

Phosphinoalkylnitrile: Synthese und Koordinationsverhalten an Palladiumzentren

Phosphinoalkylnitriles: Synthesis and Coordination Behaviour at Palladium Centres

Stephan Pitter*, Eckhard Dinjus*, Beate Jung, Helmar Görls

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe „CO₂-Chemie“, Lessingstraße 12, D-07743 Jena

Z. Naturforsch. **51 b**, 934–946 (1996); eingegangen am 11. Juli 1995

Phosphinoalkylnitriles, Phosphine Complexes of Palladium, Crystal Structure, Catalysis, δ -Lactones

Phosphinoalkylnitriles R₂P-(CH₂)_n-CN {R = isopropyl (ⁱpr), phenyl (ph), cyclohexyl (^chex), n = 3, 6, 10} have been prepared starting from the corresponding secondary phosphines in an easy three step synthesis. All new compounds were characterized by their ¹H-, ¹³C and ³¹P NMR data. Some of these new P, N ligands were used to prepare complexes [{R₂P-(CH₂)_n-CN}₂PdCl₂] which were also identified by their NMR data. In addition the crystal structures of three derivatives, [{ⁱpr₂P-(CH₂)₃-CN}₂PdCl₂] **7a**, [{ph₂P-(CH₂)₃-CN}₂PdCl₂] **7b** and [{ph₂P-(CH₂)₆-CN}₂PdCl₂] **8b** were determined by X-ray analysis. The coordination mode of the phosphinoalkylnitriles in these complexes was found to be P-bonded resulting in a *trans* configuration. Palladium catalysts with **5a** as ligand show high activities in the co-oligomerization of butadiene and carbon dioxide. The δ -lactone **11a** is formed under very mild conditions.

Einleitung

Die von Palladium-Phosphinkomplexen katalysierte Cooligomerisation von 1,3-Butadien und CO₂ ist seit 1976 bekannt [1] und wurde inzwischen von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht. In mehreren Übersichtsartikeln [2] sind diese Ergebnisse zusammengefaßt, die insbesondere Studien zur Optimierung der Katalysebedingungen beinhalten. Arbeiten von Behr, Braunstein und Dinjus zeigen [3], daß die Verwendung von Pd(0)-Komplexen mit sperrigen Phosphinliganden die Synthese von δ -Lactonen mit hoher Selektivität ermöglicht. Auffallend schien uns, daß in vielen Fällen Acetonitril als Lösungsmittel notwendig ist, damit befriedigende Ergebnisse erhalten werden. Bislang war dieser Lösungsmittelleffekt mit der CH-Acidität von Acetonitril sowie der guten Solvataion von CO₂ in Acetonitril begründet worden. Es wurde noch nicht nachgewiesen, ob innerhalb des Katalysezyklus eine Koordination des Solvens am Palladium stattfindet. Wir wollten nun den Katalysator dahingehend modifizieren, daß ein Nitrileffekt auch bei Verwendung anderer Lösungsmittel stattfinden kann. Hierzu erschien es uns am geeignetsten, eine -CH₂CN

Funktion im Rückgrat des Phosphinliganden aufzubauen.

Für eine einführende Studie sollte zunächst eine Reihe von Liganden mit unterschiedlich substituierten Phosphinfunktionen synthetisiert werden, die als Verbindung zur Nitrilfunktion eine Alkylkette variabler Länge aufweisen. Die bis einschließlich 1990 veröffentlichten Synthesen von Phosphinonitrilen sind zusammenfassend von Wolfsberger beschrieben worden [4]. Weitere Darstellungsmöglichkeiten, vor allem die Hydrophosphinierung ungesättigter Nitrile und die Umsetzung von Trimethylsilylphosphinen mit ω -Chloralkylnitrilen [5], erwiesen sich als brauchbare Alternativen. Während somit für Verbindungen R₂P-(CH₂)_n-CN (n = 1, 2, 3) gut ausgearbeitete Synthesevorschriften vorliegen, sind für Liganden mit n > 3 bislang nur zwei Verbindungen mit n = 4 bekannt [5, 6]. Die für eine chelatierende Koordination an einem Metallzentrum notwendige Kettenlänge zwischen den Donorfunktionen -PR₂ und -CN sollte > 4 sein, da Nitrile in der Regel als linear-end-on koordinierende Liganden wirken, und somit ein Metallacyclus mit einem starren Ringausschnitt zu erwarten wäre. Dahingegen würden wir für die kurz verbrückten Liganden mit n < 5 eher eine μ_2 -verbrückende Komplexbildung zwischen zwei Metallzentren erwarten [7].

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Stephan Pitter oder Prof. Dr. Eckhard Dinjus.

Tab. I. NMR-spektroskopische Daten der P-organischen Verbindungen **1a** bis **6**.

	^1H [δ]	^{13}C [δ]	^{31}P [δ]
1a	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 1.49 m(2H), 1.85-2.00 m(2H), 3.59 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$); CH(CH ₃) ₂ 1.72 dsept(2H, $^3J_{\text{H4-H5ab}} = 7.0$, $^2J_{\text{HP}} = 2.6$), H ₃ C ^a 1.07 dd (H ₃ C ^a + H ₃ C ^b = 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{HP}} = 14$), H ₃ C ^b 1.05 dd($^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{HP}} = 11$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 18.68 d($^1J_{\text{CP}} = 17.6$), 31.3 d($^2J_{\text{CP}} = 20.7$), 46.0 d($^3J_{\text{CP}} = 14.7$); CH(CH ₃) ₂ 23.3 d($^1J_{\text{CP}} = 11.9$), H ₃ C ^a 20.0 d($^2J_{\text{CP}} = 15.5$), H ₃ C ^b 18.65 d($^2J_{\text{CP}} = 9.3$)	[CDCl ₃]; + 3.1 s
1b	[D ₆ -Aceton]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 1.80-1.96 m(2H), 2.20-2.28 m(2H), 3.70 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$); H(Ph) 7.33-7.53 m(10H)	[D ₆ -Aceton]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 30.2 d($^1J_{\text{CP}} = 18.2$), 25.6 d($^2J_{\text{CP}} = 12.2$), 46.4 d($^3J_{\text{CP}} = 15.5$); C(Ph: C-P bis C ^{para}): 134.6 d($^1J_{\text{CP}} = 16.7$), 129.4 d($^2J_{\text{CP}} = 6.6$), 133.4 d($^3J_{\text{CP}} = 19.1$), 139.3 d($^4J_{\text{CP}} = 13.7$)	[D ₆ -Aceton]; -18.0s
1c	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 1.40-1.53 m(2H), 1.82-2.12 m(2H), 3.59 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$); H(^c Hex) 1.06-1.37 + 1.55-1.72 2m(22H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 18.5 d($^1J_{\text{CP}} = 17.5$), 31.6 d($^2J_{\text{CP}} = 21.4$), 46.1 d($^3J_{\text{CP}} = 14.6$); C(^c Hex: C-P bis C ^c): 33.3 d($^1J_{\text{CP}} = 12.2$), 5s($^{13}\text{C}[^{31}\text{P}]$): 26.8, 26.9, 27.3, 28.9, 30.3)	[CDCl ₃]; -6.1 s
2a	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 1.09-1.41 m(8H), 1.75 m(H + H ^{CH} = 4H), 3.48 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$); CH(CH ₃) ₂ 1.64 dsept($^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^2J_{\text{HP}} = 2.7$), H ₃ C ^a 1.00 dd(H ₃ C ^a + H ₃ C ^b = 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{HP}} = 13.7$), H ₃ C ^b 0.97 dd($^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{HP}} = 11.0$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 21.4 d($^1J_{\text{CP}} = 16.8$), 26.7 d($^2J_{\text{CP}} = 10.8$), 28.0 d($^3J_{\text{CP}} = 18.3$), 31.6 s, 32.5 s, 45.0 s; CH(CH ₃) ₂ 21.4 d($^1J_{\text{CP}} = 16.8$), H ₃ C ^a 20.1 d($^2J_{\text{CP}} = 15.8$), H ₃ C ^b 18.7 d($^2J_{\text{CP}} = 9.4$)	[CDCl ₃]; + 3.0 s
2b	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 2.07 t(2H, br, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$), 1.35-1.64 m(6H), 1.75 m(2H), 3.54 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$); H(Ph) 7.32-7.48 m(10H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 27.8 d($^1J_{\text{CP}} = 11.4$), 30.3 d($^2J_{\text{CP}} = 12.9$), 25.7 d($^3J_{\text{CP}} = 16.1$), 26.4 s, 32.4 s, 44.9 s; C(Ph: C-P bis C ^{para}): 138.8 d($^1J_{\text{CP}} = 13.1$), 128.3 d($^2J_{\text{CP}} = 8.1$), 132.6 d($^3J_{\text{CP}} = 18.2$), 128.4 s	[CDCl ₃]; -15.9 s
2c	[CDCl ₃]; CH ₂ Cl 3.50 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$), H(^c Hex, 5CH ₂) 1.00-1.90 (32H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 21.1 d($^1J_{\text{CP}} = 16.3$), 28.3 d($^2J_{\text{CP}} = 19.3$), 30.6 d($^3J_{\text{CP}} = 11.9$), 26.5(1) s, 32.5 s, 45.0 s; C(^c Hex: C-P bis C ^c): 33.2 d($^1J_{\text{CP}} = 12.4$), 30.3 d($^2J_{\text{CP}} = 14.3$), 28.9 d($^2J_{\text{CP}} = 8.0$), 27.3 d($^3J_{\text{CP}} = 11.2$), 27.2 d($^3J_{\text{CP}} = 7.5$), 26.4(7) d($^4J_{\text{CP}} = 1.0$)	[CDCl ₃]; -5.1 s
3	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 1.18-1.57 m(16H), 1.75 m(2H + H ^{CH} = 4H), 3.50 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$); CH(CH ₃) ₂ 1.67 dsept($^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^2J_{\text{HP}} = 2.6$), H ₃ C ^a 1.05 dd(H ₃ C ^a + H ₃ C ^b = 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{HP}} = 13.9$), H ₃ C ^b 1.01 dd($^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{HP}} = 11.1$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ Cl): 21.2 d($^1J_{\text{CP}} = 16.6$), 26.5 d($^2J_{\text{CP}} = 11.1$), 27.7 d($^3J_{\text{CP}} = 14.9$), 28.2-29.0 m; 32.3 s, 45.2 s; CH(CH ₃) ₂ 21.2 d($^1J_{\text{CP}} = 16.9$), H ₃ C ^a 20.3 d($^2J_{\text{CP}} = 15.8$), H ₃ C ^b 18.8 d($^2J_{\text{CP}} = 9.9$)	[CDCl ₃]; + 3.9 s
4a	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 1.43 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$), 1.80 m(2H + H ^{CH} = 4H, $^2J_{\text{HP}} = 3.1$), 2.42 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$); -CH(CH ₃) ₂ 1.70 dsept($^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^2J_{\text{HP}} = 2.6$), H ₃ C ^a 1.04 dd(H ₃ C ^a + H ₃ C ^b = 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{HP}} = 14.4$), H ₃ C ^b 1.01 dd($^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{HP}} = 10.8$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 20.3 d($^1J_{\text{CP}} = 18.5$)*, 24.3 d($^2J_{\text{CP}} = 23.1$)**, 18.3 d($^3J_{\text{CP}} = 14.1$), 119.3 s; CH(CH ₃) ₂ 23.1 d($^1J_{\text{CP}} = 12.0$), H ₃ C ^a 19.8 d($^2J_{\text{CP}} = 15.9$), H ₃ C ^b 18.5 d($^3J_{\text{CP}} = 9.0$) <i>Literatur</i> [5]; (*): 24.65 d($^1J_{\text{CP}} = 25.9$), (**): 20.73 d($^2J_{\text{CP}} = 20.1$)	[CDCl ₃]; + 2.2 s
4b	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 2.07 t(2H, br, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$), 1.63 m(2H), 2.31 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$); H(Ph) 7.31-7.48 m(10H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 25.3 d($^1J_{\text{CP}} = 21.3$), 28.0 d($^2J_{\text{CP}} = 19.8$), 19.8 s, 119.7 s; C(Ph: C-P bis C ^{para}): 138.7 d($^1J_{\text{CP}} = 13.7$), 132.6 d($^2J_{\text{CP}} = 18.4$), 128.8 d($^3J_{\text{CP}} = 6.1$), 129.0 s	[CDCl ₃]; -15.4 s

Tab. I (Fortsetzung).

	^1H [δ]	^{13}C [δ]	^{31}P [δ]
4c	[CDCl ₃]; C _H ₂ -CN 2.45 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$), H(^c Hex, 2C _H ₂) 1.10-1.90 m(26H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ -bis-CH ₂ CN): 20.3 d($^1J_{\text{CP}} = 11.9$), 24.5 d($^2J_{\text{CP}} = 15.0$), 18.4 d($^3J_{\text{CP}} = 16.9$), 119.3 s; C(^c Hex: C-P bis C ^c): 33.0 d($^1J_{\text{CP}} = 14.1$), 5s($^{13}\text{C}[^{31}\text{P}]$): 26.4, 27.0, 27.1, 28.9, 30.1)	[CDCl ₃]; -5.4 s
5a	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ -bis-CH ₂ CN): 1.10-1.52 m(5CH ₂ + H ^{CH} = 12H), 2.21 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$); CH(CH ₃) ₂ 1.57 dsep($^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^2J_{\text{HP}} = 2.8$), H ₃ C ^a 0.95 dd(H ₃ C ^a + H ₃ C ^b = 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^3J_{\text{HP}} = 14.0$), H ₃ C ^b 0.91 dd($^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{HP}} = 11.1$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ -bis-CH ₂ CN): 30.1 d($^1J_{\text{CP}} = 11.4$), 20.9 d($^2J_{\text{CP}} = 17.5$), 27.5 d($^3J_{\text{CP}} = 19.1$), 27.9 s, 24.8 s, 16.6 s, 119.3 s; CH(CH ₃) ₂ 22.8 d($^1J_{\text{CP}} = 12.2$), H ₃ C ^a 19.7 d($^2J_{\text{CP}} = 14.0$), H ₃ C ^b 18.3 d($^2J_{\text{CP}} = 9.1$)	[CDCl ₃]; + 3.9 s
5b	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ -bis-CH ₂ CN): 2.07 t(2H, br, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$), 1.40-1.60 m(6H), 1.63 m(2H), 2.30 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$); H(Ph) 7.31-7.50 m(10H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ -bis-CH ₂ CN): 27.8 d($^1J_{\text{CP}} = 11.9$), 30.1 d($^2J_{\text{CP}} = 12.5$), 25.5 d($^3J_{\text{CP}} = 15.8$), 25.1 s, 28.2 s, CH ₂ CN 16.9 s, CH ₂ CN 119.6; C(Ph: C-P bis C ^{para}): 138.7 d($^1J_{\text{CP}} = 13.4$), 132.5 d($^2J_{\text{CP}} = 18.2$), 128.3 d($^3J_{\text{CP}} = 8.6$), 128.4 s	[CDCl ₃]; -16.2 s
5c	[CDCl ₃]; C _H ₂ CN 2.39 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$), H(^c Hex, 5C _H ₂) 1.00-1.90 m(32H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ -bis-CH ₂ CN): 20.9 d($^1J_{\text{CP}} = 16.7$), 30.3 d($^2J_{\text{CP}} = 10.9$), 25.1 s, 28.2 s, 28.1 s, CH ₂ CN 16.8 s, CH ₂ CN 119.5 s; C(^c Hex: C-P bis C ^c): 33.1 d($^1J_{\text{CP}} = 12.3$), 30.1 d($^2J_{\text{CP}} = 14.7$), 28.8 d($^2J_{\text{CP}} = 7.8$), 27.1 d($^3J_{\text{CP}} = 12.0$), 27.0 d($^3J_{\text{CP}} = 6.1$), 26.3 s	[CDCl ₃]; -4.3 s
6	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ -bis-CH ₂ CN): 1.34-1.50 m(H + H ^{CH} = 4H), 1.10-1.35 m(16H), 2.17 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$); CH(CH ₃) ₂ 1.54 dsept ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^2J_{\text{HP}} = 2.9$), H ₃ C ^a 0.90 dd(H ₃ C ^a + H ₃ C ^b = 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HP}} = 14.1$), H ₃ C ^a 0.86 dd($^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^3J_{\text{HP}} = 11.0$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ -bis-CH ₂ CN): 30.9 d($^1J_{\text{CP}} = 11.5$), 21.0 d($^2J_{\text{CP}} = 16.8$), 27.6 d($^3J_{\text{CP}} = 18.3$), 28.0-28.9 m, 24.8 s, CH ₂ CN 16.5 s, CH ₂ CN 119.1 s; CH(CH ₃) ₂ 22.7 d($^1J_{\text{CP}} = 12.2$), H ₃ C ^a 19.6 d($^2J_{\text{CP}} = 16.0$), H ₃ C ^b 18.3 d($^2J_{\text{CP}} = 9.2$)	[CDCl ₃]; + 3.8 s

s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, sep: Septett, m: Multipllett, $^nJ_{\text{ab}}$ in Hz. Die angegebenen Resonanzen beziehen sich auf die kursiv gezeichneten Kerne.

Zur Überprüfung dieser Hypothese sollte ein einfacher Syntheseweg gesucht werden, der eine Darstellung von Phosphinoalkylnitrilen unterschiedlicher Brückenlänge ermöglicht.

Wir berichten über unsere ersten Untersuchungen zur Darstellung von Phosphinoalkylnitrilen, deren Umsetzung zu Pd(II)-Komplexen sowie über orientierende Experimente zur Aktivität Nitril-funktionalisierter Katalysatoren.

Experimentelles

Alle Experimente wurden, soweit nicht anders vermerkt, in ausgeheizten Glasgeräten unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Solventien wurden nach Standardverfahren getrocknet. ^chex₂PH, ⁿC₄H₉Li, CH₃Li, N(C₂H₅)₄CN (TEAC), PdCl₂ sind im Chemikalienhandel erhältlich und wurden direkt verwendet. Die ebenfalls kommerziell erhältlichen α -Brom- ω -Chloralkane wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Br-(CH₂)₁₀-Cl, ph₂PH, ⁱpr₂PH, [(phCN)₂PdCl₂] und

Tab. II. ν_{CN} [cm⁻¹] der Phosphinoalkylnitrile **4a** bis **6** und der Pd(II)-Komplexe **7a** bis **9**.

	Freier Ligand	Komplex
(ⁱ Pr) ₂ P-(CH ₂) ₃ -CN	2244 ^a 4a	2252 7a
(ⁱ Pr) ₂ P-(CH ₂) ₆ -CN	2242 5a	2240 8a
(ⁱ Pr) ₂ P-(CH ₂) ₁₀ -CN	2242 6	2246 9
(Ph) ₂ P-(CH ₂) ₃ -CN	2249 ^b 4b	2246 ^c 7b
(Ph) ₂ P-(CH ₂) ₆ -CN	2246 5b	2240 8b
(^c Hex) ₂ P-(CH ₂) ₃ -CN	2242 4c	2245 7c
(^c Hex) ₂ P-(CH ₂) ₆ -CN	2243 5c	2244 8c

Literaturwerte: ^a 2243 cm⁻¹ (Lit. [5]), ^b 2250 cm⁻¹ (Lit. [6]), ^c 2250 cm⁻¹ (Lit. [6]).

[CpPd(η^3 -C₃H₅)] (Cp = η^5 -C₅H₅) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [8].

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Bruker AC 200 bei 298 K aufgezeichnet; ¹H: 200.13 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel (jeweils relativ Tetramethylsilan extern); CDCl₃: $\delta = 7.27$, [D₆]-Aceton: $\delta = 2.04$, [D₈]-Toluol: $\delta = 2.09$,

Tab. III. NMR-spektroskopische Daten der Pd(II)-Komplexe **7a** bis **9**.

	^1H [δ]	^{13}C [δ]	^{31}P [δ]*
7a	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 1.72-2.12 m(8H), 2.42 t(H + H ^{CH} = 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$); -CH(CH ₃) ₂ 2.36 vtsep($^3J_{\text{H5-H6ab}} = 7.1$, $^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}}/2 = 3.4$), H ₃ C ^a 1.31 dd(H ₃ C ^a + H ₃ C ^b = 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^3J_{\text{HP}} = 15.5$), H ₃ C ^b 1.23 dd($^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{HP}} = 14.5$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 17.6 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.8$), 18.9 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 7.6$), 21.6 s, 119.1 s; CH(CH ₃) ₂ 23.3 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.8$), H ₃ C ^a 19.4 s, H ₃ C ^b 18.0 s	[CDCl ₃]; + 33.2 s $\Delta = + 31.1$
7b	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 2.49-2.61 m(4H), 1.74-1.91 m(4H), 2.38 t(4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$); H(Ph) 7.40-7.77 m(20H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 24.6 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 15.6$), 18.2 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 8.3$), 20.7 s, 118.9 s; C(Ph: C-P bis C ^{para}): 129.1 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 23.7$), 133.5 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 6.0$), 128.6 vt($^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}}/2 = 10.5$), 130.9 s	[CDCl ₃]; + 16.0 s $\Delta = + 31.4$
7c	[D ₈ -THF]; H(P-CH ₂) 2.52 m(P-CH ₂ + CH ₂ CN = 8H), 1.10-2.30 m(2CH ₂ + ^c Hex = 48H), H(C ₂ H ₂ CN) 2.49 t(H1 + H3 = 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$)	[D ₈ -THF]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 17.8 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.8$), 19.1 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 7.6$), 22.0 s, 119.3 s; C(^c Hex: C-P bis C ^c): 33.2 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.4$), 27.3 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 6.1$), 27.0 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 5.4$), 29.4 s, 26.2 s, 28.7 s	[D ₈ -THF]; + 24.6 s $\Delta = + 30.0$
8a	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 1.45-1.87 m(10CH ₂ = 20H), 2.28 t(H + H ^{CH} = 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$); CH(CH ₃) ₂ 2.37 dsep($^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^2J_{\text{HP}} = 2.8$), H ₃ C ^a 1.34 dd(H ₃ C ^a + H ₃ C ^b = 24H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^3J_{\text{HP}} = 15.8$), H ₃ C ^b 1.22 dd($^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^3J_{\text{HP}} = 14.8$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 18.3 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.4$), 30.5 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 6.9$), 27.6 s, 24.7 s, 24.5 s, 16.7 s, 119.6 s; CH(CH ₃) ₂ 22.8 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.7$), H ₃ C ^a 19.3 s, H ₃ C ^b 18.1 s	[CDCl ₃]; + 31.0 s $\Delta = + 27.1$
8b	[CDCl ₃]; H(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 2.40 m(4H), 1.20-1.60 m(16H), 2.26 t(2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$); H(Ph) 7.12-7.79 m(20H)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 25.1 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 14.4$), 29.9 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 7.6$), 27.8 s, 23.7 s, 25.0 s, CH ₂ CN 16.8 s, CH ₂ CN 119.7; C(Ph: C-P bis C ^{para}): 130.0 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 23.7$), 133.5 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 6.1$), 128.2 vt($^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}}/2 = 14.4$), 130.4 s	[CDCl ₃]; + 16.6 s $\Delta = + 32.8$
8c	[D ₈ -THF]; CH ₂ CN 2.26 t(4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$), H(^c Hex, 10CH ₂) 1.18-2.03 m(64H)	[D ₈ -THF]; P-CH ₂ 19.3 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.4$), PCH ₂ -CH ₂ 31.1 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 6.9$), 8CH ₂ 26.1-30.2 m, CH ₂ CN 17.1 s, CH ₂ CN 120.0 s, C ^{CH} 34.0 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.3$)	[D ₈ -THF]; + 25.2 s $\Delta = + 29.5$
9	[CDCl ₃]; 18CH ₂ + 4CH ₃ 1.10-1.80 m(50H), CH ₂ CN 2.28 t(H + H ^{CH} = 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$), CH(CH ₃) ₂ 2.38 vtsep($^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}}/2 = 3.5$)	[CDCl ₃]; C(P-CH ₂ - bis -CH ₂ CN): 18.7 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.1$), 31.7 vt($^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}/2 = 6.6$), 27.6 d($^3J_{\text{CP}} = 18.3$), 7s{25.0, 25.2, 28.5, 28.6, 28.9, 29.1, 29.2}, CH ₂ CN 17.0 s, CH ₂ CN 119.7 s; CH(CH ₃) ₂ 23.0 vt($^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}/2 = 11.8$), H ₃ C ^a 19.4 s, H ₃ C ^b 18.3 s	[CDCl ₃]; + 30.3 s $\Delta = + 26.5$

* Δ : Verschiebungsdifferenz zum freien Liganden. s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, sep: Septett, m: Multiplett, vt: virtuelles Triplett (Spinsystem AXⁿ für P-M-P-C bzw. P-M-P-...-C); J_{ab} in Hz. Die angegebenen Resonanzen beziehen sich auf die kursiv gezeichneten Kerne.

[D₆]-Benzol: $\delta = 7.17$; ^{13}C : 50.33 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel (jeweils rel. TMS extern): CDCl₃: $\delta = 77.0$, [D₆]-Aceton: $\delta = 206.0$, [D₈]-Toluol: $\delta = 137.5$, [D₆]-Benzol: $\delta = 127.8$; ^{31}P : 81,00 MHz, externer Standard durch 85% H₃PO₄: $\delta = 0$; die Messungen mit Innenkapillare (D₂O) wurden extern standardisiert. Die [^{31}P]-entkoppelten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit selektiver oder ^{31}P -Breitband-Entkopplung aufgenommen. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Spektenver-

gleich und Aufnahme von DEPT, HH-COSY bzw. CH-COSY-Spektren. Die Messungen bei variablen Temperaturen wurden mit der Temperatureinheit Bruker B-VT 1000 durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen und die beobachteten Kopplungskonstanten der Verbindungen **1a** bis **9** sind in den Tab. I und III aufgeführt.

Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge) wurden auf einem FT-Spektrometer 16-PC der Firma Perkin Elmer aufgezeichnet. Die ν_{CN} -Banden sind in Tab. II aufgelistet.

Tab. IV. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen*.

	7a	7b	8b
Formel	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ P ₂ Cl ₂ Pd	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ P ₂ Cl ₂ Pd	C ₃₈ H ₄₄ N ₂ P ₂ Cl ₂ Pd
Gitterparameter	<i>a</i> = 10.454(2) Å <i>b</i> = 14.625(2) Å <i>c</i> = 8.923(2) Å <i>β</i> = 127.1 (4) ° <i>V</i> = 1271.1 (4) Å ³	<i>a</i> = 19.835(4) Å <i>b</i> = 7.613(2) Å <i>c</i> = 21.290(4) Å <i>β</i> = 104.54(3) ° <i>V</i> = 3111(1) Å ³	<i>a</i> = 10.907(2) Å <i>b</i> = 10.809(2) Å <i>c</i> = 15.415(3) Å <i>β</i> = 96.24(3) ° <i>V</i> = 1806.6(6) Å ³
Zellvolumen	547.1 gmol ⁻¹	683.8 gmol ⁻¹	768.0 gmol ⁻¹
Molmasse	farblos	farblos	farblos
Kristallfarbe	0.40x0.40x0.20 mm ³	0.40x0.38x0.36 mm ³	0.39x0.38x0.36 mm ³
Kristallgröße	monoklin	monoklin	monoklin
Kristallsystem	P 2 ₁ / <i>n</i>	I 2/ <i>a</i>	P 2 ₁ / <i>n</i>
Raumgruppe	2	4	2
Zahl der Formeleinheiten Z	1.43 gcm ⁻³	1.46 gcm ⁻³	1.41 gcm ⁻³
Dichte (berechnet)	Vierkreis-Diffraktometer Nonius CAD4		
Diffraktometer	MoKα (Graphitmonochromator)		
Strahlung	20 °C	-90 °C	-90 °C
Meßtemperatur	64 °	54.8 °	54.8 °
2Qmax	ω-2θ-scan	ω-2θ-scan	ω-2θ-scan
Abtastmodus	4611	3647	4317
Zahl der gemessenen Reflexe	4369	3541	4107
Zahl der unabhängigen Reflexe	0.016	0.021	0.031
<i>R</i> _{int}	3452	3165	3332
Zahl der beobachteten Reflexe mit <i>I</i> > 2s(<i>I</i>)	emp. Absorptionskorr.	keine Absorptionskorrektur	
Korrekturen	μ(MoKα)=10.8 cm ⁻¹	μ(MoKα)=8.9 cm ⁻¹	μ(MoKα)=7.8 cm ⁻¹
Absorptionskoeffizient	Direkte Methoden	Patterson-Methode	
Strukturlösung	Vollmatrix-Verfeinerung gegen F ²		
Verfeinerung	204	242	293
Zahl der Parameter	H-Atomlagen und isotroper Temperaturfaktor verfeinert		
Bemerkungen	0.025	0.024	0.031
<i>R</i> ₁	0.061	0.069	0.077
<i>wR</i> ₂	0.46 eÅ ⁻³	0.61 eÅ ⁻³	0.51 eÅ ⁻³
Restelektronendichte			

Verwendete Rechenprogramme: MOLEN [20], SHELXS-86 [21], SHELXL-93 [22], SHELXTL/PC [23].

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404741-404743, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **7a**, **7b** und **8b** wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer Nonius CAD4 mit MoKα-Strahlung durchgeführt. Tab. IV enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, die Tab. V bis XI enthalten die Bindungslängen und Bindungswinkel.

Die Gaschromatogramme wurden auf einem Gaschromatographen Hewlett Packard 5890ii mit Quadrupolmassenanalysator 5972 (EI, 70 eV) aufgenommen. Als stationäre Phase (Trägergas He) wurde für alle Messungen eine 30 m Kapillarsäule HP5-MS (5% Ph Me Silicon) verwendet; Split/Splitless-Injektor; *T*_{Injektor}: 250 °C; *T*_{Interphase+MS}: 280 °C; Temperaturprogramm: 100 °C, 5 min, 100-230 °C mit 10 °C/min, 20 min; Elektronenstoßionisation (70 eV).

Die EI-Massenspektren (70 eV) wurden mit einem Spektrometer SS-Q 710 der Firma Finigan MAT gemessen.

Synthesen

Darstellung der ω-Diisopropylphosphino-chloralkane

1a, **2a**, **3**: In einem 100 ml Schlenkgefäß wird bei -20 °C aus 2.08 g (17.65 mmol) Diisopropylphosphin in 30 ml Tetrahydrofuran (THF) und 11.03 ml (17.65 mmol) Methyllithium (1.6N in Diethylether) eine Lösung von Lithium-diisopropylphosphid frisch bereitet. Via Teflonkanüle wird die Phosphidlösung innerhalb von 3 h zu einer Lösung von 17.65 mmol α-Brom-ω-chloralkan in 20 ml THF (100 ml Schlenkgefäß, Septum, < -40 °C Innentemperatur) getropft. Weitere 2 h wird noch unter

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **7a**; U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd	0	0	0	26(1)
Cl	-1441(1)	483(1)	1281(1)	49(1)
P	1868(1)	99(1)	2442(1)	27(1)
N	5240(2)	2338(2)	-823(3)	80(1)
C(1)	1709(2)	967(1)	3864(2)	36(1)
C(2)	1472(3)	1924(2)	3137(3)	51(1)
C(3)	2893(3)	965(2)	5497(3)	56(1)
C(4)	2086(2)	-1007(1)	3511(2)	36(1)
C(5)	2001(3)	-1799(2)	2359(3)	52(1)
C(6)	1009(3)	-1139(2)	4283(3)	55(1)
C(7)	3568(2)	268(1)	2317(2)	34(1)
C(8)	3684(2)	1062(2)	1259(3)	39(1)
C(9)	5153(2)	1148(2)	1294(3)	40(1)
C(10)	5226(2)	1815(2)	106(3)	49(1)

Tab. VI. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **7a**.

Pd-Cl	2.3076(7)	C(1)-C(2)	1.525(3)
Pd-P	2.3435(10)	C(1)-C(3)	1.531(3)
P-C(7)	1.837(2)	C(4)-C(5)	1.531(3)
P-C(1)	1.846(2)	C(4)-C(6)	1.531(3)
P-C(4)	1.848(2)	C(7)-C(8)	1.528(3)
N-C(10)	1.132(3)	C(8)-C(9)	1.530(3)
		C(9)-C(10)	1.462(3)
Cl-Pd-Cl#1	180.0	C(2)-C(1)-C(3)	110.9(2)
Cl-Pd-P#1	90.33(2)	C(2)-C(1)-P	112.3(2)
Cl-Pd-P	89.67(2)	C(3)-C(1)-P	114.2(2)
P#1-Pd-P	180.0	C(5)-C(4)-C(6)	109.5(2)
C(7)-P-C(1)	106.24(9)	C(5)-C(4)-P	110.47(14)
C(7)-P-C(4)	102.06(9)	C(6)-C(4)-P	111.7(2)
C(1)-P-C(4)	105.77(9)	C(8)-C(7)-P	115.83(13)
C(7)-P-Pd	116.73(7)	C(7)-C(8)-C(9)	110.8(2)
C(1)-P-Pd	115.40(6)	C(10)-C(9)-C(8)	110.9(2)
C(4)-P-Pd	109.31(6)	N-C(10)-C(9)	177.8(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:
#1 $-x, -y, -z$.

Kühlung weitergerührt; danach wird die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf 25°C erwärmt. Das THF wird im Vakuum entfernt, das Rohprodukt in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Nach Waschen des Rückstandes mit weiteren 50 ml Dichlormethan wird das Filtrat im Vakuum vom Solvens befreit. Man erhält 2.95 g **1a** (85%) [9], 2.28 g **2a** (55%), 2.62 g **3** (51%) als farblose, viskose Flüssigkeiten.

*Darstellung der ω -Diphenylphosphino-chloralkane **1b**, **2b**:* In einem 250 ml Schlenkgefäß wird bei -78°C aus 13.1 g (70.40 mmol) Diphenylphosphin in 60 ml THF und 44.0 ml (70.40 mmol) n -Butyllithium (1.6N in n -Hexan) eine Lösung von Lithium-diphenylphosphid

Tab. VII. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **7b**; U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pd	0	0	5000	18(1)
Cl	-706(1)	-309(1)	5698(1)	33(1)
P	889(1)	1216(1)	5819(1)	19(1)
N	1867(1)	4151(3)	4039(1)	45(1)
C(1)	1415(1)	2873(3)	5545(1)	22(1)
C(2)	995(1)	4461(3)	5231(1)	25(1)
C(3)	1460(1)	5724(3)	4965(1)	30(1)
C(4)	1694(1)	4876(3)	4440(1)	33(1)
C(5)	672(1)	2297(2)	6505(1)	21(1)
C(6)	1092(1)	2158(3)	7136(1)	25(1)
C(7)	939(1)	3133(3)	7636(1)	32(1)
C(8)	374(1)	4248(3)	7511(1)	36(1)
C(9)	-47(1)	4393(4)	6888(1)	40(1)
C(10)	101(1)	3414(3)	6389(1)	30(1)
C(11)	1495(1)	-508(3)	6176(1)	23(1)
C(12)	1234(1)	-1927(3)	6452(1)	29(1)
C(13)	1674(1)	-3282(3)	6737(1)	36(1)
C(14)	2372(1)	-3230(3)	6743(1)	38(1)
C(15)	2636(1)	-1829(3)	6470(1)	37(1)
C(16)	2201(1)	-457(3)	6188(1)	29(1)

frisch hergestellt. Die weitere Vorgehensweise ist analog der Darstellung von **1a**. Das Produkt wird dann bei 25°C mit 50 ml Ethanol versetzt. Anschließend wird unter Rühren langsam soviel Methanol zugegeben, daß eine klare Lösung entsteht. Aus dieser fällt nach mehrtägigem Stehen bei 4°C das Produkt in Form farbloser, mikrokristalliner Nadeln aus. Man erhält 15.1 g **1b** (82%) [10], 14.1 g **2b** (66%).

*Darstellung der ω -Dicyclohexylphosphino-chloralkane **1c**, **2c**:* In einem 100 ml Schlenkgefäß wird bei -78°C aus 3.49 g (17.65 mmol) Dicyclohexylphosphin in 30 ml THF und 11.1 ml (17.65 mmol) Methyllithium (1.6N in Diethylether) eine Lösung von Lithium-dicyclohexylphosphid frisch bereitet. Die weitere Vorgehensweise ist analog der Darstellung von **1a**. Man erhält 3.88 g **1c** (80%) [11], 4.37 g **2c** (78%) als farblose, viskose Flüssigkeiten.

*Darstellung der Phosphinoalkylnitrile **4a**, **4b**, **4c**, **5a**, **5b**, **5c**, **6**:* Zu einer Lösung von 10 mmol des ω -Phosphino-chloralkans in 70 ml Acetonitril werden unter Lichtausschluß bei einer Temperatur zwischen 0°C und 5°C 1.72 g (11 mmol) TEAC zugegeben. Unter intensivem Rühren wird die Reaktionsmischung langsam auf 65°C erwärmt. Nach 30 h wird das Gemisch auf 25°C abgekühlt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in drei Portionen von 50 ml Chloroform aufgenommen. Die Portionen werden sukzessive über eine Schicht von 4 cm Kieselgel filtriert. Es wird mit weiteren 50 ml Chloroform nachgespült. Das Filtrat wird bei 60°C im

Tab. VIII. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **7b**.

Pd-Cl	2.2965(7)	Cl#1-Pd-Cl	180.0
Pd-P	2.3367(9)	Cl-Pd-P	91.51(2)
P-C(11)	1.813(2)	Cl-Pd-P#1	88.49(2)
P-C(5)	1.820(2)	P-Pd-P#1	180.0
P-C(1)	1.823(2)	C(11)-P-C(5)	104.80(9)
N-C(4)	1.139(3)	C(11)-P-C(1)	105.25(9)
C(1)-C(2)	1.525(3)	C(5)-P-C(1)	102.28(9)
C(2)-C(3)	1.535(3)	C(11)-P-Pd	108.85(7)
C(3)-C(4)	1.465(3)	C(5)-P-Pd	119.49(6)
C(5)-C(10)	1.389(3)	C(1)-P-Pd	114.87(6)
C(5)-C(6)	1.396(3)	C(2)-C(1)-P	113.33(13)
C(6)-C(7)	1.391(3)	C(1)-C(2)-C(3)	110.2(2)
C(7)-C(8)	1.378(3)	C(4)-C(3)-C(2)	109.9(2)
C(8)-C(9)	1.382(3)	N-C(4)-C(3)	177.1(2)
C(9)-C(10)	1.388(3)	C(10)-C(5)-C(6)	118.7(2)
C(11)-C(12)	1.390(3)	C(10)-C(5)-P	118.74(14)
C(11)-C(16)	1.395(3)	C(6)-C(5)-P	122.4(2)
C(12)-C(13)	1.389(3)	C(7)-C(6)-C(5)	120.3(2)
C(13)-C(14)	1.384(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.3(2)
C(14)-C(15)	1.379(4)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(2)
C(15)-C(16)	1.391(3)	C(8)-C(9)-C(10)	119.9(2)
		C(9)-C(10)-C(5)	120.8(2)
		C(12)-C(11)-C(16)	119.5(2)
		C(12)-C(11)-P	117.5(2)
		C(16)-C(11)-P	122.9(2)
		C(13)-C(12)-C(11)	120.2(2)
		C(14)-C(13)-C(12)	120.0(2)
		C(15)-C(14)-C(13)	120.3(2)
		C(14)-C(15)-C(16)	120.2(2)
		C(15)-C(16)-C(11)	119.9(2)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:
#1 $-x, -y, -z+1$.

Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 1.20 g **4a** (79%) [5], 1.65 g **4b** (65%) [6], 1.78 g **4c** (67%), 1.18 g **5a** (52%), 1.32 g **5c** (43%), 2.41 g **6** (85%) als schwach gelbe Flüssigkeiten und 1.42 g **5b** (48%) als farblosen, niedrig schmelzenden Feststoff.

Darstellung der Komplexe 7a, 7b, 7c, 8a, 8b, 8c, 9: 0.888 g (10 mmol) wasserfreies PdCl₂ wird in 12 ml 50°C warmer, konzentrierter Salzsäure gelöst. Die rotbraune, H₂[PdCl₄] enthaltende Lösung wird mit 50 ml O₂-freiem Ethanol verdünnt und über eine Schicht Kieselgur in einen 250 ml Kolben filtriert. Bei 25°C werden nun 20 mmol des Phosphinoalkylnitrils, gelöst in 80 ml Ethanol, langsam zugegeben. Die Mischung wird 12 h intensiv weitergerührt. Das Produkt fällt nach einiger Zeit als hellgelber bis eigelber Niederschlag aus und wird nach Reaktionsende auf einem Filter gesammelt. Die Ausbeuten liegen zwischen 92 und 98%. Die Umkristallisation der Komplexe erfolgt aus Gemischen von Chloroform und Hexan.

7a: FP: 157-162°C.

MS (EI): 548 (2) [M⁺], 513 (1) [M⁺-Cl], 476 (1) [M⁺-2Cl], 433 (1) [M⁺-2Cl-¹pr], 326 (2) [M⁺-L-Cl], 291 (2)

Tab. IX. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **8b**; U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Pd	5000	0	0	18(1)
Cl	4967(1)	812(1)	-1383(1)	28(1)
P	2872(1)	241(1)	-60(1)	19(1)
N	-10(4)	-748(4)	3821(3)	64(1)
C(1)	2272(2)	478(3)	990(2)	22(1)
C(2)	2798(3)	1599(3)	1505(2)	27(1)
C(3)	2352(3)	1667(3)	2412(2)	31(1)
C(4)	2728(3)	551(3)	2984(2)	36(1)
C(5)	2682(5)	761(4)	3950(2)	56(1)
C(6)	1418(6)	1058(4)	4196(3)	67(1)
C(7)	553(5)	13(5)	3995(3)	63(1)
C(8)	2063(2)	-1116(2)	-517(2)	23(1)
C(9)	1011(3)	-1573(3)	-195(2)	30(1)
C(10)	374(3)	-2575(3)	-595(2)	33(1)
C(11)	763(3)	-3094(3)	-1330(2)	38(1)
C(12)	1808(3)	-2655(4)	-1659(2)	46(1)
C(13)	2468(3)	-1680(3)	-1242(2)	39(1)
C(14)	2235(2)	1519(3)	-734(2)	23(1)
C(15)	1229(3)	1354(3)	-1372(2)	29(1)
C(16)	764(3)	2372(3)	-1855(2)	38(1)
C(17)	1277(3)	3522(3)	-1724(2)	39(1)
C(18)	2282(3)	3683(3)	-1104(2)	37(1)
C(19)	2772(3)	2687(3)	-614(2)	29(1)

[M⁺-L-2Cl], 248 (3) [M⁺-L-Cl-C₃H₇], 220 (100) [L⁺+Cl], 185 (16) [L⁺], 143 (8) [L⁺-C₃H₇], 100 (9) [L⁺-2C₃H₇], 73 (7) [PC₃H₆⁺], 43 (17) [C₃H₇⁺].

Elementaranalyse: C₂₀H₄₀N₂P₂Cl₂Pd (547.82)

Ber. C 43.95 H 7.38 N 5.13 Cl 12.81%,
Gef. C 43.38 H 7.24 N 4.93 Cl 12.13%.

7b [6]; FP: 155-159°C.

MS (EI): 360 (<0.1) [PdL⁺], 325 (1) [L⁺+2HCl], 262 (40) [ph₃P⁺], 253 (43) [L⁺], 199 (100) [ph₂PCH₂⁺], 183 (84) [phPC₆H₆⁺], 77 (57) [C₆H₅⁺], 6 (46) [HCl⁺].

Elementaranalyse: C₃₂H₃₂N₂P₂Cl₂Pd (683.89)

Ber. C 56.30 H 4.73 N 4.11 Cl 10.25%,
Gef. C 55.82 H 4.75 N 4.11 Cl 9.66%.

7c: FP: 195-199°C.

MS (EI): 706 (0.2) [M⁺], 671 (0.3) [M⁺-Cl], 634 (0.3) [M⁺-2Cl], 429 (0.1) [M⁺-L], 300 (9) [L+Cl⁺], 265 (16) [L⁺], 103 (100) [P-(CH₂)₂-CH-CN⁺], 83 (43) [C₆H₁₁⁺], 55 (36) [C₂H₅CN⁺].

Elementaranalyse: C₃₂H₅₆N₂P₂Cl₂Pd (708.08)

Ber. C 54.37 H 7.99 N 3.97 Cl 9.90%,
Gef. C 53.23 H 7.82 N 3.69 Cl 11.21%.

8a: FP: 106-109°C.

MS (EI): 632 (0.1) [M⁺], 597 (<0.1) [M⁺-Cl], 422 (0.4) [M⁺+OH-L], 370 (0.4) [M⁺-L-Cl], 332 (1) [M⁺-L-2Cl],

Tab. X. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **8b**.

Pd-Cl	2.3016(7)	Cl-Pd-Cl#1	180.0
Pd-P	2.3272(8)	Cl-Pd-P#1	89.68(4)
P-C(8)	1.815(3)	Cl-Pd-P	90.32(4)
P-C(14)	1.820(3)	P#1-Pd-P	180.0
P-C(1)	1.829(3)	C(8)-P-C(14)	104.63(12)
N-C(7)	1.043(6)	C(8)-P-C(1)	104.54(13)
C(1)-C(2)	1.525(4)	C(14)-P-C(1)	104.34(12)
C(2)-C(3)	1.532(4)	C(8)-P-Pd	111.45(9)
C(3)-C(4)	1.525(4)	C(14)-P-Pd	115.15(9)
C(4)-C(5)	1.513(5)	C(1)-P-Pd	115.59(9)
C(5)-C(6)	1.503(7)	C(2)-C(1)-P	114.9(2)
C(6)-C(7)	1.483(8)	C(1)-C(2)-C(3)	111.9(2)
C(8)-C(13)	1.387(4)	C(4)-C(3)-C(2)	113.4(2)
C(8)-C(9)	1.388(4)	C(5)-C(4)-C(3)	114.5(3)
C(9)-C(10)	1.394(4)	C(6)-C(5)-C(4)	114.2(4)
C(10)-C(11)	1.371(5)	C(7)-C(6)-C(5)	111.4(3)
C(11)-C(12)	1.382(5)	N-C(7)-C(6)	117.7(5)
C(12)-C(13)	1.394(4)	C(13)-C(8)-C(9)	118.6(3)
C(14)-C(19)	1.395(4)	C(13)-C(8)-P	118.9(2)
C(14)-C(15)	1.403(4)	C(9)-C(8)-P	122.3(2)
C(15)-C(16)	1.393(4)	C(8)-C(9)-C(10)	120.6(3)
C(16)-C(17)	1.368(5)	C(11)-C(10)-C(9)	119.9(3)
C(17)-C(18)	1.385(5)	C(10)-C(11)-C(12)	120.3(3)
C(18)-C(19)	1.389(4)	C(11)-C(12)-C(13)	119.6(3)
		C(8)-C(13)-C(12)	120.7(3)
		C(19)-C(14)-C(15)	119.5(3)
		C(19)-C(14)-P	118.8(2)
		C(15)-C(14)-P	121.7(2)
		C(16)-C(15)-C(14)	119.1(3)
		C(17)-C(16)-C(15)	121.3(3)
		C(16)-C(17)-C(18)	119.7(3)
		C(17)-C(18)-C(19)	120.5(3)
		C(18)-C(19)-C(14)	119.9(3)

Symmetrietransformation für die äquivalenten Atome:
#1 $-x+1, -y, -z$.

262 (100) [L⁺+Cl], 187 (64) [L⁺-CH₂CN], 184 (28) [L⁺-C₃H₇], 118 (29) [HP(C₃H₇)₂⁺], 41 (55) [CH₃CN⁺]

Elementaranalyse: C₂₆H₅₂N₂P₂Cl₂Pd (631.99).

Ber. C 49.41 H 8.29 N 3.76 Cl 11.22%,

Gef. C 48.40 H 8.10 N 3.88 Cl 11.42%.

8b; FP: 130-135°C.

MS (EI): 403 (0.2) [Pd+L⁺], 295 (50) [L⁺], 262 (43) [ph₃P⁺], 255 (66) [L⁺-CH₂CN], 199 (69) [ph₂P-CH₂⁺], 183 (74) [phP-C₆H₆⁺], 112 (100) [PC₆H₉⁺], 77 (77) [C₆H₅⁺], 41 (57) [CH₃CN⁺].

Elementaranalyse: C₃₈H₄₄N₂P₂Cl₂Pd (768.05)

Ber. C 59.52 H 5.79 N 3.66 Cl 9.13%,

Gef. C 58.64 H 5.55 N 3.22 Cl 9.65%.

8c; FP: 111-112°C.

MS (EI): 790 (<0.1) [M⁺], 755 (0.2) [M⁺-Cl], 483 (<0.1) [M⁺-L], 412 (3) [Pd+L⁺], 342 (100) [L+Cl⁺], 307 (4) [L⁺], 214 (99) [L⁺-C₆H₁₁], 103 (20) [P-(CH₂)₂-CH-CN⁺], 83 (43) [C₆H₁₁⁺], 55 (70) [C₂H₅CN⁺].

Elementaranalyse: C₃₈H₆₈N₂P₂Cl₂Pd (792.24)

Ber. C 57.61 H 8.65 N 3.54 Cl 8.95%,

Gef. C 56.73 H 8.68 N 3.34 Cl 8.28%.

9; FP: 55-59°C.

MS (EI): 730 (0.1) [M⁺-N], 695 (1) [M⁺-N-Cl], 660 (1) [M⁺-N-2Cl], 461 (3) [M⁺-L], 423 (1) [M⁺-L-Cl], 318 (100) [L+Cl⁺].

Elementaranalyse: C₃₄H₆₈N₂P₂Cl₂Pd (744.20)

Ber. C 54.87 H 9.21 N 3.76 Cl 9.53%,

Gef. C 53.67 H 9.10 N 3.23 Cl 9.92%.

Durchführung der Katalysen

In einem 100 ml Schlenkgefäß wird bei -20°C eine Lösung aus 36.1 mg (0.17 mmol) [CpPd(η³-C₃H₅)] und 0.51 mmol des Phosphinliganden in 30 ml THF bereitet. Diese Lösung wird mit 13.5 g (0.25 mol) 1,3-Butadien versetzt und in einen 100 ml Edelstahlautoklaven überführt. Anschließend werden 13.2 g CO₂ (0.3 mol) aufgepreßt, wobei der Druck im Autoklaven bei 25°C dann etwa 20 bar beträgt. Der Autoklav wird in einem Ölbad auf den angegebenen Wert temperiert, nach Beendigung der Reaktion wieder auf 25°C gebracht und der Überdruck über eine Kühlfalle innerhalb von 30 min abgelassen. Die in der Regel klare, gelbe Reaktionslösung wird in ein Schlenkgefäß überführt und eine Probe, mit Diethylether auf 1:10 verdünnt, gaschromatographisch untersucht. Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Butadien werden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt gewogen. Zur Bestimmung der Ausbeute an **11a** werden 250 mg des Rohproduktes mit Hexan/Ethylacetat (95/5) an einer Silica-Dünnschicht (20x20 cm) chromatographiert. Die isolierte, **11a** enthaltende, Fraktion wird im NMR-Spektrum nochmals auf ihre Identität hin überprüft.

Ergebnisse

Synthese und Charakterisierung von Phosphinoalkylnitrilen

Die Phosphinoalkylnitrile **4a** bis **6** wurden in einer dreistufigen Synthese erhalten (Schema 1). Zuerst wurden die Lösungen der Lithiumphosphide hergestellt, die mit α-Brom-ω-chloralkanen zu den Verbindungen **1a** bis **3** umgesetzt wurden. Entsprechende Reaktionen wurden zuerst von Grim [9] mit einem Überschuß an ω,ω'-Dichloralkanen durchgeführt. Inzwischen ist diese Reaktion durch die Verwendung äquimolarer Mengen entsprechender α-Brom-ω-chloralkane entscheidend verbessert worden [12]. Wir fanden ebenfalls, daß die Substitution der besseren Abgangsgruppe Bromid zu guten Ausbeuten führt, insbesondere dann,

Tab. XI. Katalysierte Cooligomerisation von 1,3-Butadien und CO₂.

Katalysator	Lösungsmittel	Temperatur ^a	[g] Rohprodukt ^b	% 11a (% Selektivität)
CpPdC ₃ H ₅ / ¹ Pr ₃ P*	CH ₃ CN	90°C	7.9	40 (96) ^c (Lit. [16])
CpPdC ₃ H ₅ / ¹ Pr ₃ P*	THF	50°C	0.5	<1
CpPdC ₃ H ₅ / 4a *	THF	25°C	3.0	<5
CpPdC ₃ H ₅ / 5a *	THF	25°C	6.8	29 (56) ^c
CpPdC ₃ H ₅ / 5a *	THF	40°C	12.0	27 (24) ^{c,d}
CpPdC ₃ H ₅ / 6 *	THF	50°C ^a	1.0	<1
8a	THF	50°C	0.3	<1

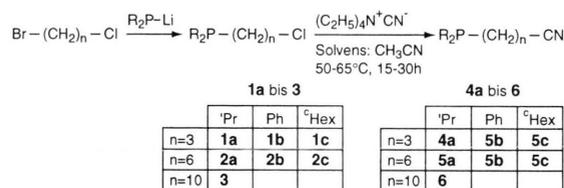
* Verhältnis P:Pd (2:1).

^a Reaktionsdauer: bei 90°C 15 Std., bei 50°C 20 Std., bei 25°C 90 Std.; weitere Einzelheiten unter „Experimentelles“;

^b der Anteil umgesetzten 1,3-Butadiens ist unbestimmt, da der Anteil an carboxyliertem Produkt nicht genau ermittelt werden kann;

^c die Angabe der Selektivität bezieht sich auf die Menge an Rohprodukt, der eine Zusammensetzung von C₉H₁₂O₂ zugeordnet wird, und ist wegen des Anteils an oligomerisiertem Butadien wahrscheinlich zu hoch;

^d das Rohprodukt enthält weiterhin noch eine nicht näher bestimmte Menge an offenkettigen Carbonsäureestern.



Schema 1. Synthese der Phosphine **1a** bis **3** und der Phosphinoalkylnitrile **4a** bis **6**.

wenn auf die aufwendige Reinigung der Produkte, die bei sorgfältiger Reaktionsführung bereits sehr sauber anfallen, verzichtet wird. Die auf diese Weise erhaltenen Rohprodukte enthalten noch jeweils kleine Mengen der entsprechenden Bis(phosphino)alkylliganden (nach ³¹P-NMR 0.5 bis 3%), die sich im Falle von **1a**, **1c**, **2a**, **2c** und **3** nach einigen Tagen am Boden der Gefäße absetzen.

Die NMR-Daten der Verbindungen **1a** bis **3** entsprechen bezüglich ihrer chemischen Verschiebungen (Tab. I) und der beobachteten Kopplungskonstanten J_{HH} , J_{HP} und J_{CP} den Erwartungen und sind gut vergleichbar mit den Werten für die literaturbekannten α -Chlor- ω -phosphinoalkane [9 - 11]. Das Kopplungsmuster der diastereotopen Methylgruppen in den Diisopropylphosphino-substituierten Verbindungen, die jeweils eine Dublett/Dublett-Struktur zeigen sollten, wird in CDCl₃ nicht aufgelöst, da die P-H_{CH}- und H_{CH3}-H_{CH}-Kopplungskonstanten ähnliche Werte besitzen. Die Zuordnungen lassen sich durch den Vergleich mit den entsprechenden ¹H[³¹P]-NMR-Spektren treffen und durch eine Spektrensimulation

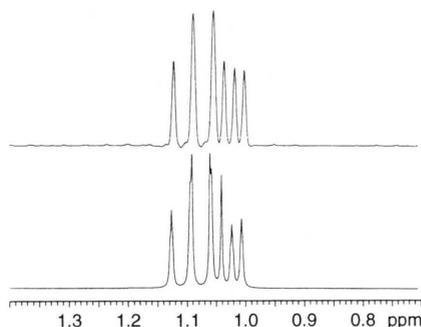
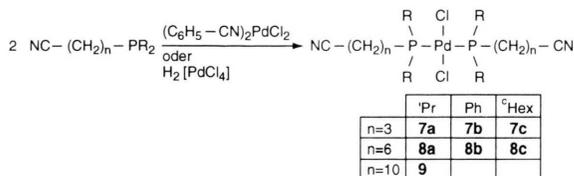


Abb. 1. Oben - ¹H-NMR von **1a**, Bereich der CH₂-Resonanzen von 0.7 bis 1.4 ppm; unten - WIN-DAISY[®]-Simulation (ⁿJ_{ab} vgl. Tab. I).

bestätigen, wie an **1a** gezeigt wird (Abb. 1). Charakteristisch für die Verbindungen **1a** bis **3** sind insbesondere die chemischen Verschiebungen des Triplets der Cl-CH₂-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum von 3.5 ppm und die ¹³C-Resonanz derselben Gruppe bei $\delta = 45$ ppm.

Die intramolekulare Cyclisierung zu quartären Phosphoniumsalzen, bedingt durch den anchimeren Effekt [13] der Halogenalkylfunktion, ist hier eine unerwünschte Konkurrenzreaktion. So führten die Versuche, unterschiedliche Phosphide mit 1-Brom-4-chlorbutan in gleicher Weise umzusetzen, immer zu der Bildung thermodynamisch stark begünstigter 5-gliedriger cyclischer Phosphoniumsalze.

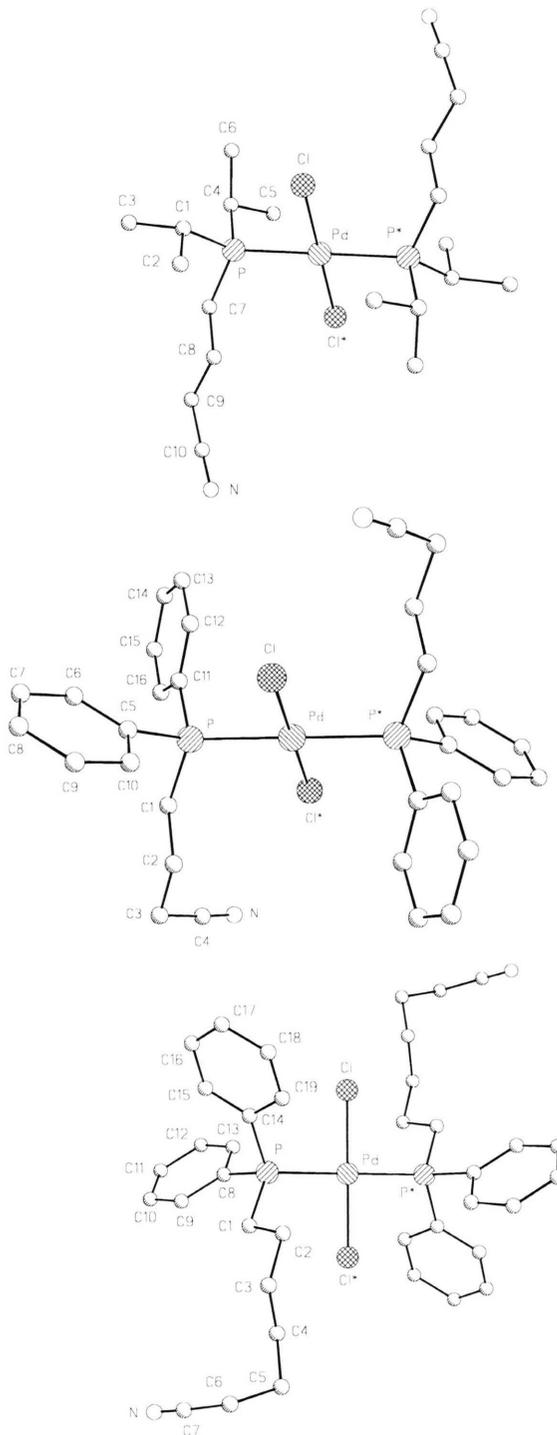
Über eine modifizierte Kolbe-Nitrilsynthese (Schema 1) werden aus den chloralkylsubstituierten Phosphinen die Phosphinoalkylnitrile **4a** bis **6** erhalten. Als wirkungsvolles Reagens wird N(C₂H₅)₄CN

Schema 2. Synthese der Komplexe **7a** bis **9**.

eingesetzt, das die Substitutionsreaktion bereits unter milden Bedingungen ermöglicht [14]. Die Ausbeuten sind gut; ausgehend von den sekundären Phosphinen werden über drei Stufen zwischen 32% und 67% der jeweiligen Phosphinoalkylnitrile erhalten. Der Anteil an nicht umgesetztem Edukt in diesen Rohprodukten liegt zwischen 0,5 und 2,5% (^1H -, ^{31}P -NMR-spektrometrische Analyse). Die Verbindungen können unzersetzt destilliert werden. Dazu haben wir die Synthesen von **4a**, **4b** und **5a** in einem um den Faktor 10 größeren Maßstab reproduziert. Die analytischen Daten der Verbindungen **4a** bis **6** (Tab. I und II) sind konsistent. In den IR-Spektren wird die CN-Valenzschwingung bei Werten zwischen 2242 und 2249 cm^{-1} beobachtet (Tab. II). Die ^{13}C -Resonanz der Nitrilgruppe liegt, für Nitrile charakteristisch, bei Werten von etwa 119 ppm. Das Triplett der $\text{CH}_2\text{-CN}$ -Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum hat seine Resonanz zwischen 2,17 und 2,45 ppm und kann in der Reaktionskontrolle bei Vergleich mit dem Signal der Chloralkyl-derivate **1a** bis **3** bei *ca.* 3,5 ppm als Indikator für den Umsatz dienen.

Darstellung von *trans*- $[\text{L}_2\text{PdCl}_2]$ mit $\text{L} = \mathbf{4a}, \mathbf{4b}, \mathbf{4c}, \mathbf{5a}, \mathbf{5b}, \mathbf{5c}, \mathbf{6}$

Für die Komplexierung von Phosphinliganden zu Pd(II)-Komplexen des Typs *trans*- $[\text{L}_2\text{PdCl}_2]$ haben wir als Edukt $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ eingesetzt (Schema 2, alternativ läßt sich ebenso $[(\text{phCN})_2\text{PdCl}_2]$ verwenden). Es werden nahezu quantitative Umsetzungen erzielt. Die Komplexe **7a** bis **10** sind gelbe, luftstabile Verbindungen, die sich durch einfache Umkristallisation aus Chloroform/Hexan-Gemischen in analysenreiner Form isolieren lassen. Die Löslichkeit dieser cyanoalkyl-funktionalisierten Komplexe in schwach polaren Solventien erhöht sich mit zunehmender Länge der Alkylkette. Erwartungsgemäß werden quadratisch-planare d^8 -Komplexe gebildet, in denen die Phosphinoalkylnitrile nur über das Phosphoratom koordinieren und zueinander *trans*-ständig angeordnet sind (Abb. 2).

Abb. 2. Ansichten von **7a**, **7b**, **8b** (von oben; ohne H-Atome; vgl. Tabellen IV - X).

Die IR- und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. II und III) zeigen für die Umgebung der Nitrilgruppe keine signifikante Änderung im Vergleich zu den freien Liganden **4a** bis **6** und indizieren, daß weder im Festkörper noch in Lösung eine koordinative Wechselwirkung zwischen der Nitrilgruppe und dem Metallzentrum stattfindet. Die ^{31}P -NMR-Resonanzen liegen in einem Bereich zwischen +16 und +36 ppm. Die Verschiebungsdifferenzen zu den unkomplexierten Liganden sind mit 30 ± 3 ppm unabhängig von der Art der Liganden **4a** bis **6**. Zusätzliche ^{31}P -NMR-Spektren, in D_8 -Toluol zwischen -100°C und $+100^\circ\text{C}$ aufgenommen, geben keinen Hinweis auf einen temperaturbedingten Wechsel in der Koordinationssphäre des Palladiumatoms. Alle mit Phosphor koppelnden ^{13}C -Kerne koppeln zusätzlich über die Bindungen des Palladiumatoms hinweg mit dem zweiten ^{31}P -Kern. Es handelt sich jeweils um AXX'-Spinsysteme mit zwei annähernd gleichgroßen Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{\text{AX}'}$. In den ^{31}P -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen für diese ^{13}C -Kerne Triplet-Resonanzen, die bei Entkopplung mit der ^{31}P -Resonanzfrequenz der jeweiligen Verbindung als Singulets beobachtet werden.

Die EI-Massenspektren der Komplexe **6a**, **6c**, **7a**, **7c**, und **10** zeigen Signale für die Molekulationen mit Isotopenverteilungsmustern, die mit den jeweiligen Summenformeln korrelieren. Die Komplexe mit Diphenylphosphino-Gruppierungen zeigen in ihren EI-Massenspektren ausschließlich organische Fragmentationen. Unter den charakteristischen Fragmentationen aller Komplexe findet man neben den Radikalkationen der Liganden stets auch ein kationisches Addukt aus Ligand und einem Chloratom.

Strukturen von **7a**, **7b**, **8b**

Von den Komplexen **7a**, **7b** und **8b** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt (Tab. IV). Gleichzeitig stellen sie die ersten in ihrer Kristallstruktur bestimmten Verbindungen dar, die ein Phosphinoalkylnitril des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ als Ligand enthalten. Die Ergebnisse dieser Strukturanalysen zeigen im Vergleich mit bekannten Komplexen des Typs *trans*- $[(\text{PR}_3)_2\text{PdCl}_2]$ [15] keine auffälligen Abweichungen bezüglich der unmittelbaren Umgebung des Palladiumatoms (Tab. V bis X). So wird für die Komplexe **7a**, **7b** und **8b** jeweils eine kristallographische Inversionssymmetrie gefunden (Abb. 2). Die *trans* zueinander angeordneten Phosphin- und

Chloroliganden weisen mit 2.33 bis 2.34 Å bzw. mit 2.30 bis 2.31 Å typische Abstände zum ideal planar-quadratisch koordinierten Zentralmetall auf.

Die koordinierenden Phosphoratome sind ihrerseits verzerrt tetraedrisch umgeben. In den Komplexen **7a** [16], **7b** und **8b** sind darüberhinaus keine intermolekularen Abstände beobachtbar, die für den festen Zustand auf eine Wechselwirkung zwischen Palladium und einer Nitrilgruppe hindeuten; die Abwinkelung der Hexylkette in **7b** an C(3) bringt die Nitrilgruppe nicht in eine räumliche Nähe zum Palladium.

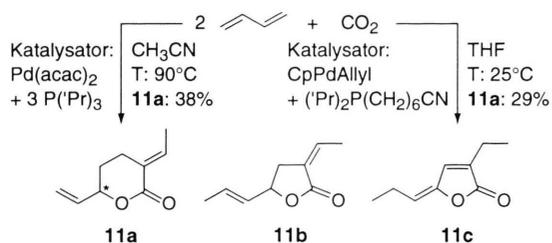
Komplex **8b** zeigt in seiner Struktur eine annähernd orthogonale Stellung der Phosphor-gebundenen Phenylringe zueinander. Die Faltung und Torsion in der Alkylkette von C(1) bis C(6) ist wohl auf Packungseffekte zurückzuführen.

Umsetzung von **7b** und **8a** mit $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$

Es ist lange bekannt, daß sich Palladium-Phosphinkomplexe der Oxidationsstufe 0 auf einfache Weise durch Umsetzung der freien Liganden mit $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ darstellen lassen [17]. Je nach Sperrigkeit der an das Phosphoratom gebundenen Reste werden auf diese Weise Komplexe der Typen ML_2 , ML_3 oder ML_4 erhalten. Mit dem Phosphinliganden **4b** führten wir entsprechende Umsetzungen mit unterschiedlichen Ligand/Pd-Verhältnissen (1:1, 2:1, 3:1) durch. Wir fanden, daß bereits bei Temperaturen unterhalb von -50°C spontan eine Reaktion einsetzt, sichtbar durch eine deutliche Farbvertiefung. Die so erhaltenen, auf 25°C erwärmten THF-Lösungen dieser Produkte enthalten zwei magnetisch inäquivalente Phosphoratome. Wir ordnen die gefundenen breiten Resonanzen bei 17 und 21 ppm, deren Intensitätsverhältnis von der Stöchiometrie der Reaktion abhängt, niedervalenten Pd-Phosphinkomplexen zu, über deren Struktur nichts Näheres bekannt ist. Versuche, diese binären Gemische chromatographisch oder durch fraktionierte Kristallisation aufzutrennen, waren bislang nicht erfolgreich.

Katalytische Cooligomerisation von 1,3-Butadien und CO_2

Die seit 1976 bekannte Reaktion gestattet, je nach Wahl geeigneter Katalysatoren bzw. Reaktionsbedingungen, die gezielte Synthese von Produkten, die sich formal aus mindestens zwei Butadieneinheiten und einer CO_2 -Einheit zusammensetzen.



Schema 3. Katalytische Cooligomerisation von 1,3-Butadien und CO₂.

Am umfangreichsten sind bislang diejenigen Systeme untersucht, in denen als Hauptprodukte der Umsetzung von 1,3-Butadien γ - oder δ -Lactone **11a-c** entstehen (Schema 3). Umfangreiche Studien von Behr *et al.* zur Optimierung dieser Reaktion [18], die mittlerweile auch technisches Interesse gefunden hat [19], haben gezeigt, daß bei Verwendung sperriger, basischer Phosphine in Lösungen von Acetonitril Ausbeuten des 6-Ring-Lactons 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid **11a** von über 50% erzielt werden können. Die von uns verwendeten in-situ-Katalysatoren mit Nitril-funktionalisierten Phosphinliganden ermöglichen die Durchführung dieser Reaktion unter erheblich mildereren Bedingungen (Tab. XI). Darüberhinaus hat die Auswahl des Solvens einen geringeren Einfluß als in den bislang untersuchten Systemen. So wird in der Reaktion von 1,3-Butadien mit CO₂ in THF bei 50°C mit [CpPd(η^3 -C₃H₅)]⁺pr₃P als Katalysator nur eine geringe Menge Butadien umgesetzt; das Produktgemisch besteht ausschließlich aus oligomerisiertem Butadien. Bei unveränderter Reaktionsführung, nur mit dem Katalysator [CpPd(η^3 -C₃H₅)]⁺pr₂P-(CH₂)₆-CN, werden in 20-stündiger Reaktionszeit 82% des Butadiens umgesetzt (s. Fußnote in Tab. XI) und auf diese Weise 27% Lacton **11a** erhalten! Sogar bei 25°C werden, in verlängerter Reaktionszeit, 56% des eingesetzten Butadiens umgesetzt und die Selektivität in der Bildung **11a** ist nochmals gesteigert.

Katalysatorsysteme mit Liganden verkürzter (**4a**) oder verlängerter (**6**) Kettenlänge erwiesen sich bislang als ähnlich ineffektiv wie diejenigen mit Pⁱpr₃ (Tab. XI). Dieser Befund deutet darauf, daß **5a** in der Katalyse als hemilabiler Ligand wirkt, der durch intramolekulare Koordination an das Palladiumzentrum die reduktive Eliminierung von **11a** entscheidend erleichtert.

Der oben beschriebene Komplex **8a** wurde ebenfalls hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität getestet. Offenbar vermag das Butadien jedoch nicht die Chloroliganden in **8a** zu verdrängen, so daß es zu keiner Umsetzung kommt.

Diskussion und Ausblick

Zum Studium des Koordinationsverhaltens von Phosphinoalkylnitrilen an Metallzentren wurden eine Reihe neuer, potentiell zweizähliger Liganden dieses Typs synthetisiert. Aus unterschiedlichen sekundären Phosphinen können in einer dreistufigen Synthese die gewünschten Liganden erhalten werden. Die guten Ausbeuten, die Anwendbarkeit auf Alkylverbindungen unterschiedlicher Kettenlänge und die einfach zugänglichen Ausgangsverbindungen machen diesen Syntheseweg attraktiv. Durch die gezielte Anwendung von Schutzgruppentechniken wollen wir das Spektrum der auf die beschriebene Weise zugänglichen Verbindungen erweitern.

Die Koordinationsweise von Phosphinoalkylnitrilen in Pd(II)-Komplexen ist monodentat und gleicht der von bekannten Pd(II)-Komplexen mit unfunktionalisierten Phosphinliganden, wie anhand der Röntgenstrukturanalysen von **7a**, **7b** und **8b** ermittelt werden konnte. Die auf diese Weise erhaltenen Pd(II)-Komplexe stellen interessante Ausgangsverbindungen dar, um durch die Abstraktion von Chloroliganden eine Koordination der Nitrilgruppe zu erzwingen. Ebenso ist es nun möglich zu untersuchen, welchen Einfluß eine bereits im Liganden vorhandene Nitrilgruppe in der Palladiumkatalysierten Cycloooligomerisation von CO₂ und Dienen hat. Durch den gefundenen Syntheseweg ist dabei leicht zu überprüfen, wie sich unterschiedliche Reste an den P-Atomen oder verschieden lange Spacer zur Nitrilfunktion auf die Katalyse auswirken. Unsere bisherigen Experimente deuten darauf hin, daß Pd-Komplexe mit speziell modifizierten Liganden tatsächlich unter erheblich mildereren Bedingungen in der Lage sind, die Bildung von δ -Lactonen zu katalysieren. Über weitere Experimente hierzu werden wir in Kürze berichten.

Dank

Wir danken der Belegschaft des mikroanalytischen Laboratoriums des Organisch-Chemischen Institutes an der FU Jena für die Durchführung der Elementaranalysen sowie W. Poppitz für die Aufnahme von Massenspektren.

- [1] Y. Sasaki, Y. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **605** (1976).
- [2] a) D. Walther, *Nach. Chem. Techn. Lab.* **40**, 37 (1992);
 b) A. Behr, "Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes", VCH Weinheim (1988);
 c) P. Braunstein, D. Matt, *D. Nobel, Chem. Rev.* **88**, 747 (1988);
 d) A. Behr, *Angew. Chem.* **100**, 681 (1988);
 e) D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **79**, 135 (1987).
- [3] a) A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, *Synthesis* **574** (1983);
 b) P. Braunstein, D. Matt, *D. Nobel J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3207 (1988);
 c); E. Dinjus, W. Leitner *Appl. Organomet. Chem.* **9**, 43 (1995);
 außerdem die unter [1] zitierte Literatur.
- [4] W. Wolfsberger, *Chem.-Ztg.* **114**, 275 (1990);
 b) W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1578 (1991);
 c) Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi *Tetrahedron* **15**, 4293 (1994);
 d) E. J. Fredericks, M. J. Grindling, L. C. Kroll, B. N. Storhoff, *J. Organomet. Chem.* **465**, 289 (1994).
- [5] W. Wolfsberger, W. Burkhart, H. Werner, *Z. Naturforsch.* **47b**, 155 (1992).
- [6] B. N. Storhoff, D. P. Harper, I. H. Saval, J. H. Worstell, *J. Organomet. Chem.* **205**, 161 (1981).
- [7] a) P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5115 (1981);
 b) M. Habib, H. Trujillo, C. A. Alexander, B. N. Storhoff, *Inorg. Chem.* **24**, 2344 (1985).
- [8] a) Br-(CH₂)₁₀-Cl: aus HO-(CH₂)₁₀-Cl mit HBr nach „Organikum“ Deutscher Verlag der Wissenschaften (1976);
 b) Ph₂PH: R. E. Ireland, D. M. Walba, *Org. Synth.* **56**, 47 (1977);
 c) ¹Pr₂PH: K. Issleib, F. Krech, *J. Organomet. Chem.* **13**, 283 (1968);
 d) [(PhCN)₂PdCl₂]: R. F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis" Academic Press (1985);
 e) [CpPd(η³-C₃H₅)]: Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **19**, 220 (1979).
- [9] R. T. Kettenbach, H. Butenschoen, *New J. Chem.* **14**, 599-601 (1990).
- [10] S. O. Grim, R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **94**, 327 (1975).
- [11] R. Uriate, T. J. Mazanec, K. D. Tau, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **19**, 79 (1980).
- [12] E. P. Kyba, A. M. John, S. B. Brown, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 139 (1980);
 b) L. M. Green, D. W. Meek, *Polyhedron* **9**, 35 (1990).
- [13] N. Neamati-Mazraeh, S. P. McManus, *Tetrahedron Lett.* **28**, 837 (1987).
- [14] Unter den Bedingungen der „klassischen“ Nitrilsynthese wäre die o.a. Cyclisierung der wahrscheinlich dominierende Reaktionskanal, weswegen dieser Vorgehensweise zur Synthese von Phosphinoalkylnitrilen bislang wohl wenig Bedeutung zugekommen war.
- [15] Z. B. a) G. Ferguson, R. McCrindle, A. J. McAlees, M. Parvez *Acta Crystallogr. Sect. B* **38**, 2679 (1982);
 b) K. Kan, K. Miki, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 733 (1978).
- [16] Komplex **7a** mit R = ⁱPr und n = 3 kristallisiert je nach Bedingungen in zwei unterschiedlichen Modifikationen. Die bei tiefer Temperatur gezüchteten Einkristalle der Modifikation **A** enthalten pro Komplexmolekül ein Molekül Chloroform, welches bei Trocknen der Kristalle wieder abgegeben wird. Die durch Diffusionskontrolle erhaltene Chloroform-freie Modifikation **B** unterscheidet sich in ihren Strukturmerkmalen nur unwesentlich. Die Alkylkette zwischen dem Phosphoratom und der Nitrilgruppe liegt im Vergleich zu **A** in einer etwas gestreckteren Form vor. Beide Modifikationen **A** und **B** zeigen ansonsten kristallographische Inversionssymmetrie. Die P-gebundenen Kohlenstoffatome sind bezüglich der P*-gebundenen Kohlenstoffatome gestaffelt angeordnet, wobei, wohl aus sterischen Gründen, die Alkylketten, beginnend bei C7 bzw. C7* trans zueinander stehen.
- [17] a) G. Parker, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2819 (1973);
 b) S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5850 (1976).
- [18] A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) 263.
- [19] a) J. A. Daniels, *Eur. Pat. Appl. EP* 50455 (28.4.1982); *C. A.* **97**, 127500w (1982);
 b) A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **119**, 991 (1986).
- [20] MOLEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1990).
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen (1980).
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1993).
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXTL/PC, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison WI (1992).