

JOM 23766

(Dihalogenmethyl)palladium(II)-Komplexe aus Palladium(0)-Vorstufen des Dibenzylidenacetons: Synthese, Strukturchemie und Reaktivität *

Wolfgang A. Herrmann, Werner R. Thiel, Christoph Broßmer, Karl Öfele, Thomas Priermeier und Wolfgang Scherer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching b. München (Deutschland)

(Eingegangen den 25. März 1993)

Abstract

Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (1) reacts with one equivalent of a chelating phosphine ligand (P–P) or two equivalents of a monophosphine ligand (P) to give complexes of the type (P–P)Pd(dba) (3a–c; dba = dibenzylidene acetone) and (P)₂Pd(dba) (3d,e) respectively, that have been characterized spectroscopically and structurally (X-ray structure analysis). These complexes readily cleave the carbon–halogen bond of chloroform or bromoform. The air- and moisture-stable oxidative addition products (P–P)Pd(CHX₂)X (4a–d; X = Cl, Br) are thus obtained in 70–85% yield. Their identity was established by a single-crystal X-ray diffraction study of 4a.

Zusammenfassung

Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (1) reagiert mit einem Äquivalent eines Chelatphosphans (P–P) oder zwei Äquivalenten eines Monophosphans (P) zu Komplexen des Typs (P–P)Pd(dba) (3a–c; dba = Dibenzylideneacetone) bzw. (P)₂Pd(dba) (3d,e), die spektroskopisch und strukturchemisch charakterisiert wurden. Sie bewirken bei Chloroform oder Bromoform einen glatten C–Cl- bzw. C–Br-Bindungsbruch. Die luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Komplexe der Formel (P–P)Pd(CHX₂)X (4a–d; X = Cl, Br) werden so in 70–85% Ausbeute als Resultat oxidativer Additionen erhalten. Ihre Identität ist durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4a gesichert.

1. Einleitung

α -Halogenalkyl-Metallkomplexe sind auf ihre Reaktivität hin wenig untersucht. Das liegt vor allem daran, daß Verbindungen dieses Typs von vielen Hauptgruppenelementen (Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle) und von elektronenarmen, hochvalenten Übergangsmetallen nicht oder nur bei sehr tiefen Temperaturen existenzfähig sind. Von elektronenreichen Metallen sind jedoch α -Halogenalkyl-Komplexe beschrieben [1]. Ein bekanntes Beispiel ist das "Seyferth-Reagens" C₆H₅-Hg-CCl₂Br, eine bequem handhabbare Quelle für Dichlorcarben [2].

Das CHX₂-Fragment ist in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, denn es könnte sich als

Vorstufe für Mono- bzw. Dihalogen-carben-Liganden, als Aldehyd-Synthone und als Zentralbaustein für C–C-Verknüpfungen erweisen. Während für Carbonsäuren und Alkohole eine große Zahl bekannter Synthesewege verfügbar ist, gibt es nur wenige Möglichkeiten der Aldehydsynthese auf einfachem Wege.

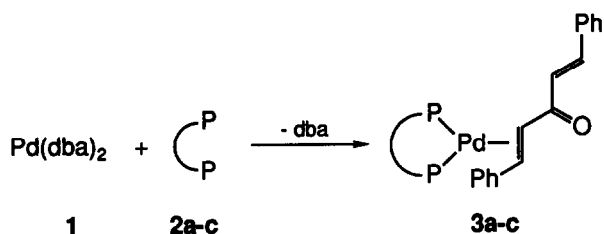
Einige Dichloromethyl-Komplexe des Palladiums hat man schon durch Umsetzung von (P–P)PdCl₂ mit Li(CHCl₂) bei tiefen Temperaturen erhalten [3], doch eröffnet erst die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Syntheseroute einen bequemen, allgemeinen Zugang zu dieser Verbindungsklasse.

2. Ergebnisse

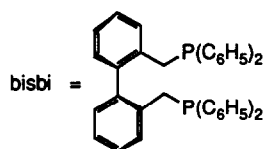
Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0), Pd(dba)₂ (1), das in hohen Ausbeuten aus K₂[PdCl₄] und Dibenzylideneacetone (dba; E,E-1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on)

Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Herrmann.

* Dedicated to Prof. Paolo Chiusoli (Pavia) on the occasion of his 65th birthday.



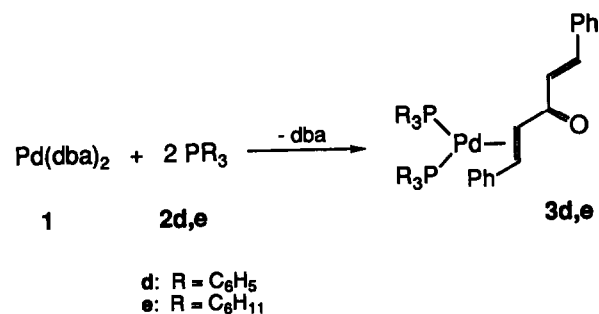
a: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (dppe)
 b: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (dppp)
 c: bisbi



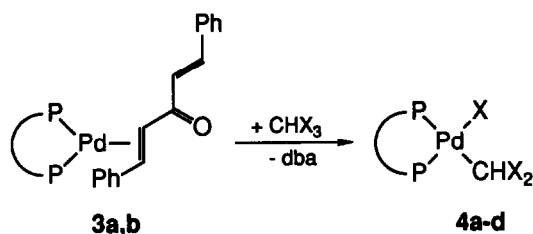
Schema 1.

zugänglich ist [4], setzt sich bei Raumtemperatur in Toluol mit den zweizähligen Phosphan-Liganden **2a-c** zu den orangefarbenen Pd^0 -Komplexen **3a-c** um (Schema 1).

Während **3c** bei der Reaktion in Toluol nahezu quantitativ und analysenrein ausfällt, erhält man **3a** und **3b** nach Abziehen des Lösungsmittels und Auswaschen des bei der Reaktion freigesetzten Dibenzylidenacetons in Ausbeuten um 70%. Die Ausbeuteverluste sind durch die Aufarbeitung bedingt. Die Umsätze sind, wie die nachfolgenden Reaktionen mit Chloroform und Bromoform zeigen, ebenfalls quantitativ. **3a** und **3b** können aus THF-Lösungen durch Überschichten mit *n*-Pentan kristallisiert werden. Verbindungen dieses Typs mit einzähligen, elektronenreichen Phosphanen finden in der neueren Literatur zwar Erwähnung [5], doch wird ihre Synthese nicht beschrieben. Bei zahlreichen Palladium-katalysierten Reaktionen [6] (z.B. Heck-Reaktionen [7], Stille-Kupplungen [8], Carbonylierungen von Aromaten [6]) wird **1** als Katalysator in Kombination mit Phos-



Schema 2.



		X
4a	dppe	Cl
4b	dppp	Cl
4c	dppe	Br
4d	dppp	Br

Schema 3.

phanen eingesetzt. Es überrascht deshalb, daß über diese Verbindungsklasse im einzelnen so wenig bekannt ist.

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pd(dba)}$ (**3d**) ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) und $(\text{PCy}_3)_2\text{Pd(dba)}$ (**3e**) ($\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$) konnten analog durch Umsetzung von **1** mit zwei Moläquivalenten der entsprechenden Monophospane erhalten werden (Schema 2).

Die Komplexe **3a,b** reagieren bei Raumtemperatur oder gelinder Erwärmung mit Chloroform bzw. Bromoform gemäß Schema 3 zu den gelben bis orangefarbenen Dihalogenmethyl-Komplexen **4a-d** des zweiwertigen Palladiums.

Angeregt durch Literaturhinweise [9], wurde aus $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ auch der Chloro(dichloromethyl)-Komplex **4e** *trans*- $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pd}(\text{CHCl}_2)\text{Cl}$ zusammen mit *trans*- $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ im Molverhältnis 3/1 erhalten. Dieses Gemisch konnte jedoch nicht aufgetrennt werden. Entsprechende Gemische fallen auch bei der Umsetzung von (bisbi) Pd(dba) * (**3c**) mit Chloroform und Bromoform an. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd(dba)}$ (**3d**) und $(\text{PCy}_3)_2\text{Pd(dba)}$ (**3e**) setzen sich in Chloroform ausschließlich zu den bekannten Palladium(II)-Komplexen *trans*- $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ und *trans*- $(\text{PCy}_3)_2\text{PdCl}_2$ um. Daraus wird ersichtlich, daß sich zunehmende Basizität und zunehmende Flexibilität der Phosphan-Liganden ungünstig auf die Stabilität der Dihalogenomethyl-Komplexe auswirken.

3. Spektroskopie

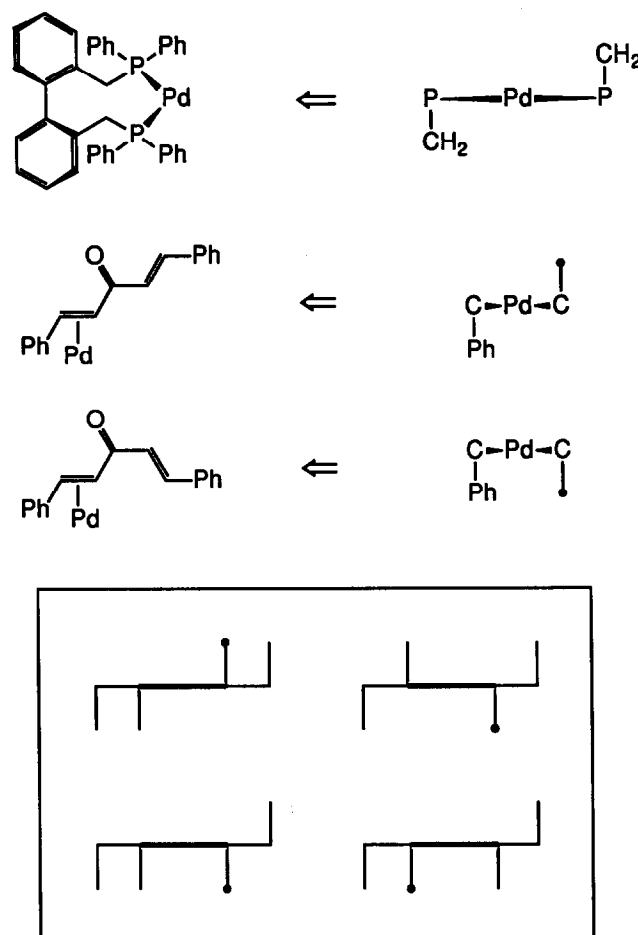
In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a** und **3b** beobachtet man jeweils zwei Dubletts, die eine asymmetrische Koordination, d.h. Koordination an eine C=C-, nicht an die C=O-Bindung der α,α' -ungesättig-

* bisbi = 1,1'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2'-biphenyl.

ten Carbonylverbindung belegen. Von **3a** und **3b** wurden ^{31}P -NMR-Spektren im Temperaturbereich von 20–120°C gemessen ($\text{DMSO}-d_6$). Dabei wurden bis auf Linienverbreiterungen keine dynamischen Effekte festgestellt. Sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektren beider Verbindungen sind aufgrund breiter Signale und einer Vielzahl verschiedener aromatischer und olefinischer Kerne nur schwer zu interpretieren. Die Kerne der Methylgruppen in den Brücken der Chelat-Liganden zeigen zwar temperaturabhängige Linienbreiten, was aber nicht eindeutig einem dynamischen Verhalten des dba-Fragments zuzuordnen ist.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3c** hingegen zeigt bei Raumtemperatur in CDCl_3 nur drei breite Signale unterschiedlicher Intensität. Beim Abkühlen auf -70°C ergeben sich daraus acht Dubletts, die über ihre Intensitäten und Kopplungskonstanten vier Verbindungen zugeordnet werden können. Ursache für die Komplexität des Spektrums ist nach unserer Meinung die gehinderte Beweglichkeit in der Biphenyl-Brücke des Phosphan-Liganden, die bei tiefer Temperatur die Beobachtung von vier Konformationsisomeren ermöglicht. Diese sind in Schema 4 vereinfacht dargestellt. Dabei wurde die Konformation des Chelatliganden beibehalten und die Kette der Carbonyl-Verbindung verändert. Aus diesen Anordnungen ergeben sich vier Konformationsisomere, zu denen aufgrund der Atropisomerie dieses Liganden noch je ein Enantiomer existieren muß. Diese Enantiomere ergeben im NMR-Spektrum identische Signale. Die Aufklärung der Fluxionalität dieses Systems wird Gegenstand weiterer moleküldynamischer Untersuchungen sein, zumal von **3c** eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelungen ist.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3d** und **3e** zeigen bei Raumtemperatur breite Signale. Erst bei tiefen Temperaturen (**3d**: -70°C , CDCl_3 ; **3e**: -100°C , Toluol- d_8) erhält man gut aufgelöste Spektren. **3d** zeigt



Schema 4.

die beiden erwarteten Dubletts mit $^2J(\text{PP}) = 6.5 \text{ Hz}$. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3e** hingegen finden sich sechs Signale, die über ihre Intensitäten und Kopplungskonstanten (nur teilweise aufgelöst) drei Signalsätzen von jeweils miteinander koppelnden Dubletts zugeordnet werden können. Dieser Befund spricht

TABELLE 1. NMR-Daten der Verbindungen **4a**, **4b**, **4c**, **4d** und **4e** (δ in ppm; J in Hz)

	4a	4b	4c	4d	4e
^{31}P -NMR					
δ	57.5, 39.9	18.6, -3.3	57.4, 40.8	12.7, -7.9	28.2
$^2J(\text{PP})$	32.7	57.7	27.9	50.1	-
^1H -NMR					
δ	5.98	5.33	5.50	4.84	5.20 (t)
<i>trans</i> - $^3J(\text{PH})$	5.8	15.3	12.8	19.9	-
<i>cis</i> - $^3J(\text{PH})$	4.0	4.3	4.3	5.2	11.3
^{13}C -NMR					
δ	72.3	73.4	48.4	51.0	66.5
<i>trans</i> - $^2J(\text{PC})$	181.2	177.9	189.6	186.9	-
<i>cis</i> - $^2J(\text{PC})$	4.4	3.0	< 2.0	< 2.0	ca. 3

dafür, daß bei tiefer Temperatur mindestens drei Isomere vorliegen, über deren Konstitution jedoch allein aus den ^{31}P -NMR-Spektren keine Aussagen gemacht werden können. Gesichert ist auch in diesem Fall eine bereits bei Raumtemperatur beträchtliche Dynamik des Ligandengerüsts.

Die Infrarot-Spektren zeigen charakteristische Banden ($\nu(\text{C}=\text{O})$) für das zweifach α, α' -ungesättigte Keton (**3a**: 1639; **3b**: 1639; **3c**: 1640; **3d**: 1646; **3e**: 1653 cm^{-1}), die sich in ihrer Lage nur wenig von freiem dba ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1651 cm^{-1}) unterscheiden [4b].

4a-d sind spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert (Tab. 1 und Exp. Teil). In den NMR-Spektren treten aufgrund der fixierten *cis*-Geometrie der Chelat-Liganden doppelte Signalsätze auf. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet man jeweils zwei Dubletts, von denen das bei tieferem Feld erscheinende, aufgrund eines Vergleichs mit Daten verwandter Verbindungen [10], dem zum Halogeno-Liganden *trans*-ständigen, das bei höherem Feld erscheinende dem *cis*-ständigen Phosphoratom zuzuordnen ist. Die Protonen der CHX_2 -Gruppen zeigen im ^1H -NMR-Spektrum die erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR werden jedoch für diese Gruppen Doppel-dubletts mit ungewöhnlich hohen Kopplungskonstanten zu den *trans*-ständigen P-Atomen beobachtet.

Diese Kopplungskonstante könnte für eine carbonoiden Charakter der Pd-C-Bindung sprechen (erhöhter sp^2 -Anteil am CHX_2 -Liganden). Die Signallagen der CHX_2 -Kohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren sprechen jedoch dagegen, ebenso die Daten einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4a**.

4. Strukturchemie

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](η^2 -dibenzyliden-aceton)palladium(0) (**3a**) kristallisiert aus Tetrahydro-

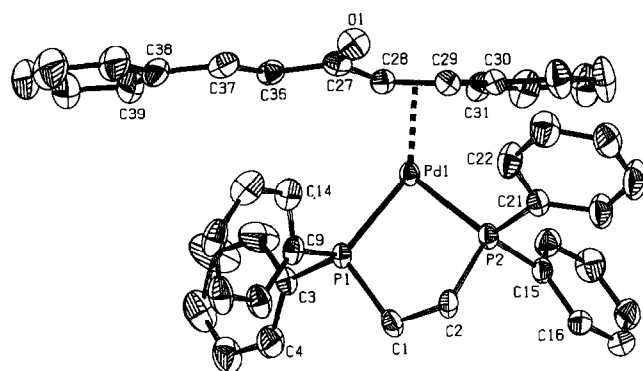


Abb. 1. PLATON-Darstellung [12] der Kristall- und Molekülstruktur von **3a**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von **3a**

Pd(1)-P(1)	2.296(1)	Pd(1)-C(28)	2.143(6)
Pd(1)-P(2)	2.282(2)	Pd(1)-C(29)	2.135(6)
P(1)-C(1)	1.832(7)	C(1)-C(2)	1.522(8)
P(2)-C(2)	1.852(6)	C(28)-C(29)	1.407(8)
C(28)-Pd(1)-C(29)	38.4(2)	P(1)-Pd(1)-P(2)	87.19(5)
P(1)-Pd(1)-C(28)	125.6(2)	P(2)-Pd(1)-C(29)	108.7(2)
C(29)-C(28)-Pd(1)	70.5(4)	C(28)-C(29)-Pd(1)	71.1(3)

furan, das vorsichtig mit dem dreifachen Volumen Diethylether überschichtet wird, in orangefarbenen Quadern in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14 [11]) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung.

Das Zentralmetall Palladium wird von den beiden Liganden annähernd trigonal-planar umgeben. Der dba-Ligand ist dabei über eine der beiden olefinischen Doppelbindungen (C28, C29) koordiniert und liegt in der *s-trans,trans*-Konformation vor. Vergleichbare Koordinationsverhältnisse finden sich in der Verbindung 2,2'-Bipyridin(dba) Pd^0 [13a], während in den Solvat-Komplexen von $\text{Pd}(\text{dba})_3$ und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ die *s-cis,cis*-Konformation eingenommen wird [13b-d]. Die beiden Phosphoratom des dppe-Liganden bilden mit Pd einen Winkel von *ca.* 87° und weisen annähernd gleiche Abstände zu Pd auf (Tab. 2), obwohl der dba-Ligand asymmetrisch an Pd koordiniert ist. Die beiden vom Zentralatom und den Phosphor- bzw. Kohlenstoffatomen der Liganden aufgespannten Ebenen stehen nahezu parallel zueinander (Winkel: 4.7°).

[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]chloro(dichloromethyl)palladium(II) (**4a**) kristallisiert aus Dichlormethan/Ether in gelben Stäbchen in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Int. Tab. Nr. 19 [11]). Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung.

Das Palladiumatom ist Zentrum einer nahezu idealen quadratisch-planaren Anordnung aus zwei Phosphoratomen, einem Chlor- und einem Kohlenstoffatom

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von **4a**

Pd(1)-P(1)	2.232(1)	Pd(1)-C(1)	2.105(5)
Pd(1)-P(2)	2.309(1)	Pd(1)-Cl(1)	2.356(1)
Pd(1)-Cl(2)	3.350(1)	Pd(1)-Cl(3)	3.228(1)
C(1)-Cl(2)	1.826(5)	C(1)-Cl(3)	1.779(5)
P(2)-Pd(1)-P(1)	84.78(5)	C(1)-Pd(1)-P(1)	96.2(1)
C(1)-Pd(1)-P(2)	179.0(1)	Cl(1)-Pd(1)-P(1)	176.02(5)
Cl(1)-Pd(1)-P(2)	91.46(5)	Cl(1)-Pd(1)-C(1)	87.6(1)
C(2)-C(1)-Pd(1)-Cl(1)	142.63		
Cl(3)-C(1)-Pd(1)-Cl(1)	-94.27		

(Winkelsumme 360.04°). Die Bindungsgeometrie des Chelatphosphans bedingt eine *cis*-Stellung von Cl1 und Cl1, d.h. beide Atome sind jeweils *trans*-ständig zu einem Phosphoratom. Der Pd–Cl-Abstand stimmt mit 2.356 Å gut mit den Daten vergleichbarer Verbindungen überein, die ebenfalls Chloro-Liganden in *trans*-Position zu Phosphor tragen (PdCl₂(dppe), $d_{\text{Pd-Cl}}$ (mittl.) = 2.359 Å [14a]; Pd[(η^6 -C₆H₅)Cr(CO)₃]-Cl(dppe), $d_{\text{Pd-Cl}}$ (mittl.) = 2.359 Å [14b]). Die Pd–P-

Abstände betragen in **4a** 2.232 und 2.309 Å, in PdCl₂(dppe) 2.230 Å und in Pd[(η^6 -C₆H₅)Cr(CO)₃]-Cl(dppe) 2.223 Å. Auch der P1–Pd–P2-Winkel (**4a** 84.8°; PdCl₂(dppe) 85.8°; Pd[(η^6 -C₆H₅)Cr(CO)₃]-Cl(dppe) 84.8°) weisen gute Übereinstimmung auf (Tab. 3).

Die Dichlormethyl-Gruppe zeigt eine leicht asymmetrische Geometrie sowie eine verdrehte Anordnung relativ zu der durch P1, Pd, Cl1 und P2 definierten

TABELLE 4. Kristallographische Parameter der Palladium-Komplexe **3a** und **4a**

	3a	4a
Kristall-Parameter		
Empirische Formel	C ₄₃ H ₃₈ OP ₂ Pd	C ₂₇ H ₂₅ Cl ₃ Pd
Formelmass (a.m.u.)	739.14	624.22
Kristallfarbe und -form	rotes Kristallbruchstück	gelbes Kristallbruchstück
Meßtemperatur (°C)	–50 ± 1	–80 ± 1
Auslöschungen	$h0l$ ($h + l = 2n + 1$) $0k0$ ($k = 2n + 1$)	$h00$ ($h = 2n + 1$) $0k0$ ($k = 2n + 1$) $00l$ ($l = 2n + 1$)
Raumgruppe	$P2_1/n$ (monoklin) Int. Tab. Nr. 14	$P2_12_12_1$ (orthorhombisch) Int. Tab. Nr. 19
a (Å)	9.909(5)	8.451(1)
b (Å)	31.420(6)	13.788(1)
c (Å)	11.748(5)	22.639(1)
α (°)	90	90
β (°)	102.20(2)	90
γ (°)	90	90
Z	4	4
V (10 ⁶ pm ³)	3575	2638
ρ (g/cm ³)	1.373	1.572
F_{000}	1520	1256
λ (pm)	71.07 (Mo K α)	154.18 (Cu K α)
Meßparameter		
Meßmodus/Scan-Zeit (s)	ω -scan/max. 90	$\omega/2\theta$ -scan/max. 60
Scan-Breite (°)	$(0.75 + 0.25 \cdot \text{tg}\theta) \pm 25\%$	$(1.20 + 0.25 \cdot \text{tg}\theta) \pm 25\%$
gemessene Reflexe	6766	5732
Meßbereich (°)/ h, k, l	$1 < \theta < 25$ $(0/11)(0/37)(-13/13)$	$1 < \theta < 70$ $(0/10)(0/16)(0/27)$
unabhängige Reflexe	4973	2813
zur Verfeinerung benutzt	4515 mit $I > 1.0\sigma(I)$	2813 mit $I > 0.0\sigma(I)$
Reflex/Parameter-Verhältnis	7.84	9.44
Verfeinerung		
Extinktionskorrektur	keine	keine
Zersetzungskorrektur	anisotrop	anisotrop
Absorptionskorr./ μ (cm ⁻¹)	keine/6.3	empirisch/99.7
verfeinerte Parameter	576	298
shift/error	< 0.05	< 0.0001
$R = \sum \ F_o\ - F_c / \sum \ F_o\ $	0.05	0.0369 ^a
$R_w = [\sum w(F_o\ - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	0.049	0.023 ^b
Gewichtung	nach Tukey und Prince [21]	nach Tukey und Prince, [21] zwei Parameter: 0.742, –0.587
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	+ 0.79/– 0.71	+ 0.61/– 1.36

^a Enantiomer: 0.0583. ^b Enantiomer: 0.0572.

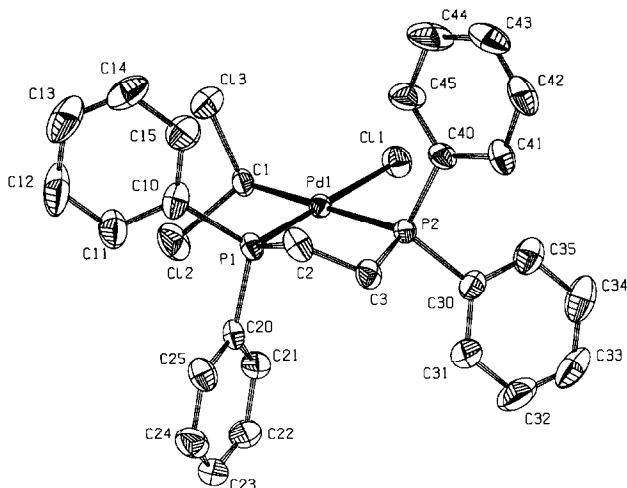


Abb. 2. PLATON-Darstellung [12] der Kristall- und Molekülstruktur von **4a**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Molekülebene. Die Torsionswinkel Cl2-C1-Pd-Cl1 und Cl3-C1-Pd-Cl1 betragen 142.6 bzw. -94.27° , der Palladium-Chlor-Abstand ist für Cl3 etwas kürzer als für Cl2 (3.23 bzw. 3.35 \AA), das gleiche gilt für die Kohlenstoff-Chlor-Bindungen (1.78 bzw. 1.83 \AA) und ist aus sterischen Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls begründbar. Der Winkel zwischen der durch Cl1 , C1 und Cl2 aufgespannten Ebene und der Ebene des Phenylrings (C10-C15) beträgt *ca.* 180° . Die koplanare Anordnung der beiden Ebenen reduziert die sterische Wechselwirkung der Dichlormethyl-Gruppe mit der Phenylgruppe auf ein Minimum für *beide* Chloratome. Die Abstände der Chloratome zum Phenylring betragen 3.26 für Cl2 und 3.22 \AA für Cl3 . Ein Vergleich mit den Bindungslängen der Pd^0 -Verbindung **3a** zeigt, daß ungeachtet der Oxidationsstufe des Metalls die Geometrien im wesentlichen vom sterischen Anspruch des Phosphanliganden bestimmt wird.

5. Reaktivität

Die hier beschriebenen Dihalomethyl-Komplexe ergaben bisher keinen Hinweis auf eine Übertragung der CHX_2 -Gruppe auf ein organisches Substrat (Olefine, Acetylene). In reinem Triethylamin wird auch in der Siedehitze (88°C) keine Deprotonierung der CHX_2 -Gruppe beobachtet. Es bleibt erkundet zu werden, ob unter drastischeren Bedingungen Folgereaktionen einsetzen oder ob man auf andere Ligandmetall-Fragmente ausweichen muß.

6. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte unter Schutzgas (N_2) und unter Verwendung getrockneter,

stickstoffgesättigter Lösungsmittel. $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ [15], $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [4] und bisbi (**2c**; 1,1'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2'-biphenyl) [16] wurden nach Literaturvorschriften erhalten, die Phosphane **2a**, **b** und **2d**, **e** wurden käuflich erworben. Die Messung der NMR- (JEOL-JMX-GX 400), der Massen- (Finnigan MAT 90), der Infrarot-Spektren (Perkin-Elmer 1600 Series FTIR), der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Enraf-Nonius CAD4) und die Bestimmung der Elementaranalysen (M. Barth) erfolgten im eigenen Institut. Die Massenspektren (FAB-MS in *p*-Nitrobenzylalkohol) der Pd^{II} -Komplexe zeigen als höchste Fragmente die Abspaltung von Halogen vom Mutter-Ion (typisch für FAB). Daneben treten Signale auf, die einer Abspaltung von CHX_2 sowie von CHX_2 plus Halogen entsprechen. Der Verlust der Chelat-Liganden wird nicht beobachtet.

Einige ausgewählte Parameter zur Kristallstrukturbestimmung der Verbindungen **3a** und **4a** finden sich in Tab. 4.

Die Datenreduktion erfolgte bei beiden Messungen mit dem SDP-Programmsystem [17]. Die Atomformfaktoren wurden Lit. 18 entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [19]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten mit den Programmen SHELX-86 [20], CRYSTALS [21] und PLATON [11] auf einer DEC-Station 5000-25 bzw. einer Micro-VAX 3100. Die Gewichtung der *R*-Werte erfolgte nach Lit. 22. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen der Komplexe **3a** und **4a** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57701, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

6.1. Synthese der dba-Komplexe **3a-e**

0.7 g (1.20 mmol) **1** werden in 40 ml Toluol gelöst und mit einem Äquivalent eines zweizähligen Phosphan-Liganden (**2a-c**) bzw. zwei Äquivalenten eines Monophosphans (**2d,e**) versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt nach kurzer Zeit nach braun-orange um. Man läßt 2 h bei Raumtemperatur rühren und arbeitet wie folgt auf:

(a) **3a**, **3b**, **3d**, **3e**: Die Lösungen werden über eine mit ausgeheiztem Celite® belegte Fritte filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die festen Rückstände werden dreimal mit je 30 mL Diethylether gewaschen, um freigesetztes dba zu entfernen, und i. Vak. getrocknet.

(b) **3c**: Man dekantiert das Lösungsmittel von dem im Verlauf der Reaktion ausgefallenen Produkt ab, wäscht dreimal mit je 20 ml Diethylether und trocknet i. Vak.

6.1.1. [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan](η^2 -dibenzylidenacetone)palladium(0) (**3a**)

Ausb.: 0.60 g (68% d. Th.), orangefarbenes Pulver (Zers. 158°C), kristallisiert aus Dichlormethan/n-Pentan mit 1/3 Solvensmolekül pro Einheit. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.68; H, 5.24. $C_{43}H_{38}P_2PdO \cdot 1/3CH_2Cl_2$ (767.43) ber.: C, 67.82; H, 5.08%. IR (cm^{-1} , KBr): 3050m, 3020m, 1639s, ($\nu(C=O)$), 1620m, 1587s, 1576s, 1496s, 1474s, 1434vs, 1334s, 1186s, 1098s, 762m, 743s, 696vs, 519s. 1H -NMR (400 MHz, $-67^\circ C$, $CDCl_3$): $\delta = 7.8$ – 6.8 (42H, m, $H_{Ar} + H_{O1}$); 5.2 (2H, m, H_{O1}); 2.2 ($2 \times 2H$, br, $-CH_2CH_2-$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.85 MHz, $60^\circ C$, DMSO- d_6): $\delta = 37.8$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) = 13.1$ Hz); 36.4 (d, P_b).

6.1.2. [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan](η^2 -dibenzylidenacetone)palladium(0) (**3b**)

Ausb.: 0.65 g (74% d. Th.), orangegelbes Pulver (Zers. 163°C), orangefarbene Nadeln aus THF das mit n-Pentan überschichtet wurde. Elementaranalyse: Gef.: C, 69.82; H, 5.51; P, 8.13; Pd, 13.72; O, 2.55. $C_{44}H_{40}P_2PdO$ (735.17) ber.: C, 70.17; H, 5.35; P, 8.23; Pd 14.13; O, 2.12%. IR (cm^{-1} , KBr): 3051m, 3023m, 2918m, 2853m, 1639s ($\nu(C=O)$), 1581s, 1570s, 1494s, 1471s, 1434vs, 1332s, 1201m, 1186m, 1154m, 1096s, 968m, 762s, 740s, 695vs, 650s, 509s, 490m. 1H -NMR (400 MHz, $20^\circ C$, CD_2Cl_2): $\delta = 8.0$ – 7.0 (42H, m, $H_{Ar} + H_{O1}$); 5.7 (2H, br, H_{O1}); 2.6 ($2 \times 2H$, br, $-CH_2CH_2CH_2-$); 1.9 (2H, br, $-CH_2CH_2CH_2-$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.85 MHz, $60^\circ C$, DMSO- d_6): $\delta = 14.0$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) = 17.5$ Hz); 9.7 (d, P_b).

6.1.3. [1,1'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2'-biphenyl](η^2 -dibenzylidenacetone)palladium(0) (**3c**)

Ausb.: 0.86 g (80% d. Th.), orangefarbenes Pulver. Elementaranalyse: Gef.: C, 73.59; H, 5.31; P, 6.95; O, 1.94. $C_{55}H_{46}P_2OPd$ (891.32) ber.: C, 74.12; H, 5.30; P, 6.95; O, 1.80%. IR (cm^{-1} , KBr): 3051s, 2919m, 1640vs ($\nu(C=O)$), 1588s, 1569s, 1494s, 1474vs, 1448m, 1434vs, 1334vs, 1207m, 1184m, 1097vs, 807m, 764vs, 743vs, 695vs, 490vs. 1H -NMR (400 MHz, $-70^\circ C$, $CDCl_3$): $\delta = 7.9$ – 5.8 (40H, m, $H_{Ar} + H_{O1}$); 5.5 (2H, m, H_{O1}); 4.7–3.1 (4H, m, CH_2). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.85 MHz, $-70^\circ C$, $CDCl_3$): Es treten vier Sätze von je zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis (I) 1/4/6/15 auf: $I = 1$, $\delta = 22.0$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) = 15.2$ Hz); 18.3 (d, P_b); $I = 4$, $\delta = 26.8$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) = 15.2$ Hz); 25.3 (d, P_b); $I = 6$, $\delta = 20.4$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) = 10.9$ Hz); 18.2 (d, P_b); $I = 15$, $\delta = 26.6$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) = 6.6$ Hz); 21.6 (d, P_b).

6.1.4. (η^2 -Dibenzylidenacetone)bis(triphenylphosphan)palladium(0) (**3d**)

Ausb.: 0.52 g (50% d. Th.), orangefarbenes Pulver. Elementaranalyse: Gef.: C, 73.34; H, 5.02; P, 7.26; O,

1.80. $C_{53}H_{44}P_2PdO$ (865.28) ber.: C, 73.57; H, 5.13; P, 7.15; O, 1.85%. IR (cm^{-1} , KBr): 3052m, 1646vs ($\nu(C=O)$), 1598vs, 1497m, 1476vs, 1432vs, 1331s, 1205m, 1094vs, 742s, 694vs, 526s, 517vs, 503s. 1H -NMR (400 MHz, $-60^\circ C$, $CDCl_3$): $\delta = 7.8$ – 6.4 (42H, m, $H_{Ar} + H_{O1}$); 4.8 (2H, m, H_{O1}). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.85 MHz, $-60^\circ C$, Toluol- d_8): $\delta = 28.2$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) = 6.5$ Hz); 26.0 (d, P_b).

6.1.5. (η^2 -Dibenzylidenacetone)bis(tricyclohexylphosphan)palladium(0) (**3e**)

Ausb.: 0.54 g (60% d. Th.), orangefarbenes Pulver. Elementaranalyse: Gef.: C, 70.15; H, 8.95; P, 7.16; O, 2.00. $C_{53}H_{80}P_2PdO$ (901.56) ber.: C, 70.61; H, 8.94; P, 6.87; O, 1.77%. IR (cm^{-1} , KBr): 3058w, 3024w, 2924vs, 2849vs, 1672m, 1653s ($\nu(C=O)$), 1622s, 1592s, 1576m, 1495m, 1447s, 1338s, 1192s, 1103m, 1001m, 887m, 849m, 766s, 699s, 512m. 1H -NMR (400 MHz, $20^\circ C$, Toluol- d_8): $\delta = 8.0$ (2H, br, H_{O1}); 7.7–7.1 (10H, m, H_{Ar}); 5.5 (2H, br, H_{O1}); 2.4–1.2 (66H, m, C_6H_{11}). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.85 MHz, $-100^\circ C$, Toluol- d_8): Es treten drei Sätze von je zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis (I) 1/4/4 auf: $I = 1$, $\delta = 32.5$ (br, P_a , $^2J(P_aP_b) < 5$ Hz); 31.7 (br, P_b); $I = 4$, $\delta = 30.3$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) ca. 10$ Hz); 29.3 (d, P_b); $I = 4$, $\delta = 28.9$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) < 5$ Hz); 28.3 (d, P_b).

6.2. [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]chloro(dichloromethyl)palladium(II) (**4a**)

2.00 g (3.48 mmol) **1** und 1.39 g (3.48 mmol) **2a** werden in 40 ml Toluol gelöst und 1 h bei $25^\circ C$ gerührt. Dabei schlägt die Farbe der Lösung nach orangerot um und ein Teil des entstandenen (dppe)Pd(dba) (**3a**) fällt als orangefarbener Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und durch 30 ml Chloroform ersetzt. Man erhitzt 45 min auf $60^\circ C$. Die nunmehr schwarzgelbe Lösung wird über Celite® filtriert, um (wenig) elementares Palladium abzutrennen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man wäscht viermal mit je 50 ml Diethylether, um das bei der Reaktion freigesetzte dba zu entfernen, und trocknet anschließend i. Vak. Man erhält 1.80 g (83% d. Th. bez. auf $Pd(dba)_2$) (**4a**) als gelben Feststoff (kein Schmp. bis $250^\circ C$). Für die Röntgenstrukturanalyse wurde **4a** aus Dichlormethan umkristallisiert, das mit dem zweifachen Volumen Diethylether überschichtet war.

Elementaranalyse: Gef.: C, 51.55; H, 3.99. $C_{27}H_{25}Cl_3P_2Pd$ (624.22) ber.: C, 51.95; H, 4.04%. IR (cm^{-1} , KBr): 3072m, 3052m, 2955m, 2919m, 2850m, 1484m, 1436vs, 1104vs, 1077s, 876m, 812m, 746s, 706vs, 691vs, 656s ($\nu(C-Cl)$), 535vs, 484s. IR (cm^{-1} , PE): 292vs ($\nu(Pd-Cl)$). 1H -NMR (400 MHz, $25^\circ C$, $CDCl_3$): $\delta = 7.86$ (4H, ddd, o - H_{Ar} , $^3J(PH_o) = 11.3$, $^3J(H_oH_m) =$

7.6, $^4J(\text{H}_o\text{H}_p) = 1.7$ Hz); 7.77 (4H, ddd, $o\text{-H}_{\text{bAr}}$, $^2J(\text{PH}) = 12.1$, $^3J(\text{H}_o\text{H}_m) = 7.0$, $^4J(\text{H}_o\text{H}_p) > 1.0$ Hz); 7.54 (4H, m, $p\text{-H}_{\text{aAr}}$ und $p\text{-H}_{\text{bAr}}$, $^3J(\text{H}_m\text{H}_p) = 7.5$ Hz); 7.4–7.5 (8H, m, $m\text{-H}_{\text{aAr}}$ und $m\text{-H}_{\text{bAr}}$); 5.98 (1H, dd, CHCl_2 , $^3J(\text{P}_b\text{H}) = 5.8$, $^3J(\text{P}_a\text{H}) = 4.0$ Hz); 2.45 (2H, dddd, $\text{CH}_2(\text{a})$, $^2J(\text{P}_a\text{H}_a) = 29.5$, $^3J(\text{P}_b\text{H}_a) = ^3J(\text{H}_a\text{H}_b) = ^3J(\text{H}_a\text{H}_{b'})$ ca. 7.5 Hz); 2.10 (2H, dddd, $\text{CH}_2(\text{b})$, $^2J(\text{P}_b\text{H}_b) = 27.9$, $^3J(\text{P}_a\text{H}_b)$ ca. 7.5 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 129.8$ (d, $i\text{-C}_a$, $^1J(\text{Pi-C}_a) = 38.6$ Hz); 126.6 (d, $i\text{-C}_b$, $^1J(\text{Pi-C}_b) = 50.0$ Hz); 134.1 (d, $o\text{-C}_a$, $^2J(\text{Po-C}_a) = 11.7$ Hz); 133.8 (d, $o\text{-C}_b$, $^2J(\text{Po-C}_b) = 11.5$ Hz); 129.1 (d, $m\text{-C}_a$, $^3J(\text{Pm-C}_a) = 3.2$ Hz); 129.0 (d, $m\text{-C}_b$, $^3J(\text{Pm-C}_b) = 2.3$ Hz); 132.1 (d, $p\text{-C}_a$, $^4J(\text{Pp-C}_a) = 2.8$ Hz); 131.2 (d, $p\text{-C}_b$, $^4J(\text{Pp-C}_b) = 2.3$ Hz); 72.3 (dd, CHCl_2 , $trans\text{-}^2J(\text{P}_b\text{C}) = 181.2$, $cis\text{-}^2J(\text{P}_a\text{C}) = 4.4$ Hz); 31.0 (dd, C_aH_2 , $^1J(\text{PC}_a) = 33.8$, $^2J(\text{PC}_a) = 20.1$ Hz); 24.1 (dd, C_bH_2 , $^1J(\text{PC}_b) = 27.5$, $^2J(\text{PC}_b) = 11.1$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.85 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 57.5$ (d, P_a , $^2J(\text{P}_a\text{P}_b) = 32.7$ Hz); 39.9 (d, P_b). FAB-MS (bez. auf ^{35}Cl und ^{106}Pd): m/e (%) = 587 (3) [$M^+ - \text{Cl}$], 539 (3) [$M^+ - \text{CHCl}_2$], 504 (2) [$M^+ - \text{Cl} - \text{CHCl}_2$].

6.3. [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]chloro(dichloromethyl)palladium(II) (4b)

1.90 g (3.30 mmol) **1** werden in 40 ml Toluol gelöst, mit 1.36 g (3.30 mmol) **2b** versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei hellt sich die tiefrote Färbung der Lösung nach rotbraun auf. Anschließend wird über Celite® filtriert, um Spuren von Palladium abzutrennen, und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der orangebraune Rückstand wird in 30 ml Chloroform aufgenommen und drei Tage bei 25°C gerührt. Hierbei ändert sich die Farbe der Lösung langsam nach goldgelb. Die Lösung wird erneut filtriert, um (wenig) elementares Palladium abzutrennen, und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man wäscht viermal mit je 50 ml Diethylether, um das bei der Reaktion freigesetzte dba zu entfernen, und trocknet anschließend i. Vak. Man erhält 1.76 g (83% d. Th. bez. auf $\text{Pd}(\text{dba})_2$) **4b** als gelben Feststoff (kein Schmp. bis 250°C).

Elementaranalyse: Gef.: C, 52.01; H, 4.28; Cl, 16.78; P, 9.89. $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{Pd}$ (638.25) ber.: C, 52.9; H, 4.26; Cl, 16.66; P, 9.71%. IR (cm^{-1} , KBr): 3050m, 2923m, 2854m, 1483m, 1435vs, 1312m, 1158s, 1102vs, 970m, 834m, 790m, 753s, 744s, 691vs, 662s ($\nu(\text{C}-\text{Cl})$), 510vs, 489s. IR (cm^{-1} , PE): 292vs ($\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$). ^1H -NMR (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 7.68$ (4H, ddd, $o\text{-H}_{\text{aAr}}$, $^3J(\text{PH}_o) = 10.9$, $^3J(\text{H}_o\text{H}_m) = 8.1$, $^4J(\text{H}_o\text{H}_p) = 1.7$ Hz); 7.62 (4H, ddd, $o\text{-H}_{\text{bAr}}$, $^2J(\text{PH}) = 11.8$, $^3J(\text{H}_o\text{H}_m) = 8.3$, $^4J(\text{H}_o\text{H}_p) = 1.3$ Hz); 7.46 (4H, m, $p\text{-H}_{\text{aAr}}$ und $p\text{-H}_{\text{bAr}}$, $^3J(\text{H}_m\text{H}_p) = 7.3$ Hz); 7.3–7.4 (8H, m, $m\text{-H}_{\text{aAr}}$ und $m\text{-H}_{\text{bAr}}$); 5.33 (1H, dd, CHCl_2 , $^3J(\text{P}_b\text{H}) = 15.3$, $^3J(\text{P}_a\text{H}) =$

4.3 Hz); 2.50 (2H, m, $\text{CH}_2(\text{a})$); 2.23 (2H, m, $\text{CH}_2(\text{b})$); 1.92 (2H, m, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 131.2$ (d, $i\text{-C}_a$, $^1J(\text{Pi-C}_a) = 42.7$ Hz); 127.8 (d, $i\text{-C}_b$, $^1J(\text{Pi-C}_b) = 50.4$ Hz); 133.8 (d, $o\text{-C}_a$, $^2J(\text{Po-C}_a) = 11.5$ Hz); 133.5 (d, $o\text{-C}_b$, $^2J(\text{Po-C}_b) = 10.7$ Hz); 128.9 (d, $m\text{-C}_a$, $^3J(\text{Pm-C}_a) = 11.5$ Hz); 128.6 (d, $m\text{-C}_b$, $^3J(\text{Pm-C}_b) = 10.7$ Hz); 131.6 (d, $p\text{-C}_a$, $^4J(\text{Pp-C}_a) = 2.3$ Hz); 130.5 (d, $p\text{-C}_b$, $^4J(\text{Pp-C}_b) = 2.3$ Hz); 73.4 (dd, CHCl_2 , $trans\text{-}^2J(\text{P}_b\text{C}) = 177.9$, $cis\text{-}^2J(\text{P}_a\text{C}) = 3.0$ Hz); 28.0 (dd, C_aH_2 , $^1J(\text{PC}_a) = 31.3$, $^2J(\text{PC}_a) = 9.2$ Hz); 26.2 (dd, C_bH_2 , $^1J(\text{PC}_b) = 22.1$, $^2J(\text{PC}_b) = 5.3$ Hz); 19.0 (dd, $\text{C}_a\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-C}_b\text{H}_2$, $^2J(\text{P}_a\text{C}) = ^2J(\text{P}_b\text{C}) = 2.3$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.85 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 18.6$ (d, P_a , $^2J(\text{P}_a\text{P}_b) = 57.7$ Hz); -3.3 (d, P_b). FAB-MS (bez. auf ^{35}Cl und ^{106}Pd): m/e (%) = 601 (9) [$M^+ - \text{Cl}$], 553 (7) [$M^+ - \text{CHCl}_2$], 518 (7) [$M^+ - \text{Cl} - \text{CHCl}_2$].

6.4. [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]bromo(dibromomethyl)palladium(II) (4c)

Zu 1.00 g (1.74 mmol) **1** und 0.70 g (1.74 mmol) **2a** werden 40 ml Toluol gegeben. Man rührt 1 h bei 25°C. Dabei bildet sich der orangefarbene Pd^0 -Komplex **3a**. Zu dieser Lösung gibt man 0.90 ml (2.64 g, 10.44 mmol) Bromoform und läßt 6 h rühren. Es bildet sich ein brauner Niederschlag in einer gelben Lösung. Man dekantiert ab, wäscht den festen Rückstand dreimal mit je 30 ml Diethylether und trocknet i. Vak. Das Rohprodukt wird aus 20 ml Dichlormethan umkristallisiert, welches mit 60 ml Diethylether überschichtet wird. Man erhält 0.95 g (72% d. Th. bez. auf $\text{Pd}(\text{dba})_2$) **4c** als orangefarbene, verwachsene Kristallnadeln (Zers. 173°C).

Elementaranalyse: Gef.: C, 42.89; H, 3.45; Br, 31.64. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Br}_3\text{P}_2\text{Pd}$ (757.55) ber.: C, 42.81; H, 3.33; Br, 28.93%. IR (cm^{-1} , KBr): 3051m, 2946m, 2923m, 2852m, 1482m, 1435vs, 1407m, 1104vs, 1027m, 998m, 876m, 818m, 746s, 714vs, 704vs, 690vs, 569m ($\nu(\text{C}-\text{Br})$), 533vs, 484s. ^1H -NMR (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 5.50$ (1H, dd, CHBr_2 , $^3J(\text{P}_b\text{H}) = 12.8$, $^3J(\text{P}_a\text{H}) = 4.3$ Hz), weitere Signallagen vergleichbar mit **4a**, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, 25°C, CDCl_3): 48.4 (d, CHBr_2 , $trans\text{-}^2J(\text{P}_b\text{C}) = 189.6$, $cis\text{-}^2J(\text{P}_a\text{C}) < 2.0$ Hz), weitere Signallagen vergleichbar mit **4b**. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.37 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta = 57.4$ (d, P_a , $^2J(\text{P}_a\text{P}_b) = 27.9$ Hz); 40.8 (d, P_b). FAB-MS (bez. auf ^{79}Br und ^{106}Pd): m/e (%) = 675 (4) [$M^+ - \text{Br}$], 583 (6) [$M^+ - \text{CHBr}_2$], 504 (2) [$M^+ - \text{Br} - \text{CHBr}_2$].

6.5. [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]bromo(dibromomethyl)palladium(II) (4d)

Die Synthese von **4d** erfolgt wie für **4c**. Aus Dichlormethan/Diethylether (1/3) erhält man **4d** in 70% Ausbeute (bez. auf $\text{Pd}(\text{dba})_2$) als orangefarbene Säulen, die 1/2 Molekül Dichlormethan pro For-

meleinheit enthalten. Bei 140°C verlieren diese das im Kristall enthaltene Lösungsmittel, bei 210°C schmelzen sie unter Zersetzung.

Elementaranalyse: Gef.: C, 41.69; H, 3.51; Br, 28.46; Cl, 3.66. $C_{28}H_{27}Br_3P_2Pd \cdot 0.5CH_2Cl_2$ (814.04) ber.: C, 42.05; H, 3.51; Br, 28.46; Cl, 3.46%. IR (cm^{-1} , KBr): 3051m, 2922m, 2854m, 1483m, 1435vs, 1100s, 743s, 693vs, 513s $\nu(C-Br)$, 500m. 1H -NMR (400 MHz, 25°C, $CDCl_3$): $\delta = 4.84$ (1H, dd, $CHBr_2$, $^3J(P_bH) = 19.9$, $^3J(P_aH) = 5.2$ Hz), weitere Signallagen vergleichbar mit **4b**. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.53 MHz, 25°C, $CDCl_3$): 51.0 (d, $CHBr_2$, $trans\text{-}^2J(P_bC) = 186.9$, $cis\text{-}^2J(P_aC) < 2.0$ Hz), weitere Signallagen vergleichbar mit **4b**. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.85 MHz, 25°C, $CDCl_3$): $\delta = 12.7$ (d, P_a , $^2J(P_aP_b) = 50.1$ Hz); -7.9 (d, P_b). FAB-MS (bez. auf ^{79}Br und ^{106}Pd): m/e (%) = 689 (5) [$M^+ - Br$], 597 (5) [$M^+ - CHBr_2$], 518 (4) [$M^+ - Br - CHBr_2$].

6.6. Umsetzung von $Pd(PPh_3)_4$ mit Chloroform

0.74 g (0.64 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ werden bei $-50^\circ C$ in 30 ml Chloroform suspendiert. Man läßt langsam auf $25^\circ C$ erwärmen und rührt anschließend noch 1 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Man erhält 0.30 g eines 3/1-Gemisches ($^{31}P\{^1H\}$ -NMR) aus $(PPh_3)_2Pd(Cl)CHCl_2$ (**4e**) und $trans\text{-}(PPh_3)_2PdCl_2$ als gelbliche, luftstabile Mikrokristalle.

1H -NMR (400 MHz, 25°C, $CDCl_3$): $\delta = 7.8\text{--}7.3$ (m, H_{Ar}); 5.20 (t, $CHCl_2$, $^3J(PH) = 11.3$ Hz). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.53 MHz, 25°C, $CDCl_3$): **4e**: $\delta = 130.5$ (t, $i\text{-}C$, $^1J(Pi\text{-}C) = 25.0$ Hz); 135.3 (t, $o\text{-}C$, $^2J(Po\text{-}C) = 6.1$ Hz); 128.2 (t, $m\text{-}C$, $^3J(Pm\text{-}C) = 5.3$ Hz); 130.4 (s, $p\text{-}C$, $^4J(Pp\text{-}C) < 2$ Hz); 66.4 (m, $CHCl_2$, $^2J(PC)$ ca. 3 Hz); $(PPh_3)_2PdCl_2$: $\delta = 129.7$ (t, $i\text{-}C$, $^1J(Pi\text{-}C) = 24.4$ Hz); 135.1 (t, $o\text{-}C$, $^2J(Po\text{-}C) = 6.1$ Hz); 128.1 (t, $m\text{-}C$, $^3J(Pm\text{-}C) = 5.3$ Hz); 130.5 (s, $p\text{-}C$, $^4J(Pp\text{-}C) < 2$ Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161.85 MHz, 25°C, $CDCl_3$): $\delta = 28.2$ (s, **4e**); 23.8 (s, $(PPh_3)_2PdCl_2$), Intensitätsverhältnis ca. 3/1. FAB-MS (bez. auf ^{35}Cl und ^{106}Pd): m/e (%) = 677 (18) [$(PPh_3)_2PdCl^+$], 643 (20) [$(PPh_3)_2PdCH^+$], 630 (10) [$(PPh_3)_2Pd^+$].

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Dem Hauptlaboratorium der Hoechst AG sei für eine großzügige Spende von Palladium(II)-acetat gedankt.

Literatur

1 (a) D. Seyferth und S.B. Andrews, *J. Organomet. Chem.*, **30** (1971) 151; (b) P.W.N.M. Leeuwen, C.F. Roobeek und R. Huis,

- J. Organomet. Chem.*, **142** (1977) 233; (c) W.L. Olson, D.A. Nagaki und L.F. Dahl, *Organometallics*, **5** (1986) 630; (d) O.J. Scherer und H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.*, **208** (1981) 153; (e) L. Chassot und A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta*, **69** (1986) 1855; (f) T. Yoshida, T. Ueda, T. Adachi, K. Yamamoto und T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1137; (g) T.P. Marder, W.C. Fultz, J.C. Calabrese, R.L. Harlow und D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1543.
- 2 (a) D. Seyferth und C.K. Haas, *J. Organomet. Chem.*, **39** (1972) C41; (b) G. Köbrich, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 557; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11** (1972) 473.
- 3 P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeek und R. Huis, *J. Organomet. Chem.*, **142** (1977) 243.
- 4 (a) Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai und Y. Ishii, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1065; (b) T. Ukai, H. Kawazura und Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, **65** (1974) 253.
- 5 (a) M. Huser, M.-T. Youinou und J.A. Osborn, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1427; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1386; (b) V. Dufaud, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, R. Mathieu, J. Jaud und J. Waissermann, *Organometallics*, **10** (1991) 4005.
- 6 Überblick: (a) R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, USA, 1985; (b) B.M. Trost und R.R. Verhoeven, *Organopalladium Compounds in Organic Synthesis and Catalysis in Stone/Wilkinson/Abel* (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Kap. 57, S. 799 ff.; (c) J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn und H.-U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, 1991, S. 174 ff.
- 7 Auswahl: (a) A. Ashimori und L.E. Overman, *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 4571; (b) J.J. Bozell und C.E. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 2655.
- 8 Auswahl: (a) V. Farina und B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 9585; (b) A. Kiel, A. Eberhardt, M. Adam, V. Enkelmann und K. Müllen, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1623; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 1588.
- 9 (a) O.L. Kaliya, O.N. Temkin, G.S. Kirchenova, E.M. Smirnova, Y.M. Kimelfeld und R.M. Flid, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., Engl. Trans.*, (1969) 2690; (b) O.L. Kaliya, O.N. Temkin, N.G. Mekhryakova und R.M. Flid, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., Engl. Trans.*, **199** (1971) 706.
- 10 (a) G.P.C.M. Dekker, C.J. Elsevier und K. Vrieze, *Organometallics*, **11** (1992) 1598; (b) A. Scriveranti, C. Botteggi, L. Toniolo und A. Berton, *J. Organomet. Chem.*, **344** (1988) 261.
- 11 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. I, Kynoch Press, Birmingham/England, 1974.
- 12 A.L. Spek, The EUCLID package, D. Sayre (Hrsg.), *Computational Crystallography*, Clarendon Press, Oxford/England, 1982, S. 528.
- 13 (a) C.G. Pierpont, R.M. Buchanan und H.H. Downs, *J. Organomet. Chem.*, **124** (1977) 103; (b) M.C. Mazza und C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 2955; (c) M.C. Mazza und C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1891; (d) T. Ukai, *J. Organomet. Chem.*, **65** (1974) 253.
- 14 (a) W.L. Steffen und G.J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2432; (b) V. Dufaud, *Dissertation*, Université Claude Bernard, Lyon, Frankreich, 1991.
- 15 H.L. Grube, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1729.
- 16 W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, H. Bahrman und W. Konkol, *Ger. Pat. DE4040314* (1990), Hoechst AG.
- 17 B.A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, Niederlande, 1978.
- 18 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2.B, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.

- 19 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 20 G.M. Sheldrick *SHELX-86*, Universität Göttingen, 1986.
- 21 D.J. Watkin, P.W. Betteridge und J.R. Carruthers, *CRYSTALS User*

- Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, England, 1986.
- 22 E. Prince, *Mathematical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, 1982.