

*Journal of Organometallic Chemistry*, 436 (1992) 101–108  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22719

## Komplexchemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine

### IX \*. Darstellung einiger Phosponiumacetylid-Komplexe und Struktur von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CPh}_3)$ \*\*

Karlheinz Sünkel

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstr. 1, W-8000 München 2 (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Januar 1992)

#### Abstract

The reaction of dichloroethyne with  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  or  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  gives complexes with a phosphoniumacetylide ligand,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{C}\equiv\text{C}^-$ . A platinum compound with the same ligand can be prepared by reaction of  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  with  $[\text{Ph}_3\text{PC}\equiv\text{CCl}]^+\text{Cl}^-$ . The molecular structure of the palladium complex has been determined by X-ray diffraction methods.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion von Dichlorethin mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  oder  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  führt zu Komplexen mit einem Phosponiumacetylid-Liganden,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{C}\equiv\text{C}^-$ . Ein Platin-Komplex mit demselben Liganden kann durch Reaktion von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  mit  $[\text{Ph}_3\text{PC}\equiv\text{CCl}]^+\text{Cl}^-$  dargestellt werden. Die Molekülstruktur des Palladium-Komplexes wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt.

Die bisher beschriebenen Umsetzungen von Dichloracetylen mit Übergangsmetall-Komplexen führten entweder zu  $\pi$ -Komplexen [2,3], zu oxidativer Addition an das Metall [4] oder zu Cyclooligomerisationen [5,6]. Hier berichten wir über eine Variante der oxidativen Addition, die zur Bildung eines Phosponiumacetylid-Komplexes führt.

Wie wir bereits früher beschrieben haben, führt die Reaktion von Dichlorethin mit  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  in Toluol/Ether über mehrere Zwischenstufen unter oxidativer Addition der C–Cl-Bindung zu *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClPt}(\text{C}\equiv\text{CCl})$  [4]. Mit der Palladium(0)-Verbindung  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  hingegen wird ein Produkt **1** erhalten, das sich in

Correspondence to: Dr. K. Sünkel.

\* VIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

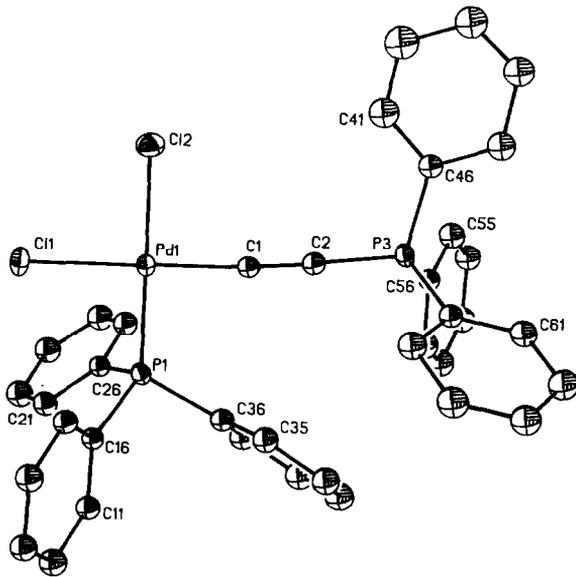


Fig. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

seinen spektroskopischen Daten völlig von dem eben erwähnten Platin-Komplex unterscheidet. Während dieser nämlich trotz der unsymmetrischen Substitution an der Dreifachbindung keine IR-Absorption im  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bereich von  $2300\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  aufweist, zeigt **1** eine starke Bande bei  $2055\text{ cm}^{-1}$ . Außerdem sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1** zwei deutlich getrennte Signale bei  $\delta = 30$  und  $-3$  ppm zu beobachten, was offensichtlich auf zwei unterschiedliche Phosphan-Umgebungen hindeutet. Ähnliche spektroskopische Eigenschaften besitzt das Hauptprodukt **2** der Umsetzung von  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  mit  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ , nämlich eine starke IR-Absorption bei  $2025\text{ cm}^{-1}$  sowie zwei weit auseinander liegende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale, die aber im Unterschied zu **1** eine Kopplung miteinander zeigen. Die deutlich geringere Rh–P-Kopplungskonstante des Hochfeldsignals, das im übrigen nur die halbe Intensität des Tieffeldsignals besitzt, läßt erwarten, daß der diesem Signal zuzuordnende Phosphorkern nicht mehr direkt an das Rhodium gebunden ist. Die Hochfeldlage spricht für eine partielle positive Ladung am Phosphor, wie sie etwa in einem Phosphoniumsalz vorliegen würde. Es könnte sich also um Phosphoniumacetylid-Komplexe  $\text{MC}\equiv\text{CPh}_3$  handeln, wie sie am Mangan [7–9], Rhenium [8] und Wolfram [10] beschrieben worden sind, dort aber nicht aus Alkinen entstanden waren. Zur Aufklärung wurde deshalb eine Kristallstrukturbestimmung von **1** vorgenommen.

Wie Fig. 1 zeigt, handelt es sich bei **1** wie vermutet um einen Komplex mit einem Phosphoniumacetylid-Liganden. Die positive Ladung am Phosphor wird formell durch eine negative am Palladium ausgeglichen. Wie die Bindungslängen aber zeigen (Tab. 1), kann man auch einer Grenzformel mit P–C- sowie Pd–C-Doppelbindung eine gewisse Bedeutung zuerkennen:

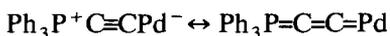


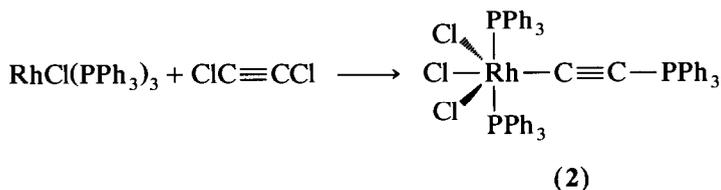
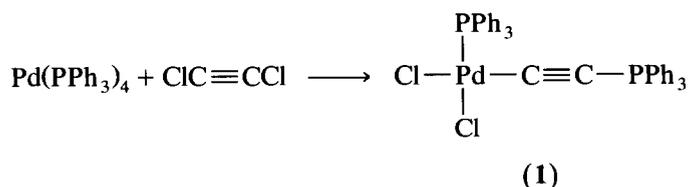
Tabelle 1

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (°) in **1**

Pd1–Cl1	234.9(3)	Pd1–Cl2	236.4(3)	Pd1–P1	225.3(3)
Pd1–C1	191(1)	C1–C2	123(2)	C2–P3	171(1)
P3–C46	177.6(9)	P3–C56	179(1)	P3–C66	179.9(9)
P1–C16	182.0(8)	P1–C26	183.1(8)	P1–C36	182.5(14)
Cl1–Pd1–Cl2	91.9(1)	Cl1–Pd1–P1	87.6(1)	Cl2–Pd1–C1	87.5(3)
P1–Pd1–C1	92.9(3)	Pd1–C1–C2	175.5(9)	C1–C2–P3	175.5(8)

Im Vergleich zu dem von uns früher beschriebenen Platin-Chlorethynyl-Komplex [4] ist nämlich die zentrale C–C-Bindung verlängert (123 gegenüber 115 pm), und die Bindung vom Phosphor-Atom zum *sp*-Kohlenstoffatom ist gegenüber den Bindungen zu den Phenylringen verkürzt.

Aufgrund der ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften glauben wir daher, daß auch **2** analoge Strukturelemente besitzt und daß die Bildungsgleichungen von **1** und **2** wie folgt zu formulieren sind:

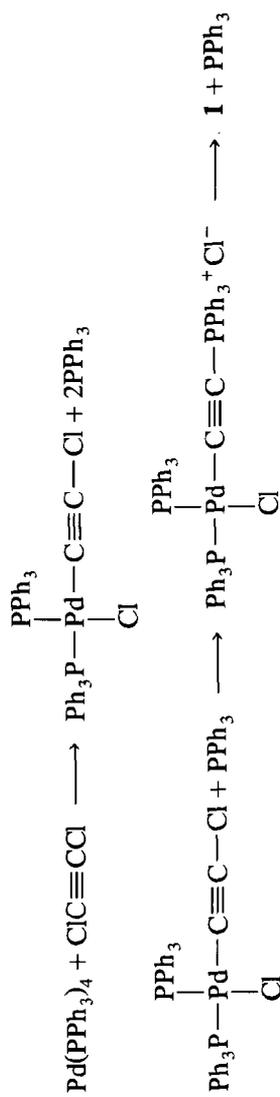


Nach der Konstitutionsaufklärung stellte sich die Frage nach der Bildung dieser Phosphoniumacetylid-Liganden. Denkbar erscheinen zwei Wege:

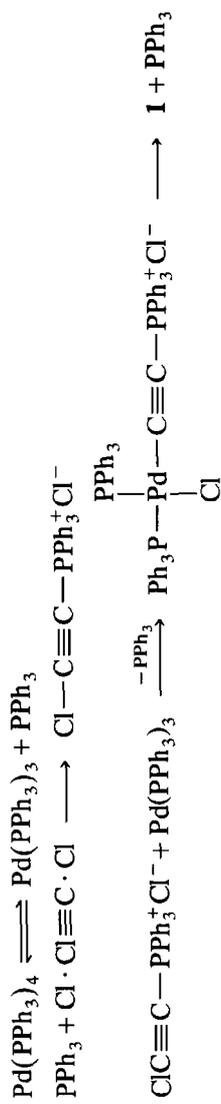
(i) Eine oxidative Addition einer C–Cl-Bindung findet zunächst analog zur Reaktion am Platin statt. In einer Folgereaktion substituiert freigesetztes Phosphan nucleophil das an der Dreifachbindung verbliebene Chlorid. Dieses greift seinerseits am Metall an, wobei zur Bildung von **1** ein weiterer Phosphan-Ligand verdrängt wird, während bei **2** eine Erhöhung der Koordinationszahl auf 6 eintritt (Schema 1).

(ii) Da beide Edukt-Komplexe bekanntlich [11] Dissoziation in Lösung aufweisen, ist auch immer freies Phosphan vorhanden.  $\text{PPh}_3$  reagiert aber mit Dichlorethin zum Chlorethynyl-phosphoniumsalz **3** [12]. Da **3** noch eine reaktive  $\equiv\text{CCl}$ -Gruppe aufweist, könnte sich diese oxidativ an das Metall addieren, wobei dieselbe ionische Verbindung wie unter (i) entsteht, die dann entsprechend auch zu **1** und **2** weiterreagieren kann (Schema 2).

Zur Untersuchung der letzten Hypothese wurde nach Literaturvorschrift **3** dargestellt und mit  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  umgesetzt. Nach Aufarbeitung ließ sich neben  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  zunächst ein Produkt **4a** isolieren, das wiederum eine IR-Bande bei etwa  $2061 \text{ cm}^{-1}$  sowie zwei deutlich getrennte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale im



Schema 1.

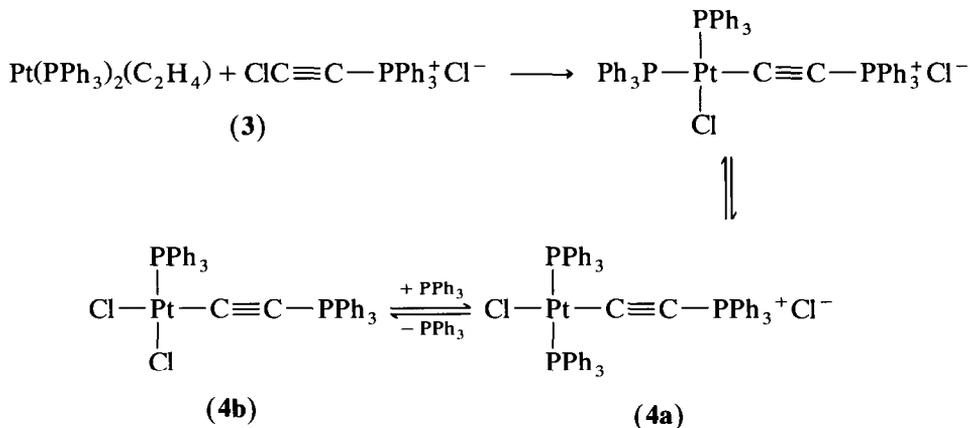


Schema 2.

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–4

	IR (in Nujol) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^{31}\text{P}$ -NMR (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )				
		$\delta(\text{M}-\text{PPh}_3)$ (ppm)	$^1J(\text{MP})$ (Hz)	$\delta(\equiv\text{C}-\text{PPh}_3)$	$^3J(\text{MP})$	$^4J(\text{PP})$
<b>1</b>	2055	31.0s		-3.41s		
<b>2</b>	2025	18.67dd	87	-8.53dt	4.7	2.8
<b>4a</b>	2061	23.1d	2479	-0.44t	118.3	3.3
<b>4b</b>	2055	12.0d	3800	-3.12d	121.0	1.3



Schema 3.

Intensitätsverhältnis 2/1 aufweist. Dieses Produkt ist aber nicht stabil und wandelt sich beim Erhitzen in eine Verbindung **4b** um, die im Prinzip ähnliche spektroskopische Eigenschaften, aber mit gegenüber **4a** leicht veränderten Werten (siehe Tab. 2) aufweist.

Man kann daher annehmen, daß es sich bei **4a** um die im obigen Schema 2 gezeigte ionische Verbindung handelt, während **4b** die zu **1** analoge Platin-Verbindung ist. Durch Zugabe von  $\text{PPh}_3$  zu einer Lösung von **4b** läßt sich wieder **4a** erhalten (Schema 3).

Da andererseits der aus  $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$  und  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  gebildete Chlor-ethinyl-Komplex mit überschüssigem  $\text{PPh}_3$  nicht zu **4a** oder **4b** reagiert, scheint eine Reaktion nach Schema 1 wenig wahrscheinlich und somit Schema 2 der tatsächliche Reaktionsweg zu sein.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in Schlenkrohren in absoluten  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Eine etherische Lösung von Dichlorethin der ungefähren Konzentration 3.5 M wurde wie früher beschrieben [6b] dargestellt, ebenso  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  [6b] und  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$  [6a].  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  wurde ebenfalls nach Literaturvorschrift dargestellt [13]. Tabelle 3 zeigt Atomkoordinaten und thermische Parameter von **1**.

Tabelle 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\times 10^{-1}$ ) ( $\text{pm}^2$ ) von **1** [14]; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Pd(1)	694(1)	2551(1)	7439(1)	36(1)
Cl(1)	1135(3)	4232(2)	7440(2)	57(1)
Cl(2)	2989(3)	1409(2)	7041(2)	63(1)
P(1)	-1492(3)	3662(2)	7742(2)	39(1)
C(11)	-3344(11)	5078(8)	9167(7)	50(2)
C(12)	-3768(13)	5574(9)	10056(7)	61(3)
C(13)	-2843(12)	5339(8)	10646(7)	54(3)
C(14)	-1562(12)	4660(8)	10355(7)	56(3)
C(15)	-1142(11)	4185(8)	9460(6)	46(2)
C(16)	-2027(10)	4402(7)	8863(6)	39(2)
C(21)	-2425(12)	5870(8)	6971(7)	55(3)
C(22)	-2636(13)	6622(10)	6213(8)	70(3)
C(23)	-2245(13)	6207(10)	5298(8)	70(3)
C(24)	-1699(14)	5057(10)	5154(8)	69(3)
C(25)	-1463(12)	4322(9)	5903(7)	57(3)
C(26)	-1828(11)	4718(7)	6802(6)	41(2)
C(31)	-3640(13)	3220(9)	7248(8)	62(3)
C(32)	-4618(15)	2735(10)	7394(8)	77(4)
C(33)	-4651(15)	2027(10)	8131(8)	78(4)
C(34)	-3752(13)	1749(9)	8721(8)	63(3)
C(35)	-2755(12)	2220(8)	8578(7)	55(3)
C(36)	-2715(12)	2994(8)	7834(6)	49(2)
C(1)	352(11)	1177(7)	7422(6)	40(2)
C(2)	228(11)	254(8)	7401(6)	45(2)
P(3)	71(3)	-1020(2)	7278(2)	43(1)
C(41)	2608(14)	-1758(11)	6229(8)	77(4)
C(42)	3824(17)	-2530(12)	5812(10)	97(5)
C(43)	4104(16)	-3686(12)	6012(9)	84(4)
C(44)	3214(15)	-4019(11)	6594(9)	76(4)
C(45)	1950(13)	-3242(9)	7001(8)	64(3)
C(46)	1652(11)	-2076(8)	6823(6)	49(2)
C(51)	-2356(13)	-215(10)	6751(8)	70(3)
C(52)	-3233(14)	-62(10)	6158(8)	70(3)
C(53)	-2823(14)	-552(9)	5296(8)	68(3)
C(54)	-1495(13)	-1202(9)	5019(8)	65(3)
C(55)	-569(14)	-1369(9)	5614(8)	64(3)
C(56)	-1020(11)	-862(7)	6476(6)	42(2)
C(61)	-1218(12)	-2255(9)	8435(7)	57(3)
C(62)	-1815(14)	-2572(10)	9281(8)	70(3)
C(63)	-1845(13)	-2031(10)	10090(8)	68(3)
C(64)	-1302(13)	-1270(10)	10062(8)	69(3)
C(65)	-652(13)	-948(9)	9205(7)	60(3)
C(66)	-664(11)	-1443(7)	8389(6)	43(2)
C(3)	6056(21)	1336(15)	1873(13)	126(6)
Cl(11)	4854(6)	1162(6)	1389(5)	176(5)
Cl(12)	6832(6)	2146(5)	1156(3)	149(4)

### Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$

Zu einer Suspension von 1.76 g  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1.52 mmol) in 40 ml Toluol werden 0.41 ml Dichlorethin-Lösung (ca. 1.44 mmol) gegeben, wobei sich die Suspension

innerhalb kurzer Zeit vollständig aufklart, bevor nach einigen weiteren Minuten ein neuer Niederschlag auszufallen beginnt. Die Reaktionsmischung wird 3 d bei 5°C aufbewahrt und dann filtriert. Der Rückstand auf der Fritte wird in 50 ml THF aufgenommen und mit etwa 2 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> versetzt. Nach 24 h Rühren wird die Suspension zentrifugiert und die schwach gelb gefärbte Lösung verworfen. Der Rückstand wird mehrmals mit je 100 ml THF extrahiert. Die gesammelten Extrakte werden auf etwa 75 ml konzentriert, wobei ein gelber Niederschlag erhalten und isoliert wird. Ausbeute ca. 0.50 g. Durch Extraktion mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Übersichten des Extraktes mit Et<sub>2</sub>O kann **1** in Form orangefarbener Kristalle erhalten werden. Ausbeute ca. 0.10 g (8%).

Analyse: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd (Molmasse 725.89) Ber. (gef.): C, 62.87 (61.91); H, 4.17 (4.28)%.

#### *Umsetzung von RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit ClC≡CCl*

Wie beschrieben [6b] wird aus 500 mg RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.54 mmol) nach 16 h ein gelbbrauner Niederschlag erhalten (650 mg), der nach seinem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum neben **2** eine größere Menge Verunreinigungen unbekannter Natur enthält. Durch vorsichtiges Extrahieren mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und langsames Abkühlen des Extraktes auf 0°C wird **2** in Form schöner gelber Kristalle erhalten, die an Luft aber sehr schnell verwittern. Ausbeute 115 mg (ca. 16%).

Analyse: C<sub>56</sub>H<sub>45</sub>Cl<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Rh · 3.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Molmasse 1317.37) Ber. (gef.): C, 54.24 (53.74); H, 3.98 (4.09)%.

#### *Darstellung von Ph<sub>3</sub>PC≡CCl<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (**3**) [12]*

4.1 g PPh<sub>3</sub> (ca. 15 mmol) werden in 75 ml Et<sub>2</sub>O gelöst, auf -78°C gekühlt und mit 5.0 ml Dichlorethin-Lösung versetzt. Es wird 2 h bei dieser Temperatur gehalten und dann innerhalb 8 h auf 0°C erwärmt. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag wird unter Stickstoff abfiltriert und dreimal mit je 20 ml kaltem Ether gewaschen. Nach dem Trocknen bleibt etwa 1.0 g Rohprodukt zurück, das nach seinem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum aus **3** sowie etwa 20% PPh<sub>3</sub>O (vermutlich durch Hydrolyse von **3** entstanden) und 15% einer weiteren unbekanntenen Komponente besteht. Durch vorsichtige Umkristallisation aus THF/Et<sub>2</sub>O kann **3** sauber, aber unter beträchtlichen Ausbeuteverlusten in einer Menge von etwa 200 mg erhalten werden.

#### *Umsetzung von **3** mit Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)*

Eine Suspension von 450 mg **3** (1.26 mmol) in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 933 mg Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (1.25 mmol) zwei Tage gerührt. Der Niederschlag wird unter Stickstoff abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 384 mg **4a**, verunreinigt mit Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 35%, identifiziert durch <sup>31</sup>P-NMR: δ = 14.8 ppm, <sup>1</sup>J(PtP) = 3672 Hz, in CDCl<sub>3</sub>), Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HCl (ca. 10%, identifiziert durch <sup>31</sup>P-NMR: δ = 28.9 ppm, <sup>1</sup>J(PtP) = 3010 Hz) **4b** (ca. 5%, sh. unten), und PPh<sub>3</sub>O (ca. 5%, δ(<sup>31</sup>P) = 29.6 ppm). Der Niederschlag wird in 20 ml Benzol aufgenommen und 5 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 20 ml Hexan versetzt und über Nacht auf 0°C gekühlt. Der entstandene Niederschlag wird isoliert, mit 10 ml Hexan gewaschen und getrocknet. Dreimaliges Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan liefert sauberes **4b** in etwa 0.10 g Ausbeute (9.2%).

Analyse:  $C_{38}H_{30}Cl_2P_2Pt \cdot 0.5CH_2Cl_2$  (Molmasse 857.03); Ber. (gef.): C, 53.95 (53.67); H, 3.65 (4.06%).

Nimmt man **4b** in etwa 5 ml  $CH_2Cl_2$  auf und versetzt mit überschüssigem  $PPh_3$ , so läßt sich im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum die vollständige Umwandlung von **4b** in **4a** verfolgen. Nach Zugabe von 20 ml Hexan läßt sich **4a** als beigefarbenes Pulver isolieren. Zur Abtrennung von überschüssigem  $PPh_3$  muß mehrmals aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert werden, was mit großen Ausbeuteverlusten einhergeht. Ausbeute 30 mg.

Analyse:  $C_{56}H_{45}Cl_2P_3Pt \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot 0.5C_6H_{14}$  (Molmasse 1289.77) Ber. (gef.): C, 56.80 (56.49); H, 4.38 (4.38)%.

## Dank

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. W. Beck für die Unterstützung mit Institutsmitteln sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

## Literatur und Bemerkungen

- VIII. Mitteilung; K. Sünkel und J. Hofmann, *Organometallics*, im Druck.
- G. Varadi und G. Palyi, *Inorg. Chim. Acta*, 20 (1976) L33.
- K. Stahl, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 533 (1986) 73.
- K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) C12.
- C.G. Krespan, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 261.
- (a) K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 247; (b) K. Sünkel, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2449.
- S.Z. Goldberg, E.N. Duesberg und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1397.
- W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2847.
- (a) H. Blau, K. Griessmann und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) C5; (b) R.E. Cramer, K.T. Higa und J.W. Gilje, *Organometallics*, 4 (1985) 1140.
- W.C. Kaska, D.K. Mitchell und R.F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.*, 47 (1973) 391.
- P.M. Maitlis, P. Espinet und M.J.H. Russell in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 243ff.
- H.G. Viehe und E. Franchimont, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 319.
- W.P. Fehlhammer, K. Öfele und W. Herrmann in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, Bd. 3, 3. Aufl., S. 1961.
- Orangegelbe Kristalle aus  $CH_2Cl_2$ ; die Verbindung kristallisiert mit dem Lösungsmittel aus (als  $1 \cdot CH_2Cl_2$ ), das während der Datensammlung unter langsamer Zersetzung des Kristalls abgegeben wird. Daten zur Kristallstrukturanalyse:  $C_{39}H_{32}Cl_4P_2Pd$ ,  $M$  810.83 g mol $^{-1}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  1105.0(4),  $b$  1260.8(5),  $c$  1459.7(5) pm,  $\alpha$  85.72(3),  $\beta$  78.27(3),  $\gamma$  67.64(3) $^\circ$ ,  $V$  1.841(1) nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(Mo-K\alpha)$  7.5 cm $^{-1}$ . 4887 gemessene Reflexe (Datensammlung wegen Zersetzung abgebrochen, Checkreflexe bei 50% der ursprünglichen Intensität),  $2\theta$ -Bereich von 4–50 $^\circ$ ,  $+h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ , davon 4540 unabhängig und 3908 beobachtet mit  $F \geq 4\sigma(F)$ . Keine Absorptionskorrektur wegen Zersetzung, Lösung und Verfeinerung mit dem Programmpaket SHELXTL PLUS 3.4. Lage der Schweratome Pd, Cl und P wurde mit direkten Methoden bestimmt, die übrigen Atome wurden mit mehreren Differenz-Fouriersynthesen bestimmt. Bei der Verfeinerung wurden die Schweratome anisotrop gemacht und die Wasserstofflagen errechnet (riding-model), sodaß eine Gesamtzahl von 220 verfeinerten Parametern resultierte.  $R = 9.67\%$ ,  $R_w = 10.36\%$  ( $w = [\sigma^2(F) + 0.001F^2]^{-1}$ ). Die Extrema der letzten Differenz-Fouriersynthese betragen 1.82 und  $-1.66 \times 10^{-6}$  e pm $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56144, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.