

Komplexchemie und Mechanismen metallkatalysierter CC-Kupplungsreaktionen

III *. Phosphol-Komplexe des nullwertigen Palladiums

Wolfgang A. Herrmann, Werner R. Thiel, Thomas Priermeier und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching bei München (Deutschland)

(Eingegangen den 31. Januar 1994)

Abstract

Two equivalents of 1,2,5-triphenylphosphole (tpphol, **1**) react with bis(dibenzylideneacetone)palladium(0), Pd(dba)₂ (**2**), to give the bis(phosphole) complex (tpphol)₂Pd(dba) (**3**). An excess of **1** displaces the remaining dba ligand, thus leading to the tris(phosphole) complex (tpphol)₃Pd (**4**). **3** reacts with chloroform to give *trans*-(tpphol)₂PdCl₂ (**5**). While the structurally characterized compound **4** is stable against chloroform, it reacts slowly with iodine to give the palladium(II) complex *cis*-(tpphol)₂PdI₂ (**6**).

Zusammenfassung

Aus zwei Äquivalenten 1,2,5-Triphenylphosphol (tpphol, **1**) und einem Äquivalent Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0), Pd(dba)₂ (**2**), erhält man den Bis(phosphol)-Komplex (tpphol)₂Pd(dba) (**3**). Durch einen Überschuß des Liganden **1** wird der verbleibende dba-Ligand verdrängt, und es entsteht der Tris(phosphol)-Komplex (tpphol)₃Pd (**4**). Während **3** mit Chloroform zu *trans*-(tpphol)₂PdCl₂ (**5**) reagiert, ist die strukturell charakterisierte Verbindung **4** stabil gegen Chloroform. Sie reagiert jedoch langsam mit elementarem Iod zum Palladium(II)-Komplex *cis*-(tpphol)₂PdI₂ (**6**).

Key words: Palladium; Phosphorus; Phosphole; Complexes; Structure; Oxidative addition

1. Einleitung

Unter den katalyseaktiven Übergangsmetallen nimmt Palladium eine herausragende Stellung ein. Kein anderes Element ist in seinen Komplexverbindungen für so viele und so verschiedenartige chemische Reaktionen einsetzbar: Mit Palladium und Palladium-Komplexen werden Sauerstoffübertragungen (Wacker-Acetaldehyd-Verfahren [1]), CC-Kupplungen [2], Carbonylierungen [3], Polymerisationsreaktionen [4], aber auch Hydrierungen [5] durchgeführt. Die Ligandensphäre des Metalls spielt dabei oft eine entscheidende

Rolle. Die Synthese von Methylmetacrylat nach Drent ist ein aktuelles Beispiel [6]. Am Anfang des katalytischen Zyklus steht vielfach eine Pd(0)-Spezies, gefolgt von der oxidativen Addition eines Reaktanden, der auf diese Weise durch das Metall aktiviert wird.

Bei Untersuchungen der oxidativen Addition erwiesen sich Bis(phosphan)palladium Komplexe des Dibenzylideneacetons (dba) als vorteilhafte Pd(0)-Vorstufen [7]. Dieses Konzept sollte sich unserer Meinung nach auf weitere *P*-Donor-Liganden übertragen lassen. Interessant erschienen in diesem Zusammenhang Phosphole, die phosphoranaloge Verbindungen des Pyrols. Kurz nach Bekanntwerden des ersten Phosphols—dem Pentaphenylphosphol [8]—wurde über dessen Metall-Komplexe berichtet [9], die man auch vom gut zugänglichen 1,2,5-Triphenylphosphol (tpphol, **1**) [10] kennt [10,11]. Von allen Phospholen, die bis

Correspondence to: Prof. W.A. Herrmann.

* II. Mitteil.: W.A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priermeier, *J. Organomet. Chem.*, 481 (1994) 970.

jetzt auf ihren Einfluß auf die Hydroformylierung von Olefinen getestet wurden, zeigte **1** die besten Ergebnisse [12]. Außerdem katalysieren Palladium- und Nickelkomplexe dieses Liganden die Cyanierung von Chloraromaten [13]. Während Pd(II)-Komplexe von **1** und anderen Phospholen bekannt sind [11b,14], wurde über Pd(0)-Komplexe mit Phosphol-Liganden bisher nicht berichtet. In der vorliegenden Arbeit stellen wir die ersten Verbindungen dieses Typs vor.

2. Ergebnisse und Diskussion

Während z.B. Pd(dba)₂ (**2**) [15] und [(C₆H₅)₃P]₄Pd [16] aus Pd(II)-Vorstufen durch Reduktion in alkalischer Ethanol-Lösung bequem zugänglich sind, gelingt die Synthese von tpphol-Pd(0)-Komplexen auf diesem Wege nicht: Es scheidet sich elementares Palladium ab. Abhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Edukte können aus Pd(dba)₂ (**2**) zwei verschiedene Produkte erhalten werden: Setzt man zwei Äquivalente tpphol mit Pd(dba)₂ bei Raumtemperatur in Toluol um, so erhält man den orangebraunen Komplex (tpphol)₂Pd(dba) (**3**) in 76% Ausbeute (Schema 1), mit überschüssigem **1** (Pd/P = 1/4) bildet sich nach längerer Reaktionszeit nahezu quantitativ der stabile, rote Tris(phosphol)-Komplex (tpphol)₃Pd (**4**).

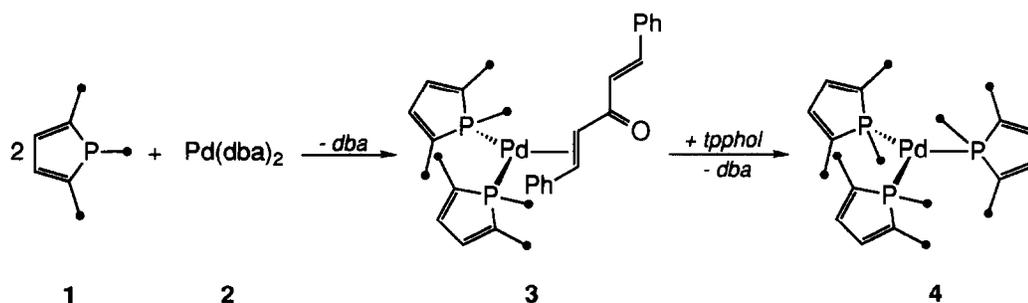
Auch durch Zugabe von weiterem **1** zu einer Lösung von **3** ist **4** zugänglich. **3** ist also eine Zwischenstufe auf dem Weg zu **4**, was Beobachtungen bei der Umsetzung von Triphenylphosphan (tpp) mit **2** entspricht: mit zwei Äquivalenten entsteht der zu **3** analoge Komplex [(C₆H₅)₃P]₂Pd(dba) [7], der mit weiterem Triphenylphosphan zu [(C₆H₅)₃P]₄Pd reagiert [17]. Die starke sterische Abschirmung des Palladiums (siehe Strukturchemie von **4**) durch tpphol bedingt die Drei- statt Vierfachkoordination.

2.1. Reaktionen

Der sterische Anspruch von tpphol bestimmt auch die Reaktivität seiner Komplexe **3** und **4**: In Chloroform bildet (tpphol)₂Pd(dba) bei Raumtemperatur langsam, bei 60°C rasch den *trans*-Dichloro-Komplex **5**, während **4** gegen Chloroform inert ist. Mit elementarem Iod ergeben beide Komplexe den *cis*-Diiodo-Komplex **6**, allerdings reagiert der Tris(phosphol)-Komplex **4** im Gegensatz zu **3** nur langsam (Schema 2). Gegen elementarem Sauerstoff ist **4** als Festsubstanz wie in Lösung inert. [(C₆H₅)₃P]₄Pd ergibt dagegen mit Sauerstoff rasch [(C₆H₅)₃P]₂Pd(η²-O₂) [18]. Allerdings befindet sich [(C₆H₅)₃P]₄Pd in Lösung im Gleichgewicht mit [(C₆H₅)₃P]₃Pd und freiem tpp, so daß wohl der Tris(phosphan)-Komplex die eigentlich reaktive Spezies darstellt. Der Bis(phosphol)-Komplex **3** wird von Sauerstoff in Lösung (Toluol) angegriffen. Der vermutlich intermediär entstehende η²-Peroxo-Komplex (tpphol)₂Pd(η²-O₂) ist aber nicht stabil und zerfällt unter Freisetzung von dba und **1**. Letzteres reagiert mit **3** in schlechter Ausbeute zu **4** weiter (Schema 2).

2.2. Spektroskopie

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von (tpphol)₂Pd(dba) (**3**) beobachtet man bei +55°C ein scharfes Singulett (δ = 25.1 ppm). Beim Abkühlen der Probe wird dieses Signal zunehmend breiter, was auf eine bei Raumtemperatur beträchtliche Dynamik des Ligandengerüsts schließen läßt. Bei -70°C beobachtet man vier Signale: zwei scharf aufgelöste Singulets (δ = 26.4, 24.1) und zwei schwach aufgelöste Dubletts (δ = 22.3, 22.0, ²J_(PaPb) ≈ 12 Hz) mit einem Intensitätsverhältnis von 2/2/1/1. Da kein freies 1,2,5-Triphenylphosphol gefunden wird, müssen drei Isomere vorliegen. Die beiden Dubletts belegen ein Isomer mit einem parallel

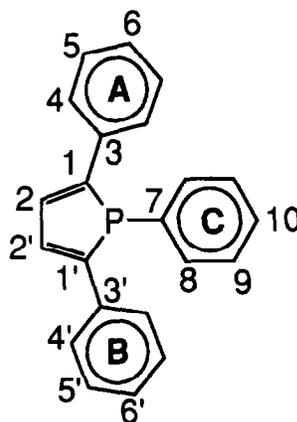


—●— = C₆H₅

Schema 1.

zur P,Pd,P-Ebene und damit asymmetrisch koordinierten dba-Liganden. Diese Geometrie wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse für einen verwandten Komplex bestätigt [7]. Die beiden Singulets entsprechen zwei isomeren Komplexen mit symmetrisch und damit senkrecht zur P,Pd,P-Ebene koordiniertem dba-Liganden (über die C=C- und/oder die C=O-Bindung). Diese für dba ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien an einem Pd(0)-Zentrum sind nach unserer Meinung durch den sterischen Anspruch von **1** bedingt. Weitere Untersuchungen zu dieser Fragestellung werden folgen.

Das ^1H - und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** tragen aufgrund der Isomerenverhältnisse zur Strukturaufklärung nichts bei. Das IR-Spektrum von **3** zeigt die charakteristische Bande ($\nu_{\text{C=O}}$) für das zweifach α,α' -ungesättigte Keton (KBr: 1649 cm^{-1}), die sich in ihrer Lage nur wenig von freiem dba ($\nu_{\text{C=O}} = 1651\text{ cm}^{-1}$) unterscheidet. Diese Lage ist typisch für Komplexe des Typs $(\text{P})_2\text{Pd}(\text{dba})$ mit einzähligen Phosphan-Liganden. Bei Komplexen des Typs $(\text{P}_2)\text{Pd}(\text{dba})$ beobachtet man die C=O-Streckschwingung des dba-Liganden um *ca.* 10 cm^{-1} niedrigfrequent verschoben [7], was eine etwas stärkere Bindung des Olefins an das Metall in diesen Verbindungen belegt. Ein Indiz für



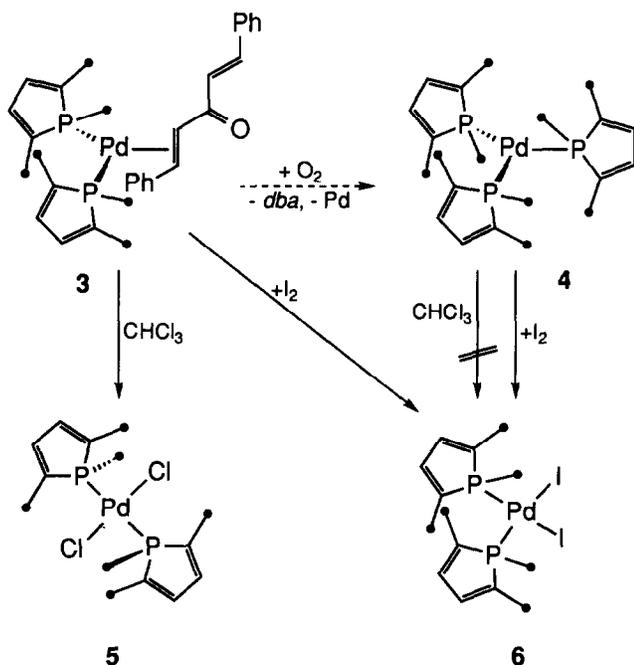
Schema 3.

das Vorliegen zumindest eines weiteren Isomers in festem **3** ist eine zweite Bande ($\nu_{\text{C=O}}$) bei 1623 cm^{-1} .

Aus der trigonal-planaren Koordination des Metallatoms in $(\text{tpphol})_3\text{Pd}$ (**4**) ergibt sich ein Singulett (20.7 ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, dessen chemische Verschiebung nahezu unabhängig von Temperatur und Solvens ist. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale für die aromatischen und die Phosphol-Protonen im Bereich 7.6–6.7 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (25°C) treten zehn Signale auf, von denen sechs statt der erwarteten Dubletts (Kopplung zu ^{31}P) in jeweils vier Linien gleicher Intensität aufgespalten sind. Die restlichen vier Signale erscheinen als Singulets. Anhand von Literaturdaten [19] gelingt die Signalzuordnung: die beiden C-Atome des Phospholrings und die C-Atome der Phenylgruppen in 2,5-Position zeigen jeweils vier Linien, die Singulets sind den C-Atomen der Phenylgruppe in 1-Position zuzuordnen. Daraus ergibt sich zwangsläufig eine unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Phenylgruppen A und B sowie der C-Atome 1 und 1' bzw. 2 und 2' des Phospholrings (Schema 3), d.h. die Phosphol-Liganden in $(\text{tpphol})_3\text{Pd}$ sind im zeitlichen Mittel gleichsinnig gegeneinander verdreht. Damit reduziert sich die Symmetrie von **4** von C_{3h} auf C_3 .

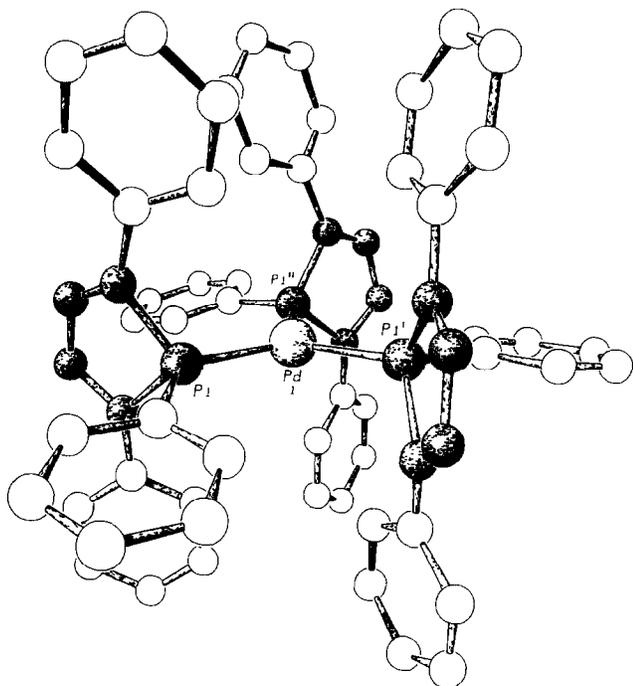
Erst bei hoher Temperatur (120°C , $\text{DMSO-}d_6$) werden die Rotationen der Liganden um die Pd-P-Bindungen schnell genug, um einen raschen Austausch der Positionen zu ermöglichen, und man beobachtet breite Signale. Der dritte Phenylring C liegt parallel zur Pd-P-Bindung, wodurch die Kopplungen der C-Atome zum Phosphor klein werden.

Die schlechte Löslichkeit der beiden Pd(II)-Komplexe **5** und **6** erschwert NMR-spektroskopische Untersuchungen. Nur vom *trans*-Dichloro-Komplex **5** konnte ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten werden. Es zeigt ein Singulett bei $\delta = 26.6\text{ ppm}$. Die Bestimmung der Stereochemie am Palladium erfolgte bei beiden



—• = C_6H_5

Schema 2.

Abb. 1. Molekülstruktur von (tpphol)₃Pd.

Verbindungen anhand der IR-Spektren. Für **5** beobachtet man eine Pd–P-Streckschwingung bei 480 cm^{-1} , typisch für eine D_{2h} -symmetrische Struktur. Das Infrarot-Spektrum von **6** zeigt hingegen zwei Pd–P-Streckschwingungen (476 und 468 cm^{-1}), charakteristisch für eine *cis*-Anordnung der Phosphor-Liganden (C_{2v} -Symmetrie).

2.3. Strukturchemie

In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle von (tpphol)₃Pd (**4**) befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **A** und **B**, die sich in ihrer Geometrie nur unwesentlich unterscheiden, auf jeweils dreizähligen Lagen (0, 0, z). Daneben finden sich pro Formeleinheit drei Moleküle Toluol und 1/2 Molekül *n*-Pentan bzw. Diethylether [20*]. Im Kristallverband sind keine bindenden intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten, alle intermolekularen Abstände liegen über 350 pm. Abbildung 1 zeigt eines der beiden Moleküle von **4** im Kristallverband.

(tpphol)₃Pd weist im Festkörper—wie auch in Lösung— C_3 -Symmetrie auf, das Pd-Atom ist planar von den drei Phosphor-Liganden umgeben. Mit 231 (Molekül **A**) bzw. 234 pm (**B**) liegen die beobachteten Pd–P Abstände im erwarteten Bereich. Ähnliche Abstände wurden auch im Falle des Quecksilberkom-

plexes [(tpphol)HgCl(μ-Cl)]₂ beobachtet [21]. Abstände und Bindungswinkel in den Liganden stimmen im wesentlichen mit denen von freiem **1** überein [22]. Die propellerähnliche Anordnung der Phosphor-Liganden um das zentrale Palladiumatom kommt einer C_{3h} -Symmetrie sehr nahe [23*]. Die Phenylgruppen in den 1-Positionen der Phosphorringe liegen nahezu senkrecht zur dreizähligen Achse und somit in der pseudo-Spiegelebene, die durch die P-Atome und das Pd-Atom aufgespannt wird. Entsprechend dem sterischen Anspruch verläuft die lange Molekülachse des stark anisotropen Phosphor-Liganden parallel zur kristallographischen C_3 -Achse. Die Ebenen der Phenylgruppen in den 2,5-Positionen an den Phosphorringen stehen parallel zur Pd–P-Bindung und erfüllen somit nahezu die C_{3h} -Symmetrie.

3. Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Verbindungen erfolgte unter Schutzgas (N₂) und unter Verwendung getrockneter, N₂-gesättigter Lösungsmittel. K₂[PdCl₄] [24], 1,2,5-Triphenylphosphol (**1**) [10d] und Pd(dba)₂ (**2**) [15] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Die Messung der NMR- (JEOL-JMX-GX 400), der IR-Spektren (Perkin-Elmer 1600 Series FTIR) und der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Enraf-Nonius CAD-4) sowie die Bestimmung der Elementaranalysen (M. Barth) erfolgten im eigenen Institut.

3.1. (η^2 -Dibenzylidenaceton)bis(1,2,5-triphenylphosphol)palladium(0) (**3**)

Zu einer Lösung von 0.58 g (1.00 mmol) **2** in 30 mL Toluol werden 0.62 g (2.00 mmol) **1** gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt nach kurzer Zeit nach orangebraun um. Man rührt 2 h bei 25°C, gibt ca. 1 g Kieselgel (Fa. Merck, Art.-Nr. 7734) zu und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der pulverige Rückstand wird auf eine mit Kieselgel gefüllte, auf 10°C gekühlte Chromatographiersäule ($l = 30\text{ cm}$, $\phi = 1\text{ cm}$) gegeben. Mit Toluol eluiert man freigesetztes dba, mit Toluol/Diethylether (1 : 1) das Produkt als orangebraun gefärbte Zone. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Bei Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether erhält man 0.76 g **3** (76% d. Th.) als braunes, mikrokristallines Pulver mit $\frac{1}{2}$ Solvensmolekül pro Formeleinheit.

Elementaranalyse: Gef.: C, 73.70; H, 5.22. C₆₁H₄₈OP₂Pd · $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂ (1007.87) ber.: C, 73.29; H, 4.90%. IR (cm⁻¹, KBr): 3051 (m), 3023 (m), 1649 (s, $\nu_{C=O}$), 1623 (m, $\nu_{C=O}$), 1591 (s), 1574 (s), 1493 (s), 1471 (s), 1435 (s), 1332 (s), 1192 (s), 1094 (s), 983 (s), 842 (m), 758 (vs), 695 (vs), 585 (m), 528 (m), 538 (m), 479 (m, ν_{P-Pd}), 476 (m, ν_{P-Pd}). ³¹P{¹H}-NMR (161.85 MHz,

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

55°C, CDCl₃): $\delta = 25.1$. ³¹P{¹H}-NMR (–70°C, CDCl₃): $\delta = 22.3$ (d, P_a, ²J_(PaPb) ca. 12 Hz), 22.0 (d, P_b), 26.4, 24.1; I = 1/1/2/2.

3.2. Tris(1,2,5-triphenylphosphol)palladium(0) (4)

Eine Lösung von 0.58 g (1.00 mmol) **2** in 40 ml Toluol wird mit 1.25 g (4.00 mmol) **1** versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt nach kurzer Zeit nach orangerot um. Man rührt 12 h bei 25°C und entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. Zur Abtrennung von überschüssigem **1** und freigesetztem dba wird der ziegelrote Rückstand viermal mit je 30 ml heißem, absolutem Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. kristallisiert man aus Dichlormethan/*n*-Pentan um. Das in großen, dunkelroten Kristallen anfallende Produkt enthält $\frac{1}{2}$ Solvensmolekül pro Formeleinheit. Ausb.: 0.75 g (69% d. Th.).

Elementaranalyse: Gef.: C, 73.26; H, 4.95. C₆₆H₅₁P₃Pd · $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂ (1085.92) ber.: C, 73.55; H, 4.83%. IR (cm⁻¹, KBr): 3051 (m), 3015 (w), 1594 (w), 1488 (m), 1466 (m), 1435 (m), 834 (m), 755 (vs), 742 (s), 689 (s), 584 (s), 558 (m), 474 (m ν_{P-Pd}). ¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃, Numerierung nach Schema 3): $\delta = 7.56$ (4H, d, H(4), H(4')), ³J_(HH) = 7.2 Hz), 7.25 (2H, br, H(2), H(2')), 7.05 (3H, m, H(6), H(6')), H(10)), 6.96 (4H, t, H(5), H(5')), ³J_(HH) = 7.0 Hz), 6.76 (4H, dd und t, H(8), H(9), ³J_(HH) = ³J_(PH) ca. 7.6 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (100.53 MHz, 25°C, CDCl₃, Numerierung nach Schema 3): $\delta = 148.2$ (d, C(1), ¹J_(PC) = 10.7 Hz), 148.0 (d, C(1')), ¹J_(PC) = 11.4 Hz), 135.9 (d, C(2), ²J_(PC) = 4.6 Hz), 135.8 (d, C(2')), ²J_(PC) = 5.3 Hz), 132.6 (d, C(3), ³J_(PC) = 6.1 Hz), 132.5 (d, C(3')), ³J_(PC) = 6.1 Hz), 130.1 (d, C(5), ⁴J_(PC) = 3.8 Hz), 130.1 (d, C(5')), ⁴J_(PC) = 3.8 Hz), 128.7 (s, C(7), ¹J_(PC) < 1 Hz), 128.2 (s, C(9), C(10), ³J_(PC), ⁴J_(PC) < 1 Hz), 127.7 (d, C(6), ⁵J_(PC) = 3.0 Hz), 127.6 (d, C(6')), ⁵J_(PC) = 4.1 Hz), 127.1 (d, C(4), ³J_(PC) = 3.0 Hz), 127.0 (d, C(4')), ³J_(PC) = 3.8 Hz), 126.6 (d, C(5'), ⁴J_(PC) = 3.8 Hz). ³¹P{¹H}-NMR (161.85 MHz, 20°C, CDCl₃): $\delta = 20.7$.

3.3. trans-Dichlorobis(1,2,5-triphenylphosphol)palladium(II) (5)

Eine Lösung von 0.48 g (0.50 mmol) **3** in 40 ml Chloroform wird 2 h auf 60°C erhitzt. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von braun orange nach schwarzgelb um. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Man nimmt in 20 ml Dichlormethan auf, filtriert über Celite® und kristallisiert durch Übersichten der Lösung mit 40 ml *n*-Pentan um. Man erhält 0.31 g (85% d. Th.) **5** als orange gelben, mikrokristallinen Feststoff.

Elementaranalyse: Gef.: C, 63.64; H, 4.08. C₄₄H₃₄Cl₂P₂Pd · $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂ (844.75) ber.: C, 63.29; H,

4.18%. IR (cm⁻¹, KBr): 3054 (w), 3021 (w), 2920 (w), 2852 (w), 1596 (w), 1490 (m), 1436 (m), 1334 (m), 1097 (m), 1075 (m), 1030 (w), 851 (m), 757 (vs), 689 (s), 585 (s), 566 (w), 480 (m, ν_{P-Pd}). ³¹P{¹H}-NMR (161.85 MHz, 55°C, CDCl₃): $\delta = 26.6$.

3.4. cis-Diiodobis(1,2,5-triphenylphosphol)palladium(II) (6)

Zu einer Lösung von 0.52 g (0.50 mmol) **4** in 30 ml Toluol tropft man im Zeitraum von 10 min eine Lösung von 0.13 g (0.50 mmol) I₂ in 20 ml Toluol. Nach 30 min beginnt ein hellbrauner Niederschlag auszufallen. Nach 2 h dekantiert man die überstehende Lösung vom Produkt ab, wäscht dreimal mit je 20 ml Diethylether und trocknet i. Vak. Ausb.: 0.48 g (98% d. Th.), hellbraunes, in gängigen Lösungsmitteln schwerlösliches Pulver.

Elementaranalyse: Gef.: C, 52.87; H, 3.70. C₄₄H₃₄I₂P₂Pd (984.90) ber.: C, 53.65; H, 3.48%. IR (cm⁻¹, KBr): 3052 (s), 3017 (m), 1593 (w), 1571 (w), 1489 (s), 1443 (m), 1434 (s), 1190 (w), 1092 (m), 1071 (m), 1031 (m), 999 (m), 855 (s), 755 (vs), 743 (s), 687 (vs), 672 (s), 582 (vs), 568 (s), 476 (s, ν_{P-Pd}), 468 (s, ν_{P-Pd}).

3.5. Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **4** lassen sich durch langsame Diffusion eines *n*-Pentan/Diethylether-Gemisches (1 : 1) in eine Lösung des Komplexes in Toluol bei –35°C erhalten. **4** kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe R3c (Int. Tab. Nr. 161) mit den Gitterkonstanten $a = b = 1928.1$, $c = 6649.3$ pm und $\gamma = 120^\circ$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Autor E.H. angefordert werden [25*].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, dem Hauptlaboratorium der Hoechst AG (Prof. Kühlein) für eine großzügige Spende von Palladium(II)-acetat, Herrn Dipl. Chem. R. Manetsberger für die Überlassung des Liganden 1,2,5-Triphenylphosphol.

Literatur und Bemerkungen

- (a) J. Schmidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Ruttiger und H. Kojer, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 176; (b) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier und A. Sabel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 80.
- Übersichten: (a) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1985. (b) B. M. Trost und R. R. Verhoeven, *Organopalladium compounds in organic synthesis and catalysis*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*

- (Hrsgb. Stone/Wilkinson/Abel), Vol. 8, Kap. 57, S. 799 ff. (c) J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn und H.-U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, S. 174 ff., VCH, Weinheim, 1991.
- 3 Übersicht: C. Narayana, M. Periasamy, *Synthesis*, (1985) 253.
 - 4 E. Drent (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), Eur. Pat. Appl. EP 490,451, 17. Juni 1992.
 - 5 (a) R. Mozingo, *Org. Syntheses*, 26 (1946) 77; (b) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 446.
 - 6 E. Drent, E. van Kragtjik and D. H. L. Pello (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), Eur. Pat. Appl. EP 495,547, 22. Juni 1992.
 - 7 W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priermeier und W. Scherer, *J. Organomet. Chem.*, 461 (1993) 51.
 - 8 F. C. Leavitt, T. A. Manuel und F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3163.
 - 9 Society of European Research Associates, S. A., Belg. Pat. 582,877, 21. März 1960.
 - 10 (a) J. M. Campbell, R. C. Cookson und M. B. Hooking, *Chem. Ind.*, (1962) 359; (b) J. M. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hooking und A. N. Hughes, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2184; (c) G. Märkl und R. Potthast, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 58; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 86.
 - 11 (a) R. C. Cookson, G. W. A. Fowles und D. K. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6406; (b) R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 365; (c) D. Budd, R. Chuchman, D. G. Holah, A. N. Hughes und B. C. Hui, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1008; (d) D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui N. Krupa und K. Wright, *Phosphorus*, 5 (3) (1975) 145.
 - 12 (a) Shell Internationale Research Maatschappij N.V., Neth. Pat. 6,516,164; 15. Juni 1966; (b) D. Neibecker und R. Réau, *J. Mol. Catal.*, 53 (1989) 219; (c) D. Neibecker und R. Réau, *J. Mol. Catal.*, 57 (1989) 153; (d) D. Neibecker und R. Réau, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 479; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 500. (e) D. Neibecker und R. Réau, *New J. Chem.*, 15 (1991) 279.
 - 13 Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Jpn. Pat. 03 14,554; 23. Jan. 1991.
 - 14 (a) B. M. Choudary, N. Prabhakar Reddy und M. Zafar Jamil, *Polyhedron*, 5 (3) (1986) 911; (b) J. MacDougall, E. M. Holt, P. de Meester, N. W. Alcock, F. Mathey und J. N. Nelson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1439.
 - 15 (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.
 - 16 H. L. Grube, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsgb.), Bd. 3, S. 2013, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, 1981.
 - 17 W. A. Herrmann und C. Broßmer, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - 18 C. J. Nyman, C. E. Wymore und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 561.
 - 19 (a) R. Manetsberger, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, 1991; (b) C. Charrier und F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, 28 (42) (1987) 5025.
 - 20 Die nach den Auslöschungsregeln ebenfalls mögliche zentrosymmetrische Raumgrup $R\bar{3}c$ (Int. Tab. Nr.: 169) kann aufgrund der Rechnungen ausgeschlossen werden. Zwar sind die beiden unabhängigen Moleküle A und B über ein scheinbares Symmetriezentrum verknüpft, jedoch bleibt die Verfeinerung bei Gütefaktoren um $R = 0.20$ stehen. Differenzfouriersynthesen in diesem Stadium der Rechnung zeigen dann mehrere sich durchdringende Molekülfragmente, die sich nicht sinnvoll verfeinern lassen. Erst der Übergang zur azentrischen Raumgruppe $R3c$ führt zu plausiblen Ergebnissen.
 - 21 N. A. Bell, M. Goldstein, T. Jones und I. W. Nowell, *Inorg. Chim. Acta*, 43 (1980) 87.
 - 22 W. P. Ozbirn, R. A. Jacobson und J. C. Clardy, *J. Chem. Soc., D*, (1971) 1062.
 - 23 Die spezielle Moleküllage von 4 im Kristallverband führt zu einer ausgeprägten Pseudosymmetrie, die sich in einer zusätzlichen Auslöschungsbedingung $hkil: l = 2n + 1$ widerspiegelt. Die Überstrukturreflexe ($l =$ ungerade) sind im Mittel um den Faktor 10 kleiner. Verbunden mit der ungewöhnlich hohen Konzentration an fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen im Kristall führt dies bei der Verfeinerung der Ortskoordinaten zu sehr hohen Korrelationen zwischen identischen Atomen der scheinbar unabhängigen Moleküle A und B. Daraus folgen wiederum Fehler, Ungenauigkeiten und eine breite Streuung der Abstands- und Winkelverhältnisse in den unabhängigen Molekülen A, B bzw. bei der Lokalisation der Lösungsmittelmoleküle Toluol und Diethylether/*n*-Pentan. Bei diesem Wissensstand sahen wir uns gezwungen, die Verfeinerung frühzeitig abzubrechen und auf eine detaillierte Strukturdiskussion zu verzichten.
 - 24 H. L. Grube, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsgb.), Bd. 3, S. 1729, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart (1981).
 - 25 Die Gitterkonstanten sind einer least-squares-Verfeinerung von 25 Reflexen im Winkelbereich bis $2\theta < 23^\circ$ entnommen. Die Datensammlung erfolgte unter Kühlung bei -80°C auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD-4; Enraf-Nonius) mit $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) und Graphitmonochromator. Im Meßbereich $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$ ($h, \pm k, l$) wurden 14044 Meßwerte registriert. Von den erfaßten Intensitäten wurden 3330 Reflexe mit negativen Werten und 720 ausgelöschte Reflexe eliminiert. Die verbleibenden Werte ergaben einen Datensatz von 3940 unabhängigen Reflexen ($R_{\text{merge}} = 0.024$). Die Verfeinerung konvergierte nur schleppend bei $R = 0.102$ bzw. $R_w = 0.049$.