

Die ESR-Spektren (Abb. 2) geben zusätzliche Auskunft über die ersten antibindenden MOs von (1) und (2). Das 22-Linien-Muster für (1) zeigt die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit allen drei Cobaltatomen, das 15-Linien-Muster für (2)<sup>9</sup> die entsprechende mit den zwei Cobaltatomen<sup>[8]</sup>. Die gute Übereinstimmung der HFS-Konstanten bestätigt die Ähnlichkeit der beiden HOMOs. Der wichtigste Befund ist aber in beiden Fällen das Fehlen einer Kopplung mit dem Phosphoratom. Die Auflösung der ESR-Spektren ist so, daß diese Kopplung kleiner als 1–2 Gauss sein muß,

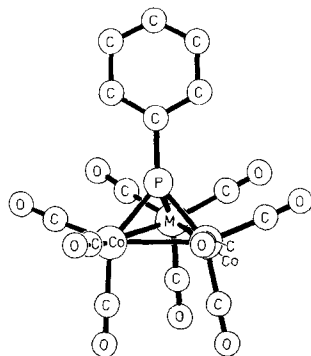


Abb. 1. Molekülstruktur der Cluster (1) (M=Co) und (2) (M=Fe). Wichtigste Bindungslängen in (1): Co–Co=271.2(3), 271.4(3) und 272.5(2), Co–P=212.3(4), 212.7(4) und 213.4(3); in (2): Co–Co=263.2(2), Fe–Co=262.1(2) bzw. 261.6(2), Co–P=212.0(2) bzw. 212.2(2), Fe–P=216.2(3) pm.

um unentdeckt zu bleiben. Damit ist experimentell nachgewiesen, daß das HOMO von (1) und das LUMO von (2) praktisch ausschließlich Metall-d-Orbital-Kombinationen sind. Diese auch von Dahl et al. für  $\text{SCo}_3(\text{CO})_9$ <sup>[9]</sup> abgeleitete Folgerung war dort nicht nachprüfbar, da das normale Schwefelatom keinen Kernspin hat.

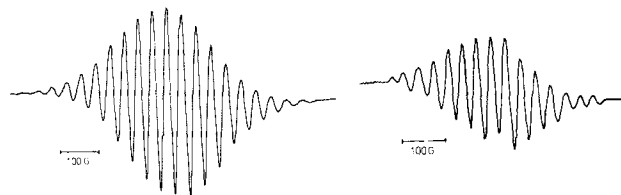


Abb. 2. ESR-Spektren von (1) und dem Anion von (2) in Heptan/Tetrahydrofuran. HFS-Konstanten 32.8(2) G für (1) und 29.1(2) G für (2)<sup>9</sup>.

Die Ergebnisse der kristallographischen, elektrochemischen und ESR-spektroskopischen Messungen sind konsistent. Sie bestätigen das qualitative Konzept der deutlichen energetischen Separation von Metall-Metall- und Metall-Ligand-Bindung. Die nachgewiesene HOMO-LUMO-Natur der Metall-Metall-Wechselwirkungen sollte die Ursache einer reichhaltigen und leicht zugänglichen Chemie von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen sein, die bisher kaum erforscht worden ist.

Eingegangen am 17. April 1979 [Z 283]

[1] F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* 6, 924 (1967).

[2] M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7740 (1978).

[3] Vgl. H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90, 403 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 379 (1978).

[4] F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 166, C5 (1979); J. C. Burt, G. Schmid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1385.

[5] L. Markó, B. Markó, *Inorg. Chim. Acta* 14, L39 (1975).

[6] (1): monoklin, C2/c, Z=8, a=1408.8(3), b=813.2(1), c=3377.3(6) pm,  $\beta=96.42(2)^\circ$ ; 2841 Reflexe, R=0.073. – (2): monoklin, P2<sub>1</sub>/c, Z=4, a=804.6(2), b=3373.6(5), c=809.5(1) pm,  $\beta=119.91(2)^\circ$ ; 2566 Reflexe, R=0.058.

[7] D. L. Stevenson, C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6027 (1971).

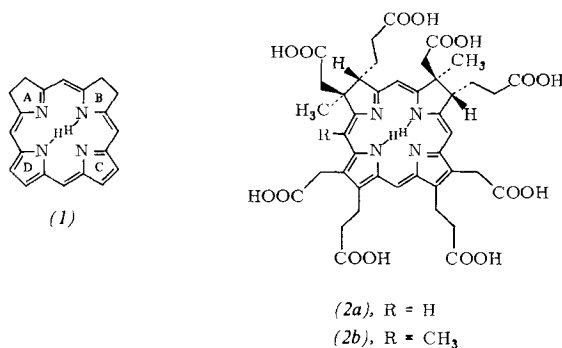
[8] Die Wechselwirkung mit dem Eisenatom, das keinen Kernspin hat, tritt bei dieser Messung nicht in Erscheinung.

[9] C. E. Strouse, L. F. Dahl, *Discuss. Faraday Soc.* 47, 93 (1969).

## Ein synthetischer Zugang zum Strukturtyp des Isobakteriochlorins<sup>[\*\*]</sup>

Von Franz-Peter Montforts, Silvio Ofner, Vittorio Rasetti, Albert Eschenmoser, Wolf-Dietrich Woggon, Keith Jones und Alan R. Battersby<sup>[\*]</sup>

Sirohydrochlorin (2a)<sup>[1,2]</sup>, der erste porphinoide Naturstoff mit Isobakteriochlorin-Gerüst (1), ist 1973 von Siegel et al.<sup>[1]</sup> aus sulfid-reduzierendem *E. coli* isoliert worden, wo ein Eisenkomplex von (2a) als Coenzym der Sulfid-Reduktase fungiert. (2a)<sup>[1,3]</sup> und sein 20-Methyl-Derivat (2b)<sup>[2c,4]</sup> können in den Biosyntheseweg zu Vitamin B<sub>12</sub> eingeschleust werden; dies hat die definitive Strukturzuordnung von Sirohydrochlorin (2a) ermöglicht und die Erforschung der Biosynthese von Vitamin B<sub>12</sub> in eine neue und unerwartete Richtung gelenkt.



Die Chemie der Isobakteriochlorine ist noch weitgehend unbekannt. Zwar ist „ein Octaethylchlorinat“ durch Reduktion von Eisen(II)-octaethylchlorinat<sup>[5]</sup> oder -porphinat<sup>[5a]</sup> mit Natrium in Isoamylalkohol gewonnen worden<sup>[6]</sup>, doch fehlten bisher Wege zur gezielten Synthese dieses Verbindungstyps<sup>[7]</sup>. Hier berichten wir über einen solchen Weg (Schema 1).

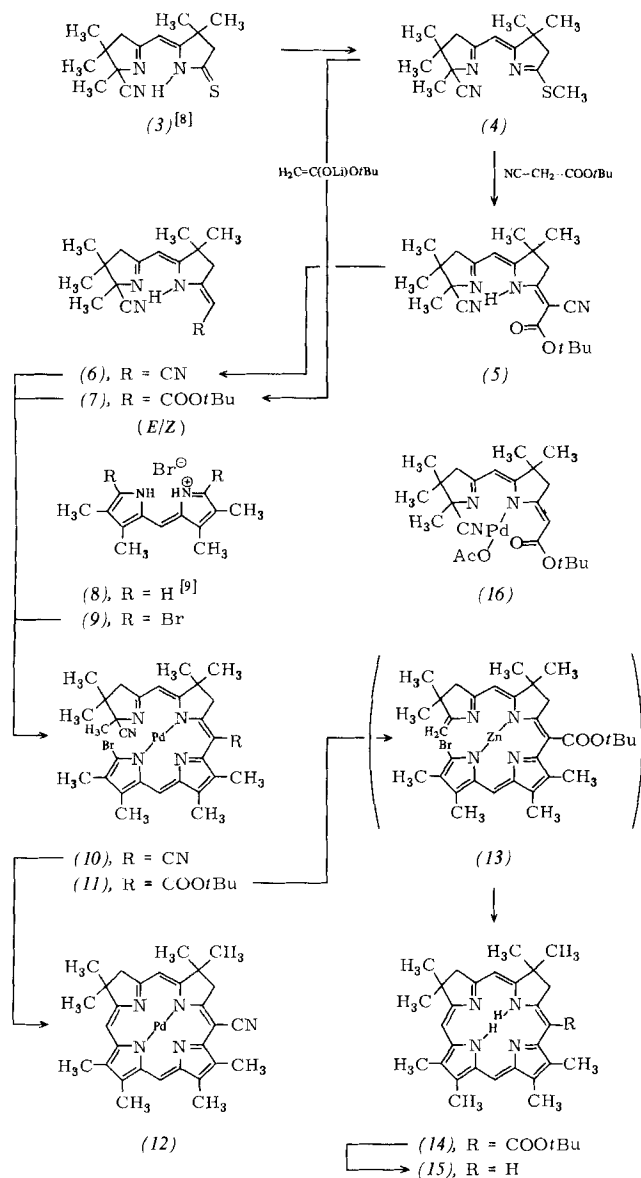
Das Prinzip der Synthese besteht in der Vereinigung einer corrinoiden A/B-Komponente des Typs (6) oder (7) mit einem porphinoiden C/D-Partner des Typs (9). Die Komponenten (6) und (7) sind in Anlehnung an corrin synthetische Methoden<sup>[8]</sup> aus dem bicyclischen Thiolactam (3)<sup>[8b,c]</sup> zugänglich, und (9) läßt sich durch Bromierung des Tetramethyl-dipyrrromethens (8)<sup>[9]</sup> oder der entsprechenden Dipyrrromethan- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure<sup>[10]</sup> gewinnen. Eine basekatalysierte Kupplung (6) + (9)  $\rightarrow$  (10) war weder direkt noch unter Vermittlung koordinativ „weicher“ Metall-Ionen wie Zink(II) oder Nickel(II) möglich. Die Kondensation gelingt aber in Gegenwart von Palladium(II)-acetat, das einen offenbar ausschlaggebenden Templateffekt im Kondensations-schritt auszuüben vermag<sup>[11]</sup>. Es entsteht ein Gemisch der Palladiumkomplexe (10) und (12). Der *seco*-Komplex (10) ist glatt zum Palladium(II)-isobakteriochlorinat (12) cyclisierbar; die Base dient zur Freisetzung der exocyclischen Doppelbindung am Ring A (vgl. z. B. <sup>[8,11]</sup>).

Aus dem Palladiumkomplex (12) lassen sich weder das Metall-Ion noch die chromophore gebundene [in (6) zwecks

[\*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. F.-P. Montforts, dipl.-Naturwiss. V. Rasetti, dipl.-Chem. S. Ofner  
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. A. R. Battersby, Dr. W.-D. Woggon, K. Jones  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

[\*\*] Die Arbeit in Zürich wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt und die Arbeit in Cambridge von der Nuffield Foundation sowie vom Science Research Council. W.-D. W. dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für ein Postdoktorats-Stipendium.



Schema 1. Reaktionsbedingungen [13]: (3)  $\rightarrow$  (4): (3) [8] + 3(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> + ca. 0.1 Diazabicycloundecen (DBU) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur (RT), (4) roh weiterverarbeitet. (4)  $\rightarrow$  (5): kat. Menge DBU in Cyanessigsäure-*tert*-butylester, 100 °C [77% bez. auf (3)]. (5)  $\rightarrow$  (6): a) 70 °C in CF<sub>3</sub>COOH, b) Schmelzen der Carbonsäure > 180 °C (> 90%), (6) roh weiterverarbeitet. (4)  $\rightarrow$  (7): 1*O*-Lithio-*tert*-butylacetat in Tetrahydrofuran (THF), -78 °C  $\rightarrow$  RT (83% krist. *E/Z*-Gemisch). (8)  $\rightarrow$  (9): 3 Br<sub>2</sub> in HCOOH, RT, krist. Niederschlag zwecks Entbromierung von Br<sub>3</sub> in Aceton erhitzt (80%). (6) + (9)  $\rightarrow$  (10) + (12): 1.3 (9) (freie Base) + 1.0 (6) + 1.3 Pd(OAc)<sub>2</sub> + 1.8 Ethyldiisopropylamin in Toluol, 80 °C, unter Argon [28% krist. (10) (Verfahren nicht optimiert) + 5% krist. (12)]. (10)  $\rightarrow$  (12): in Sulfolan/DBU (2.5:1), 80 °C unter Argon (72%). (7) + (9)  $\rightarrow$  (11): a) (7) + 1.7 Pd(OAc)<sub>2</sub> (DBU)<sub>2</sub> [aus Pd(OAc)<sub>2</sub> + 2 DBU in CH<sub>3</sub>CN, RT] in CH<sub>3</sub>CN, 75 °C, unter Argon [Bildung von (16)], b) 2.5 (9) und 1.0 DBU in CH<sub>3</sub>CN separat in 3 Portionen zu (16) in CH<sub>3</sub>CN gegeben, 80 °C, unter Argon [41% DC-reines (11)]. (11)  $\rightarrow$  (14): a) KCN in CH<sub>3</sub>OH, RT, unter Argon, freier Ligand von (11) aufgearbeitet und nach Trocknung roh weiterverarbeitet, b) 5 Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> + 8 *t*-BuOK in *t*-BuOH (entgast), 80 °C, unter Argon, c) Aufarbeitung mit 10% HCl/H<sub>2</sub>O [30–50% DC-reines (14)]. (14)  $\rightarrow$  (15): a) CF<sub>3</sub>COOH, RT, b) 105 °C in Glutarsäure (80% DC-reines (15), Gesamtausbeuten (11)  $\rightarrow$  (15) bis zu 32%). (15) ist aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether/Hexan bei ca. -10 °C (schwierig) kristallisierbar.

Fixierung der Enamindoppelbindung in *exo*-Position eingeführt] Cyangruppe leicht entfernen. Zur Synthese des metall- und cyanfreien Isobakteriochlorins (15) setzten wir deshalb die A/B-Komponente (7) (mit *tert*-Butyloxycarbonyl als Fixierungsgruppe) mit (9) um und erhielten den *seco*-Palladiumkomplex (11). In Übereinstimmung mit der Erfahrung<sup>[12]</sup>, daß corrinoides *seco*-Komplexe im Gegensatz zu den entsprechenden (robusten) makrocyclischen Komplexen

sehr leicht entmetalliert werden können, läßt sich Palladium(II) aus (11) durch Kaliumcyanid ohne weiteres entfernen. Kalium-*tert*-butanolat in Gegenwart von Zink(II)-Ionen cyclisiert dann den freien *seco*-Liganden über den (arbeits-hypothetischen) Zinkkomplex (13), aus dem (15) durch Abspaltung von Zink(II) und *tert*-Butyloxycarbonyl mit Säure erhalten wird.

Die kritische Stufe der Synthese ist die Kupplung von (7) und (9) zum *seco*-Palladiumkomplex (11). Reproduzierbar über 40% liegende Ausbeuten werden dadurch erreicht, daß man aus (7) mit dem (DBU)<sub>2</sub>-Addukt vom Palladium(II)-diacetat den gemischten Komplex (16) erzeugt, diesen direkt anschließend portionsweise mit äquimolaren Mengen von (9) und DBU umsetzt und dabei deren Zugabe entsprechend dem (UV/VIS-spektroskopisch verfolgten) Reaktionsfortschritt regelt. Die Daten in Tabelle 1 und Abbildung 1 belegen die Konstitutionszuordnung für 2,2,7,7,12,13,17,18-Octamethyl-isobakteriochlorin (15).

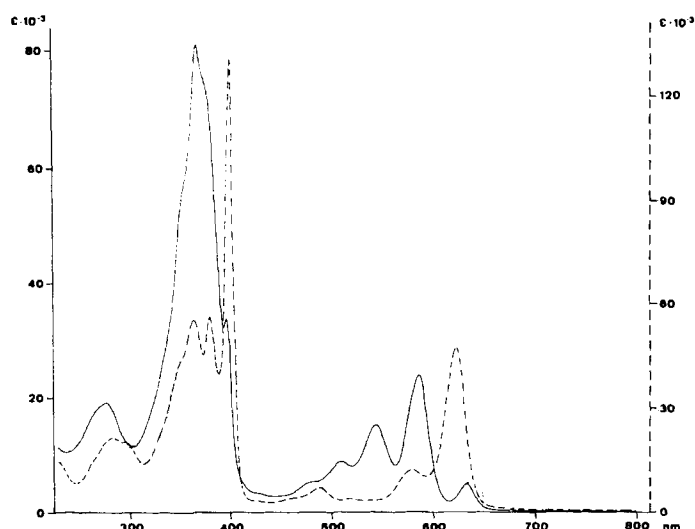


Abb. 1. UV/VIS-Spektrum von (15) in Ethanol (---) und in Ethanol + CF<sub>3</sub>COOH (---).

Tabelle 1. Analytische Daten der Verbindungen (11), (12) und (15). Mit Ausnahme von (13) wurden alle Verbindungen aus Schema 1 analysiert und UV/VIS-, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- sowie massenspektroskopisch charakterisiert [13].

(11), Fp > 250 °C (aus Methylacetat/Hexan). – UV/VIS (CH <sub>3</sub> CN): λ <sub>max</sub> = 298 (log ε = 4.14), 325 (4.05), 380 (4.31), 405 (4.26), 430 sh (4.21), 507 sh (3.49), 562 sh (3.99), 609 (4.35) nm. – IR (CHCl <sub>3</sub> ): 1695 (m), 1595 (s), 1575 (m), 1540 (s), 1505 (m) cm <sup>-1</sup> usw. – MS: m/e = 739 (100%, M <sup>+</sup> , <sup>106</sup> Pd, <sup>81</sup> Br) + Isotopenpeaks, 683 (10%, M <sup>+</sup> – Isobuten) usw. – <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ; ca. 1:1-Diastereomerenmischung): δ = 0.83 (s, CH <sub>3</sub> , <i>endo</i> ?), 1.15 (s, CH <sub>3</sub> , <i>exo</i> ?), 1.19/1.25/1.27/1.33 (4s, 4CH <sub>3</sub> ), 1.56 (s, <i>t</i> -Bu), 1.97 (br., CH <sub>3</sub> ), 2.08 (br., CH <sub>3</sub> ), 2.26 (br., 2CH <sub>3</sub> ) mit Satelliten, 2.72/2.84/3.00 (m, 2CH <sub>2</sub> ), 5.30 (br., H-5), 7.04/7.08 (s, H-15)
(12), Fp > 230 °C (aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Methylacetat). – UV/VIS (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, rot): λ <sub>max</sub> = 280 (log ε = 3.82), 292 sh (3.80), 355 sh (4.42), 382 (4.77), 505 sh (3.72), 540 sh (3.99), 576 (4.54) nm. – IR (CHCl <sub>3</sub> ): u. a. 2210 (m/CN), 1645 (m), 1620 (s), 1600 (w), 1565 (m), 1500 (m) cm <sup>-1</sup> . – MS: m/e = 555 (100%, M <sup>+</sup> , <sup>106</sup> Pd) + Isotopenpeaks usw. – <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.72/1.74 (2s, je 6H), 2.89/2.94/2.97/3.11 (4s, je 3H), 4.01/4.19 (2s, je 2H), 7.19/7.74/8.74 (3 scharfe s, je 1H)
(15), Fp > 250 °C (aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ether/Hexan). – UV/VIS (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, rotviolett): λ <sub>max</sub> = 261 sh (log ε = 4.25), 276 (4.29), 335 sh (4.42), 352 sh (4.71), 366 (4.90), 375 sh (4.85), 396 (4.52), 480 sh (3.73), 509 (3.94), 545 (4.17), 584 (4.37), 632 (3.69) nm; UV/VIS (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 1 Tropfen CF <sub>3</sub> COOH pro 3 ml, blau): 283 (4.32), 297 sh (4.26), 332 sh (4.34), 350 sh (4.60), 365 (4.71), 380 (4.73), 400 (5.13), 463 sh (3.55), 488 (3.82), 520 (3.54), 579 (4.06), 623 (4.67). – IR (CHCl <sub>3</sub> ): u. a. 3375 (w/NH), 3280 (w/NH), 1642 (m), 1600 (s), 1575 (m) cm <sup>-1</sup> . – MS: m/e = 428 (6%), 427 (33%), 426 (100%, M <sup>+</sup> ). – <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.66/1.71 (2s, je 6H), 2.55 (s, br., 2NH), 2.80 (s, 3H), 2.85 (s, 3H), 2.95 (s, 6H), 3.80/3.84 (2s, je 2H), 6.94 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.54 (s, verbreitert, 1H), 8.56 (s, 1H)

- [1] L. M. Siegel, M. J. Murphy, H. Kamin, J. Biol. Chem. 248, 251 (1973); M. J. Murphy, L. M. Siegel, H. Kamin, D. Rosenthal, *ibid.* 248, 2801 (1973); M. J. Murphy, L. M. Siegel, S. R. Tove, H. Kamin, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 71, 612 (1974).
- [2] a) A. R. Battersby, K. Jones, E. McDonald, J. A. Robinson, H. R. Morris, Tetrahedron Lett. 1977, 2213; A. R. Battersby, E. McDonald, H. R. Morris, M. Thompson, D. C. Williams, V. Ya. Bykhovsky, N. I. Zaitseva, V. N. Bukin, *ibid.* 1977, 2217; b) R. Deeg, H. P. Kriemler, K. H. Bergmann, G. Müller, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 358, 339 (1977); c) K. H. Bergmann, R. Deeg, K. D. Gneuss, H. P. Kriemler, G. Müller, *ibid.* 358, 1315 (1977); d) A. I. Scott, A. J. Irwin, L. M. Siegel, J. N. Shoolery, J. Am. Chem. Soc. 100, 316, 7987 (1978).
- [3] V. Ya. Bykhovsky, N. I. Zaitseva, N. V. Bukin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 224, 1431 (1975); V. Ya. Bykhovsky, N. I. Zaitseva, A. V. Umrikhina, A. N. Yavorskaya, Prikl. Biokhim. Mikrobiol. 12, 825 (1976); A. R. Battersby, E. McDonald, M. Thompson, V. Ya. Bykhovsky, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 150.
- [4] A. R. Battersby, E. McDonald, Bioorg. Chem. 7, 161 (1978); A. R. Battersby, G. W. J. Matcham, E. McDonald, R. Neier, M. Thompson, W.-D. Woggon, V. Ya. Bykhovsky, H. R. Morris, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 185; N. G. Lewis, R. Neier, E. McDonald, A. R. Battersby, *ibid.* 1979, 541; G. Müller, K. D. Gneuss, H. P. Kriemler, A. I. Scott, A. J. Irwin, J. Am. Chem. Soc. 101, 3655 (1979).
- [5] a) U. Eisner, J. Chem. Soc. 1957, 3461; R. Bonnet, I. A. D. Gale, G. F. Stephenson, *ibid.* C 1967, 1168; b) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, R. Thomas, Tetrahedron Lett. 1969, 1141.
- [6] Das nach [5a] und [5b] entstehende „Octaethylisobakteriochlorin“ ist ein Gemisch des *trans,trans,trans*- und des *trans,cis,trans*-Diastereomers (K. Jones, CPGS Thesis, Cambridge 1977; Ch. Angst, Dissertation, ETH Zürich 1977; beide unveröffentlicht); vgl. auch D. G. Whitten, J. C. Yau, F. A. Curroll, J. Am. Chem. Soc. 93, 2291 (1971).
- [7] Bildung des Pd<sup>II</sup>-Komplexes von (15) bei der Thermolyse (200°C) von Palladium(II)-2,2,7,7,13,13,17-octamethyl-corphinat-chlorid vgl. P. M. Müller, Dissertation, ETH Zürich Nr. 5135, Juris-Verlag, Zürich 1973, S. 146; vgl. auch G. D. Egorova, K. N. Solov'ev, A. M. Shul'ga, Zh. Obshch. Khim. 37, 357 (1967).
- [8] a) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 81, 301 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 343 (1969); b) E. Götschi, W. Hunkeler, H. J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason, A. Eschenmoser, *ibid.* 85, 950 (1973) bzw. 12, 910 (1973); c) P. Wehrli, Dissertation, ETH Zürich Nr. 4043, Juris-Verlag, Zürich 1967, S. 123.
- [9] Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, Inorg. Chem. 10, 1728 (1971).
- [10] H. Fischer, B. Walach, Justus Liebig's Ann. Chem. 450, 109 (1926).
- [11] Vgl. A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 80, 622 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 623 (1968).
- [12] Vgl. A. Eschenmoser, Pure Appl. Chem. 20, 1 (1969).
- [13] Experimentelle Details: S. Ofner, geplante Dissertation, ETH Zürich; V. Rasetti, Dissertation, ETH Zürich 1979, im Druck; K. Jones, geplante Thesis, Cambridge.

## Radikalische Komplexe von Palladium und Platin mit Bisphosphan-Derivaten des Maleinsäureanhydrids

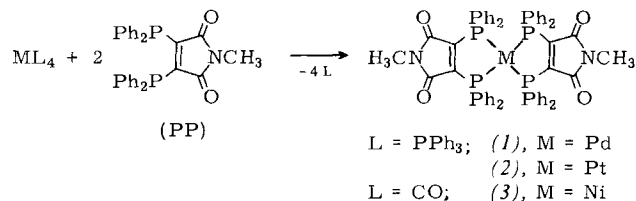
Von Walter Bensmann und Dieter Fenske<sup>[\*]</sup>

Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid, -thioanhydrid und -(N-methyl)imid (PP) reizten uns wegen ihrer Eigenfarbe und der tiefen Farbigkeit ihrer Metall(0)-Komplexe zu weiteren Untersuchungen<sup>[1]</sup>. Dabei fanden wir neben normalen diamagnetischen Metall(0)-Komplexen vom Typ (CO)<sub>n</sub>M(PP) mit M = Cr (Mo, W), Fe, Ni und n = 4, 3, 2, in denen (PP) ein Neutralligand ist, auch paramagnetische Komplexe vom Typ (CO)<sub>n</sub>M(PP) mit M = Mn bzw. Co und n = 4 bzw. 3<sup>[2]</sup>. Die magnetischen Messungen, ESR-Spektren sowie die Bindungslängen- und Schwingungsfrequenzänderungen in den Phosphanliganden zeigten, daß bei ihnen ein Elektron vom Metall in ein antibindendes Molekülorbital des Liganden übergeht und so ein Komplex aus M<sup>1+</sup> und (PP)<sup>-</sup> als Radikalanionenligand entsteht. Auch bei der Umsetzung von Nickelocen mit (PP) wurde (PP) intermediär zu einem komplexgebundenen Radikalanion, bei dem sich aber in einer Folgereaktion eine C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in eine der PC-Bindungen einschleibt<sup>[3]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Fenske, Dr. W. Bensmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Wir berichten nun über die Ligandenaustauschreaktion von Metall(0)-Komplexen des Ni, Pd und Pt mit Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-N-methylimid im Molverhältnis 1:2.

Das Produkt Ni(PP)<sub>2</sub> (3) ist diamagnetisch, luftbeständig und zeigt im IR-Spektrum νCO-Banden, die für (PP) als Neutralligand charakteristisch sind. Die analog zusammengesetzten Komplexe von Pd und Pt sind hingegen sehr luftempfindlich und nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zu erhalten. Ihre νCO-Banden erscheinen bei 1610 und 1665 cm<sup>-1</sup>, etwa 100 cm<sup>-1</sup> niedriger als im Falle des Nickelkomplexes. Wir schlossen daraus, daß bei den Homologen (1) und (2) die Liganden durch Elektronenaufnahme vom



Metall zu Radikalanionen geworden sind. Das ESR-Spektrum von (1) bestätigt dies. In C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erkennt man drei Signalgruppen (1:2:1), entsprechend der Kopplung des Elektrons mit den P-Kernen, mit einer Hyperfeinstruktur durch Kopplung mit N und den H-Kernen der CH<sub>3</sub>-Gruppe. Die Kopplungskonstanten (a<sub>P</sub> = 9,60, a<sub>N</sub> = 3,0, a<sub>C</sub> = 0,68 G) kommen den für (PP)Mn(CO)<sub>4</sub> und (PP)<sup>-</sup>K<sup>+</sup> gefundenen Werten<sup>[2]</sup> sehr nahe. Eine Kopplung des Elektrons mit Pd ist nicht nachweisbar.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> an einem Einkristall von (1) sichert die spektroskopischen Befunde. Aus 1,2-Dichlorethan kristallisiert (1) mit fünf Solvensmolekülen pro Elementarzelle, die in zwei Konformationen zwischen Schichten aus Molekülen von (1) eingelagert werden. Das Pd-Atom befindet sich im Inversionszentrum (0,0,0) und ist planar-quadratisch von vier P-Atomen koordiniert (Abb. 1). Mit 237 pm liegt der Pd-P-Abstand in einem Bereich, wie er auch von anderen Palladium-Phosphan-Komplexen bekannt ist<sup>[5]</sup>. Dies bedeutet, daß im Verlauf der Reaktion das in Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[5]</sup> tetraedrisch koordinierte Zentralatom seine Bindungsgeometrie wechselt.

Der Bindungswinkel P1-Pd-P2 beträgt 83,4 bzw. 96,6°, und die an P gebundenen C-Atome des planaren Fünfrings

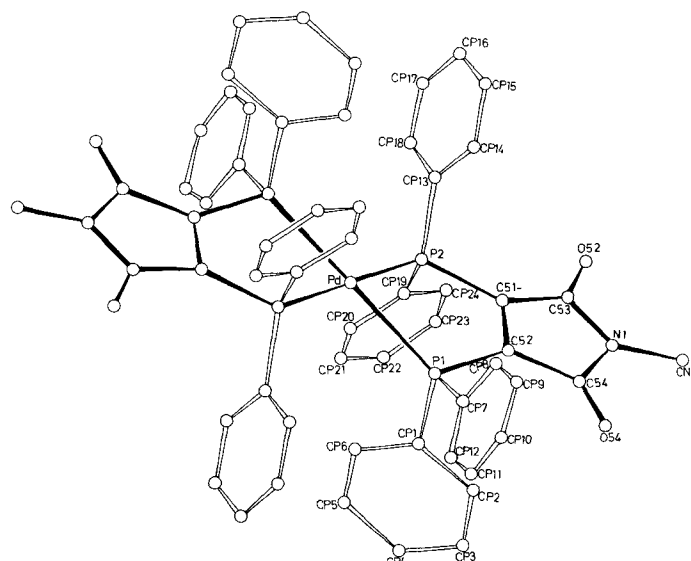


Abb. 1. Molekülstruktur des Palladiumkomplexes (1) im Kristall.