

# Organo-Palladium(II)-Verbindungen mit PdC<sub>4</sub>-Koordination: Phenylethynyl- und Methylphenylethynylkomplexe

## Organo Palladium(II) Complexes with PdC<sub>4</sub> Coordination: Phenylethynyl- and Methylphenylethynylcomplexes

Dirk Walther,<sup>\*[a]</sup> Katja Lamm<sup>[a]</sup> und Helmar Görls<sup>[a]</sup>

*Dr. habil. Werner Hanke in Anerkennung und mit Dank für sein jahrzehntelanges Wirken für diese Zeitschrift gewidmet*

**Keywords:** Alkyne complexes; C–C coupling; Lithium; Methyl complexes; Palladium

**Abstract.** Tetrakis(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonato-palladium(II)] ([Pd<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>(oxam)]) reacted with Li–C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in THF with formation of [Pd(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] (**1a**). Reaction of [Pd<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>(oxam)] with a mixture of 6 equiv. Li–C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and 2 equiv. LiCH<sub>3</sub> resulted in the formation of [Pd(CH<sub>3</sub>)(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] (**2**), and the dimeric complex [Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>(thf)<sub>6</sub>] (**3**) was isolated upon reaction of [Pd<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>(oxam)] with a mixture of 4 equiv. Li–C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and 4 equiv. LiCH<sub>3</sub>. **1–3** are extremely reactive compounds, which

were isolated as white needles in good yields (60–90 %). They were fully characterized by IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>7</sup>Li-NMR spectroscopy, and by X-ray crystallography of single crystals. In these compounds Li ions are bonded to the two carbon atoms of the alkynyl ligand. **1a** reacted with Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in the presence of oxygen to form the already known complexes *trans*-[Pd(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [Pd(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. In addition, **1a** is an active catalyst for the *Heck* coupling reaction, but less active in the catalytic *Sonogashira* reaction.

### Einleitung

Die von uns kürzlich beschriebenen Palladiumkomplexe des Typs [Pd<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>(oxam)] (oxam: Oxalamidinat; acac: Acetylacetonat) [1] zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, die sie als selektive und aktive Katalysatoren z. B. für die kupferfreie *Sonogashira*- und *Negishi*-Reaktion geeignet machen [2]. Auch die *Heck*-Kopplung wird selektiv katalysiert und erfolgt, ohne dass der Zusatz von Neutralliganden notwendig ist. Durch Reaktion der Oxalamidinato-komplexe mit Lithiummethyl bzw. -phenyl gelang auch die Darstellung der Komplexe [Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>(thf)<sub>4</sub>] und [Pd<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] [3].

Um zu überprüfen, ob dieser Reaktionsweg auch zur Synthese anderer reaktiver Organometallkomplexe des Palladium(II) geeignet ist, haben wir Umsetzungen der Pd-Oxalamidinatokomplexe mit Lithiumphenylalkinyl bzw. Mischungen aus Lithiumphenylalkinyl/Lithiummethyl durchgeführt und berichten hier über die Herstellung

der Komplexverbindungen [Pd(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] (**1a**), [Pd(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>(dme)<sub>4</sub>] (**1b**), [Pd(CH<sub>3</sub>)(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] (**2**) und [Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>(dme)<sub>2</sub>] (**3**), deren Konstitution NMR-spektroskopisch und durch Kristallstrukturanalysen ermittelt wurden.

### Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten AC 200 (<sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 50.3 MHz) und AC 400 (<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, <sup>7</sup>Li-NMR: 155.5 MHz, <sup>31</sup>P-NMR: 81.0 MHz) der Firma BRUKER bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels. Die Massenspektren wurden an den Geräten MAT SSQ 710 und MAZ 95 XL der Firma FINNIGAN gemessen. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde das FT-IR P ERKIN-ELMER System 2000 verwendet. Die Proben wurden entweder als Verreibung in Nujol oder als KBr-Pressling vermessen.

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzungen wurde das Gerät LECO CHNS-932 verwendet. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP 9000 der Firma CHROMPACK unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas und einem FID als Detektor durchgeführt. Für GC-MS-Untersuchungen wurde Helium als Trägergas und das Massenspektrometer vom Typ MAZ 95 XL verwendet. Für alle gaschromatographischen Messungen wurden Säulen vom Typ CP-

\* Prof. Dr. D. Walther  
Fax: +49-(0)-3641-948102  
E-Mail: Dirk.Walther@uni-jena.de  
[a] Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Universität Jena  
Lessingstraße 8  
07743 Jena, Germany

Sil-5 mit einem Innendurchmesser von  $d_{\text{innen}} = 0,25$  mm verwendet. Die Proben aus Heck- und Sonogashira-Reaktionen wurden auf einer Säule mit einer Länge von 10 m, einer Schichtdicke von  $d_f = 0,12$   $\mu\text{m}$  und einem Vordruck von 50 kPa analysiert. Das zur Analyse der Proben aus den katalytischen Reaktionen verwendete Temperaturprogramm lautet: 40 °C: 2 min isotherm, Heizrate: 20 °C/min, Endtemperatur: 300 °C.

Tetrakis(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonatopalladium(II)] wurde nach Lit. [1] hergestellt. Phenylacetylen wurde vor der Verwendung unter Argon destilliert, Methylithium (1,6 M in Ethylether) und Triphenylphosphan (Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Tetrahydrofuran (THF), Dimethylether (DME) und Toluol (Aldrich) wurden zunächst über KOH getrocknet, unter Argon destilliert, dann mit Na/Benzophenon getrocknet und erneut unter Argon destilliert. Die Präparation der Verbindungen erfolgte mittels Schlenktechnik unter Argon als Schutzgas. Alle Messungen wurden ebenfalls unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit von 1–3 konnten keine Elementaranalysen durchgeführt werden.

**[Pd(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>(thf)<sub>4</sub>] (1a):** Phenylacetylen (2,4 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt, danach wurde Methylithium (1,6 M Lösung in Diethylether; 2,4 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde sofort auf Raumtemperatur erwärmt. Eine starke Gasentwicklung und eine Farbänderung nach orange zeigte die Bildung von Lithiumphenylacetylid an, das zu einer auf –78 °C gekühlten Suspension von Tetrakis(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonatopalladium(II)] (0,3 mmol) in THF (80 mL) gegeben wurde. Anschließend wurde sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei 0 °C begann sich der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplex zu lösen, und es entstand eine klare, gelbe Reaktionslösung. Diese wurde durch Kälteedestillation auf 20–25 mL eingeeengt und anschließend bei –25 °C gekühlt. Es kristallisierten feine weiße Nadeln, die filtriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet wurden. Der Komplex reagiert sehr empfindlich auf Spuren von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und sollte bei –25 °C gelagert werden. Ausbeute: 90 %. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei 4 °C aus THF erhalten.

**MS (EI):**  $m/z = 202$  ([C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡C–C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 100 %), 102 ([C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–C≡CH]<sup>+</sup>, 15 %); **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 7.27$  (d, 8 H, CH-aromat., Phenyl), 7.11 (t, 8 H, CH-aromat., Phenyl), 7.01 (t, 4 H, CH-aromat., Phenyl), 3.62 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>, THF), 1.77 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>, THF). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 131.6$ ; 128.2; 125.3 (Phenyl, CH-aromat.), 129.8 (Phenyl, C<sub>quart.</sub>), 112.6; 109.0 (Ethinyl, C<sub>quart.</sub>), 68.1; 26.3 (CH<sub>2</sub>, THF). **<sup>7</sup>Li-NMR** (156 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 8.0$ . **IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2085$  (C≡C, Phenylethinyl), 1592, 1567 ( $\nu$  C=C-aromat., Phenyl), 1484 ( $\delta$  CH<sub>2</sub>, THF), 892, 692 ( $\delta$ ,  $\gamma$  CH-aromat., Phenyl), 762, 751 ( $\gamma$  CH<sub>2</sub>, THF,  $\delta$  CH-aromat., Phenyl) cm<sup>-1</sup>.

**[Pd(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>(dme)<sub>2</sub>] (1b):** Nach dem Einengen der obigen Reaktionslösung und Zugabe von 10 mL DME wurden bei 4 °C Einkristalle erhalten, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

**[Pd(CH<sub>3</sub>)(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>] (2):** Eine Lösung von Phenylethinylithium (1,8 mmol) in trockenem THF (5 mL) wurde auf –78 °C gekühlt und zu einer auf –78 °C gekühlten Suspension von Tetrakis(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonatopalladium(II)] (0,3 mmol) in THF (80 mL) gegeben. Anschließend wurde Methylithium (1,6 M Lösung in Diethylether; 0,3 mmol) zugetropft. Die

Reaktionsmischung wurde sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei ca. 0 °C löste sich der Palladium(II)-Oxalamidinatkomplex, und es entstand eine klare, gelbe Reaktionslösung. Diese wurde über Kieselgur filtriert. Die klare Reaktionslösung wurde durch Kälteedestillation auf 5 mL eingeeengt, und es wurde Toluol (10 mL) zugegeben. Diese Mischung wurde anschließend bei –25 °C gekühlt, wobei sich farblose Kristalle bildeten, die separiert, mit *n*-Hexan gewaschen und vorsichtig im Feinvakuum getrocknet wurden. Der Komplex reagiert sehr empfindlich auf Spuren von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und sollte bis zu seiner Verwendung in Lösung bei –25 °C aufbewahrt werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei 4 °C aus THF/Toluol erhalten. Ausbeute: 70 %, farblose Kristalle.

**MS (EI):**  $m/z$  (%) = 115 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 202 (35) [[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡C–C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 306 (40) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 7.30$  (d, 2 H, CH-aromat., Phenyl), 7.22–7.16 (m, 5, 5 H, CH-aromat., Phenyl), 7.13–7.06 (m, 5, 5 H, CH-aromat., Phenyl), 6.97 (t, 2 H, CH-aromat., Phenyl), 3.62 (m, CH<sub>2</sub>, THF), 1.77 (m, CH<sub>2</sub>, THF), 0.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.62$ –6.86 (m, CH-aromat., Phenyl + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 3.56 (s, 16 H, CH<sub>2</sub>, THF), 1.37 (s, 16 H, CH<sub>2</sub>, THF), 0.28 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 132.0$ ; 130.4 (Phenyl, C<sub>quart.</sub>), 131.7; 131.3; 128.5; 128.2; 124.7; 124.6 (Phenyl, CH-aromat.), 126.3; 121.3; 114.3; 109.8 (Ethinyl, C<sub>quart.</sub>), 68.1; 26.3 (CH<sub>2</sub>, THF), –10,2 (Methyl, CH<sub>3</sub>). **<sup>7</sup>Li-NMR** (156 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 8.3$ . **IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3073$ , 3050 (CH-aromat., Phenyl), 2083 (C≡C, Phenylethinyl), 1594, 1567 ( $\nu$  C=C-aromat., Phenyl), 1485 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, Methyl, THF), 912 ( $\gamma$  CH<sub>3</sub>, Methyl), 893, 693 ( $\delta$ ,  $\gamma$  CH-aromat., Phenyl), 762, 752 ( $\gamma$  CH<sub>2</sub>, THF,  $\delta$  CH-aromat., Phenyl) cm<sup>-1</sup>.

**[Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>(THF)<sub>6</sub>] (3):** Die Verbindung wurde analog zu Komplex **1a** aus Phenylethinylithium (1,2 mmol), Methylithium (1,2 mmol) und Tetrakis(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis[acetylacetonatoPd<sup>II</sup>] (0,3 mmol) hergestellt. Die klare Reaktionslösung wurde durch Kälteedestillation zur Trockne eingeeengt, und der gelbe Rückstand wurde mit frisch getrocknetem Diethylether (80 mL) aufgenommen. Anschließend wurde die Etherlösung klar filtriert und langsam eingeeengt, bis farblose Kristalle auszufallen begannen. Die Lösung wurde bei –25 °C gekühlt, wobei sich mehr farbloser Niederschlag bildete. Zur Isolierung des Komplexes wurde die überstehende Lösung abgenommen, der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und sehr vorsichtig im Feinvakuum getrocknet. Der Komplex reagiert sehr empfindlich auf Spuren von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und sollte in Lösung bei –25 °C aufbewahrt werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung [Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>(dme)<sub>2</sub>] wurden bei 4 °C aus THF/Dimethylglykolether erhalten. Ausbeute: 60 %, farblose Kristalle.

**MS (EI):**  $m/z$  (%) = 115 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡C–CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 202 (35) [[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡C–C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 306 (40) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 7.20$  (m, 8 H, CH-aromat., Phenyl), 7.10 (m, 8 H, CH-aromat., Phenyl), 6.99 (m, 4 H, CH-aromat., Phenyl), 3.61 (m, CH<sub>2</sub>, THF), 1.77 (m, CH<sub>2</sub>, THF), –0.38 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 130.4$  (Phenyl, C<sub>quart.</sub>), 131.3; 128.2; 124.7 (Phenyl, CH-aromat.), 129.8, 111.9 (C<sub>quart.</sub>, C≡C), 68.1, 26.3 (CH<sub>2</sub>, THF), –5.5 (Methyl, CH<sub>3</sub>). **<sup>7</sup>Li-NMR** (156 MHz, [D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 8.1$ . **IR** (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2075$  (C≡C, Ethinyl), 1595, 1569 ( $\nu$  C=C-aromat., Phenyl), 1485 ( $\delta$  CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, Methyl, THF), 911, ( $\gamma$  CH<sub>3</sub>, Methyl), 898, 694 ( $\delta$ ,  $\gamma$  CH-aromat., Phenyl), 754 ( $\gamma$  CH<sub>2</sub>, THF,  $\delta$  CH-aromat., Phenyl) cm<sup>-1</sup>.

**Reaktion von 1a mit (Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pd und Luft zu trans-[Pd(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4) und [Pd(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5):** 1a (0,16 mmol) wurde unter einer Argonatmosphäre auf -78 °C gekühlt und in THF (15 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wurde bei -78 °C Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,32 mmol) gelöst in THF (20 mL) gegeben. Die Lösung färbte sich gelb-grün, und es bildete sich farblos Niederschlag. Durch Erwärmung auf Raumtemperatur entstand eine klare, gelbe Lösung, die 1 h im Wasserbad zum Sieden erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit einer Spritze trockene Luft (20 mL) zu der Lösung gegeben, die danach kräftig geschüttelt und anschließend bei 4 °C gekühlt wurde. Es bildete sich ein hellgrüner Niederschlag von Komplex 5 in der orangefarbenen Lösung, der mit *n*-Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet werden konnte. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus THF bei 4 °C erhalten. Aus der Lösung kristallisierte nach weiterem Stehen in der Kälte bei -25 °C Komplex 4 in Form farbloser quaderförmiger Kristalle aus. 4 kann auch aus 1a und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1:2) ohne Luftzusatz in der Siedehitze gewonnen werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus THF bei -25 °C erhalten.

**Komplex 4:** C<sub>52</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Pd (833,2 g mol<sup>-1</sup>) ber.(%) : C 74,95; H 4,84, gef.(%) : C 74,37; H 4,94. **MS** (APCI): *m/z* (%) = 731 (0,6) [M<sup>+</sup>-C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 647, 279 (70) [OP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H<sup>+</sup>], 263 (100) [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H<sup>+</sup>]. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 7,84–7,75 (m, 12 H, CH-aromat., P-Phenyl), 7,40–7,35 (m, 18 H, CH-aromat., P-Phenyl), 6,84–6,77 (m, 6 H, CH-aromat., ≡C-Phenyl), 6,30 (q, 4 H, CH-aromat., ≡C-Phenyl). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 132,5 (pseudo-t, C<sub>quart.</sub>, P-Phenyl), 135,1 (d); 130,8 (d); 128,6 (CH-aromat., P-Phenyl), 131,4; 127,6; 125,1 (CH-aromat., ≡C-Phenyl), C<sub>quart.</sub> Phenylethynyl nicht identifiziert (geringe Löslichkeit). **<sup>31</sup>P-NMR** (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 29,7. **IR** (Nujol): ν̄ = 3075, 3057 (CH-aromat., Phenyl), 2107 (C≡C, Phenylethynyl), 1594, 1572, 1478 (C=C-aromat., Phenyl), 908, 744, 686 (δ, γ CH-aromat., Phenyl) cm<sup>-1</sup>.

**Komplex 5:** **MS** (FAB): *m/z* (%) = 646 (4) [M-O<sup>+</sup>], 630 (32) [M-O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 553 (3) [M-O<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 384 (5) [M-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-O<sup>+</sup>], 368 (50) [M-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-O<sup>+</sup>]. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 7,35–7,26 (m, 18 H, CH-aromat., Phenyl), 7,16 (t, 12 H, CH-aromat., Phenyl). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 135,6, 134,6 (Phenyl, C<sub>quart.</sub>), 132,7 (d, J<sub>CP</sub> = 9,6 Hz), 132,1 (d, J<sub>CP</sub> = 2,5 Hz), 129,0 (d, J<sub>CP</sub> = 11,8 Hz) (CH-aromat., Phenyl). **<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 25,2. **IR** (pur): ν̄ = 3070, 3056 (CH-aromat., Phenyl), 1571, 1586, 1479 (C-C-aromat., Phenyl), 882 (ν O-O), 745, 693 (δ, γ CH-aromat., Phenyl) cm<sup>-1</sup>.

### Katalytische Reaktionen

**Sonogashira-Reaktion:** In einem typischen Experiment wurde 4-Bromacetophenon (995 mg, 5,0 mmol) zusammen mit Katalysator (0,01 mmol, 0,2 mol-%) in ein Schlenkgefäß eingewogen und mit Argon gespült. Über ein Septum wurden Phenylacetylen (613 mg, 6,0 mmol), Diethylenglykol-bis(*n*-butyl)ether (0,5 g) als interner Standard und Triethylamin (15 mL) als Base und Lösungsmittel zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend im Ölbad 48 h lang konstant auf 90 °C erhitzt. Proben mit einem Volumen von 0,5 mL wurden mit Wasser hydrolysiert und mit Diethylether (1,0 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Umsatz und Ausbeute wurden mittels GC und GC-MS ermittelt.

Typischerweise enthielt eine Stammlösung des Katalysatorkomplexes 1,25 μmol Palladiumkomplex pro 0,5 mL THF. Die Katalysatorstammlösungen konnten aufgrund der schnellen Zersetzung der Komplexe in Lösung durch Zugabe von 0,1 mL einer 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether pro 20 mL Lösungsmittel stabilisiert werden und sind anschließend mehrere Tage bei -25 °C haltbar.

Die Sonogashira-Katalyse in Anwesenheit von zusätzlichem Kupferiodid wurde in gleicher Weise unter Verwendung von CuI (0,02 mmol, 0,4 mol-%) durchgeführt, das nach Zugabe aller anderen Komponenten vor dem Erhitzen als Feststoff hinzugefügt wird.

**Neigishi-Reaktion:** 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin (0,4 mmol) und Tris(isopropyl)silylethynylzinkchlorid (2,0 mmol) wurden in THF/Toluol (5 mL/6 mL) in Gegenwart von 1a (0,08 mmol) als Katalysator umgesetzt. Nach 4 h wurde – wie in [2] beschrieben – aufgearbeitet.

**Heck-Reaktion:** 4-Bromacetophenon (1,244 g, 6,25 mmol) und Natriumacetat (574 mg, 7 mmol) wurden in einen 25 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum eingewogen und mit Argon gespült. Über das Septum wurden *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) (10 mL), Acrylsäure(*n*-butyl)ester (0,96 mL, 6,75 mmol) und Diethylenglykol-bis(*n*-butyl)ether (0,5 g) als interner Standard zugegeben. Das Reaktionsgefäß mit der Lösung wurde in ein auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebrachtes Ölbad getaucht, und nach 5 min wurde die Katalysatorlösung zugegeben (0,5 mL, 1,25 μmol Katalysator). Proben mit einem Volumen von 0,5 mL wurden nach den erforderlichen Zeitintervallen entnommen, mit Wasser (1 mL) hydrolysiert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Bestimmung der Ausbeuten und Umsätze erfolgte durch GC und GC-MS Analyse.

### Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Strukturbestimmungen und die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0,71069 Å, Graphit-Monochromator) bei -90 °C. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht [24, 25]. Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS [26]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F<sub>o</sub><sup>2</sup> verfeinert (SHELXL-97 [27]). Die Wasserstoffatome der Verbindungen wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1,2-fachen isotropen Temperaturfaktor des entsprechenden Nichtwasserstoffatoms, an dem das H-Atom gebunden ist, einbezogen [27]. XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde für die Darstellung der Strukturen verwandt.

**Kristalldaten für 1a** [28]: C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>Li<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd, M<sub>r</sub> = 813,18 g mol<sup>-1</sup>, farblose Quader, Kristallgröße 0,03 × 0,03 × 0,02 mm, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a = 8,1531(1), b = 16,0467(3), c = 16,3427(2) Å, β = 103,584(1)°, V = 2078,31(5) Å<sup>3</sup>, T = -90 °C, Z = 2, ρ<sub>calcd.</sub> = 1,299 g cm<sup>-3</sup>, μ (Mo-K<sub>α</sub>) = 4,89 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 848, insgesamt 8520 Reflexe bis h(-10/10), k(-20/20), l(-21/21) im Bereich von 1,80 ≤ θ ≤ 27,47 gemessen, Vollständigkeit θ<sub>max</sub> =

97.7 %, davon 4651 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0164$ , 3905 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 250 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{\text{obs}} = 0.0331$ ,  $wR2_{\text{obs}} = 0.0859$ ,  $R1_{\text{all}} = 0.0419$ ,  $wR2_{\text{all}} = 0.0920$ , GOOF = 1.016, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0.530 / -0.524 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 1b** [28]:  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Pd} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $M_r = 795.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , farblose Quader, Kristallgröße  $0.03 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.816(1)$ ,  $b = 15.989(3)$ ,  $c = 18.539(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112.22(3)$ ,  $\beta = 97.39(3)$ ,  $\gamma = 97.06(3)^\circ$ ,  $V = 2089.6(7) \text{ \AA}^3$ ,  $T = -90^\circ \text{ C}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.264 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 4.88 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 828$ , insgesamt 15360 Reflexe bis  $h(-10/9)$ ,  $k(-20/20)$ ,  $l(-24/23)$  im Bereich von  $1.21 \leq \theta \leq 27.45$  gemessen, Vollständigkeit  $\Theta_{\text{max}} = 99.3 \%$ , davon 9499 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0566$ , 5205 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 481 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{\text{obs}} = 0.0523$ ,  $wR2_{\text{obs}} = 0.0961$ ,  $R1_{\text{all}} = 0.1256$ ,  $wR2_{\text{all}} = 0.1184$ , GOOF = 0.929, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0.469 / -0.577 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 2** [28]:  $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{Li}_2\text{O}_4\text{Pd}$ ,  $M_r = 727.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , farblose Quader, Kristallgröße  $0.03 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8.4754(1)$ ,  $b = 16.5990(3)$ ,  $c = 29.4578(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 4144.2(1) \text{ \AA}^3$ ,  $T = -90^\circ \text{ C}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.165 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 4.82 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1520$ , insgesamt 9231 Reflexe bis  $h(-10/11)$ ,  $k(-21/21)$ ,  $l(-38/38)$  im Bereich von  $1.85 \leq \theta \leq 27.48$  gemessen, Vollständigkeit  $\Theta_{\text{max}} = 99 \%$ , davon 9231 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0000$ , 5975 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 361 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{\text{obs}} = 0.0820$ ,  $wR2_{\text{obs}} = 0.2025$ ,  $R1_{\text{all}} = 0.1347$ ,  $wR2_{\text{all}} = 0.2379$ , GOOF = 1.035, Flackparameter  $-0.04(8)$ , Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $1.020 / -0.517 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 3** [28]:  $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{Li}_4\text{O}_6\text{Pd}_2$ ,  $M_r = 1029.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , farblose Quader, Kristallgröße  $0.03 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.5336(2)$ ,  $b = 13.6981(4)$ ,  $c = 17.8758(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95.599(1)$ ,  $\beta = 95.170(1)$ ,  $\gamma = 92.001(1)^\circ$ ,  $V = 2554.07(11) \text{ \AA}^3$ ,  $T = -90^\circ \text{ C}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.339 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 7.49 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1064$ , insgesamt 19559 Reflexe bis  $h(-13/13)$ ,  $k(-16/17)$ ,  $l(-22/23)$  im Bereich von  $1.94 \leq \theta \leq 27.46$  gemessen, Vollständigkeit  $\Theta_{\text{max}} = 99.5 \%$ , davon 11610 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0336$ , 8753 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 577 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{\text{obs}} = 0.0564$ ,  $wR2_{\text{obs}} = 0.1385$ ,  $R1_{\text{all}} = 0.0822$ ,  $wR2_{\text{all}} = 0.1496$ , GOOF = 1.094, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $1.787 / -0.715 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 4** [28]:  $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Pd}$ ,  $M_r = 833.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , farblose Quader, Kristallgröße  $0.03 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 18.1050(3)$ ,  $b = 9.5793(2)$ ,  $c = 22.9710(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 3983.93(13) \text{ \AA}^3$ ,  $T = -90^\circ \text{ C}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.389 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 5.83 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1712$ , insgesamt 25574 Reflexe bis  $h(-23/23)$ ,  $k(-11/12)$ ,  $l(-29/29)$  im Bereich von  $3.59 \leq \theta \leq 27.48$  gemessen, Vollständigkeit  $\Theta_{\text{max}} = 99.7 \%$ , davon 4550 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0433$ , 3393 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 250 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{\text{obs}} = 0.0371$ ,  $wR2_{\text{obs}} = 0.0920$ ,  $R1_{\text{all}} = 0.0578$ ,  $wR2_{\text{all}} = 0.1030$ , GOOF = 1.055, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $1.036 / -0.556 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

**Kristalldaten für 5** [28] (vergl. [23]):  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $M_r = 735.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , farblose Quader, Kristallgröße  $0.03 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 16.1632(3)$ ,  $b = 11.2925(2)$ ,  $c = 18.5133(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.876(1)^\circ$ ,  $V = 3378.71(10) \text{ \AA}^3$ ,  $T = -90^\circ \text{ C}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 1.445 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 6.82 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1512$ , insgesamt 22621 Reflexe

bis  $h(-19/20)$ ,  $k(-13/14)$ ,  $l(-23/24)$  im Bereich von  $2.11 \leq \theta \leq 27.49$  gemessen, Vollständigkeit  $\Theta_{\text{max}} = 99.6 \%$ , davon 7718 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0369$ , 6280 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , 415 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{\text{obs}} = 0.0338$ ,  $wR2_{\text{obs}} = 0.0907$ ,  $R1_{\text{all}} = 0.0472$ ,  $wR2_{\text{all}} = 0.1016$ , GOOF = 0.794, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum:  $0.753 / -0.676 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ .

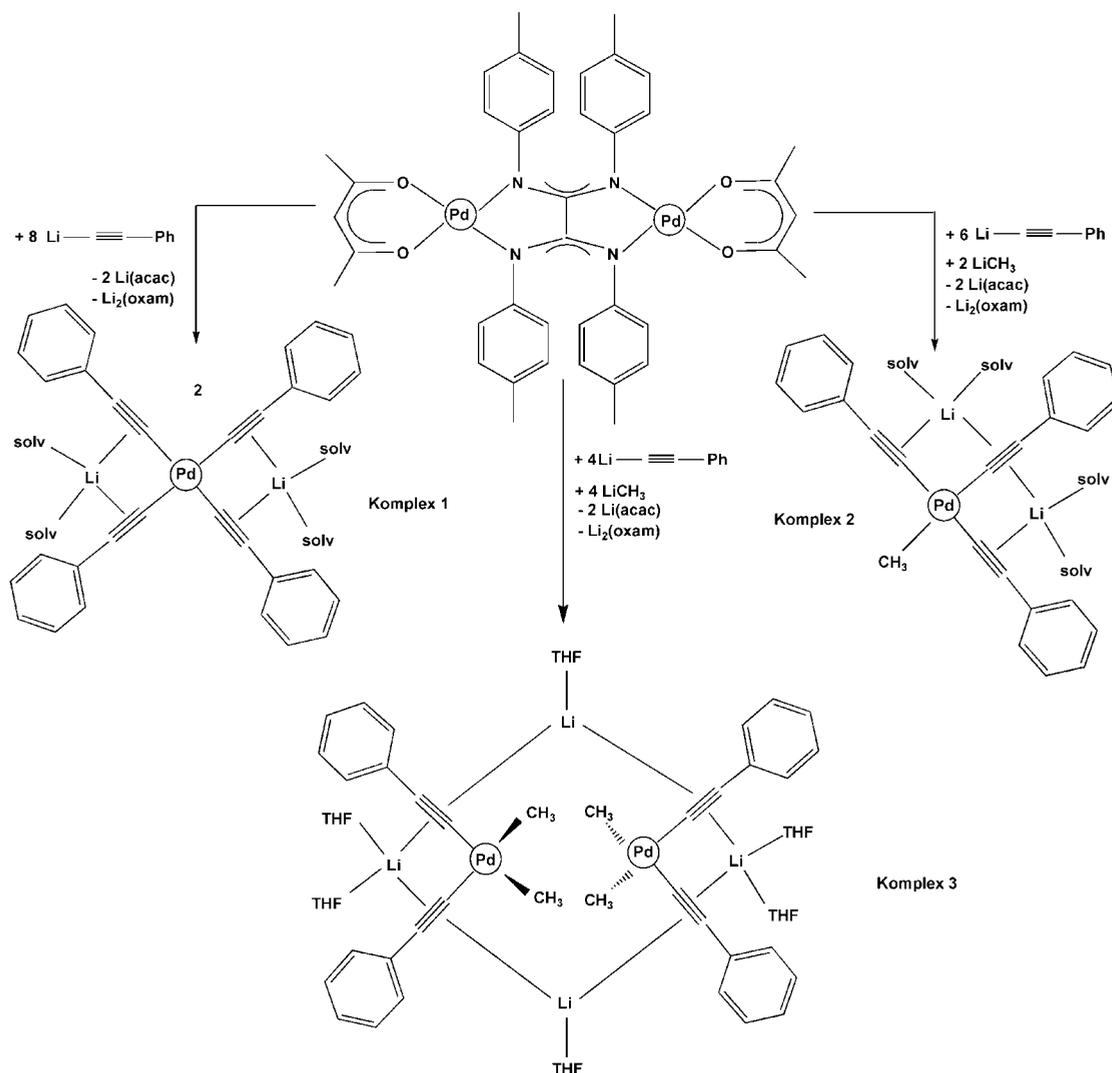
## Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von Tetrakis(*p*-tolyl)oxalamidinato-bis-[acetylacetonatopalladium(II)] mit acht Äquivalenten Phenylethynyllithium (Schema 1) bei  $-78^\circ \text{ C}$  in THF führt nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur zu einer klaren gelben Lösung, die den Komplex  $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$  (**1a**) zusammen mit zwei Äquivalenten Lithiumacetylacetonat und einem Äquivalent Dilitiumtetrakis(*p*-tolyl)oxalamidinat ( $\text{Li}_2\text{oxam}$ ) enthält. Nach Einengen der Lösung kristallisiert in der Kälte das Tetrakis(phenylethynyl)palladat  $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_2(\text{THF})_4]$  (**1a**) in Form feiner weißer Nadeln aus und kann mit einer Ausbeute von 90 % isoliert werden. Offenbar stabilisiert der chelatisierende Oxalamidinatligand die einzelnen Zwischenschritte der vierfachen Alkinylierung der Palladium(II)-Atome so wirkungsvoll, dass Zersetzungsreaktionen unterbleiben – ein Effekt, der auch bei der Organylierung mit Methyl- oder Phenyllithium beobachtet wurde [3] und der auch für die Synthese des Komplexes **2**  $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_3\text{Li}_2(\text{THF})_4]$  aus einem Äquivalent Oxalamidinatkomplex, sechs Äquivalenten Phenylethynyllithium und zwei Äquivalenten Methyllithium genutzt werden kann (Schema 1, Ausbeute: 70 %).

Für die Synthese von **1a** und **2** ist auch  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_8\text{Li}_4(\text{THF})_4]$  [3] ein geeigneter Ausgangskomplex, der mit Phenylacetylen entweder unter vollständigem Austausch der Methylgruppen gegen Phenylacetylid zu Komplex **1a** führt – wenn ein großer Überschuss an Li-Phenylacetylid (16 Äquivalente) verwendet wird – oder der den Methylphenylacetylidkomplex **2** liefert, wenn geringere Mengen (8 Äquivalente) eingesetzt werden. **1a** und **2** werden aber nach diesem Reaktionsweg nur in relativ geringen Ausbeuten (ca. 25 %) isoliert, obwohl die Methanbildung vollständig erfolgt. Ursache für die geringen Ausbeuten sind Zersetzungsreaktionen unter Palladiumbildung, die zum Teil bereits bei der Bildung der Zwischenprodukte ablaufen.

Die dimere Komplexverbindung  $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3)_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Li}_4(\text{THF})_6]$  (**3**) wurde durch Reaktion des Palladium(II)-Oxalamidinatkomplexes mit vier Äquivalenten Phenylethynyllithium und vier Äquivalenten Methyllithium als farbloser mikrokristalliner Feststoff erhalten (Schema 1) (Ausbeute: 60 %). **1–3** sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, die durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie in Lösung und im Festzustand durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **1a** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  treten die Signale der Protonen der koordinierten THF-Moleküle bei 3,62 und 1,77 auf. Die drei Protonensignale

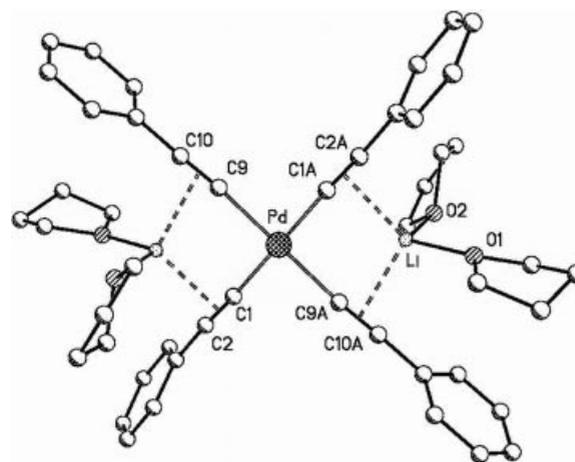


**Schema 1.** Synthesen der Komplexe 1–3.

der Phenylgruppen im Verhältnis 1:2:2 bei 7,01, 7,11 und 7,27 ppm belegen eine symmetrische Struktur. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich vier Signale sowie zwei Signale für die Alkin-Kohlenstoffatome bei 112,6 und 109,0 ppm. Dieser einfache Signalsatz für die Phenylethynylliganden zeigt ebenfalls, dass die vier Phenylacetylid-Liganden chemisch äquivalent sind und **1a** eine symmetrische Struktur in Lösung besitzt. Im <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum wird daher erwartungsgemäß nur ein Signal bei 8,0 ppm beobachtet.

Im EI-Massenspektrum können keine Palladium enthaltenden Produkte identifiziert werden, weil unter den Bedingungen der Messung Zersetzung zu elementarem Palladium erfolgt. Es werden lediglich Kupplungsprodukte der Liganden beobachtet. Der Basispeak entspricht mit *m/z* = 202 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin. Die charakteristische Absorptionsbande der Valenzschwingung der C≡C-Dreifachbindung liegt im IR-Spektrum bei 2085 cm<sup>-1</sup>.

Die Struktur von **1a** wurde im Festkörper mit den aus THF bei 4 °C erhaltenen Einkristallen anhand einer Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1a**; ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Pd–C1 2.013(2), Pd–C9 2.006(2), Li–O1 1.941(4), Li–O2 1.937(4), Li–C1 2.252(4), Li–C2 2.468(4), Li–C9 2.238(4), Li–C10 2.410(4), C1–C2 1.212(3), C9–C10 1.211(3), C1–Pd–C9 90.70(8), C1–Pd–C9A 89.30(8), C1–Pd–C1A 180, C9–Pd–C1A 89.30(8), C9A–Pd–C1A 90.70(8), C9–Pd–C9A 180.

Danach ist das Palladium(II)-Atom quadratisch-planar von vier  $\sigma$ -gebundenen Carbanionen der Phenylethynyl-liganden umgeben. Der C1–Pd–C9-Winkel beträgt  $90,70(8)^\circ$  und der C9–Pd–C1A-Winkel  $89,30(8)^\circ$ . Die Phenylringe der vier Phenylethynylliganden sind aus der Ebene der PdC<sub>4</sub>-Einheit heraus gedreht. An je zwei gegenüberliegenden Seiten des PdC<sub>4</sub>-Quadrates werden die beiden Lithiumionen über die C $\equiv$ C-Dreifachbindungen der Alkynyl-liganden unter Ausbildung von Li–(C $\equiv$ C)–Pd-Brücken koordiniert. Die C $\equiv$ C-Dreifachbindungen sind durch die zusätzliche Koordination der Lithiumionen aufgeweitet und haben Längen von 1,212(3) (C1–C2): und 1,211(3) Å (C9–C10). Die Lithiumionen sind von zwei Alkynylliganden und zwei THF-Molekülen koordiniert. Die Pd–C(sp)-Bindungslängen **1** betragen 2,013(2) bzw. 2,006(2) Å und die Li–C-Bindungslängen zu den direkt an das Palladium(II)-Ion gebundenen Carbanionen 2,252(4) (Li–C1) und 2,238(4) Å (Li–C9). Die Li–C-Abstände zu den phenyl-substituierten Kohlenstoffatomen der C $\equiv$ C-Dreifachbindung sind mit 2,468(4) (Li–C2) und 2,410(4) Å (Li–C10) zwar um ca. 0,2 Å länger, sie liegen damit aber auch im bindenden Bereich von Li–C-Bindungen, so dass von einer Wechselwirkung der Lithium-Ionen mit der gesamten C $\equiv$ C-Gruppe ausgegangen werden kann.

Zum Vergleich können die bindenden Li–C-Abstände des Methylpalladats mit Werten zwischen 2,396(7) Å und 2,444(7) Å und des Phenylpalladats mit Werten zwischen 2,258(9) Å und 2,368(9) Å herangezogen werden [3]. Auch in vergleichbaren Komplexen mit Lithium-Acetylid-Koordination liegen die Unterschiede bei den relevanten Bindungslängen der Lithium-Ionen zu den zwei Alkin-Kohlenstoffatomen in einem ähnlichen Bereich wie für den Komplex **1**; so z. B. in einem alkinylsubstituierten Molybdän-Komplex mit Li–C-Bindungslängen von 2,260(13) (Li–C1) und 2,354(13) Å (Li–C2) [4] und im Zirkonium(IV)-Komplex [Zr(C $\equiv$ C–R)<sub>5</sub>(THF)<sub>3</sub>Li] mit Li–(C $\equiv$ C)-Bindungslängen von 2,329(14) Å und 2,871(15) Å [5].

Kristallisiert man den Komplex **1a** nicht in THF, sondern in Dimethoxyethan (DME) aus, dann bildet sich [Pd(C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(DME)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>] (**1b**). In dieser Verbindung werden die Lithium-Ionen von je einem dme über dessen zwei Sauerstoffatome chelatisierend koordiniert. Die Kristallstrukturanalyse (nicht gezeichnet) belegt, dass die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel von **1a** und **1b** sehr ähnlich sind. Der einzige signifikante Unterschied besteht im O1–Li–O2 Bindungswinkel, der im Fall des chelatisierenden Dimethoxyethans im Komplex **1b** nur  $85,1(2)^\circ$  beträgt, während er im Komplex **1a** mit zwei THF-Molekülen annähernd den Wert des Tetraederwinkels erreicht ( $105,9^\circ$ ).

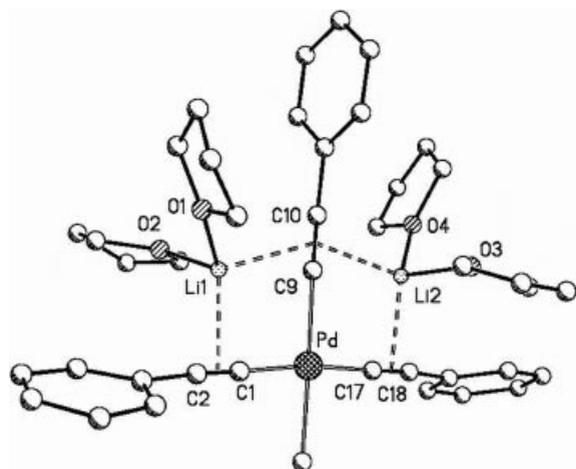
Allgemein sind die homoleptischen Palladium(II)-Alkynylkomplexe die am wenigsten untersuchten der Nickeltriade [6–8]. So wurden zwar von *Nast* bereits Komplexe der Zusammensetzung [Pd<sup>II</sup>(C $\equiv$ CR)<sub>4</sub>M<sup>I</sup><sub>2</sub>] mit M<sup>I</sup> = K und R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> beschrieben [9, 10], doch sind weder NMR-Spektren noch Kristallstrukturen bekannt. Auch die Strukturen der Dikalium-tetraalkynylpalladate [Pd<sup>II</sup>(DPPN)<sub>4</sub>K<sub>2</sub>] (DPPN = 2,2-diphenyl-4-pentin-

nitril) und des wahrscheinlich polymeren [Pd<sup>II</sup>(p-(C $\equiv$ C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>K<sub>2</sub>], sind bisher nicht geklärt [7, 11]. Die bisher einzige Arbeit, in der ein Dilithium-tetrakis-(alkynyl)palladat ([Pd<sup>II</sup>(C $\equiv$ C–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>]) erwähnt ist, enthält lediglich die NMR-Daten des Komplexes [6]. Ein Palladium-Komplex der Zusammensetzung [Pd(C $\equiv$ C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(HC $\equiv$ C–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] mit Phenylethynylliganden ohne zusätzlich koordinierte Alkalimetalle wird bei der Hydrierung von Phenylacetylen mit Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Zwischenprodukt postuliert [12]. Die analogen Dilithium-tetraalkynylpalladate [Ni<sup>II</sup>(C $\equiv$ C–R)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>] sind ebenfalls darstellbar [9, 10]. Im Gegensatz zu den Palladium(II)-Komplexen wurden die Platin(II)-Alkynylkomplexe [Pt<sup>II</sup>(C $\equiv$ C–R)<sub>4</sub>K<sub>2</sub>] intensiv untersucht. Sie zeigen die höchste thermische Beständigkeit der Übergangsmetall-Alkynylkomplexe der Nickeltriade [13–15].

Das EI-Massenspektrum von **2** zeigt keinen Peak, der einem palladiumhaltigen Fragment zuzuordnen ist, weil unter den Bedingungen der Messung Zersetzung erfolgt. Dafür wird ein Peak bei  $m/z = 115$  gefunden, der dem Kupplungsprodukt zwischen Phenylethynyl- und Methyl-liganden (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–C $\equiv$ C–CH<sub>3</sub>) entspricht. Auch der Peak des Phenylethynyl-Dimers bei  $m/z = 202$  und der Peak des Cyclotrimerisierungsproduktes dreier Phenylethynylliganden bei  $m/z = 306$  wird beobachtet.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt Komplex **2** in [D<sub>8</sub>]THF im Aromatenbereich ein Dublett bei 7,30, zwei Multipletts bei 7,22–7,16 und 7,13–7,06 ppm und ein Triplett bei 6,97 ppm, also Signale, die den Phenylgruppen des Phenylacetyls zuzuordnen sind. Außerdem tritt ein Signal bei 0,23 ppm auf, das einer verbliebenen Methylgruppen am Palladium(II)-Atom zugeordnet werden kann. Die Intensität der Signale der aromatischen Protonen der Phenylethynyl-Liganden zu dem der aliphatischen Protonen verhält sich wie 5:1. Nimmt man das Protonenresonanzspektrum der isolierten Verbindung in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> auf, sind die Signale koordinierter THF-Moleküle bei 3,62 und 1,77 ppm zu beobachten, deren Integral das Verhältnis von einer Methylgruppe zu vier THF-Molekülen ergibt. Im <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei 8,3 ppm. **2** ist also ein Palladium(II)-Komplex mit einem Methyl-liganden und drei Phenylethynylliganden, der die Zusammensetzung [Pd(CH<sub>3</sub>)(C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>] hat. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist konsistent mit dieser Zusammensetzung: Ein Signal im Alkylbereich bei –10,2 ppm ist der Methylgruppe zuzuordnen, und es treten zwei Signalsätze für zwei chemisch unterschiedliche Phenylethynylliganden auf. Den quartären Alkin-Kohlenstoffatomen können die vier Signale bei chemischen Verschiebungen von 126,3; 121,3; 114,3 und 109,8 ppm zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum der Verbindung **2** tritt die charakteristische Absorptionsbande der Valenzschwingung der C $\equiv$ C-Dreifachbindung bei 2083 cm<sup>–1</sup> auf. Aus einer THF/Toluol-Mischung konnten Einkristalle der Verbindung **2** isoliert werden, so dass die Molekülstruktur im Festkörper mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Die erhaltene Molekülstruktur des Komplexes



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2**; ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Pd–C1 2.000(8), Pd–C9 2.066(8), Pd–C17 2.004(8), Pd–C25 2.082(8), Li1–C1 2.197(19), Li–C9 2.230(18), Li2–C9 2.222(18), Li2–C17 2.239(18), C1–C2 1.188(11), C9–C10 1.195(11), C17–C18 1.225(11), C1–Pd–C9 92.9(3), C1–Pd–C17 173.7(3), C1–Pd–C25 86.8(3), C9–Pd–C17 93.4(3), C9–Pd–C25 178.7(3), C17–Pd–C25 86.9(3).

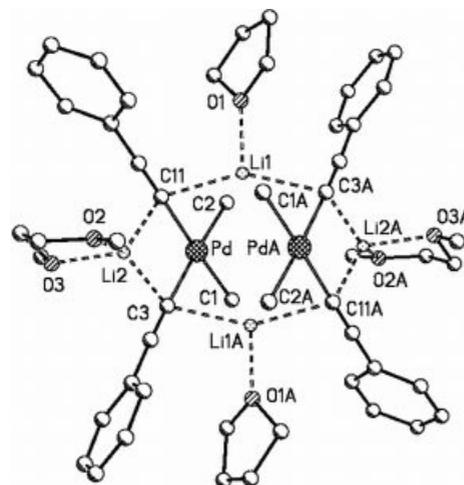
[Pd(CH<sub>3</sub>)(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>] ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

Die zwei Lithium-Ionen werden von zwei Alkynylliganden und zwei THF-Molekülen koordiniert und verbrücken jeweils zwei Phenylethynylliganden miteinander. Die Bindungsabstände sind denen in Komplex **1a** sehr ähnlich. Der der Methylgruppe gegenüber liegende Alkynylligand koordiniert zwei Lithiumionen und das Palladium(II)-Atom. Die Ebenen der Phenylringe stehen annähernd senkrecht zu der PdC<sub>4</sub>-Koordinations Ebene.

Mit dieser Struktur erklärt sich auch das Auftreten von zwei Signalsätzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für zwei chemisch unterschiedliche Phenylethynylliganden. Die der Methylgruppe benachbarten Alkynylliganden sind in ihrer chemischen und elektronischen Umgebung gleich. Der Phenylethynylligand, der in *trans*-Stellung zu der Methylgruppe steht, unterscheidet sich jedoch von diesen beiden, denn er koordiniert zwei Lithium(I)-Ionen und verursacht dadurch andere chemische Verschiebungen.

Im EI-Massenspektrum des Komplexes **3** treten ähnliche Peaks von Kupplungsprodukten zwischen Methyl- und Phenylethynylliganden auf, wie im EI-Massenspektrum des Methyltri(phenylethynyl)palladats **2**. Der Basispeak bei *m/z* = 115 ist dem Kupplungsprodukt Methylphenylacetylen zuzuordnen. Mit geringeren Intensitäten sind auch die Peaks der dimeren und trimeren Kupplungsprodukte der Phenylethynylliganden bei *m/z* = 202 und 306 zu beobachten.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes **3** in [D<sub>8</sub>]THF zeigt im Aromatenbereich die Signale der Protonen der Phenylethynylliganden bei von 7,20, 7,10 und 6,99 ppm. Die Protonen der Methylgruppen geben ein Singulett bei –0,38 ppm. Das Verhältnis Methylgruppen zu Phenylethynylliganden lässt sich anhand der Integrale der Signale im



**Abbildung 3.** Molekülstruktur des symmetrieunabhängigen Moleküls **3**; ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Pd–C1 2.084(5), Pd–C2 2.084(6), Pd–C3 2.041(6), Pd–C11 2.039(5), Li1–O1A 1.978(10), Li1–C11 2.330(10), Li1–C3A 2.319(10), C1–Pd–C2 84.8(2), C1–Pd–C3 89.8(2), C1–Pd–C11 175.2(2), C2–Pd–C3 174.4(2), C2–Pd–C11 90.6(2), C3–Pd–C11 94.7(2); Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: A: –x + 1, –y, –z.

Protonenresonanzspektrum zu 1:1 bestimmen. Ein Palladium(II)-Atom wird also sowohl von zwei Alkynyl- als auch von zwei Alkylgruppen koordiniert. Man beobachtet auch geringfügig separierte Signale neben den Signalen des deuterierten Lösungsmittels, die den Protonen koordinierter THF-Moleküle entsprechen. Die Anzahl der koordinierten Solvensmoleküle lässt sich auf Grund der Überlappung mit den Lösungsmittelsignalen jedoch nicht bestimmen. In anderen deuterierten Lösungsmitteln, wie C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ist der Komplex **3** nur unter Zersetzung löslich. Im <sup>7</sup>Li-Resonanzspektrum ist nur ein einzelnes Signal bei 8,1 ppm zu finden, und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum tritt nur ein einzelner Signalsatz für die Phenylethynylliganden auf, der die chemische Äquivalenz der koordinierten Alkynylliganden belegt. Für die zwei ebenfalls chemisch äquivalenten Methylgruppen findet man ein einzelnes Signal bei –5,5 ppm. Die charakteristische Absorptionsbande der Valenzschwingung der Dreifachbindung im IR-Spektrum liegt bei 2075 cm<sup>–1</sup>.

Aus einer THF/Dimethylglykoether-Mischung konnten Einkristalle von **3** isoliert werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur des resultierenden dimeren Pd-Komplexes [Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub>] (**3**) ist in Abbildung 3 dargestellt.

Die zwei Palladium(II)-Atome sind jeweils quadratisch-planar von zwei Methyl- und zwei Phenylethynylliganden koordiniert. Dabei befinden sich zwei gleiche Liganden jeweils in *cis*-Stellung zueinander. Die zwei Phenylethynylliganden jedes Palladiumatoms koordinieren je zwei Lithiumionen pinzettenartig über die C≡C-Dreifachbindungen unter Ausbildung von Pd–(C≡C)–Li-Brücken. Die zwei monomeren, quadratisch-planaren PdC<sub>4</sub>-Einheiten ordnen sich – um 180° gedreht – parallel zueinander an. Bedingt durch diese Drehung liegen gleiche Liganden der zwei PdC<sub>4</sub>-Mo-

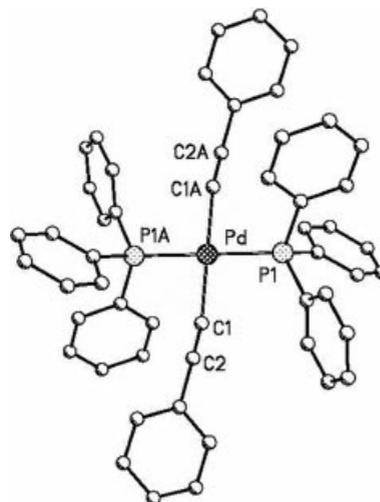
nomere auf gegenüberliegenden Seiten des Komplexes. Die beiden Monomereinheiten werden über zwei Lithiumionen verbrückt, welche von jeweils zwei Phenylethynylliganden koordiniert werden, die sich an zwei verschiedenen Palladium(II)-Atomen befinden. Die Phenylgruppen sind aus der PdC<sub>4</sub>-Koordinationssebene um annähernd 90° herausgedreht.

Die Pd–CH<sub>3</sub>-Bindungslängen von 2,084(5) sind kürzer als die Pd–CH<sub>3</sub>-Bindungen im Methylpalladat [Pd<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Li<sub>4</sub>(THF)<sub>4</sub>] [2,120(3)–2,143(3) Å]. Die Pd–C-Bindungslängen zu den Phenylethynyl- und Phenylethinliganden betragen 2,041(6) Å (Pd–C3) und 2,039(5) Å (Pd–C11). Diese Bindungen sind – wahrscheinlich wegen der Koordination von jeweils zwei Lithiumionen pro Alkynylligand – länger als im Tetrakis(phenylethynyl)palladat [Pd(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>] (**1a**). Der Bindungswinkel der zwei Alkynylliganden (C3–Pd–C11) ist mit 94,7(2)° etwas größer als der der Methyliganden.

Um zu überprüfen, ob **1a** mit Pd(0)-Komplexen unter Synproportionierung reagiert, wurde die Verbindung mit zwei Äquivalenten Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in THF umgesetzt. Auch nach einstündigem Erhitzen wurde überraschenderweise keine Umsetzung von **1a** beobachtet. Gibt man jedoch zu einer solchen Reaktionsmischung in THF, bestehend aus zwei Äquivalenten Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und einem Äquivalent **1a**, mittels einer Spritze Luft zu, können bei 4 °C grüne Kristalle der Zusammensetzung [Pd<sup>II</sup>(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**) isoliert werden. Durch Kristallisation bei –25 °C fällt als zweites Reaktionsprodukt *trans*-Bis(phenylethynyl)-bis(triphenylphosphin)palladium(II) (**4**) in farblosen Quadern aus. Beide Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch und im Festzustand durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert (siehe Experimenteller Teil).

In der Reaktionslösung dissoziiert offenbar zuerst ein Phosphanligand vom Palladium(0)-Komplex Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ab, und die anschließende Reaktion des entstehenden Komplexes Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit molekularem Sauerstoff führt zur Oxidation der Palladium(0)-Atome unter Freisetzung von weiterem Triphenylphosphan, das dann zwei Phenylethynylliganden an jedem Palladium(II)-Atom unter Bildung von **4** substituiert. Die Bildung von **4** erfolgt auch, wenn **1a** mit drei Äquivalenten Triphenylphosphan in THF eine Stunde zum Sieden erhitzt wird. *trans*-[Pd(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) [16–18] und [Pd(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **5** [19–23] sind bereits bekannt, und die Festkörperstruktur von **5** als Toluoladdukt wurde bereits ermittelt [23]. Abbildung 4 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von Komplex **4**.

Das Palladium(II)-Atom ist quadratisch-planar von zwei  $\sigma$ -gebundenen Phenylethynylliganden und zwei Triphenylphosphan-Liganden koordiniert. Die beiden Alkynylliganden nehmen eine *trans*-Konfiguration mit einem C1–Pd–C1A-Winkel von 180° ein. Die Pd–C-Bindungslänge der Phenylethynylliganden beträgt 2,092(3) Å. Sie ist damit signifikant länger als im Ausgangskomplex **1a** und in **3**. Die Pd–P-Bindungen liegen mit 2,3264(6) Å im typischen Bereich dieser Bindungen, und die Phenylringe liegen in der PdC<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Ebene. Erwartungsgemäß sind die C≡C-Bindungslängen



**Abbildung 4.** Molekülstruktur von **4**; ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°: Pd–C1 2.092(3), Pd–P1 2.3264(6), C1–C2 1.062(4), C1–Pd–P1 92.02(7), C1–Pd–P1A 87.98(7), C1–Pd–C1A 180, P1–Pd–P1A 180, P1–Pd–C1A 87.98(7), P1A–Pd–C1A 92.03(7); Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: A:  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ .

der Alkynylliganden mit 1,062(4) Å (C1–C2) wesentlich kürzer als in den Alkynylpalladaten **3** und **1a**. Dies ist auf die im Komplex **4** nicht vorhandene  $\pi$ -Koordination von Lithiumionen über die C≡C-Dreifachbindungen zurückzuführen, die in **1–3** zur signifikanten Aufweitung dieser Bindungen führt.

In der katalytischen Sonogashira-Kupplung zwischen 4-Bromacetophenon und Phenylacetylen mit und ohne Zusatz von Kupfer(I)iodid zeigt Komplex **1a** nur eine geringe katalytische Aktivität. In 30 Stunden Reaktionszeit werden lediglich 19 % des 4-Bromacetophenons zu 4-Acetyltolan umgesetzt. Wird Kupferiodid zum Katalysesystem zugesetzt, geht der Umsatz sogar auf 6 % zurück. Diese geringe katalytische Aktivität von **1a** bestätigt die Befunde von Negishi et al. mit [Pd(C≡C–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>] als Katalysator [6]. Allerdings trifft die dort getroffene Erklärung, wonach an diesem Komplex reduktive Eliminierungsreaktionen inhibiert werden, für **1a** so nicht zu, denn bei der kupferfreien Sonogashira-Kupplung mit **1a** werden Di- und Trimere des Phenylacetylens – also Produkte der reduktiven Eliminierung – gebildet, wobei fast die gesamte Menge des eingesetzten Alkins verbraucht wird.

Die für die Sonogashira-Reaktion beobachtete geringe katalytische Aktivität des Komplexes **1a** wird in anderen C–C-Knüpfungsreaktionen nicht beobachtet. So lässt sich z. B. die schwierig durchzuführende Substitution aller vier Bromatome im 3,5,6,8-Tetrabromphenanthrolin durchführen, wenn man das Substrat in der Negishi-Kupplungsreaktion mit fünf Äquivalenten Tris(isopropyl)silylethynylzink-(II)chlorid in einer Mischung aus THF/Toluol umsetzt. In Gegenwart von 20 mol-% **1a** erfolgt die quantitative und selektive Substitution innerhalb von vier Stunden durch Erhitzen am Rückfluss (Vergleich mit einer authentischen Probe [2]).

In der katalytischen Heck-Reaktion zwischen 4-Bromacetophenon und Acrylsäure(*n*-butyl)ester in DMA ist **1a** sehr aktiv. Bei 120 °C wird mit 0,02 mol-% des Komplexes innerhalb von 2 h ein 82 %iger Umsatz zu (*E*)-4-Acetylzimtsäure(*n*-butyl)ester erreicht. Die Selektivität dieser Reaktion liegt bei 95 %. Innerhalb von 30 min werden bereits 55 % des eingesetzten Arylhalogenids umgesetzt, was einer Umsatzfrequenz TOF von 5200 mol (Produkt)/(mol Kat·h) entspricht.

Die Komplexe **1–3** dürften auf Grund ihrer hohen Reaktivität auch als wirkungsvolle Katalysatoren für andere Reaktionen geeignet sein. Darüberhinaus ist zu erwarten, dass die Verbindungen auch als Ausgangsprodukte zur Synthese anderer oligonuklearer Komplexe verwendet werden können.

## Danksagung

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- [1] D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2049.
- [2] S. Rau, K. Lamm, H. Görls, J. Schöffel, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3582.
- [3] K. Lamm, M. Stollenz, M. Meier, H. Görls, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 24.
- [4] K. D. John, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *Organometallics* **1996**, 15, 4357.
- [5] T. P. Vaid, A. S. Veige, E. B. Lobkovsky, W. V. Glassey, P. T. Wolczanski, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10067.
- [6] E. Negishi, K. Akiyoshi, T. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 477.
- [7] M. C. Barral, R. Jimenez, E. Royer, V. Moreno, A. Santos, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, 165.
- [8] R. Nast, W. Hörl, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1470.
- [9] R. Nast, K. L. Vester, H. Griesshammer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 279, 146.
- [10] R. Nast, H. Kasperl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 295, 227.
- [11] L. Ballester, M. Cano, A. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 101.
- [12] S. S. Mahmoud, H. M. Asfour, *Indian J. Chem. Sect. A* **1993**, 32A, 491.
- [13] R. Nast, W. Heinz, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1478.
- [14] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 89.
- [15] R. Taube, G. Honymus, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1975**, 14, 261.
- [16] H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 271.
- [17] R. D'Amato, A. Furlani, M. Colapietro, G. Portalone, M. Casalboni, M. Falconieri, M. V. Russo, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 13.
- [18] R. Nast, V. Pank, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 129, 265.
- [19] G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 62.
- [20] C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. [A]* **1968**, 3, 561.
- [21] D. Deal, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3995.
- [22] H. Urata, H. Suzuki, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 235.
- [23] N. W. Aboeella, J. T. York, A. M. Reynolds, K. Fujita, C. R. Kinsinger, C. J. Cramer, C. G. Riordan, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2004**, 1716.
- [24] COLLECT, Data Collection Software; B. V. Nonius, The Netherlands **1998**.
- [25] Z. Otwinowski, W. Minor, "Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode" in *Methods in Enzymology, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by C. W. Carter, R. M. Sweet, pp. 307–326, Academic Press **1997**.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [27] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany **1993**.
- [28] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates und der Hinterlegungsnummern CCDC-691407 (**1a**), CCDC-691408 (**1b**), CCDC-691409 (**2**), CCDC-691410 (**3**), CCDC-691411 (**4**) und CCDC-691412 (**5**) angefordert werden.

Received: June 20, 2008

Published Online: December 12, 2008