

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)² die entsprechende mit den zwei Cobaltatomen^[8]. 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,

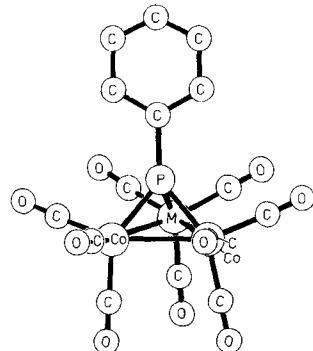


Abb. 1. Molekülstruktur der Cluster (1) ($M=Co$) und (2) ($M=Fe$). Wichtigste Bindungslängen in (1): Co-Co = 271.2(3), 271.4(3) und 272.5(2), Co-P = 212.3(4), 212.7(4) und 213.4(3); in (2): Co-Co = 263.2(2), Fe-Fe = 262.1(2) bzw. 261.6(2), Co-P = 212.0(2) bzw. 212.2(2), Fe-P = 216.2(3) pm.

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 $SCo_3(CO)_9$ ^[9] abgeleitete Folgerung war dort nicht nachprüfbar, da das normale Schwefelatom keinen Kernspin hat.

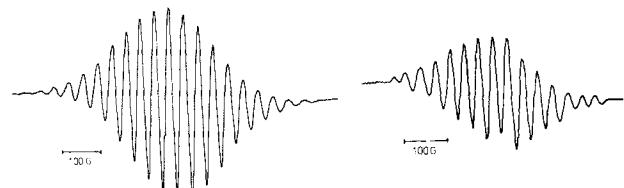


Abb. 2. ESR-Spektren von (1) und dem Anion von (2) in Heptan/Tetrahydrofuran. HFS-Konstanten 32.8(2) G für (1) und 29.1(2) G für (2)^[9].

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.

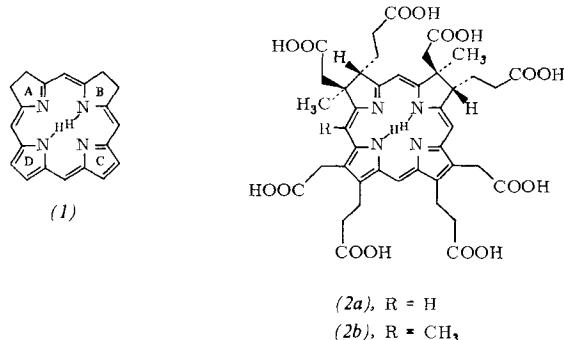
Eingegangen am 17. April 1979 [Z 283]

- [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, P2₁/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^[**]

Von Franz-Peter Montforts, Silvio Ofner, Vittorio Rasetti, Albert Eschenmoser, Wolf-Dietrich Woggon, Keith Jones und Alan R. Battersby^[†]

Sirohydrochlorin (2a)^[1,2], der erste porphinoide Naturstoff mit Isobakteriochlorin-Gerüst (1), ist 1973 von Siegel et al.^[1] aus sulfit-reduzierendem *E. coli* isoliert worden, wo ein Eisenkomplex von (2a) als Coenzym der Sulfit-Reduktase fungiert. (2a)^[1,3] und sein 20-Methyl-Derivat (2b)^[2c,4] können in den Biosyntheseweg zu Vitamin B₁₂ eingeschleust werden; dies hat die definitive Strukturzuordnung von Sirohydrochlorin (2a) ermöglicht und die Erforschung der Biosynthese von Vitamin B₁₂ in eine neue und unerwartete Richtung gelehrt.



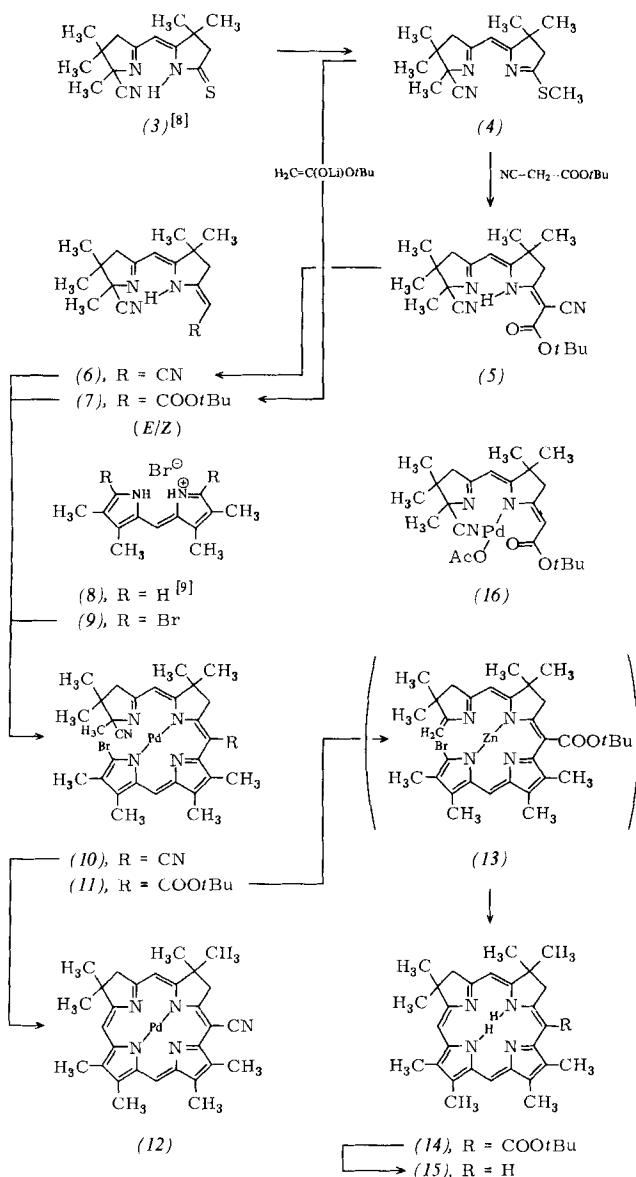
Die Chemie der Isobakteriochlorine ist noch weitgehend unbekannt. Zwar ist „ein Octaethylchlorinat“ durch Reduktion von Eisen(II)-octaethylchlorinat^[5] oder -porphinat^[5a] mit Natrium in Isoamylalkohol gewonnen worden^[6], doch fehlten bisher Wege zur gezielten Synthese dieses Verbindungstyps^[7]. 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 corrinsynthetische Methoden^[8] aus dem bicyclischen Thiolactam (3)^[8b,c] zugänglich, und (9) läßt sich durch Bromierung des Tetramethyl-dipyrrromethens (8)^[9] oder der entsprechenden Dipyrrromethan- α,α' -dicarbonsäure^[10] 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^[11]. 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. ^[8,11]).

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

[†] Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. F.-P. Montforts, dipl.-Naturwiss. V. Rasetti, dipl.-Chem. S. Ofner
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH
Universitätstrasse 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 (CH₃)₂O + BF₃ + ca. 0.1 Diazabicycloundecen (DBU) in CH₂Cl₂, 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 CF₃COOH, b) Schmelzen der Carbonsäure > 180 °C (> 90%), (6) roh weiterverarbeitet. (4) \rightarrow (7): 10-Lithio-*tert*-butylacetat in Tetrahydrofuran (THF), -78 °C \rightarrow RT (83% krist. E/Z-Gemisch). (8) \rightarrow (9): 3 Br₂ in HCOOH, RT, krist. Niederschlag zwecks Entbromierung von Br₃ in Aceton erhitzt (80%). (6) + (9) \rightarrow (10) + (12): 1.3 (9) (freie Base) + 1.0 (6) + 1.3 Pd(OAc)₂ + 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)₂ · (DBU)₂ [aus Pd(OAc)₂ + 2 DBU in CH₃CN, RT] in CH₃CN, 75 °C, unter Argon [Bildung von (16)], b) 2.5 (9) und 1.0 DBU in CH₃CN separat in 3 Portionen zu (16) in CH₃CN gegeben, 80 °C, unter Argon [41% DC-reines (11)]. (11) \rightarrow (14): a) KCN in CH₃OH, RT, unter Argon, freier Ligand von (11) aufgearbeitet und nach Trocknung roh weiterverarbeitet, b) 5 Zn(ClO₄)₂ · (CH₃CN)_x + 8 *t*-BuOK in *t*-BuOH (entgast), 80 °C, unter Argon, c) Aufarbeitung mit 10% HCl/H₂O [30–50% DC-reines (14)]. (14) \rightarrow (15): a) CF₃COOH, RT, b) 105 °C in Glutarsäure [80% DC-reines (15), Gesamtausbeuten (11) \rightarrow (15) bis zu 32%]. (15) ist aus CH₂Cl₂/Ether/Hexan bei ca. -10 °C (schwierig) kristallisierbar.

Fixierung der Enamindoppelbindung in *exo*-Position eingeführte 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^[12], daß corrinoide *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 Ab-spaltung von Zink(II) und *tert*-Butyloxycarbonyl mit Säure erhalten wird.

Die kritische Stufe der Synthese ist die Kupplung von (7) und (9) zum *sec*-Palladiumkomplex (11). Reproduzierbar über 40% liegende Ausbeuten werden dadurch erreicht, daß man aus (7) mit dem (DBU)₂-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).

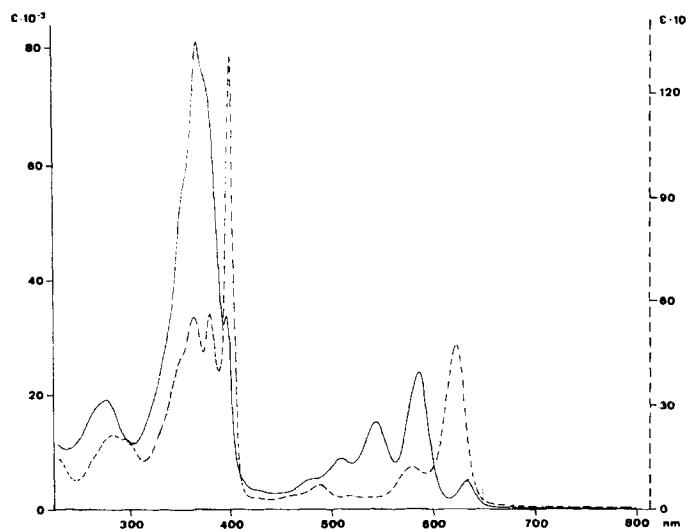


Abb. 1. UV/VIS-Spektrum von (15) in Ethanol (---) und in Ethanol + CF₃COOH (---).

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-, ¹H-NMR- sowie massenspektroskopisch charakterisiert [13].

(11), $\text{Fp} > 250^\circ\text{C}$ (aus Methylacetat/Hexan). - UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 298$ (log $\epsilon = 4.14$), 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_3): 1695 (m), 1595 (s), 1575 (m), 1540 (s), 1505 (m) cm^{-1} usw. - MS: $m/e = 739$ (100%, M^+ , $^{106}\text{Pd}^+$, $^{81}\text{Br}^+$) + Isotopenpeaks, 683 (10%, $\text{M}^+ - \text{Isobutens}$) usw. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; ca 1:1-Diastereomerengemisch): $\delta = 0.83$ (s, CH_3 , *endo*?), 1.15 (s, CH_3 , *exo*?), 1.19/1.25/1.27/1.33 (4s, 4 CH_3), 1.56 (s, *t-Bu*), 1.97 (br., CH_3), 2.08 (br., CH_3), 2.26 (br., 2 CH_3) mit Satelliten, 2.72/2.84/3.00 (m, 2 CH_2), 5.30 (br., CH_5), 7.02/7.08 (s, H_5).

(12), $Fp > 230^{\circ}\text{C}$ (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methylacetat}$). - UV/VIS ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, rot): $\lambda_{\text{max}} = 280$ ($\log \epsilon = 3.82$), 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_3): u. a. 2210 (m/CN), 1645 (m), 1620 (s), 1600 (w), 1565 (m), 1500 (m) cm^{-1} . - MS: $m/e = 555$ (100%), M^+ , $^{106}\text{Pd}^+$ + Isotopenpaks usw. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.72/1.74$ (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) $\text{Pf} > 250^\circ\text{C}$ (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether/Hexan}$). - UV/VIS ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, rotviolett)
 $\lambda_{\text{max}} = 261$ sh ($\log \epsilon = 4.25$), 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 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1$ Tropfen CF_3COOH 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_3): u. a. 3375 (w/NH), 3280 (w/NH), 1642 (m), 1600 (s),
1575 (m) cm^{-1} . - MS: $m/e = 428$ (6%), 427 (33%), 426 (100%, M^+). - $^1\text{H-NMR}$
(CDCl_3): $\delta = 1.66$ (1.71 (2s, je 6 H), 2.55 (s, br., 2NH), 2.80 (s, 3 H),
2.85 (s, 3 H), 2.95 (s, 6 H), 3.80/3.84 (2s, je 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.46 (s, 1 H),
7.54 (s, verbreitert, 1 H), 8.56 (s, 1 H).

Eingegangen am 7. Juni 1979 (Z 272)

- [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. Bykhouvsky, N. I. Zaitseva, V. N. Bokin, *ibid.* 1977, 2217; b) R. Deeg, H. P. Kriemler, K. H. Bergmann, G. Müller, *Hoppe-Seylers 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. Shooley, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 316, 7987 (1978).
- [3] V. Ya. Bykhouvsky, N. I. Zaitseva, N. V. Bokin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 224, 1431 (1975); V. Ya. Bykhouvsky, N. I. Zaitseva, A. V. Umrikhina, A. N. Yavorskaya, *Prikl. Biokhim. Mikrobiol.* 12, 825 (1976); A. R. Battersby, E. McDonald, M. Thompson, V. Ya. Bykhouvsky, *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. Bykhouvsky, 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. I. 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. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2291 (1971).
- [7] Bildung des Pd^{II} -Komplexes von (15) bei der Thermolyse (200 °C) von Palladium(II)-2,2,7,7,13,13,17,17-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. Lötgering, 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 Liebigs 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

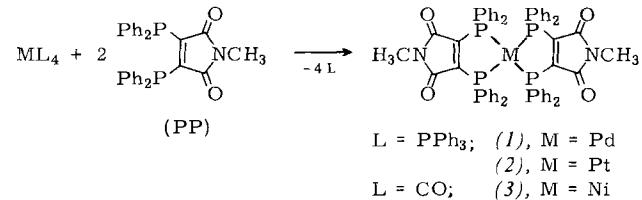
Von Walter Bensmann und Dieter Fenske^[*]

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^[1]. Dabei fanden wir neben normalen diamagnetischen Metall(0)-Komplexen vom Typ $(CO)_nM(PP)$ mit $M=Cr$ (Mo, W), Fe, Ni und $n=4, 3, 2$, in denen (PP) ein Neutralligand ist, auch paramagnetische Komplexe vom Typ $(CO)_nM(PP)$ mit $M=Mn$ bzw. Co und $n=4$ bzw. 3^[2]. Die magnetischen Messungen, ESR-Spektren sowie die Bindungsängen- 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^{1+} und $(PP)^-$ als Radikalionenligand entsteht. Auch bei der Umsetzung von Nickelocen mit (PP) wurde (PP) intermedial zu einem komplexgebundenen Radikalionen, bei dem sich aber in einer Folgereaktion eine C_5H_5 -Gruppe in eine der PC-Bindungen einschiebt^[3].

[*] 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 $Ni(PP)_2$ (3) ist diamagnetisch, luftbeständig und zeigt im IR-Spektrum ν CO-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 ν CO-Banden erscheinen bei 1610 und 1665 cm^{-1} , etwa 100 cm^{-1} niedriger als im Falle des Nickelkomplexes. Wir schlossen daraus, daß bei den Homologen (1) und (2) die Liganden durch Elektronenaufnahme vom



Metall zu Radikalionen geworden sind. Das ESR-Spektrum von (1) bestätigt dies. In $C_2H_4Cl_2$ -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_3 -Gruppe. Die Kopplungskonstanten ($a_P = 9.60$, $a_N = 3.0$, $a_{CH_3} = 0.68$ G) kommen den für $(PP)Mn(CO)_4$ und $(PP)^-K^+$ gefundenen Werten^[2] sehr nahe. Eine Kopplung des Elektrons mit Pd ist nicht nachweisbar.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] 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 planarquadratisch 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^[5]. Dies bedeutet, daß im Verlauf der Reaktion das in $Pd(PPh_3)_4$ ^[5] 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

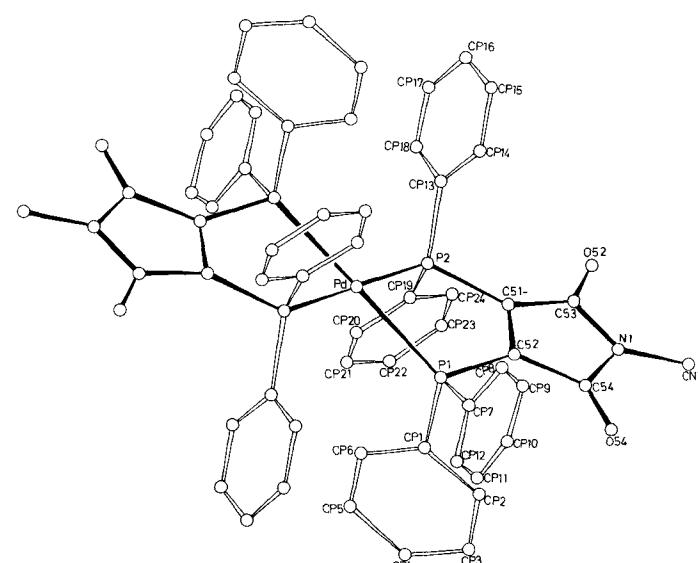


Abb. 1. Molekülstruktur des Palladiumkomplexes (1) im Kristall.