

JOM 23975

o- λ^5 -[1,3]-Diphosphaphenylen-bis(diphenylphosphanoxid) und sein Palladium(II)-Komplex *

Ekkehard Fluck ^{a,b}, Klaus Bieger ^{a,b} und Gernot Heckmann ^{a,b}^a Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Varrentrappstr. 40 / 42, D-60486 Frankfurt am Main (Deutschland)^b Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart (Deutschland)

Bernhard Neumüller

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg / Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Juni, 1993)

Abstract

4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-octa-*N*-methyl-1 λ^5 ,3 λ^5 -[1,3]-diphosphinin-1,1',3,3'-tetraamin (*o*- λ^5 -[1,3]-diphosphaphenylene-bis(diphenyl-phosphanoxide)), **2**, is formed from compound **1** by aeration. Compound **2** acts as a chelating ligand owing to the anionic nature of two ylidic carbon atoms in the reaction with (benzotrile)₂PdCl₂ to form complex **3**. Compound **2** is characterized by its NMR and IR spectra, and compound **3** by the results of an X-ray structural analysis.

Zusammenfassung

4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-octa-*N*-methyl-1 λ^5 ,3 λ^5 -[1,3]-diphosphinin-1,1',3,3'-tetraamin ((*o*- λ^5 -[1,3]-diphosphaphenylene-bis(diphenyl-phosphanoxid)), **2**, entsteht aus **1** durch Luftoxidation. Wegen der anionischen Natur zweier ylidischer Kohlenstoffatome im sechsgliedrigen Ring fungiert **2** als chelatbildender Ligand und reagiert mit (Benzonitril)₂PdCl₂ zum Komplex **3**. Die Verbindung **2** ist durch ihre NMR- und IR-Spektren, Verbindung **3** durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

1. Einleitung

In der Literatur sind zahlreiche Komplexe der Palladium(II)- und Platin(II)-halogenide mit Phosphor-Yliden beschrieben, in denen ein ylidisches Kohlenstoffatom als Ligand fungiert [1]. Es ist mehrfach zusammenfassend über Phosphor-Ylid-Komplexe von Übergangsmetallen berichtet worden [2–5].

Im folgenden wird ein neues sechsgliedriges Ringsystem (λ^5 -Diphosphabenzol) beschrieben, in dem zwei ylidische Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen vorliegen. Die beiden Kohlenstoffatome sind in der Lage, am

gleichen Metallzentrum anzugreifen und einen Chelat-Komplex zu bilden.

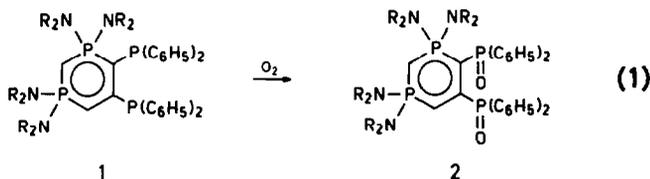
2. *o*- λ^5 -[1,3]-Diphosphaphenylen-bis(diphenylphosphanoxid), **2**

4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-octa-*N*-methyl-1 λ^5 ,3 λ^5 -[1,3]-diphosphinin-1,1',3,3'-tetraamin, **1**, dessen Synthese und Eigenschaften wir an anderer Stelle beschrieben haben [6], ist in festem Zustand an der Luft über längere Zeit stabil. In Acetonitril gelöst, wird es jedoch durch Luftsauerstoff leicht oxidiert. Es bildet sich dabei das Dioxid von **1**, d.h. 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-octa-*N*-methyl-1 λ^5 ,3 λ^5 -[1,3]-diphosphinin-1,1',3,3'-tetraamin, (*o*- λ^5 -[1,3]-diphosphaphenylenebis(diphenylphosphanoxid)), **2** (Gl. (1)). Aus Acetonitril kann

Correspondence to: Prof. Dr. E. Fluck.

* Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

2 in Form farbloser, lösungsmittelhaltiger Kristalle isoliert werden. Sie schmelzen unter Zersetzung oberhalb von 200°C.



Die Struktur von 2 ergibt sich zweifelsfrei aus den NMR-Spektren. Sie wird darüber hinaus durch die Röntgenbeugungsuntersuchungen an dem Komplex bestätigt, den 2 mit Palladium(II)-chlorid bildet.

3. NMR-Spektren von 2

Die NMR-Daten von 2 sind mit der zugehörigen Numerierung in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Verbindung 2, die als C⁴,C⁵-disubstituiertes λ⁵-1,3-Diphosphaphenol aufgefaßt werden kann, zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die vier Multiplikts eines AMRX-Spinsystems. Zwei dieser Signalgruppen liegen im engen ³¹P-Verschiebungsbereich dieser Diphosphaphenole mit einer charakteristischen geminalen PP-Kopplungskonstanten von 54,1 Hz [12–14]. Die beiden übrigen Multiplikts bei 31,6 bzw. 34,6 ppm weisen auf an Kohlenstoffatome gebundene Diphenylphosphonyl-Substituenten hin [15].

Der Habitus des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums bestätigt insbesondere wegen seiner acht im Bereich von 81,7 bis 137,2 Hz zu findenden ¹J(PC)-Kopplungen einerseits die Ringstruktur von 2 mit einer ylidischen PCP-Triade und andererseits die Existenz von zwei am Heterocyclen gebundenen λ⁵-Phosphoratomen. δ¹³C³ ist für an diesem Kohlenstoffatom substituierte λ⁵-1,3-Diphosphaphenole typisch (vgl. i.c. [16]). Die quaternären Kohlenstoffatome C³, C⁴ sowie die *ipso*-

TABELLE 1. NMR-Parameter von 2 in C₆D₆ bei 300 K

δ / ppm		ⁿ J / Hz; n = 1–4		
³¹ P:	P _A	51,7	n = 1 C ¹ P _A , P _B	131,9 137,2 ^a
	P _B	62,9	C ⁴ P _B , P _C ^β	112,8, 122,8 ^a
	P _C	31,6	C ² P _A	118,8
	P _D	34,6	C ³ P _D	81,7
¹³ C:	C ¹	9,4	C ⁷ P _D	99,7
	C ^{2ε}	86,3	C ⁸ P _C	107,7
	C ^{3α}	152,2		
	C ⁴	61,6	n = 2 P _A P _B	54,1
	C ⁵ , C ⁶	36,4 ^α , 37,4	P _B P _C	32,1
	C ^{7β}	135,0	C ³ P _A , P _B , P _C	8 ^ξ
¹ H:γ	C ^{8β}	139,8	P _A , P _B , H ^a	10,4
	H ^a	1,09	P _A H ^b	24,9
	H ^b	4,05	n = 3 P _A P _D	72,1
	H ^c , H ^d	2,41 ^α , 2,37	P _B P _D	57,4
		P _C P _D	15,7	
		C ¹ P _C	4,3	
		C ⁸ P _B	2,2	
		n = 4 H ^a H ^b	3,0	
		P _A P _C	< 1	

^a Nicht zugeordnet. ^β C⁷ und C⁸ sind die *ipso*-C-Atome der Phenylringe, deren δ¹³C-Werte bei 125,5–133,0 ppm liegen.
^γ Phenylbereich 6,9–7,8 ppm. ^δ ²J(C⁴P_D) oder ³J(C⁴P_A) = 12,8 Hz.
^ε 16-Linien-Multipl. ^ξ Dublett von Quartetts.

C-Atome der Phenylgruppen wurden ¹³C-DEPT-spektroskopisch nachgewiesen.

Im ¹H-NMR-Spektrum findet man das H^a-Multi-

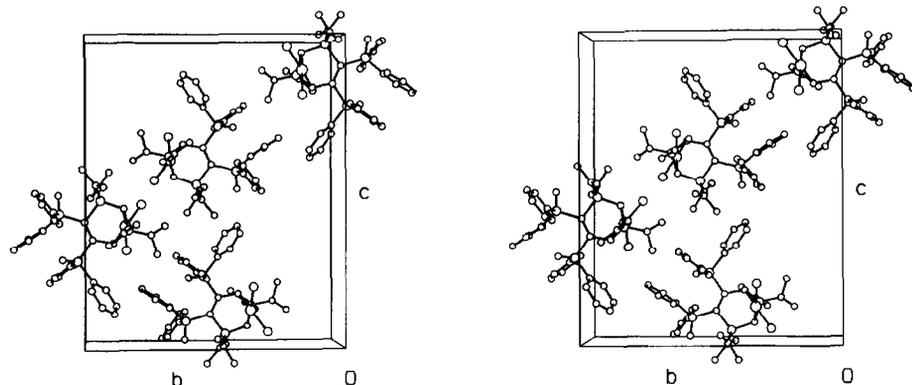


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von Verbindung 3.

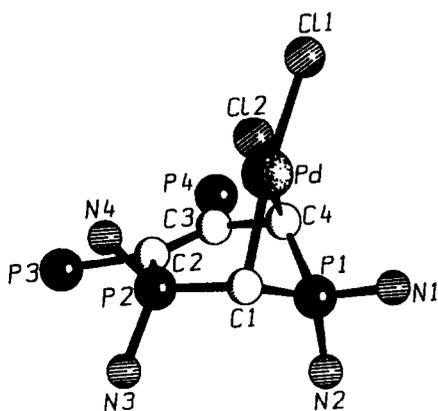


Abb. 2. Molekülstruktur der Verbindung 3 mit Blick parallel zur "Ringebene" (die Phenyl- und Methylgruppen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

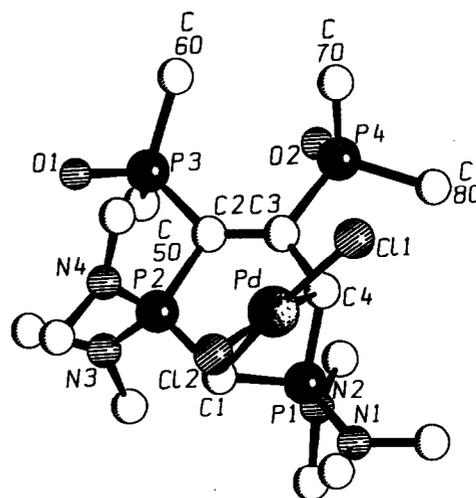


Abb. 3. Molekülstruktur von 3 mit Blick auf die "Ringebene" (die Phenylgruppen und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

plett im für eine $P^V=C(H)-P^V$ -Gruppierung typischen Bereich. Auffallend ist der Betrag der geminalen $P_A H^6$ -Kopplung von 24,9 Hz, der etwa dreimal so groß ist wie jener bei anderen substituierten Diphosphabenzolen [12–14,16].

4. Komplex von 2 mit Palladium(II)-chlorid

Die Verbindung 2 fungiert als Chelatligand und bildet sehr leicht den Palladium(II)-Komplex 3 (Gl. (2)). Versetzt man eine Lösung von 2 in Chloroform mit Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid,

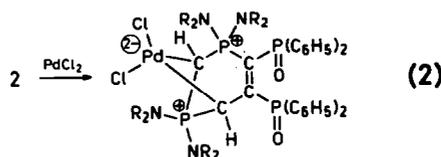


TABELLE 2. Ausgezeichnete Ebenen und Abweichungen von diesen (pm) in 3

Ebene	Atome, welche die Ebene definieren				zusätzliche Atome		
A	P1	C1	C4		Pd		
	0	0	0		-137		
B	Pd	C1	C4		P1	C11	C12
	0	0	0		-101	-15	-17
C	Pd	P1	C1	C4			
	-25	-39	+31	+32			
D	Pd	Cl1	Cl2	Cl	C4		
	+7	-2	-2	-1	-2		
E	Pd	Cl1	Cl2		C1	C4	
	0	0	0		-17	-17	
F	P2	C1	C2	C3	C4	Pd	P1
	-7	+6	+4	+3	-6	-160	+96
G	P1	N1	N2				
	0	0	0				
H	P2	N3	N4				
	0	0	0				

Winkel zwischen den Ebenen (°): A, B 55; B, E 3; A, F 51; D, F 71; A, G 85; F, H 89.

TABELLE 3. Bindungslängen in 3 (in pm)

Pd–Cl1	234.6(2)	Pd–Cl2	237.1(2)
Pd–C1	211.3(5)	Pd–C4	206.0(6)
P1–N1	162.8(5)	P1–N2	162.7(5)
		P1–C1	175.3(5)
P1–C4	175.2(6)	P2–N3	162.8(5)
P2–N4	160.5(5)	P2–C1	175.4(6)
P2–C2	184.9(5)	P3–O1	148.8(4)
P3–C2	184.1(5)	P3–C50	178.9(6)
P3–C60	180.3(6)	P4–O2	146.1(4)
P4–C3	187.2(5)	P4–C70	180.2(7)
P4–C80	182.7(6)	N1–C11	148.4(7)
N1–C12	145.5(8)	N2–C21	145.8(8)
N2–C22	144.1(8)	N3–C31	144.3(8)
N3–C32	146.7(7)	N4–C41	146.7(8)
N4–C42	148.1(7)	C2–C3	136.9(6)
C3–C4	147.9(7)		

so färbt sich die Lösung sofort dunkelrot. Aus der Reaktionslösung scheiden sich langsam rote Kristalle von 3 ab, die in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Oberhalb von 200°C zersetzen sie sich unter Schwarzfärbung. Wegen der Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes stand für die Aufklärung der Struktur nur die Röntgenbeugungsuntersuchung zur Verfügung. Sie zeigte, daß die beiden ylidischen Kohlenstoffatome des Diphosphiningerüsts als Do-

TABELLE 4. Bindungswinkel in 3 (°)

C11-Pd-C12	93.07(6)	C11-Pd-C1	167.7(1)
C11-Pd-C4	94.8(2)	C12-Pd-C1	98.4(1)
C12-Pd-C4	170.9(2)	C1-Pd-C4	73.5(2)
N1-P1-N2	102.7(3)	N1-P1-C1	110.1(3)
N1-P1-C4	116.9(3)	N2-P1-C1	122.1(2)
N2-P1-C4	114.9(3)	C1-P1-C4	90.8(3)
N3-P2-N4	105.7(2)	N3-P2-C1	109.1(3)
N3-P2-C2	112.9(3)	N4-P2-C1	111.7(2)
N4-P2-C2	109.5(2)	C1-P2-C2	107.9(2)
O1-P3-C2	107.4(2)	O1-P3-C30	111.2(2)
O1-P3-C60	106.8(2)	C2-P3-C30	107.5(3)
C2-P3-C60	115.2(2)	C30-P3-C60	108.8(3)
O2-P4-C3	111.1(2)	O2-P4-C70	116.6(3)
O2-P4-C80	110.2(3)	C3-P4-C70	106.8(3)
C3-P4-C80	108.4(3)	C70-P4-C80	103.2(3)
P1-N1-C11	124.7(4)	P1-N1-C12	117.1(4)
C11-N1-C12	111.5(5)	P1-N2-C21	121.3(4)
P1-N2-C22	125.2(4)	C21-N2-C22	113.2(4)
P2-N3-C31	123.0(4)	P2-N3-C32	124.6(4)
C31-N3-C32	112.3(5)	P2-N4-C41	124.3(4)
P2-N4-C42	117.0(4)	C41-N4-C42	114.5(5)
Pd-C1-P1	83.3(2)	Pd-C1-P2	100.1(2)
P1-C1-P2	120.1(3)	P2-C2-P3	110.2(2)
P2-C2-C3	117.5(3)	P3-C2-C3	132.3(4)
P4-C3-C2	120.1(3)	P4-C3-C4	115.3(3)
C2-C3-C4	124.6(4)	Pd-C4-P1	85.0(2)
Pd-C4-C3	110.2(4)	P1-C4-C3	119.6(4)
P3-C50-C51	116.8(5)	P3-C50-C55	126.7(5)
P3-C60-C61	117.8(4)	P3-C60-C65	122.2(4)
P4-C70-C71	117.3(5)	P4-C70-C75	123.5(4)
P4-C80-C81	123.2(6)	P4-C80-C85	117.4(5)

noratome fungieren. Bei beiden Kohlenstoffatomen handelt es sich um asymmetrische Zentren. Obwohl wir annehmen, daß bei der Reaktion ein racemisches Gemisch entstanden ist, enthielt der untersuchte Kristall nur ein Enantiomeres. Die Überprüfung unserer Annahme wurde durch die Unlöslichkeit von 3 verhindert.

5. Die Kristallstruktur von 3

Die vermessenen Kristalle gehören dem orthorhombischen Kristallsystem an. Die Verfeinerung erfolgte in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. In jeder Elementarzelle liegen vier Moleküle vor, die durch die Symmetrioperationen ineinander überführt werden können. Abbildung 1 zeigt eine stereoskopische Ansicht der Elementarzelle. Am Molekül fällt auf (vgl. Abb. 2), daß das Diphosphingerüst im Komplex nicht mehr wie im freien Liganden planar ist. Vielmehr ist das Phosphoratom der Triade CH-P-CH durch das Palladiumatom aus der von den anderen Atomen des Ringgerüsts aufgespannten Ebene verdrängt. Palladium- und Phosphoratom liegen auf je einer Seite der genannten Ebene. Dies ist auch aus Abb. 3 ersichtlich, die eine perspektivische Ansicht des Grundgerüsts des Moleküls wiedergibt. Die Phenyl- und Methylgruppen sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit fortgelassen.

TABELLE 5. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von 3 (Messung auf einen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius, Mo-K α -Strahlung mit Graphitmonochromator)

Formel; Molmasse (g/mol)	C ₃₆ H ₄₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ P ₄ Pd; 868,0
Kristallabmessungen (mm)	0,5 × 0,4 × 0,5
$a = 982,2(1)$, pm; $b = 1824,1(2)$ pm; $c = 2192,9(3)$ pm	
Zellvolumen (pm ³)	3928,9(8) · 10 ⁶
Raumgruppe	orthorhombisch; $P2_12_12_1$ (Nr. 19 [7])
Z	4
$d_{\text{rönt.}}$ (g/cm ³)	1,467
Meßtemperatur (K)	293
keine Absorptionskorrektur;	
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	8,0
$F(000)$	1784
Meßbereich	$4 \leq 2\theta \leq 50$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 11$; $0 \leq k \leq 21$; $-26 \leq l \leq 26$
Scanmodus, Scanbreite (+0,35tg θ)	ω -scan; 1,9
gemessene Reflexe	7542
symmetrieunabhängige Reflexe	6855
Meßwerte $F_o > 3\sigma(F_o)$	5769
Strukturlösung und -verfeinerung	Direkte Methoden, SHELXTL-PLUS [8]
H1 und H4 wurden frei verfeinert. Die Lagen der übrigen H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.	
R =	0,045
R_w mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$	0,032
maximale Restelektronendichte (e/pm ³ · 10 ⁶)	1,0

Die durch P1, C1 und C4 aufgespannte Ebene bildet mit der Ebene des restlichen Diphosphiningerüsts einen Winkel von 51°, mit der durch C1, Pd and C4 gebildete Ebene einen solchen von 55° (Numerierung der Atome siehe Abb. 2). Tabelle 2 verzeichnet die Abstände der Atome von einigen ausgezeichneten Ebenen.

Das Palladiumatom in **3** ist in erster Näherung quadratisch planar koordiniert. Allerdings weicht der Winkel C–Pd–C mit 73.5° um *ca.* 17° von 90° ab. Dies dürfte in erster Linie mit dem Raumbedarf der Chlorliganden am Palladium zusammenhängen. Auffallend sind die kurzen endocyclischen Kohlenstoff–Phosphor-Abstände. Sie sind erheblich kürzer als C–P-Einfachbindungen (185 pm) und mit den C–P-Abständen in Phosphor-Yliden oder denen im freien Liganden vergleichbar. Die Dimethylaminogruppen sind überwiegend planar. Mit der sp²-Hybridisierung am Stickstoff können sie zur Stabilisierung der Ladung am benachbarten Phosphoratom beitragen.

Die Abstände der Ringphosphoratom von Palladium sind mit 258,4(2) pm (P1) bzw. 297,3(2) pm (P2) kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Trotzdem kann nicht von Pd–P-Bindungen ausgegangen werden. Dagegen spricht auch die planare Koordination des Palladiums. Die Abstände der vier Ligandatom des Palladiums von einer durch sie gelegten Ausgleichsebene sind nur sehr gering. Sie betragen +7 pm (Pd), –2 pm (C11, C12, C4) und +1 pm (C1). Die durch die N–P–N-Triaden bestimmten Ebenen stehen mit 85° bzw. 89° nahezu senkrecht auf der Ebene der entsprechenden C–P–C-Sequenzen. Die Bindungslängen und -winkel in **3** sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt; Tabelle 5 enthält die kristallographischen Daten. Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

6. Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer AC 250 und AM 200 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen δ(³¹P) beziehen sich auf 85%ige wässrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, δ(¹³C) und δ(¹H) auf TMS. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer und einer CDS-Datenstation.

Zur Darstellung von Bindungslängen und -winkeln, Berechnung von U_{eq} und Zeichnung der Molekül- und

TABELLE 6. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome (10⁴ pm²) in **3**^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	0.68206(5)	0.34175(2)	0.10840(2)	0.0287(1)
C11	0.5243(2)	0.3361(1)	0.18857(7)	0.0516(6)
C12	0.5365(2)	0.2785(1)	0.04009(7)	0.0509(6)
P1	0.9434(2)	0.3318(1)	0.11906(7)	0.0295(5)
P2	0.8363(2)	0.44064(7)	0.02573(6)	0.0286(5)
P3	0.8492(2)	0.59806(8)	0.06888(6)	0.0320(5)
P4	0.8478(2)	0.52700(8)	0.21985(7)	0.0341(6)
O1	0.7762(4)	0.6042(2)	0.0096(2)	0.041(2)
O2	0.9511(4)	0.5841(2)	0.2133(2)	0.045(2)
N1	0.9372(5)	0.2446(3)	0.1346(2)	0.039(2)
N2	1.1044(4)	0.3505(3)	0.1268(2)	0.043(2)
N3	0.9567(5)	0.4589(3)	–0.0230(2)	0.038(2)
N4	0.6961(6)	0.4520(2)	–0.0106(2)	0.034(2)
C1	0.8548(5)	0.3501(3)	0.0514(2)	0.026(2)
C2	0.8394(6)	0.5016(2)	0.0931(2)	0.025(2)
C3	0.8371(6)	0.4692(3)	0.1495(2)	0.024(2)
C4	0.8335(7)	0.3892(3)	0.1601(3)	0.029(2)
C11	0.8404(6)	0.1921(3)	0.1065(3)	0.047(2)
C12	0.9746(8)	0.2225(4)	0.1961(3)	0.098(4)
C21	1.2090(6)	0.3039(3)	0.0999(3)	0.075(3)
C22	1.1594(6)	0.4085(3)	0.1640(3)	0.053(2)
C31	1.0931(6)	0.4303(4)	–0.0174(3)	0.067(3)
C32	0.9429(7)	0.5095(3)	–0.0746(3)	0.060(3)
C41	0.5693(6)	0.4782(3)	0.0172(3)	0.048(3)
C42	0.6770(8)	0.4083(3)	–0.0669(2)	0.059(2)
C50	1.0254(6)	0.6208(3)	0.0608(3)	0.037(2)
C51	1.0603(7)	0.6675(5)	0.0120(3)	0.069(3)
C52	1.1907(9)	0.6882(4)	0.0021(3)	0.083(3)
C53	1.2932(7)	0.6609(5)	0.0357(3)	0.075(3)
C54	1.2635(7)	0.6147(5)	0.0846(4)	0.089(4)
C55	1.1302(7)	0.5958(4)	0.0957(3)	0.062(3)
C60	0.7710(5)	0.6630(3)	0.1201(2)	0.032(2)
C61	0.6321(6)	0.6673(4)	0.1203(3)	0.044(2)
C62	0.5663(7)	0.7243(5)	0.1491(3)	0.059(3)
C63	0.6393(9)	0.7774(4)	0.1786(3)	0.063(3)
C64	0.7760(8)	0.7739(4)	0.1801(3)	0.057(3)
C65	0.8467(7)	0.7166(3)	0.1512(3)	0.046(3)
C70	0.6773(8)	0.5572(3)	0.2367(2)	0.033(2)
C71	0.6633(8)	0.6178(3)	0.2746(2)	0.046(2)
C72	0.5344(8)	0.6404(3)	0.2923(3)	0.058(3)
C73	0.4229(8)	0.6037(4)	0.2732(3)	0.068(3)
C74	0.4363(8)	0.5433(4)	0.2357(3)	0.067(3)
C75	0.5639(7)	0.5218(4)	0.2171(3)	0.050(3)
C80	0.8889(7)	0.4676(3)	0.2843(3)	0.049(3)
C81	0.796(1)	0.4204(3)	0.3104(3)	0.072(3)
C82	0.839(1)	0.3794(5)	0.3625(3)	0.108(5)
C83	0.959(1)	0.3873(7)	0.3861(5)	0.131(7)
C84	1.055(1)	0.4345(6)	0.3616(4)	0.120(6)
C85	1.0163(8)	0.4748(4)	0.3100(3)	0.074(3)

^a Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57392, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristallstruktur fanden die Programme PLATON [9], ORTEP [10] und SCHAKAL [11] Anwendung.

6.1. Darstellung von 4,5-Bis(diphenylphosphanoyl)-octa-*N*-methyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -[1,3]-diphosphinin-1,1',3,3'-tetraamin, 2

1,0 g (1,5 mmol) **1** [6] wird in 20 ml Acetonitril gelöst. Durch die Lösung wird 4–5 Stunden Luft gesaugt. Danach wird sie auf ca. 10 ml eingeeengt und bei -30°C aufbewahrt. Im Laufe mehrerer Tage scheiden sich Kristalle von **2** ab, die aus Acetonitril umkristallisiert werden. Ausbeute: 0,9 g, d.s. 86% d.Th. **2** zersetzt sich oberhalb von 200°C ohne vorher zu schmelzen.

Analyse: Gef.: C, 62,61; H, 6,71; N, 7,77; $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4$ (690,68) ber.: C, 62,19; H, 6,72; N, 8,11%. IR (Verreibung in Nujol auf CsBr-Scheiben): 2924 vs, 2726 w, 1459 vs, 1378 vs, 1343 w, 1285 m, 1266 m, 1197 s, 1110 s, 1096 s, 1059 w, 1028 vw, 965 vs, 869 s, 840 s, 797 s, 753 m, 745 m, 722 vs, 695 s, 683 sh, 664 s, 618 vw, 574 s, 541 s, 502 w, 482 vw, 443 vw, 429 w, 402 w (vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter).

6.2. Darstellung von [4,5-Bis(diphenylphosphanoyl)-octa-*N*-methyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -[1,3]-diphosphinin-1,1',3,3'-tetraamin- C^2, C^6]-dichloropalladium, 3

0,13 g (0,2 mmol) 4,5-Bis(diphenylphosphanoyl)-octa-*N*-methyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -[1,3]-diphosphinin-1,1',3,3'-tetraamin, **2** werden in 1 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0,08 g (0,2 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid in 1 ml Chloroform versetzt. Die Mischung färbt sich innerhalb weniger Sekunden tiefrot. Die Lösung wird durch Filtration von eventuellen festen Bestandteilen befreit, mit ca. 1 ml Acetonitril versetzt und bei Zimmertemperatur 12 h sich selbst überlassen. Es scheiden sich rote Kristalle von **3** ab, die von der Mutterlauge abgetrennt und mit Acetonitril und Chloroform gewaschen werden. Oberhalb von 200°C zersetzen sich die Kristalle. Ausbeute: 0,09 g, d.s. 52% d.Th.

Analyse: Gef.: C, 49,82; H, 5,34; N, 7,24; $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Pd}$ (865,98) ber.: C, 50,02; H, 5,39; N, 7,24%. IR (Verreibung in Nujol auf CsBr-Scheiben): 2940 vs, 2860 vs, 2729 w, 2672 w, 1463 vs, 1379 vs, 1293

s, 1198 s, 1185 s, 1137 m, 1112 s, 1097 m, 1059 m, 1029 w, 983 vs, 937 w, 928 m, 907 w, 878 vw, 843 vw, 826 s, 787 m, 762 s, 750 s, 739 vs, 721 vs, 699 s, 684 s, 667 s, 657 m, 638 vw, 618 vw, 562 s, 549 vs, 532 s, 516 m, 490 w, 476 vw, 461 vw, 440 vw, 420 w, 396 vw, 378 m, 337 vw.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Der eine von uns (K.B.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktoranden-Stipendium.

Literatur

- 1 z.B.: P.A. Arnup und M.C. Baird, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 65.
- 2 H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 980.
- 3 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62; H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 19; H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1057.
- 4 L. Weber, in F.R. Hartley und S. Patai, (Hrsg.), *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester, 1982, S. 91.
- 5 W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.*, 48 (1983) 1.
- 6 E. Fluck, K. Bieger, G. Heckmann und B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 7 *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- 8 G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS, Release 4.2*, Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1990.
- 9 A.L. Spek, *PLATON-91*, Utrecht, 1991.
- 10 C.K. Johnson, *ORTEP, ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 11 E. Keller, *SCHAKAL-90*, Freiburg, 1990.
- 12 E. Fluck, B. Neumüller und G. Heckmann, *Chem. Ztg.*, 111 (1987) 309.
- 13 E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass und P.G. Jones, *New J. Chem.*, 13 (1989) 383.
- 14 E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge und A. Müller, *Z. Naturforsch.*, 46b (1991) 202.
- 15 J.C. Tebby, in J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Deerfield Beach, 1987, S. 35.
- 16 E. Fluck, W. Plass und G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 588 (1990) 181.