

Zur oxidativen Addition von 1-Halogenalk-1-inen – Synthese und Struktur von Phenylalkynylpalladium-Komplexen

Michael Weigelt^a, Diana Becher^a, Eike Poetsch^b, Clemens Bruhn^a und Dirk Steinborn^{a*}

^a Halle, Institut für Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

^b Darmstadt, E. Merck A.G.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1999.

Inhaltsübersicht. [Pd(PPh₃)₄] (**2**) setzt sich mit IC≡CPh und ClC≡CPh im Sinne einer oxidativen Addition zu *trans*-[Pd(C≡CPh)X(PPh₃)₂] (X = I: **3a**, X = Cl: **3b**) um. Als Nebenprodukte werden *trans*-[PdX₂(PPh₃)₂] (X = I: **4a**, X = Cl: **4b**; <10%) und PhC≡C–C≡CPh (**5**; X = I: ca. 30%, X = Cl: <4%) gebildet. **3a** und **3b** sind NMR- (¹H, ¹³C, ³¹P) und

IR-spektroskopisch sowie durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert. In den Kristallen von **3a** und **3b** liegen isolierte Moleküle vor. Die Pd–C≡C–Ph-Einheit ist in **3a** linear und in **3b** annähernd linear [Pd–C≡C 174.2(6)°, C≡C–C 179,0(7)°].

On the Oxidative Addition of 1-Halogenalk-1-ynes – Synthesis and Structure of Phenylalkynylpalladium Complexes

Abstract. [Pd(PPh₃)₄] (**2**) reacts with IC≡CPh and ClC≡CPh in the sense of an oxidative addition to give *trans*-[Pd(C≡CPh)X(PPh₃)₂] (X = I: **3a**, X = Cl: **3b**). As side products *trans*-[PdX₂(PPh₃)₂] (X = I: **4a**, X = Cl: **4b**; <10%) and PhC≡C–C≡CPh (**5**; X = I: ca. 30%, X = Cl: <4%) are formed. **3a** and **3b** were characterized by NMR (¹H, ¹³C, ³¹P) and IR spectroscopies as well as by X-ray single-crystal

structure analyses. In the crystals of **3a** and **3b** isolated molecules were found. The Pd–C≡C–Ph unit is linear in **3a** and approximately linear in **3b** [Pd–C≡C 174.2(6)°, C≡C–C 179,0(7)°].

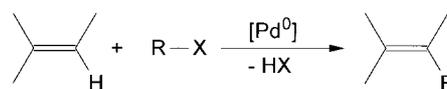
Keywords: Palladium Complexes; Alkynyl Ligands; Oxidative Addition; X-ray Structures

Einleitung

Monoalkynylpalladium-Komplexe vom Typ *trans*-[Pd(C≡CR)X(PR'₃)₂] **1** (R, R' = Alkyl, Aryl; X = Hal) sind zahlreich beschrieben. Ihre Synthese gelang durch Umsetzung von *trans*-[PdX₂(PR'₃)₂] mit Lithiumalkynylen [1], mit terminalen Alkinen in Gegenwart von Aminen (gegebenenfalls mit Cu(I) als Katalysator) [2] sowie mit Zinn- [3] oder Kupferalkynylverbindungen [4]. Zur Synthese von **1** ist auch die oxidative Addition von 1-Halogenalk-1-inen an Phosphinpalladium(0)-Komplexe erfolgreich angewendet worden [5]. Allerdings führt nach Burgess et al. [5b] zwar die Reaktion von 1-Brom- und 1-Chlor-2-phenylacetylen mit [Pd(PPh₃)₄] **2** im Sinne einer oxidativen Addition zu *trans*-[Pd(C≡CPh)X(PPh₃)₂] (**3**, X = Br, Cl), nicht aber die entsprechende Umsetzung mit IC≡CPh, die ausschließlich *trans*-[PdI₂(PPh₃)₂] **4a** ergibt.

Derartige oxidative Additionen von RX an den Palladium(0)-Katalysatorkomplex sind aber nun in Heck-Reaktionen (Schema 1) ein Schlüsselschritt, der

wahrscheinlich sogar geschwindigkeitsbestimmend ist [6].



Schema 1

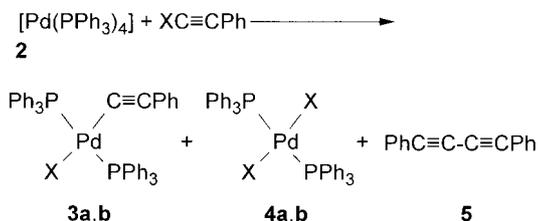
Im allgemeinen werden in Heck-Reaktionen Aryl-, Vinyl- oder Benzylhalogenide RX eingesetzt. Heck-Reaktionen mit 1-Halogenalk-1-inen XC≡CR' sind nur vereinzelt beschrieben: Heck selbst gibt an, daß BrC≡CPh unter „klassischen“ Heck-Bedingungen praktisch ausschließlich zu seinem Homodimerisierungsprodukt PhC≡C–C≡CPh reagiert [7]. 1-Iodalk-1-ine sind erfolgreich nur mit aktivierten Olefinen (vinylgen Carbonylverbindungen) [8] sowie 1-Bromalk-1-ine mit Norbornenen und Norbornadienen in Gegenwart von terminalen Alkinen als weitere Reaktionspartner zu Heck-Produkten umgesetzt worden [9]. Nach eigenen Untersuchungen setzen sich 1-Chloralk-1-ine auch mit nicht-aktivierten Olefinen wie Cycloalkenen und -alkadienen zu Heck-Produkten um, nicht aber die entsprechenden 1-Iodalk-1-ine [10]. Um zu klären, ob die Ursache dafür eine unterschiedliche

* Prof. Dr. Dirk Steinborn
Institut für Anorganische Chemie
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg
Kurt-Mothes-Str. 2
D-06120 Halle
E-mail: steinborn@chemie.uni-halle.de

Reaktivität gegenüber Palladium(0)-Komplexen ist, haben wir die Reaktion von $\text{XC}\equiv\text{CPh}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ untersucht, über die wir hier berichten.

Ergebnisse und Diskussion

Läßt man einen zehnfachen Überschuß von 1-Iod-2-phenylacetylen in Diethylether auf Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) **2** bei Raumtemperatur einwirken, so liegen nach 24 Stunden noch etwa $2/3$ der Menge an $\text{IC}\equiv\text{CPh}$ unverändert vor. Ca. 10% haben sich zu 1,4-Diphenylbutadiin **5** umgesetzt. Aus der Reaktionsmischung hat sich ein beiger Feststoff abgeschieden, der zu etwa gleichen Teilen aus *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ **3a** und *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ **4a** besteht (Schema 2). Wird die Umsetzung unter Lichtausschluß geführt, so steigt der Anteil von **3a** auf etwa $2/3$. Die Ausbeute von **3a** und **4a** bezogen auf **2** beträgt etwa 90%.



Schema 2 $\text{X} = \text{I}$ (a), Cl (b)

Setzt man **2** und $\text{IC}\equiv\text{CPh}$ bei einem Molverhältnis von 1:1,1 in Benzol unter Lichtausschluß (25 °C, 24 h) um, so entsteht zu über 70% der *trans*-Iodo(phenylalkinyl)-Komplex **3a**. Das Iodphenylacetylen hat sich zu 99% umgesetzt, wobei als weitere Reaktionsprodukte der *trans*-Diiido-Komplexe **4a** (<10%) und Diphenylbutadiin **5** (ca. 30% bezogen auf $\text{IC}\equiv\text{CPh}$) gefunden wurden. Aus der Mutterlauge kristallisierten nach Zugabe von Ether rote Kristalle des *trans*-Diiido-Komplexes **4a** in 6%iger Ausbeute aus, dessen Identität durch Vergleich (^{31}P -NMR-Spektrum) mit Angaben aus der Literatur [11] sowie durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als auch durch Elementaranalyse sichergestellt wurde.

Der *trans*-Iodo(phenylalkinyl)-Komplex **3a** konnte durch Umkristallisation aus THF/Diethylether oder Benzol/Diethylether in Form von gelborangen gut ausgebildeten Kristallen erhalten werden. **3a** ist sehr gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid und THF, mäßig löslich in Benzol und DMF sowie nahezu unlöslich in Ether, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Lösungen von **3a** sind an der Luft und im Licht nur wenige Stunden stabil.

Setzt man einen dreifachen Überschuß von 1-Chlor-2-phenylacetylen mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ **2** in Diethylether unter Lichtausschluß 24 Stunden um, scheidet sich ein

hellgelber Feststoff ab, der zu etwa 90% aus *trans*-Chloro(phenylethynyl)bis(triphenylphosphin)palladium **3b** und nur zu weniger als 10% aus *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ **4b** besteht (Ausbeute **3b** + **4b** bezogen auf **2**: 85%). Diphenylbutadiin **5** wird nur in geringen Mengen (<4% bezogen auf eingesetztes $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$) gebildet. Etwa die Hälfte von 1-Chlor-2-phenylacetylen wird nach der Umsetzung wiedergefunden. Eine analog der Umsetzung von 1-Iod-2-phenylacetylen durchgeführte Reaktion in Benzol mit einem Verhältnis von **2** zu 1-Chlor-2-phenylacetylen wie 1:1,1 führt auch zu *trans*-Chloro(phenylethynyl)bis(triphenylphosphin)palladium(II) **3b**, und zwar in ähnlicher Ausbeute und Reinheit wie bei der zuvor beschriebenen Umsetzung in Diethylether.

3b wurde durch Umkristallisation aus Chloroform/Diethylether in Form von gelborangen gut ausgebildeten Kristallen erhalten. **3b** ist gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid, THF und Benzol, mäßig löslich in Alkoholen sowie praktisch unlöslich in Diethylether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. An der Luft und im Licht zersetzen sich Lösungen von **3b** innerhalb weniger Stunden. Der Schmelzpunkt (Zersetzung) von **3b** ist mit 175–180 °C ca. 20° höher als der in Literatur [5b] angegebene (149–157 °C).

Identität und Reinheit der Komplexe **3a** und **3b** sind durch Elementaranalyse, IR- sowie ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie belegt. Die *trans*-Konfiguration ergibt sich aus der Singulettresonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 23,6 (**3a**) bzw. 25,2 ppm (**3b**). Wie für eine *cis*-Anordnung von Phosphin- und Organyligand typisch [12], sind die $^2J(\text{P,C})$ - und $^3J(\text{P,C})$ -Kopplungskonstanten klein (**3a**: 14,0/7,0 Hz; **3b**: 14,9/7,0 Hz) und entsprechen denen anderer Alkinylkomplexe [3c, 4b, 5e]. Die Lage der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2119 (**3a**) und 2118 cm^{-1} (**3b**) entspricht der Erwartung und stimmt für **3b** auch nahezu mit den Angaben in [5b] (2125 cm^{-1}) überein. In **3b** wird die $\text{Pd}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung bei 324 cm^{-1} (331 cm^{-1} [5b]) beobachtet.

Die durch Röntgeneinkristallstrukturanalysen ermittelten Molekülstrukturen der Phenylethynylpalladium-Komplexe **3a** und **3b** sind in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Außergewöhnlich kurze intermolekulare Kontakte treten in den Kristallen von **3a** und **3b** nicht auf. Der Iodokomplex **3a** weist eine kristallographische zweizählige Symmetrieachse auf, auf der die Atome I, Pd, C1, C2, C3 und C6 liegen.

Die Komplexebenen ($\text{Pd}, \text{I}, \text{P}, \text{P}'$ bzw. $\text{Pd}, \text{Cl}, \text{P}_1, \text{P}_2, \text{C}_1$) sind planar (**3a**) bzw. annähernd planar (**3b**; größte Abweichung 0,072(7) Å für C1). Offensichtlich durch den größeren Raumanspruch des Iodoliganden bedingt, sind die Phosphinliganden vom Iodoliganden stärker abgewinkelt ($\text{P}-\text{Pd}-\text{P}'$

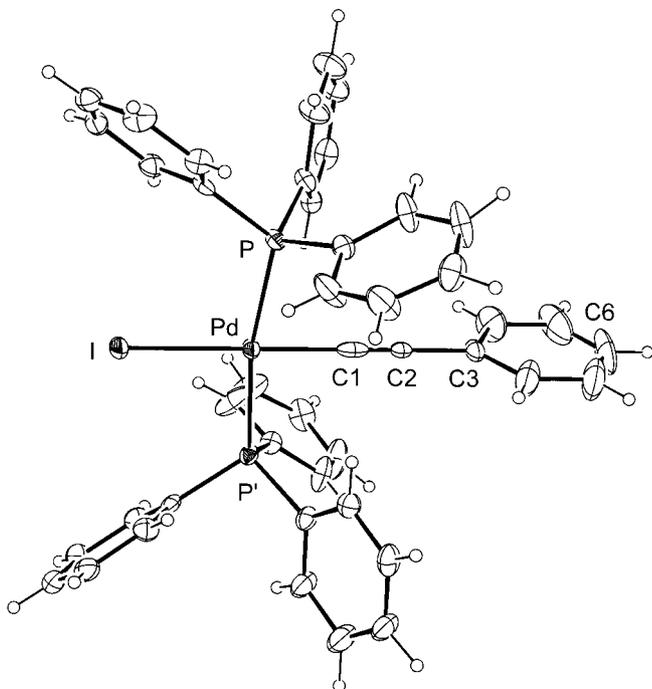


Abb. 1 ORTEP-III-Plot [21] der Struktur von *trans*-Iodo(phenylethynyl)bis(triphenylphosphin)palladium(II) (**3a**) (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

169,12(6)°) als vom Chloroliganden (P1–Pd–P2 175,23(6)°). Entsprechend sind die P–Pd–Cl-Winkel (90,25(6)/93,99(6)°) kleiner als der Winkel P–Pd–I (95,44(3)°). Die Pd–Cl- und Pd–I-Bindungslängen (2,329(2) bzw. 2,6309(8) Å) entsprechen der Erwartung (Pd–Cl: 2,267–2,541 Å, Mittelwert: 2,355 Å, $n = 392$; Pd–I: 2,578–2,741 Å, Mittelwert: 2,638 Å, $n = 65$; n – Anzahl der Meßwerte [13]). Die Pd–C1-Bindung in **3b** (1,965(6) Å) liegt im Erwartungsbereich für Pd–C≡-Bindungen (1,911–2,037 Å, Mittelwert: 1,977 Å, $n = 8$ [13]). Sie ist in **3a** länger (2,07(1) Å), was offenbar mit der nachfolgend diskutierten Fehlordnung zusammenhängt.

Die Phenylethynyl-Einheiten sind in beiden Komplexen linear (C1–C2–C3 180° **3a**; 179,0(7)° **3b**). Die Phenylgruppen der C≡CPh-Einheiten schließen mit der Komplexebene einen Winkel von 86,4(3)° (**3a**) und 65,6(3)° (**3b**) ein. Im Komplex **3b** entsprechen die C≡C- und die C–C-Bindungslängen (C1–C2 1,194(8) Å; C2–C3 1,451(9) Å) der Erwartung (Mittelwert: 1,181 Å, $n = 104$ bzw. 1,434 Å, $n = 37$ [14]). Dagegen sind die Werte für den Komplex **3a** zu kurz (C1–C2 1,01(1) Å) bzw. zu lang (C2–C3 1,55(1) Å). Zur Überprüfung sind vier Kristalle, die sowohl aus THF/Diethylether als auch aus Benzol/Diethylether kristallisiert wurden, bei verschiedenen Temperaturen vermessen worden. In allen Fällen wurden Werte gefunden, die nicht signifikant von den oben angegebenen abweichen. Ursache könnte ein grundsätzliches

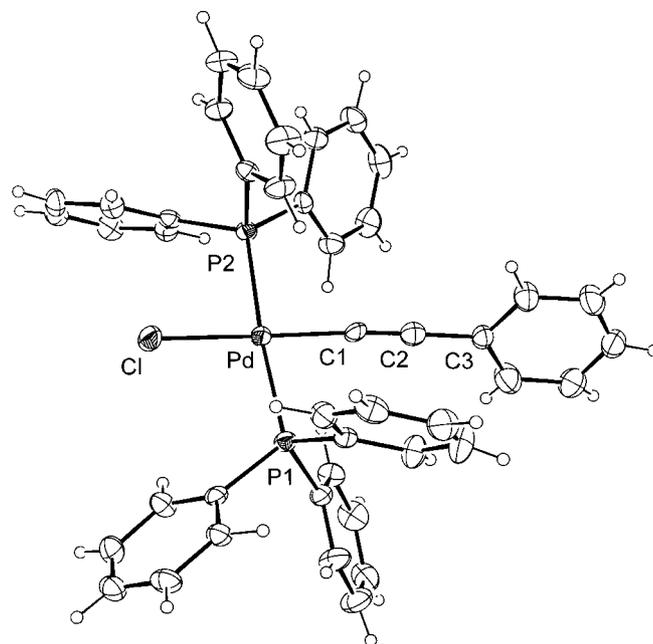


Abb. 2 ORTEP-III-Plot [21] der Struktur von *trans*-Chloro(phenylethynyl)bis(triphenylphosphin)palladium(II) (**3b**) (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °) von **3a** und **3b**

	3a (X = I)	3b (X = Cl)
Pd–C1	2.07(1) ^{a)}	1.965(6)
Pd–X	2.6309(8)	2.329(2)
Pd–P1	2.329(1) ^{b)}	2.326(2)
Pd–P2		2.340(2)
C1–C2	1.01(1) ^{a)}	1.194(8)
C2–C3	1.55(1) ^{a)}	1.451(9)
X–Pd–C1	180	172.6(2)
X–Pd–P1	95.44(3) ^{c)}	93.99(6)
X–Pd–P2		90.25(6)
C1–Pd–P1	84.56(3)	84.3(2)
C1–Pd–P2		91.2(2)
P1–Pd–P2	169.12(6) ^{d)}	175.23(6)
Pd–C1–C2	180	174.2(6)
C1–C2–C3	180	179.0(7)

^{a)} Zur Fehlordnung des Pd–C≡C–C-Fragmentes, vgl. Text. ^{b)} Pd–P, ^{c)} I–Pd–P, ^{d)} P–Pd–P'

Fehlordnungsproblem sein, das eventuell noch durch eine hohe Restelektronendichte an den Schweratomen verstärkt wird. Dafür spricht, daß die Summe der Bindungslängen Pd–C1, C1–C2, C2–C3 in beiden Komplexen praktisch gleich ist (**3a**: 4,63 Å; **3b**: 4,61 Å). Derartige Probleme sind auch bei anderen Übergangskomplexen mit terminalen Alkynyliganden aufgetreten. *Manna* et al. [15] haben von 146 Komplexen die C≡C-Bindungslängen ($n = 186$) zusammengestellt; 5 davon sind $\leq 1,10$ Å. Für Alkynylpalladium-Komplexe finden sich Werte zwischen 1,093–1,226 Å (Mittelwert: 1,186 Å, $n = 8$) [2b, 5c, 16].

Die Untersuchungen belegen, daß nicht nur 1-Chlor-2-phenylacetylen, sondern auch – abweichend zu den Angaben in Lit. [5 b] – 1-Iod-2-phenylacetylen mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ **2** unter oxidativer Addition zu *trans*-Halogeno(phenylethynyl)palladium(II)-Komplexen reagiert. Damit scheint dieser Reaktionsschritt nicht die Ursache dafür zu sein, daß Heck-Reaktionen von $\text{IC}\equiv\text{CPh}$ mit nicht-aktivierten Alkenen nicht zum Erfolg führen.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren sind in CDCl_3 (Referenz: CHCl_3 , $\delta = 7.24$; CDCl_3 $\delta = 77.00$) an Varian-Spektrometern (Gemini 2000, Unity 500) aufgenommen worden. Bei ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren wurde die „gated-decoupler“-Technik angewendet. Die gaschromatographischen und GC-MS-Untersuchungen wurden an einem Gaschromatographen CP9000 (Chrompack) bzw. an einem Gaschromatographen 5890 (Serie II) in Verbindung mit einem Massenspektrometer 5972 (Hewlett-Packard) vorgenommen. Die IR-Spektren wurden an einem MATTSON 5000 FTIR Spektrometer mit Caesiumiodid-Strahlteiler gemessen.

Für die Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsschutz ist die Schlenk-Technik angewendet worden. Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$ [17], $\text{IC}\equiv\text{CPh}$ [18] und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (**2**) [19] sind nach Literaturvorschriften erhalten worden.

Darstellung von *trans*-Iodo(phenylethynyl)bis-(triphenylphosphin)palladium(II) (**3a**) und *trans*-Diiodobis(triphenylphosphin)palladium(II) (**4a**)

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) **2** (1,16 g, 1,0 mmol) und 1-Iod-2-phenylacetylen (0,25 g, 1,1 mmol) werden in Benzol (15 ml) unter Lichtausschluß 24 Stunden gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff **3a** (mit weniger als 10% an **4a**) wird abfiltriert, mit Diethylether (3×5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zugabe von Diethylether zur Mutterlauge führt zur Ausfällung von weiterem Produkt. Zur Reinigung und zur Darstellung von Kristallen, die zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet sind, ist das Rohprodukt aus THF/Diethylether oder Benzol/Diethylether umkristallisiert worden. Versetzt man die Mutterlauge mit Diethylether, scheidet sich nach einigen Tagen **4a** in Form von roten Kristallen ab. Die Verbindungen **3a** und **4a** wurden unter Lichtausschluß und Argon gelagert. Zur GC- und GC-MS-Analyse der mit der Mutterlauge vereinigten Waschlösungen wurde Biphenyl (77,1 mg, 0,50 mmol) als innerer Standard zugesetzt.

3a: Ausbeute: 0,62 g (72%). Fp. (Zers.) = 172–175°C. Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{IP}_2\text{Pd}$; C 62,25 (ber. 61,52); H 4,22 (4,11)%.

^1H -NMR: $\delta = 6,05\text{--}6,08$ (m, 2H, $2\times\text{H}_o$ von $\equiv\text{C-Ph}$), $6,80\text{--}6,84$ (m, 2H, $2\times\text{H}_m$ von $\equiv\text{C-Ph}$), $6,85\text{--}6,89$ (m, 1H, H_p von $\equiv\text{C-Ph}$), $7,31\text{--}7,39$ (m, 18H, $6\times\text{H}_p$ und $12\times\text{H}_m$ von PPh_3), $7,72\text{--}7,78$ ppm (m, 12H, $12\times\text{H}_o$ von PPh_3). ^{13}C -NMR: $\delta = 101,42$ (t, $^2J(\text{P,C}) = 14,0$ Hz, Pd-C \equiv); gated ^{13}C -NMR: t, $^2J(\text{P,C}) = 14,1$ Hz), $109,50$ (t, $^3J(\text{P,C}) = 7,0$ Hz, $\equiv\text{C-Ph}$), $125,11$ (s, C_p von $\equiv\text{C-Ph}$); gated ^{13}C -NMR: td, $^1J(\text{C,H}) = 160,4$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 7,8$ Hz), $127,01$ (s, C_m von $\equiv\text{C-Ph}$); gated ^{13}C -NMR: dd, $^1J(\text{C,H}) = 159,1$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 7,5$ Hz), $127,17$ (s, C_i von $\equiv\text{C-Ph}$), $127,82$ („t“, $N = 11,0$ Hz, C_m von PPh_3), $130,11$ (s, C_p von PPh_3); gated ^{13}C -NMR: td,

$^1J(\text{C,H}) = 160,8$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 7,5$ Hz), $130,49$ (s, C_o von $\equiv\text{C-Ph}$); gated ^{13}C -NMR: td, $^1J(\text{C,H}) = 161,6$ Hz, $^3J(\text{C,H})$ ca. $6,6$ Hz), $132,73$ („t“, $N = 50,9$ Hz, C_i von PPh_3), $135,04$ ppm („t“, $N = 12,9$ Hz, C_o von PPh_3). ^{31}P -NMR: $\delta = 23,6$ ppm (s, PPh_3). IR (CsBr): $\nu = 2119$ cm^{-1} (s; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$).

4a: Ausbeute: 53 mg (6%). Fp. (Zers.) = 285–288°C. Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{P}_2\text{Pd}$; C 48,66 (ber. 48,87); H 3,36 (3,42)%.

^1H -NMR: $\delta = 7,31\text{--}7,38$ (m, 18H, $12\times\text{H}_o$, $6\times\text{H}_p$), $7,65\text{--}7,70$ ppm (m, 12H, $12\times\text{H}_m$). ^{13}C -NMR: $\delta = 127,73$ („t“, $12\times\text{C}_m$), $130,31$ („t“, $6\times\text{C}_p$), $134,12$ („t“, $6\times\text{C}_i$), $135,34$ ppm („t“, $12\times\text{C}_o$). ^{31}P -NMR: $\delta = 13,6$ ppm (s, PPh_3 , Lit.: 13,4 [11]).

Darstellung von *trans*-Chloro(phenylethynyl)-bis(triphenylphosphin)palladium(II) (**3b**)

In Anlehnung an eine Vorschrift von Burgess et al. [5 b] werden Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) **2** (1,16 g, 1,0 mmol) und 1-Chlor-2-phenylacetylen (0,41 g, 3,0 mmol) in Diethylether (30 ml) 24 Stunden unter Lichtausschluß bei 25°C gerührt. Der hellgelbe Niederschlag von **3b** (mit weniger als 10% **4b**) wird abfiltriert, mit Diethylether (3×10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung und zur Darstellung von zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeigneten Kristallen ist aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert worden. **3b** wurde unter Argon und Lichtausschluß gelagert. Zur GC- und GC-MS-Analyse der mit der Mutterlauge vereinigten Waschlösungen wurde Biphenyl (77,1 mg, 0,50 mmol) als innerer Standard zugesetzt. Ausbeute: 0,65 g (85%). Fp. (Zers.) = 175–180°C (Lit.: 149–157°C [5 b]). Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{ClP}_2\text{Pd}$; C 69,31 (ber. 68,85); H 4,45 (4,60); Cl 4,38 (4,62)%.

^1H -NMR: $\delta = 6,13\text{--}6,16$ (m, 2H, $2\times\text{H}_o$ von $\equiv\text{C-Ph}$), $6,85\text{--}6,94$ (m, 3H, $2\times\text{H}_m$ und H_p von $\equiv\text{C-Ph}$), $7,38\text{--}7,43$ (m, 12H, $12\times\text{H}_m$ von PPh_3), $7,44\text{--}7,48$ (m, 6H, $6\times\text{H}_p$ von PPh_3), $7,74\text{--}7,79$ ppm (m, 12H, $12\times\text{H}_o$ von PPh_3). ^{13}C -NMR: $\delta = 96,41$ (t, $^2J(\text{P,C}) = 14,9$ Hz, Pd-C \equiv); gated ^{13}C -NMR: t, $^2J(\text{P,C}) = 14,9$ Hz), $111,78$ (t, $^3J(\text{P,C}) = 7,0$ Hz, $\equiv\text{C-Ph}$), $125,22$ (s, C_p von $\equiv\text{C-Ph}$); gated ^{13}C -NMR: td, $^1J(\text{C,H}) = 160,6$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 7,7$ Hz), $127,14$ (s, C_m von $\equiv\text{C-Ph}$); gated ^{13}C -NMR: dd, $^1J(\text{C,H}) = 159,7$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 7,2$ Hz), $127,49$ (s, C_i von $\equiv\text{C-Ph}$); gated ^{13}C -NMR: t, $^3J(\text{C,H}) = 7,9$ Hz), $128,06$ („t“, $N = 10,8$ Hz, C_m von PPh_3), $130,33$ (s, C_p von PPh_3), $130,69$ (s, C_o von $\equiv\text{C-Ph}$), $131,12$ („t“, $N = 49,7$ Hz, C_i von PPh_3), $135,12$ ppm („t“, $N = 12,8$ Hz, C_p von PPh_3). ^{31}P -NMR: $\delta = 25,2$ ppm (s, PPh_3). IR (CsBr): $\nu = 2118$ cm^{-1} (s; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$; Lit.: 2125 [5 b]), 324 (w; $\nu(\text{Pd-Cl})$; Lit.: 331 [5 b]).

Röntgeneinkristallstrukturanalysen von *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ (**3a**) und *trans*- $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (**3b**)

Einkristalle von **3a** und **3b** wurden mit lösungsmittelfreiem Kleber auf einem Glasfaden befestigt und auf dem Diffraktometer montiert. Bei **3a** kam ein Flächendetektor vom Typ *Stoe-IPDS* (Darmstadt) zur Anwendung. Die Zellparameter ergaben sich aus den Reflexpositionen auf 5 Bildern. Die Datensammlung der Reflexintensitäten erfolgte durch Belichtung von 133 Bildern, bei denen der Kristall jeweils um 1,5° um seine φ -Achse oszillierte. Eine Abnahme der mittleren Intensität während der Messung konnte nicht beobachtet werden. Die Messung der Intensitäten am Einkristall von **3b** erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer vom Typ *Stoe Stadi-4* (Darmstadt). Die Zellparameter wurden anhand von 25 Reflexen bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden semi-empirisch mit mehreren ψ -scans absorptionskorrigiert. Zwei Standardreflexe, die während der Messung regelmäßig

Tabelle 2 Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturbestimmung von **3a** und **3b**

	C ₄₄ H ₃₅ IP ₂ Pd (3a)	C ₄₄ H ₃₅ ClP ₂ Pd (3b)
Summenformel	C ₄₄ H ₃₅ IP ₂ Pd (3a)	C ₄₄ H ₃₅ ClP ₂ Pd (3b)
Molmasse (g mol ⁻¹)	858,96	767,51
Temperatur (K)	298(2)	298(2)
Kristallgröße (mm × mm × mm)	0,2 × 0,1 × 0,1	0,3 × 0,1 × 0,1
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)	P 2 ₁ /c (Nr. 14)
a (Å)	16,611(4)	13,078(8)
b (Å)	16,611(3)	15,611(9)
c (Å)	15,206(4)	17,34(2)
β (°)	115,96(2)	96,32(6)
Z	4	4
V (Å ³)	3773(2)	3517(4)
ber. Dichte ρ (g cm ⁻³)	1,512	1,449
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1,425	0,726
Meßbereich (θ) (°)	2,45–25,00	1,57–25,01
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21; -21 ≤ k ≤ 21; -20 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 15; 0 ≤ k ≤ 18; -20 ≤ l ≤ 20
Absorptionskorrektur	numerisch	semi-empirisch
T _{min} /T _{max}	0,69/0,80	0,48/0,56
Reflexe: gemessen	13067	8693
symmetrieunabhängig	3135 (R _{int} = 0,0745)	6215 (R _{int} = 0,0816)
beob. (I > 2σ(I))	2173	4065
Daten/Restraints/Parameter	3135/0/279	6186/0/573
Goof gegen F ²	0,931	1,187
R1/wR2 (I > 2σ(I))	0,0344/0,0739	0,0527/0,0954
R1/wR2 (alle Daten)	0,0619/0,0816	0,1055/0,1284
Restelektronendichte max./min. (e Å ⁻³)	0,603/-0,527	0,766/-0,456

kontrolliert wurden, zeigten keine Veränderung ihrer Intensität.

Die Beugungsexperimente wurden mit MoKα-Strahlung durchgeführt. Die Raumgruppen ergaben sich aus den systematischen Auslöschungen. Die Strukturlösung gelang durch direkte Methoden (SHELXS-86) [20a], die Verfeinerung erfolgte mit der vollen Matrix gegen F² (SHELXL-93) [20b]. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier Analyse entnommen und frei verfeinert mit Ausnahme von drei Lagen bei **3a** (H4, H5, H6), die nach geometrischen Gesichtspunkten festgelegt und mit dem 1,2fachen Auslenkungsparameter ihres Bindungspartners verfeinert wurden. Die Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-117377 (**3a**) bzw. CCDC-117378 (**3b**) angefordert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] a) H.-F. Klein, B. Zettel, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 9; b) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Glydysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11922; c) C. Hartbaum, G. Roth, H. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 191.
- [2] a) R. Nast, V. Pank, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 265; b) K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1531; c) K. Onitsuka, Y. Harada, F. Takei, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 643; d) F. Leroux, R. Stumpf, H. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1225.
- [3] a) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. S. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C43; b) M. S. Khan, S. J. Davies, A. K. Kakkar, D. Schwartz, B. Lin, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 87; c) A. Sebald, C. Stader, B. Wrackmeyer, W. Bensch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 233.
- [4] a) K. Osakada, T. Takizawa, T. Yamamoto, *Organometallics* **1995**, *14*, 3531; b) S.-M. Kuang, Z.-Z. Zhang, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1115.
- [5] a) G. A. Chukhadzhyan, Z. K. Evoyan, L. N. Melkonyan, *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 1114; b) J. Burgess, M. E. Howden, R. D. W. Kemmitt, N. S. Sridhara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1577; c) E. van der Voort, A. L. Spek, W. de Graaf, *Acta Crystallogr.* **1987**, *C 43*, 2311; d) C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 2053; e) H.-F. Klein, B. D. Zettel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 343; f) G. Mann, D. Baranano, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9205.
- [6] a) C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375; b) S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim **1998**, S. 99.
- [7] H. A. Dieck, R. F. Heck, unveröffentlicht; zitiert in R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345.
- [8] T. Jeffery, *Synthesis* **1987**, 70.
- [9] C.-H. Liu, C.-H. Cheng, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, *Organometallics* **1994**, *13*, 1832.
- [10] M. Weigelt, D. Becher, D. Ströhl, C. Bruhn, E. Poetsch, D. Steinborn, *Monatsh. Chem.* **1998**, *129*, 1329.
- [11] N. W. Alcock, L. Judd, P. G. Pringle, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, L13.
- [12] C. J. Jameson in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH Publishers, Deerfield Beach **1987**, S. 205.
- [13] *Cambridge Structural Database (CSD)*, Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge (UK).
- [14] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.
- [15] J. Manna, K. D. John, M. D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 79.
- [16] a) U. Behrens, K. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 273; b) T. Yasuda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2888; c) W. de Graaf, S. Harder, J. Boersma, G. van Koten, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 545; d) K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 101; e) A. Bacchi,

- M. Carcelli, M. Costa, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1994**, *124*, 429.
- [17] M. Makosza, M. Fedorynski, *Rocz. Chem.* **1975**, *49*, 1779.
- [18] a) G. C. M. Lee, B. Tobias, J. M. Holmes, D. A. Harcourt, M. E. Garst, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9330;
b) T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 909.
- [19] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.
- [20] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Deutschland, 1993.
- [21] M. N. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Oak Ridge (TN) 1996.