text{ClO}_4]$ (**8a–e**) in which only one Pd–O bond has been cleaved. In the presence of carbon monoxide

4a–e and **6a, c** are transformed into the corresponding acyl complexes $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})_2\text{Cl}$ (**5a–e**) and $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^{\circ}\text{O})][\text{ClO}_4]$ (**7a, c**). Whereas at 183 K variable-temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR measurements of **6a, c, 7a, c** indicate a non-rigid behavior of the two differently bound ether-phosphanes, the dynamic process is frozen out for **8a–e**. By a line-shape analysis of the spectra the thermodynamic parameters ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , and ΔS^\ddagger are obtained. According to a crystal structure analysis **3d** and **6c** crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $Z = 4$.

Übergangsmetall-Komplexe mit unsymmetrischen, zwei-zähligen Liganden, welche die Eigenschaften eines tertiären Phosphans mit denjenigen eines schwachen Donors (z.B. Sauerstoff) vereinen, finden vielfache Anwendung in der homogenen Katalyse^[1–3], aber auch bei stöchiometrischen Reaktionen^[4–7]. In derartigen Chelat-Komplexen läßt sich die schwache Metall-Donor-Bindung leicht lösen und die dadurch frei werdende Koordinationsstelle zur Aktivierung von Substraten verwenden. Unsymmetrische Chelate, insbesondere solche mit Phosphanyl-Ketonen bzw. Phosphanyl-Enolaten, Phosphanyl-Carboxylaten und Ether-Phosphanen eignen sich für eine subtile elektronische und sterische Kontrolle des aktiven Metallzentrums^[8]. Bisher liegen noch keine Untersuchungen über die Ausnutzung der Reaktivität schwacher Metall-Sauerstoff-Bindungen in *O,P*-chelatisierten Palladium-Komplexen für den Zugang zu Alkylpalladium-Verbindungen vor, die z.B. bei der Heck-Reaktion^[9] eine wichtige Rolle spielen. In der Literatur ist ihre Herstellung durch oxidative Addition von Alkylhalogeniden an Palladium(0)-Komplexe^[10] oder durch Alkylierung von Palladium(II)-Komplexen mit Thallium^[11], Quecksilber^[12] oder Kupferlithium-Alkylen^[13] beschrieben. Methylpalladium(II)-Komplexe erhält man nach Vrieze^[14] durch Methylierung von PdCl_2COD mit Tetramethylzinn.

Wir berichten in dieser Arbeit über einen neuen, einfachen Weg zur Darstellung von Monoalkylpalladium(II)-Komplexen. Als Ausgangsverbindungen dienen Grignard-Reagenzien, die mit Bis(ether-phosphan)palladium(II)-Komple-

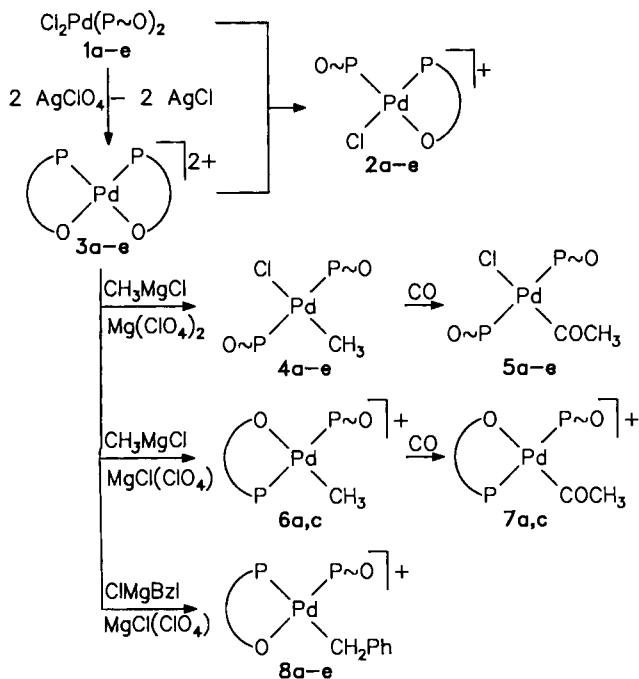
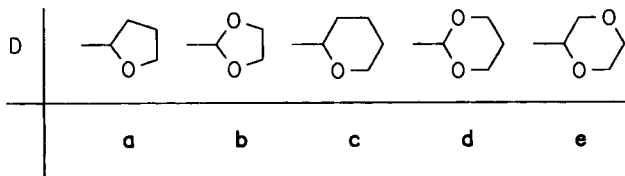
xen^[15] unter Lösung einer Pd–O-Bindung oder von zwei Pd–O-Kontakten ohne Nebenreaktionen reagieren.

Resultate und Diskussion

Mit AgClO_4 in Aceton lassen sich aus $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})_2$ (**1a–e**) ($\text{P}\sim\text{O}$: η^1 -*P*-koordiniert) beide Cl^- -Liganden abspalten, wobei man zu den gelben, in polaren organischen Solventien leicht löslichen sowie thermisch und gegenüber Luftsauerstoff sehr beständigen Bis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexen $[\text{Pd}(\text{P}^{\circ}\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$ (**3a**^[15], **b–d**, **e**^[15]) gelangt (vgl. Schema 1; P°O : η^2 -*O,P*-chelatisiert). Zwischen $\delta = 46$ und 53 geben sich **3a, b, d** in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren durch je ein Signal, **3c, e** hingegen wegen der Chiralität der tertiären Kohlenstoff-Atome durch zwei Resonanzen (je ein Signal für das *RR/SS*- bzw. *RS/SR*-Isomer) zu erkennen (vgl. Exp. Teil), deren im Vergleich zu **1a–e** tieffeldverschobene Lage auf eine Bis(chelat)-Struktur hinweist. In den FAB-Massenspektren von **3a–e** findet man einen um 99 Masseneinheiten verringerten Molekülpeak, der sich durch den Verlust eines Perchlorat-Ions ergibt.

Nach kürzlich durchgeführten Kristallstrukturanalysen der Kationen $[\text{ClPd}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^{\circ}\text{O})]^+$, ($\text{O,P} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ^[16], Ph_2PCH_2 -tetramethyl-1,3-dioxolan^[17]) weisen die beiden P-Atome *cis*-Konfiguration auf. Weitere Cl^- -Abspaltung mit AgSbF_6 liefert ebenfalls Bis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexe^[15]. Somit ist zu erwarten, daß diese Anordnung der P-Atome auch in **3a–e** verwirk-

Schema 1

Anionen jeweils ClO_4^- O,P = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-D}$ 

palladium(II)-Komplexe **1a–e** mit den entsprechenden Bis(chelat)Komplexen **3a–e** in CH_2Cl_2 zugänglich. Ihre Charakterisierung durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und Massen-Spektren sowie durch Elementaranalysen bestätigen frühere Ergebnisse für die gleichen, aber auf anderem Weg erhaltenen Komplexe^[17].

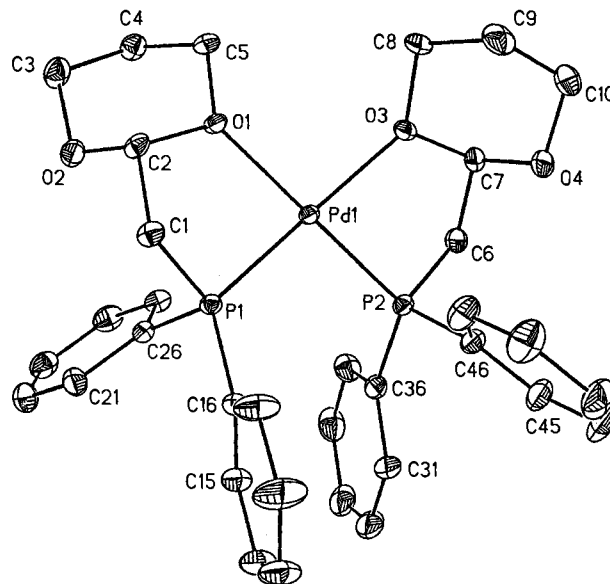


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Kations von **3d**; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Pd(1)–P(1) 221.7(1), Pd(1)–P(2) 221.3(1), Pd(1)–O(1) 213.5(3), Pd(1)–O(3) 214.3(3); P(1)–Pd(1)–P(2) 98.6(1), P(1)–Pd(1)–O(1) 82.0(1)

licht ist. Eine Kristallstrukturbestimmung von **3d** hat die Vermutung bestätigt (vgl. Abb. 1). Entgegen einer früheren Annahme liegt diese Struktur sehr wahrscheinlich auch bei **3a**, **e**^[15] und dem in dieser Arbeit beschriebenen Komplex **3c** vor. Braunstein et al. berichteten über die Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})_2]^{2+}$, auch hier nehmen die Phosphor-Atome *cis*-Konfiguration ein^[8].

Im Komplex **3d** ist das Palladium-Atom annähernd quadratisch-planar koordiniert. Beide fünfgliedrige Chelat-Ringe liegen in einer Envelope-Konformation vor, Spitzenatome sind C(1) und C(6) [Interplanarwinkel zwischen den Ebenen P(1), Pd(1), O(1), C(2) und C(2), C(1), P(1) 134° bzw. P(2), Pd(1), O(3), C(7) und C(7), C(6), P(2) 135°]. Die Atome C(1) und C(6) befinden sich ober- bzw. unterhalb der durch die quadratisch planare Anordnung der Liganden aufgespannten Ebene. Die beiden Pd–P-Bindungsabstände stimmen mit denjenigen von $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})_2]^{2+}$ überein^[8]. Gegenüber den Monochelat-Palladium-Komplexen^[16,17] ist der Pd–O-Abstand um 4 pm verkürzt. Wegen der Chelatbildung sind die beiden exocyclischen Winkel P(1)–Pd–P(2) und O(1)–Pd–O(2) signifikant vergrößert (vgl. Abb. 1).

Wesentlich eleganter sind die Monochelat-Komplexe **2a–e** im Sinne einer Liganden-Synproportionierung durch äquimolare Umsetzung der Dichlorobis(ether-phosphan)-

Nach Zugabe stöchiometrischer Mengen einer CH_3MgCl -Lösung in THF zu in CH_2Cl_2 gelöstem **3a–e** und rascher Fällung von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ mit *n*-Pentan bilden sich die farblosen, in polaren organischen Solventien gut löslichen, hydrolyseempfindlichen *trans*-Chloromethylbis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexe $\text{ClPd}(\text{P}\sim\text{O})_2(\text{CH}_3)$ (**4a–e**). Verbindungen vom Typ **4** und ihre durch CO-Insertion (Methylwanderung)^[18] erhaltenen Acetyl-derivate mit klassischen Phosphan-Liganden sind beschrieben^[10]. Analog dazu setzen sich **4a–e** in CH_2Cl_2 mit CO rasch zu den Acetyl-Komplexen **5a–e** um, deren Eigenschaften (Farbe, Löslichkeit, Hydrolyseempfindlichkeit) weitgehend denjenigen von **4a–e** entsprechen. Als fast intensitätsgleiche Peaks mit den höchsten Massen findet man in den FAB-Massenspektren von **4a–e** und **5a–e** die Fragmente $[\text{RPd}(\text{P}\sim\text{O})_2]^+$ (**4**: R = CH_3 ; **5**: R = COCH_3) bzw. $[\text{ClPd}(\text{P}\sim\text{O})_2]^+$.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Palladium-Verbindungen **4b**, **d** und **5b**, **d** beobachtet man Singulets entsprechend einem A_2 -Muster, während in den Spektren von **4a**, **c**, **e** und **5c** wegen der Chiralität der Ether-Reste zwei Resonanzsignale auftauchen. Im Falle von **5a**, **e** sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Diastereomere so gering, daß keine Auflösung der Signale mehr eintritt. In den Spektren der Acetyl-Komplexe **5** sind die ^{31}P -Resonanzsignale im Vergleich zu denen der Stammverbindungen **4** um ca. 10 ppm hochfeldverschoben (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (CH_2Cl_2 , -30°C , δ -Werte, J in Hz), IR- (KBr , cm^{-1}) und FIR-Daten (Polyethylen, cm^{-1}) der Verbindungen 4–8

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^2J_{\text{PP}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{PdCl})$
4a	21.8 (s), 22.1 (s)		1099		274
4b	17.0 (s)		1128		274
4c	23.3 (s), 24.5 (s)		1090		270
4d	18.4 (s)		1128		277
4e	22.7 (s), 23.1 (s)		1120		275
5a	11.7 (s)		1097	1680	243
5b	5.8 (s)		1121	1681	244
5c	13.4 (s), 13.8 (s)		1089	1681	243
5d	6.9 (s)		1132	1681	251
5e	12.8 (s)		1120	1681	246
6a	21.6 (s), 21.7 (s)				
6c	21.2 (s), 21.6 (s)				
7a	11.0 (s), 11.7 (s)			1703	
7c	8.1 (s), 8.2 (s)			1710	
8a	10.6 (d), 22.2 (d)	43.1			
	10.9 (d), 21.4 (d)	42.1			
8b	7.2 (d), 16.6 (d)	42.4	1121		
8c	8.8 (d), 20.5 (d)	43.7			
	10.1 (d), 21.0 (d)	43.6			
8d	7.2 (d), 17.0 (d)	44.1	1126		
8e	8.4 (d), 19.5 (d)	44.0	1120		
	10.0 (d), 21.0 (d)	44.0			

Die Methylprotonen führen in den ^1H -NMR-Spektren von 4a–e wegen der $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung zu einem Triplett – ein weiterer Beweis für *trans*-P-Konfiguration^[19]. Hingegen erscheinen die ^1H -Resonanzsignale der Acetylprotonen in den Spektren von 5a–e als Singulett.

Während die Absorptionsbanden für die Pd–Cl-Valenzschwingungen in den FIR-Spektren der Komplexe 4a–e zwischen 270 und 277 cm^{-1} auftreten, sind diese wegen des *trans*-Effekts in den Spektren der Acetyl-Verbindungen 5a–e um ca. 30 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben^[20]. Im Vergleich zu 5a, c ist in den IR-Spektren $\nu(\text{C}=\text{O})$ wegen der positiven Ladung von 7a, c um ca. 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. 1).

Läßt man in Abweichung von oben beschriebener Verfahrensweise in die Reaktionslösung von 3a–e und CH_3MgCl vor Abtrennung der Magnesiumsalze *n*-Pentan diffundieren, so gelangt man im Falle von 3a, c, deren cyclische Ether-Reste nur ein Sauerstoff-Atom enthalten, zu den kationischen, farblosen, in polaren organischen Solventien gut löslichen, hydrolyseempfindlichen Komplexen *trans*- $[\text{CH}_3\text{Pd}(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^{\ominus}\text{O})][\text{ClO}_4]$ (6a, c). Analog den neutralen Spezies 4a–e reagieren CH_2Cl_2 -Lösungen von 6a, c mit Kohlenmonoxid rasch unter Bildung der Acetylpalladium(II)-Kationen 7a, c, deren Eigenschaften mit denjenigen von 6a, c vergleichbar sind. Bezüglich der FAB-Massenspektren verhalten sich 6a, c und 7a, c ähnlich wie die Komplexe 4a–e und 5a–e. Als Peaks höchster Masse erscheinen die Fragmente $[\text{RPd}(\text{P}\sim\text{O})_2]^+$ (6: R = CH_3 ; 7: R = COCH_3). Charakteristisch ist auch je eine Bande für die Keto- $\text{>C}=\text{O}$ -

Valenzschwingung^[21] in den IR-Spektren von 5a–e (vgl. Tab. 1).

Wegen der Chiralität der in 2-Stellung der Ether-Reste befindlichen Kohlenstoff-Atome geben sich 6a, c und 7a, c in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CH_2Cl_2 , 243 K) durch zwei scharfe ^{31}P -Signale zu erkennen, die sich in der Lage aber kaum von denjenigen der ungeladenen Komplexe 4a, c und 5a, c unterscheiden (vgl. Tab. 1). Verringert man die Meßtemperatur auf 183 K, so tritt eine Verbreiterung der ^{31}P -Absorptionen ein. Offensichtlich tauschen die Ether-Sauerstoff-Funktionen der unterschiedlich koordinierten, in *trans*-Stellung befindlichen O,P-Liganden selbst bei so niedriger Temperatur immer noch sehr rasch aus. Kürzlich berichteten wir^[17] über das dynamische Verhalten *cis*-konfigurierter Chlorobis(ether-phosphan)palladium(II)-Kationen vom Typ 2. Bei sterisch nicht zu anspruchsvollen O,P-Liganden wird ein assoziativer Austauschmechanismus mit ΔG^\ddagger -Werten zwischen 50 und 60 kJ/mol bevorzugt. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden bei den Ruthenium(II)-Komplexen $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}^{\ominus}\text{O})$ gefunden^[22], bei denen die O,P-Liganden *trans*- bzw. *cis*-Position einnehmen. Im *trans*-Fall tritt fluktuierendes Verhalten schon bei sehr viel niedrigeren ΔG^\ddagger -Werten ein als bei den *cis*-Komplexen, da in letzteren kein einfacher Austauschmechanismus vorliegt, sondern eine Umlagerung des Ligandengerüsts notwendig ist. Ein weiteres Beispiel läßt sich in der Platin-Chemie anführen. Während *cis*-Chlorobis(ether-phosphan)platin(II)-Kationen auf der ^{31}P -NMR-Zeitskala kein dynamisches Verhalten zeigen^[15], konnten Pringle et al.^[23] bei einer zu 6a, c strukturanalogen *trans*-Methylbis(ether-phosphan)platin(II)-Verbindung Fluktuation nachweisen und den Austausch unterhalb 193 K einfrieren. Dies bestätigt frühere Beobachtungen zunehmender Oxophilie beim Übergang von Palladium zu Platin in vergleichbaren O,P-chelatisierten Bis(ether-phosphan)metall(II)-Komplexen^[24].

Die Kristallstrukturbestimmung von 6c bestätigt die *trans*-Anordnung der P-Atome (vgl. Abb. 2). Während der

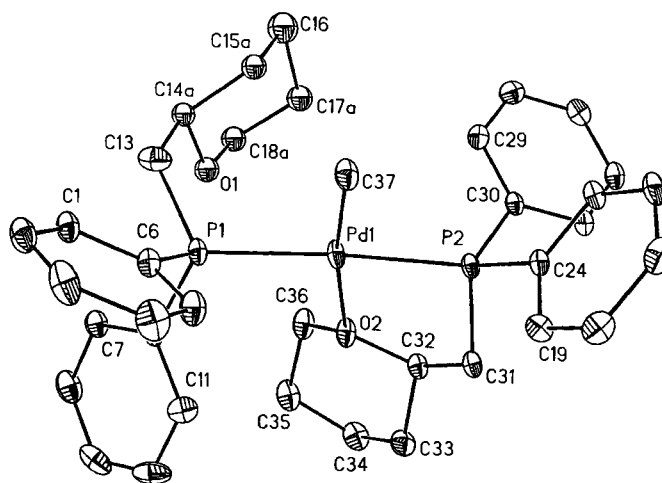


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des Kations von 6c; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Pd(1)–P(1) 233.4(1), Pd(1)–P(2) 227.4(1), Pd(1)–C(37) 203.9(5), Pd(1)–O(2) 233.3(3); P(1)–Pd(1)–O(2) 100.0(1), P(1)–Pd(1)–O(2) 79.4(1); die Atome C(14), C(15), C(17) und C(18) sind fehlgeordnet

eine von beiden Liganden nur η^1 -*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(31), C(32) in einen fünfgliedrigen Chelat-Ring mit Envelope-Konformation eingebettet, dessen Spitze das C(31)-Atom bildet [Interplanarwinkel zwischen den Ebenen P(2), Pd(1), O(2), C(32) und P(2), C(31), C(32) 130°]. Im Kristall zeigen die Atome des nicht koordinierten Ether-Rests Fehlordnung. Während die Pd–P-Abstände *cis*-konfigurierter Chlorobis(ether-phosphan)palladium(II)-Kationen ungefähr gleich lang sind^[16,17], unterscheiden sie sich in **6c**, wobei die Bindung zum η^2 -*O,P*-chelatisierten Liganden im Vergleich zum η^1 -*P*-gebundenen Ether-Phosphan um ca. 6 pm verkürzt ist. Verglichen mit Komplexen des Typs **2** fällt der merklich verlängerte Pd–O-Abstand auf, wobei die Bindungslänge vom Metall-Atom zur Methylgruppe keine Besonderheit aufweist^[25]. Wegen des Chelat-Effekts ist der durch die Atome P(2)–Pd(1)–O(2) definierte Winkel zugunsten desjenigen der Atome P(1)–Pd(1)–O(2) verringert.

In Anwesenheit nicht-koordinierender, größerer Anionen wie ClO_4^- bilden sich bei der Umsetzung von **3a, c** mit CH_3MgCl durch langsames Auskristallisieren die im Vergleich zu **4a, c** thermodynamisch stabileren Kationen **6a, c**. Der *trans*-Einfluß der Methylgruppe bevorzugt anstelle des Cl^- -Liganden eine Ether-Sauerstoff-Funktion^[26]. Eine weitere Stabilisierung von **6a, c** bewirkt der Chelat-Effekt des *O,P*-Liganden. Daß die entsprechenden Komplexe **6b, d, e** nicht gebildet werden, liegt an den beiden in den Ether-Resten befindlichen Sauerstoff-Atomen. Als „intramolekulare Solvensmoleküle“ erhöhen sie die Löslichkeit von **6b, d, e** soweit, daß eine langsame Kristallisation zur Bildung der Kationen, speziell unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen, verhindert wird. Zu den Komplexen **6b, d, e** gelangt man jedoch durch äquimolare Umsetzung von **4b, d, e** mit AgClO_4 in THF^[27].

Um der Frage nachzugehen, ob der hier gezeigte Weg zur Knüpfung von Palladium-Methyl-Bindungen auch auf andere Alkylgruppen übertragen werden kann, wurde eine Benzylmagnesiumchlorid-Diethylether-Lösung mit den in CH_2Cl_2 gelösten Bis(chelat)-Komplexen **3a–e** umgesetzt. Zur Schaffung gleicher Reaktionsbedingungen, wie sie auch für **4a–e** dienten, wurden die Magnesium-Salze mit *n*-Pentan gefällt. Unter Spaltung nur einer Pd–O-Bindung und Konfigurationserhaltung am Metall-Zentrum gelangt man so erstmals zu den kationischen, *cis*-konfigurierten Benzylbis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexen **8a–e**. Diese reagieren zwar auch mit CO, die entstehenden Acylkomplexe lassen sich aber wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit (CO-Eliminierung) nicht isolieren. Auch zu **6a, c** analoge Kristallisationsversuche (isotherme Destillation von *n*-Pentan in die CH_2Cl_2 -Reaktionslösung) gelingen nicht. Die gelben, sonst in ihren Eigenschaften **6a, c** ähnlichen Benzyl-Komplexe **8a–e** zeigen in den FAB-Massen-Spektren als Molekülpeak die Kationen $[\text{PhCH}_2\text{Pd}(\text{O},\text{P})_2]^+$.

8a–e sind in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CH_2Cl_2 , 243 K) durch ein AB-Spektrum charakterisiert (vgl. Tab. 1). Diastereomere führen im Fall von **8a, c, e** zu je zwei ^{31}P -Signal-

gruppen. Wegen des Ring-Effekts ist das Resonanzsignal des η^2 -chelatisierten Phosphor-Atoms im Vergleich zu dem des η^1 -gebundenen Liganden um ca. 10 ppm tieffeldverschoben^[28]. Die *cis*-Konfiguration der *O,P*-Liganden folgt aus der Größe der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten^[18]. Bei der oxidativen Addition von Benzylchlorid an Palladium(0)-Komplexe entstehen ausschließlich *trans*-Isomere^[19,20,29]. Der sterische Anspruch der Benzylgruppe verhindert bei **8a–e** eine *cis*→*trans*-Isomerisierung.

Am Beispiel von **8d** konnte durch temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen zwischen 243 und 316 K in CH_2Cl_2 dynamisches Verhalten nachgewiesen werden. Ab ca. 263 K nimmt die Signalbreite zu, bis bei 304 K Koaleszenz eintritt. Oberhalb davon beobachtet man nur noch ein aus dem AB-Spektrum gemitteltes Signal. Der Austausch der Ether-Sauerstoff-Atome ist jetzt so rasch, daß die ^{31}P -Kerne auf der NMR-Zeitskala äquivalent werden. Eine Linienformanalyse der ^{31}P -DNMR-Spektren von **8d** unter Verwendung des von uns modifizierten Simulationsprogramms DNMR5^[30] führte zu den temperaturabhängigen Austausch-Geschwindigkeitskonstanten. Nach graphischer Anwendung der Eyring-Gleichung und Überprüfung der Parameter mit dem Fehlerstatistikprogramm ACTPAR^[31] erhält man die thermodynamischen Parameter ΔG_c^\ddagger ($57.7 \pm 5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$), ΔG_{298}^\ddagger ($57.6 \pm 5.3 \text{ kJ mol}^{-1}$), ΔH^\ddagger ($52.9 \pm 5.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) und ΔS^\ddagger ($-15.7 \pm 17.7 \text{ J/mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Die gefundene Aktivierungsentropie spricht für einen dissoziativen Austauschmechanismus^[17].

Schlußbetrachtung

Die Umsetzung der Bis(chelat)palladium(II)-Komplexe **3a–e** mit Alkylmagnesiumchlorid-Lösungen eröffnet unter Spaltung labiler Pd–O-Bindungen einen leichten Zugang zu neutralen (**4a–e**) und kationischen (**6a, c, 8a–e**) Alkylpalladium(II)-Komplexen ohne Bildung von Nebenprodukten. Der sterische Anspruch der die Ether-Funktion am Metall-Zentrum ersetzenden Alkylgruppe entscheidet über die *cis*- oder *trans*-Konfiguration der Alkylbis(ether-phosphan)palladium(II)-Verbindungen. Im Falle des sterisch anspruchsvolleren Benzyl-Rests entstehen die durch oxidative Addition von Benzylchlorid an Palladium(0)-Komplexe nicht zugänglichen *cis*-Verbindungen **8a–e**^[19,20,29]. Die Alkyl-Komplexe **4** und **6** reagieren mit Kohlenmonoxid rasch zu den entsprechenden Acyl-Verbindungen **5** und **7**. Die Alkyl- und Acyl-Komplexe **5–8** zeigen unabhängig von ihrer Konfiguration dynamisches Verhalten.

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, mit Ausnahme von Aceton, wurden sorgfältig getrocknet. – Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **1a–e** erfolgte nach Literaturvorschrift^[17]. – Silberperchlorat-monohydrat sowie Benzyl- und Methylmagnesiumchlorid-Lösungen wurden von der Fa. Aldrich bezogen.

MS (FAB): TSQ 70 Finnigan (Nitrobenzylalkohol), m/z auf ^{35}Cl und ^{106}Pd bezogen. – 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; Temperaturreiheinheit: 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 $\geq 30^\circ\text{C}$ 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 auf TMS bezogenes CDCl_3 , $\delta = 77.0$; Meßtemperatur 295 K). – ^1H -NMR: Bruker AC 250 (Meßfrequenz: 250.13 MHz; int. Standard auf TMS bezogenes CHCl_3 , $\delta = 7.24$; Meßtemperatur 295 K). – Mikroelementaranalyse: Fa. Carlo Erba, Modell 1106 und Atomabsorptions-Spektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der kationischen Bis(etherphosphan)palladium(II)-Komplexe 3a–e: Zu einer Suspension von **1a–e** in 20 ml Aceton wird innerhalb 10 min unter Lichtausschluß eine solche von AgClO_4 in 15 ml Aceton getropft. Danach rührt man noch 1 h im Dunkeln und filtriert AgCl (P4) ab. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Diethylether/*n*-Pentan (1:1) ca. 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

1) *cis*-Bis[diphenyl(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)phosphan-*O,P*]palladium(II)-bis(perchlorat) (**3a**): Einwaage 527 mg (0.73 mmol) **1a** und 347 mg (1.54 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 602 mg (97%), Zers.-P. 175°C . – MS (FAB), m/z : 745 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1095$ sst. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 46.6$ (s). – $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd}$ (845.9): ber. C 48.28, H 4.53, Cl 8.38, Pd 12.58; gef. C 48.11, H 4.58, Cl 7.95, Pd 13.02.

2) *cis*-Bis[(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*O,P*]palladium(II)-bis(perchlorat) (**3b**): Einwaage 608 mg (0.84 mmol) **1b** und 398 mg (1.77 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 701 mg (98%), Zers.-P. 180°C . – MS (FAB), m/z : 749 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1088$ sst. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 49.4$ (s). – $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}$ (849.9): ber. C 45.23, H 4.03, Cl 8.34, Pd 12.52; gef. C 45.50, H 4.14, Cl 9.01, Pd 11.90.

3) *cis*-Bis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*O,P*]palladium(II)-bis(perchlorat) (**3c**): Einwaage 584 mg (0.78 mmol) **1c** und 370 mg (1.64 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 684 mg (94%), Zers.-P. 198°C . – MS (FAB), m/z : 773 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1092$ sst. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 49.2$ (s), 50.1 (s). – $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd}$ (874.0): ber. C 49.47, H 4.84, Cl 8.11, Pd 12.17; gef. C 48.97, H 4.88, Cl 8.21, Pd 12.80.

4) *cis*-Bis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*O,P*]palladium(II)-bis(perchlorat) (**3d**): Einwaage 638 mg (0.85 mmol) **1d** und 403 mg (1.79 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 717 mg (96%), Zers.-P. 210°C . – MS (FAB), m/z : 777 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1096$ sst. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 49.0$ (s). – $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}$ (877.9): ber. C 46.52, H 4.36, Cl 8.08, Pd 12.12; gef. C 46.70, H 4.49, Cl 8.13, Pd 12.43.

5) *cis*-Bis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*O,P*]palladium(II)-bis(perchlorat) (**3e**): Einwaage 522 mg (0.70 mmol) **1e** und 329 mg (1.46 mmol) $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausb. 580 mg (95%), Zers.-P. 182°C . – MS (FAB), m/z : 777 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{ClO}_4) = 1100$ sst. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 51.0$ (s), 52.6 (s). – $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Pd}$ (877.9): ber. C 46.52, H 4.36, Cl 8.08, Pd 12.12; gef. C 46.11, H 4.40, Cl 7.31, Pd 12.79.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der kationischen Chlorobis(ether-phosphan)palladium(II)-Komplexe 2a–e: 1a–e und 3a–e

werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 5 min. Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Diethylether/*n*-Pentan (1:1) ca. 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

6) *cis*-Chlorobis[diphenyl(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)phosphan-*P,O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**2a**): Einwaage 237 mg (0.33 mmol) **1a** und 279 mg (0.33 mmol) **3a**. Ausb. 501 mg (97%). – MS (FAB), m/z : 681 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 34.9, 37.6$ (je s, $^2J_{\text{PP}} < 2$ Hz, $\text{P} \sim \text{O}$); 49.4 (s, $^2J_{\text{PP}} < 2$ Hz, P°O). – $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$ (781.9): ber. C 52.23, H 4.90, Cl 9.07, Pd 13.61; gef. C 52.11, H 5.37, Cl 8.90, Pd 13.45.

7) *cis*-Chlorobis[(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P,O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**2b**): Einwaage 253 mg (0.35 mmol) **1b** und 275 mg (0.35 mmol) **3b**. Ausb. 517 mg (98%). – MS (FAB), m/z : 685 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 30.2$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 4$ Hz, $\text{P} \sim \text{O}$); 40.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 4$ Hz, P°O). – $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}$ (785.9): ber. C 48.91, H 4.36, Cl 9.02, Pd 13.54; gef. C 48.38, H 4.47, Cl 9.38, Pd 14.05.

8) *cis*-Chlorobis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P,O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**2c**): Einwaage 216 mg (0.29 mmol) **1c** und 254 mg (0.29 mmol) **3c**. Ausb. 460 mg (98%). – MS (FAB), m/z : 709 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 38.2$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 4$ Hz, $\text{P} \sim \text{O}$); 51.3, 52.8 (je d, $^2J_{\text{PP}} = 4$ Hz, P°O). – $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$ (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.

9) *cis*-Chlorobis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*O,P*]palladium(II)-perchlorat (**2d**): Einwaage 240 mg (0.32 mmol) **1d** und 281 mg (0.32 mmol) **3d**. Ausb. 511 mg (98%). – MS (FAB), m/z : 713 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 27.7$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 4$ Hz, $\text{P} \sim \text{O}$); 40.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 4$ Hz, P°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 5.01, Cl 8.93, Pd 13.42.

10) *cis*-Chlorobis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P,O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**2e**): Einwaage 308 mg (0.41 mmol) **1e** und 360 mg (0.41 mmol) **3e**. Ausb. 661 mg (99%). – MS (FAB), m/z : 713 [$\text{M}^+ - \text{ClO}_4$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 38.8, 38.2$ (je s, $^2J_{\text{PP}} < 2$ Hz, $\text{P} \sim \text{O}$); 50.4, 51.5 (je s, $^2J_{\text{PP}} < 2$ Hz, P°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 49.58, H 4.95, Cl 8.70, Pd 13.77.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chlorobis(ether-phosphan)methylpalladium(II)-Komplexe 4a–e: Zu einer Lösung von **3a–e** in 15 ml CH_2Cl_2 werden innerhalb 1 min 0.2 ml einer 3 M Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF getropft. Nach 10 min. Rühren gibt man 10 ml *n*-Pentan zu, rührt weitere 10 min und filtriert (P4). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan ca. 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

11) *trans*-Chlorobis[diphenyl(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)phosphan-*P*]methylpalladium(II) (**4a**): Einwaage 460 mg (0.58 mmol) **3a**. Ausb. 336 mg (83%), Zers.-P. 96°C . – MS (FAB), m/z : 681 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 661 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.00$ (t, $^3J_{\text{PH}} = 5.95$ Hz, PdCH_3). – $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (697.5): ber. C 60.27, H 5.92, Cl 5.08, Pd 15.25; gef. C 59.58, H 5.79, Cl 5.59, Pd 15.52.

12) *trans*-Chlorobis[(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]methylpalladium(II) (**4b**): Einwaage 493 mg (0.58 mmol) **3b**. Ausb. 346 mg (85%), Zers.-P. 140°C . – MS (FAB), m/z : 685 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 665 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.00$ (t, $^3J_{\text{PH}} = 6.15$ Hz, PdCH_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.4$ (s, PdCH_3). – $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{ClO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (701.5): ber. C 56.51, H 5.32, Cl 5.05, Pd 15.17; gef. C 56.89, H 5.40, Cl 5.13, Pd 15.54.

13) *trans*-Chlorobis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P*]methylpalladium(II) (**4c**): Einwaage 507 mg (0.58 mmol) **3c**. Ausb. 345 mg (82%), Zers.-P. 142°C. — MS (FAB), *m/z*: 709 [M⁺ - CH₃], 689 [M⁺ - Cl]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.00 (t, ³J_{PH} = 5.92 Hz, PdCH₃). — C₃₇H₄₅ClO₃P₂Pd (725.6): ber. C 61.25, H 6.25, Cl 4.89, Pd 14.66; gef. C 61.06, H 5.97, Cl 4.72, Pd 15.22.

14) *trans*-Chlorobis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]methylpalladium(II) (**4d**): Einwaage 509 mg (0.58 mmol) **3d**. Ausb. 363 mg (86%), Zers.-P. 178°C. — MS (FAB), *m/z*: 713 [M⁺ - CH₃], 693 [M⁺ - Cl]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.00 (t, ³J_{PH} = 6.14 Hz, PdCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 3.5 (s, PdCH₃). — C₃₅H₄₁ClO₄P₂Pd (729.5): ber. C 57.63, H 5.66, Cl 4.86, Pd 14.59; gef. C 57.54, H 5.94, Cl 5.05, Pd 14.14.

15) *trans*-Chlorobis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]methylpalladium(II) (**4e**): Einwaage 509 mg (0.58 mmol) **3e**. Ausb. 360 mg (85%), Zers.-P. 146°C. — MS (FAB), *m/z*: 713 [M⁺ - CH₃], 693 [M⁺ - Cl]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.00 (t, ³J_{PH} = 6.08 Hz, PdCH₃). — C₃₅H₄₁ClO₄P₂Pd (729.5): ber. C 57.63, H 5.66, Cl 4.86, Pd 14.59; gef. C 56.83, H 5.54, Cl 4.43, Pd 13.92.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der kationischen Bis(etherphosphan)methylpalladium(II)-Komplexe **6a, c**: Man läßt in die für die Darstellung von **4a, c** erforderliche Reaktionslösung *n*-Pentan diffundieren, ohne die Magnesiumsalze vorher abzutrennen. Nach 2–3 d entstehen farblose Kristalle.

16) *trans*-Bis[diphenyl(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)phosphan-*P*; *O',P'*]methylpalladium(II)-perchlorat (**6a**): Einwaage 460 mg (0.58 mmol) **3a**. Ausb. 287 mg (65%), Zers.-P. 85°C. — MS (FAB), *m/z*: 661 [M⁺ - ClO₄]. — IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1092 sst. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.50, 0.53 (je t, ³J_{PH} = 5.91 Hz, PdCH₃). — C₃₅H₄₁ClO₆P₂Pd (761.5): ber. C 55.20, H 5.43, Cl 4.66, Pd 13.97; gef. C 55.12, H 5.24, Cl 5.21, Pd 14.24.

17) *trans*-Bis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P*; *O',P'*]methylpalladium(II)-perchlorat (**6c**): Einwaage 507 mg (0.58 mmol) **3c**. Ausb. 334 mg (73%), Zers.-P. 100°C. — MS (FAB), *m/z*: 689 [M⁺ - ClO₄]. — IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1092 sst. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.48 (br., PdCH₃). — C₃₇H₄₅ClO₆P₂Pd (789.6): ber. C 56.29, H 5.74, Cl 4.49, Pd 13.48; gef. C 56.53, H 5.83, Cl 4.35, Pd 14.16.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Acetylbis(etherphosphan)palladium(II)-Komplexe **5a–e, 7a, c**: Eine Lösung von **4a–e, 6a, c** in CH₂Cl₂ setzt man 20 min einem CO-Druck von 1.5 bar aus. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan ca. 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

18) *trans*-Acetylchlorobis[diphenyl(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)phosphan-*P*]palladium(II) (**5a**): Einwaage 174 mg (0.25 mmol) **4a**. Ausb. 180 mg (99%), Zers.-P. 76°C. — MS (FAB), *m/z*: 689 [M⁺ - Cl], 681 [M⁺ - COCH₃]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (s, COCH₃). — C₃₆H₄₁ClO₃P₂Pd (725.5): ber. C 59.60, H 5.70, Cl 4.89, Pd 15.17; gef. C 59.44, H 5.30, Cl 5.19, Pd 15.48.

19) *trans*-Acetylchlorobis[(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]palladium(II) (**5b**): Einwaage 196 mg (0.28 mmol) **4b**. Ausb. 200 mg (98%), Zers.-P. 111°C. — MS (FAB), *m/z*: 693 [M⁺ - Cl], 685 [M⁺ - COCH₃]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.46 (s, COCH₃). — C₃₄H₃₇ClO₅P₂Pd (729.5): ber. C 55.98, H 5.11, Cl 4.86, Pd 14.59; gef. C 55.89, H 4.91, Cl 5.52, Pd 14.78.

20) *trans*-Acetylchlorobis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P*]palladium(II) (**5c**): Einwaage 218 mg (0.30 mmol) **4c**. Ausb. 223 mg (99%), Zers.-P. 117°C. — MS (FAB), *m/z*: 717 [M⁺ - Cl], 709 [M⁺ - COCH₃]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36, 1.41

(je s, COCH₃). — C₃₈H₄₅ClO₃P₂Pd (753.6): ber. C 60.57, H 6.02, Cl 4.70, Pd 14.12; gef. C 60.44, H 6.08, Cl 4.46, Pd 14.67.

21) *trans*-Acetylchlorobis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]palladium(II) (**5d**): Einwaage 204 mg (0.28 mmol) **4d**. Ausb. 208 mg (98%), Zers.-P. 142°C. — MS (FAB), *m/z*: 721 [M⁺ - Cl], 713 [M⁺ - COCH₃]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (s, COCH₃). — C₃₆H₄₁ClO₅P₂Pd (757.5): ber. C 57.08, H 5.46, Cl 4.68, Pd 14.05; gef. C 56.98, H 5.49, Cl 5.10, Pd 13.68.

22) *trans*-Acetylchlorobis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]palladium(II) (**5e**): Einwaage 241 mg (0.33 mmol) **4e**. Ausb. 248 mg (99%), Zers.-P. 114°C. — MS (FAB), *m/z*: 721 [M⁺ - Cl], 713 [M⁺ - COCH₃]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36, 1.40 (je s, COCH₃). — C₃₆H₄₁ClO₅P₂Pd (757.5): ber. C 57.08, H 5.46, Cl 4.68, Pd 14.05; gef. C 57.05, H 5.47, Cl 5.11, Pd 14.56.

23) *trans*-Acetylbis[diphenyl(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)phosphan-*P*; *O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**7a**): Einwaage 160 mg (0.21 mmol) **6a**. Ausb. 163 mg (98%), Zers.-P. 98°C. — MS (FAB), *m/z*: 689 [M⁺ - ClO₄]. — IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1093 sst. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60, 1.58 (je t, ⁴J_{PH} = 1.74 Hz, PdCOCH₃). — C₃₆H₄₁ClO₇P₂Pd (789.5): ber. C 54.77, H 5.23, Cl 4.49, Pd 13.48; gef. C 54.64, H 5.24, Cl 5.34, Pd 13.73.

24) *trans*-Acetylbis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P*; *O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**7c**): Einwaage 221 mg (0.28 mmol) **6c**. Ausb. 226 mg (97%), Zers.-P. 93°C. — MS (FAB), *m/z*: 717 [M⁺ - ClO₄]. — IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1092 sst. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.52 (br., PdCOCH₃). — C₃₈H₄₅ClO₈P₂Pd (833.6): ber. C 54.75, H 5.44, Cl 4.25, Pd 12.76; gef. C 55.28, H 5.58, Cl 4.42, Pd 13.41.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Benzylbis(etherphosphan)palladium(II)-Komplexe **8a–e**: Zu einer Lösung von **3a–e** in 15 ml CH₂Cl₂ werden innerhalb 1 min 0.5 ml einer 1 M Benzylmagnesiumchlorid-Lösung in Diethylether getropft. Nach 0.5stdg. Rühren gibt man 10 ml *n*-Pentan zu, rührt weitere 10 min und filtriert (P4). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan ca. 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

25) *cis*-Benzylbis[diphenyl(tetrahydrofuran-2-ylmethyl)phosphan-*P*; *O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**8a**): Einwaage 398 mg (0.47 mmol) **3a**. Ausb. 287 mg (73%), Zers.-P. 105°C. — MS (FAB), *m/z*: 737 [M⁺ - ClO₄]. — IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1092 sst. — C₄₁H₄₅ClO₆P₂Pd (837.6): ber. C 58.79, H 5.42, Cl 4.23, Pd 12.70; gef. C 58.47, H 5.22, Cl 4.94, Pd 13.01.

26) *cis*-Benzylbis[(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*; *O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**8b**): Einwaage 399 mg (0.47 mmol) **3b**. Ausb. 293 mg (74%), Zers.-P. 72°C. — MS (FAB), *m/z*: 741 [M⁺ - ClO₄]. — IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1095 sst. — C₃₉H₄₁ClO₈P₂Pd (841.6): ber. C 55.66, H 4.91, Cl 4.21, Pd 12.64; gef. C 55.34, H 5.00, Cl 4.22, Pd 12.99.

27) *cis*-Benzylbis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P*; *O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**8c**): Einwaage 411 mg (0.47 mmol) **3c**. Ausb. 289 mg (71%), Zers.-P. 95°C. — MS (FAB), *m/z*: 765 [M⁺ - ClO₄]. — IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1091 sst. — C₄₃H₄₉ClO₆P₂Pd (865.7): ber. C 59.66, H 5.71, Cl 4.10, Pd 12.29; gef. C 59.31, H 4.82, Cl 4.31, Pd 12.41.

28) *cis*-Benzylbis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*; *O',P'*]palladium(II)-perchlorat (**8d**): Einwaage 413 mg (0.47 mmol) **3d**. Ausb. 302 mg (74%), Zers.-P. 65°C. — MS (FAB), *m/z*: 769 [M⁺ - ClO₄]. — IR (KBr, cm⁻¹): ν(ClO₄) = 1095 sst. — C₄₁H₄₅ClO₈P₂Pd (869.6): ber. C 56.63, H 5.22, Cl 4.08, Pd 12.24; gef. C 56.07, H 5.28, Cl 5.19, Pd 12.59.

29) *cis*-Benzylbis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-P;O',P']palladium(II)-perchlorat (**8e**): Einwaage 413 mg (0.47 mmol) **3e**. Ausb. 311 mg (73%), Zers.-P. 67°C. – MS (FAB), *m/z*: 769 [$M^+ - ClO_4$]. – IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(ClO_4) = 1096$ sst. – $C_{41}H_{45}ClO_8P_2Pd$ (869.6): ber. C 56.63, H 5.22, Cl 4.08, Pd 12.24; gef. C 56.44, H 5.07, Cl 4.46, Pd 12.70.

Kristallstrukturanalyse von 3d^[33]: Einkristall aus CH_2Cl_2/n -Pentan: $0.4 \times 0.5 \times 0.5$ mm; Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens; Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). $C_{34}H_{38}Cl_2O_{12}P_2Pd$; Molmasse 877.9; Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten $a = 958.3(2)$, $b = 1783.3(4)$, $c = 2209.0(4)$ pm, $\beta = 93.48(3)^\circ$; $d_{ber.} = 1.547$ g/cm³; $V = 3768.0(13) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\mu(Mo-K_\alpha) = 0.779$ mm⁻¹; Meßtemperatur 173 K; Meßbereich $2\Theta = 4-45^\circ$; ω -Scan; Scan-Geschwindigkeit: variabel (10–30°/min in ω); h, k, l : $-11 \rightarrow 11$, $-19 \rightarrow 21$, $-26 \rightarrow 26$; Gesamtzahl der gemessenen Reflexe: 23 535; symmetriunabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$: 6634; verfeinerte Parameter: 412. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels Patterson-Synthese^[34]. Alle Atome (außer H-Atome) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (Riding-Modell) und die Phenyl-Ringe als starre Gruppen behandelt. Max. und min. Restelektronendichte: 1.28 bzw. 1.04 eÅ⁻³. Der *R*-Wert ergab sich zu 0.045 ($R_w = 0.049$). $S = 1.31$.

Kristallstrukturanalyse von 6c^[33]: Einkristall aus CH_2Cl_2/n -Pentan: $0.1 \times 0.2 \times 0.3$ mm; Vierkreisdiffraktometer P4 der Fa. Siemens; Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). $C_{37}H_{45}ClO_6P_2Pd$; Molmasse 789.6; Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten $a = 1545.3(3)$, $b = 1590.4(3)$, $c = 1590.4(3)$ pm, $\beta = 108.96(1)^\circ$; $d_{ber.} = 1.472$ g/cm³; $V = 3562.0(12) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\mu(Mo-K_\alpha) = 0.720$ mm⁻¹; Meßtemperatur 173 K; Meßbereich $2\Theta = 4-50^\circ$; ω -Scan; Scan-Geschwindigkeit: variabel (7.3–30°/min in ω); h, k, l : $-18 \rightarrow 18$, $-14 \rightarrow 18$, $-18 \rightarrow 18$; Gesamtzahl der gemessenen Reflexe: 18 823; symmetriunabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$: 6269; verfeinerte Parameter: 363. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels Patterson-Synthese^[34]. Alle Atome (außer H-Atome) wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (Riding-Modell) und die Phenyl-Ringe als starre Gruppen behandelt. Die Atome C(14), C(15), C(17) und C(18) waren fehlgeordnet und wurden mit Splitpositionen verfeinert. Max. und min. Restelektronendichte: 0.53 bzw. -0.56 eÅ⁻³. Der *R*-Wert ergab sich zu 0.039 ($R_w = 0.040$). $S = 0.80$.

* Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

^[1] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110, und darin zitierte Literatur.

^[2] E. Lindner (Wacker-Chemie GmbH), D.O.S. 3736722 (5. November 1989); *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 20680f.

^[3] M. Peuckert, W. Keim, *Organomet.* **1983**, *2*, 594–597.

^[4] E. Lindner, Q. Wang, H. A. Mayer, R. Fawzi, M. Steimann, *Organomet.*, im Druck.

^[5] H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organomet.* **1992**, *11*, 1126–1130.

^[6] H. Werner, A. Hampp, B. Windmüller, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 169–183.

^[7] M. Schulz, H. Werner, *Organomet.* **1992**, *11*, 2790–2795.

^[8] P. Braunstein, L. Douce, J. Fischer, N. C. Craig, G. Goetz-Grandmont, D. Matt, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *194*, 151–155.

^[9] P. E. Garrou, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4115–4127.

^[10] H. Werner, W. Bertleff, *J. Chem. Res. (M)* **1978**, 2720–2743.

^[11] R. Usón, P. Royo, J. Fornies, F. Martinez, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 367–374.

^[12] R. McCrindle, G. J. Arsenault, R. Farwaha, A. J. McAlees, D. W. Sneddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 761–766.

^[13] M. Rudler-Chauvin, H. Rudler, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 115–119.

^[14] K. Vrieze, persönliche Mitteilung.

^[15] E. Lindner, R. Speidel, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2255–2260.

^[16] E. Lindner, R. Schreiber, M. Kemmler, H. A. Mayer, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 202–208.

^[17] E. Lindner, J. Dettinger, H. A. Mayer, H. Kühbauch, R. Fawzi, M. Steimann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1317–1324.

^[18] G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organomet.* **1992**, *11*, 1598–1603.

^[19] Y. Hayashi, K. Isobe, Y. Nakamura, S. Okeya, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 127–134.

^[20] R. Ros, M. Lenarda, T. Boschi, R. Roulit, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, 61–64.

^[21] G. K. Anderson, *Organomet.* **1983**, *2*, 665–668.

^[22] E. Lindner, A. Möckel, H. A. Mayer, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1363–1367.

^[23] T. M. Gomcs-Carnciro, R. D. Jackson, J. Downing, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 317–319.

^[24] E. Lindner, J. Dettinger, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 432–439.

^[25] R. E. Rülke, I. M. Han, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, M. C. Zoutberg, Y. F. Wang, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *169*, 5–8.

^[26] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1988**, S. 1299.

^[27] J. Dettinger, Dissertation, Univ. Tübingen, **1993**.

^[28] E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, W. Hiller, *Organomet.* **1992**, *11*, 1033–1043.

^[29] E. Gretz, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6038–6039.

^[30] Die modifizierte Dateneingabe- und Konvertierungs-Routinen für DNMR5 (QCPE 365, D. S. Stephenson und G. Binsch, Universität München) wurden erstellt von H. Kühbauch, Universität Tübingen, **1992**.

^[31] PC-angepaßte Version des Originalprogramms ACTPAR von D. S. Stephenson und G. Binsch, persönliche Mitteilung, **1992**.

^[32] ^[32a] A. L. VanGeet, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 2227–2229. – ^[32b] A. L. VanGeet, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 679–680.

^[33] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56890, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[34] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PC*, Universität Göttingen, **1992**.

[26/93]