

Homoleptische Carbenkomplexe, IV [1]

Tetrakis(N-alkylimidazolin-2-yliden)palladium and -platin

Homoleptic Carbene Complexes, IV [1]

Tetrakis(N-alkylimidazolin-2-ylidene)palladium and -platinum

Wolf Peter Fehlhammer*, Thomas Bliß, Joachim Fuchs und Gerhard Holzmann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Z. Naturforsch. **47b**, 79–89 (1992); eingegangen am 3. Mai / 5. Juli 1991

Isocyanide Complexes, Reactions at Coordinated Ligands, Diaminocarbene Complexes,
Ring Closure, X-Ray

Homoleptic complexes of palladium and platinum containing carbénoid imidazole ligands (**1**, **12–19**) have been synthesized either directly from C2-lithiated N-methyl-imidazole and PdI_2 or, indirectly (and more efficiently), from isocyanides and 2-aminoacetaldehyde diethyl-acetale in the presence of PdI_2 , PtI_2 or K_2PtCl_4 via the respective “open chain” diaminocarbenes **2–11**. Selected IR, NMR (^1H , ^{13}C), and pos-FAB mass spectrometric data of the new compounds are reported. The X-ray structure analysis of tetrakis(N-methylimidazolin-2-ylidene)palladium-diiodide (**1b**) reveals a geometry of the heterocyclic ligands which deviates considerably from the one expected for extensive 6π -electron delocalization across the ring.

Homoleptische oder Percarbenkomplexe bilden trotz ihrer leichten Zugänglichkeit und bemerkenswerten Stabilität eine noch immer zahlenmäßig kleine und wenig untersuchte Stoffklasse [1]. Auch existiert mit Ausnahme einiger N-Alkylierungen praktisch keine Chemie *di*-Heteroatom-stabilisierter elektronenreicher Carbenliganden [2, 3]. In beide Richtungen sind jedoch Arbeiten im Gange, die u. a. den Aufbau chelatartiger bis makrocyclischer C-Liganden durch Verknüpfung einzähniger N,O- oder N,N'-Carbenliganden am Komplex zum Ziel haben.

Tetra- und selbst Hexacarbenkomplexe mit cyclischen N,O-Carbenliganden vom Oxazolidin-2-yliden-Typ – Produkte metallinduzierter Cyclisierungen von 2-Hydroxyalkylisocyaniden – stehen von einer Reihe von Metallionen für solche Untersuchungen zur Verfügung [1, 4]. Dagegen sind die durch Metallinsertion in elektronenreiche Olefine gewonnenen N,N'-heterocyclischen Oligocarbenkomplexe peralkyliert und scheiden somit für Ligand–Ligand-Verknüpfungsreaktionen aus [5]. Hierfür wenig geeignet – in diesem Fall aus Konformationsgründen – erscheinen auch die von Balch und Miller beschriebenen offenkettigen Te-

trakis(diaminocarben)-Spezies der Nickeltriade [6].

Folgerichtig konzentrieren sich deshalb unsere Forschungsaktivitäten in letzter Zeit auf Komplexe mit gesättigten und ungesättigten heterocyclischen N,N'-Carbenliganden, die noch reaktionsfähige NH-Funktionen enthalten.

Hier berichten wir über zwei prinzipiell verschiedene Herstellungsweisen für homoleptische (N-Alkyl,N'(H)-imidazolin-2-yliden)palladium- und -platin-Komplexe.

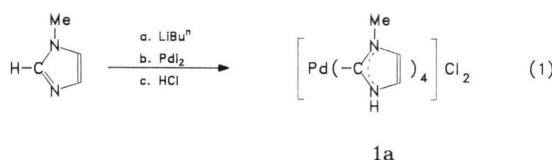
1. Tetrakis(N-methylimidazolin-2-yliden)palladium-chlorid durch Metall–Metall-Austausch an N-Methylimidazolyllithium

Es liegt nahe, zur Herstellung heterocyclischer X,X'-Carben-Übergangsmetallkomplexe (X,X' = N, O, S) vom bereits bestehenden Heterocyclus auszugehen, und entsprechend mannigfaltig sind die hierzu entwickelten Strategien. Beispielhaft seien die direkte C-Metallierung N-alkylierter Imidazolium- und Tetrazoliumionen durch Komplexe mit basischen Liganden [7–10], die N \rightarrow C-Umlagerungen im Imidazol-/Ruthenium(II)-System [11] und die oxidative Addition in 2-Position halogenierter Heterocyclen an Iridium(I)- oder Nickel(0)-Komplexe genannt [12]. Hinzukommen Deoxyge-nierungen, Desulfurierungen und Dediazonierun-gen bestimmter heterocyclischer Carbenvorläufer

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. P. Fehlhammer.

an bzw. in Gegenwart von geeigneten Metallverbindungen sowie die bereits erwähnte Metallinserion in elektronenreiche Olefine [5, 13]. Schließlich bietet sich ein *indirekter* Weg zu C-metallierten Heterocyclen über Lithiierung und nachfolgenden Metall–Metall-Austausch an, wie er bisher hauptsächlich für (elementorganische) Funktionalisierungen, z.B. Silylierungen, genutzt wurde [14]. Kürzlich berichteten Bonati *et al.* über entsprechend synthetisierte 1-Alkylimidazol-2-ato-silber- und -gold-Trimere einschließlich des durch Protonierung entstandenen Bis(1-benzylimidazolin-2-yliden)gold-chlorids [15].

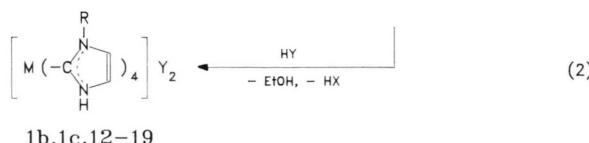
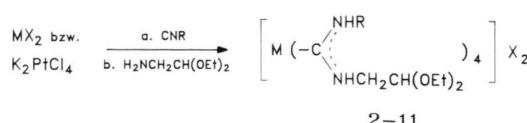
Uns gelang jetzt eine analoge Palladierung des 1-Methylimidazols in einer Eintopfreaktion mit *n*-Butyllithium und Palladiumiodid (Gl. (1)). Nach Protonierung konnten wir geringe Mengen an homoleptischem Tetrakis(1-methylimidazolin-2-yliden)palladium-chlorid (**1a**) isolieren, weitere Produkte – etwa das hier zu erwartende binäre Bis(2-imidazolyl)palladium [16] bzw. der entsprechende Carbenkomplex – wurden nicht identifiziert.



2. Imidazolin-2-yliden-Synthesen in der Ligandensphäre von Palladium und Platin

Um vieles effizienter und universeller gestaltet sich die Synthese der Imidazolin-2-yliden-Liganden am Komplex. Hierzu werden in einem ersten Schritt Isocyanidkomplexe von Palladium(II) und Platin(II) mit 2-Aminoacetaldehyd-diethylacetal umgesetzt. Nach erfolgter Carbenaddition entfernt man die Aldehyd-Schutzgruppen mit Säure, worauf spontane Cyclisierung zum Imidazol eintritt (Gl. (2)), vergleichbar der säurekatalysierten intramolekularen Kondensation von Harnstoff-N-acetaldehydacetalen zu Imidazolonen [17].

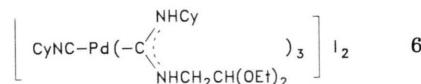
Auf gleichem Weg hatten bereits Saegusa *et al.* einige *Mono*imidazolin-2-yliden-palladium-Komplexe hergestellt [18], weiter bestehen Ähnlichkeiten zu den *Mono*imidazolidin-2-yliden-Komplexsynthesen aus koordiniertem Cyanid bzw. Isocyanid und Aziridin [19, 20]. Im vorliegenden Fall kommt es dagegen zu *vierfacher* Carbenaddition



1b,1c,12–19

	2,1b	1c	3,12	4,13	5,14	7a,15a	7b,15b	15c	8,16	9,17	10,18	11,19
M	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt
R	Me	Me	Et	Ph	p-Tol	Me	Me	Me	Et	Cy	Ph	p-Tol
X	I	I	I	I	Cl	I	I	I	I	Cl	I	I
Y	I	ClO ₄	I	HSO ₄	I	Cl	I	PF ₆	I	Cl	HSO ₄	I

und intramolekularer Cyclisierung je Metallzentrum, so daß wir durchwegs die gewünschten homoleptischen Tetracarbenspezies erhalten. Dennoch ist es glücklicherweise nicht nötig, von definierten Tetraisocyanidpalladium- und -platin-Komplexen auszugehen, die in ihrer Mehrzahl auch gar nicht zur Verfügung stünden. Statt dessen setzen wir einfach Methylenchlorid-Suspensionen der Metallhalogenide mit dem 10- bis 15-fachen Überschuß an entsprechendem Isocyanid um. Dabei entstehen innerhalb kurzer Zeit orangefarbene bzw. olivgrüne Lösungen, aus denen bei Bedarf lediglich *Dihalogenodiisocyanid*-Komplexe isoliert werden können. Trotzdem reagieren sie mit Aminoacetaldehydacetals (wie auch mit anderen Aminen [21]), als ob sie Tetraisocyanidkomplexe enthielten, d.h. einziges Reaktionsprodukt sind die offenkettigen Tris(diaminocarben)isocyanid- (**6**) und Tetrakis(diaminocarben)-Komplexe **2–11**, die wir so in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (Tab. VIII).



Wir erklären diesen Befund mit der erheblichen Labilisierung der Metall-Halogen-Bindungen durch die neu entstandenen Carbenliganden; in der Folge kommt es zur Substitution der Chloro- bzw. Iodoliganden durch zwei weitere Isocyanidmoleküle, welche nun ebenfalls mit dem Amin zu Carbenspezies abreagieren.

Entsprechende Beobachtungen machten wir bereits bei unseren Umsetzungen von β -Hydroxy-

alkylisocyaniden mit verschiedensten Metallverbindungen, die unter Substitution sämtlicher ursprünglich vorhandener Liganden zu Tetra- und Hexakis(N,O-carben)-Komplexen führten [4].

Die Entfernung der Acetal-Schutzgruppen gelingt in der Regel mit halbkonzentrierter Salzsäure, jedoch wurden in einigen Fällen mit Perchlorsäure und Schwefelsäure bessere Ergebnisse erzielt. Es resultierten sofort und ausschließlich die farblosen, zum Teil Kristallwasser enthaltenden Imidazolin-2-yliden-Komplexe; die erwartete Aldehyd-Zwischenstufe war nicht nachweisbar.

Bei der Herstellung von **1c**, **13**, **17** und **18** erfolgte (teilweiser) Austausch der Gegenionen durch den Säurerest; um hier dennoch einheitliche Produkte zu erhalten, wurde die Säure im Überschuss eingesetzt.

3. IR- und NMR-Spektren

Für offenkettige Diaminocarbenkomplexe halbwegs charakteristisch sind die breiten und starken bis sehr starken NH- und antisymmetrischen $\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{N}$ -("Carben"-)Valenzschwingungsbanden im Infrarot zwischen 3350 und 3200 bzw. 1600 und 1500 cm^{-1} , zu denen im speziellen Fall noch die

$\nu(\text{CH})$ - und $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Muster der Acetalfunktion kommen (Tab. I). Dagegen erscheinen die wiederum sehr breiten $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen in den ziemlich untypischen IR-Spektronen der carbenoiden Imidazolspezies **1** und **12–19** deutlich längerwellig und überlagern sich Teilen des $\nu(\text{CH})$ -Bereiches; in Gegenwart von Anionen wie HSO_4^- , die mit der NH-Funktion starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, ergeben sich so häufig langgezogene, unaufgelöste $(\nu(\text{OH})+\nu(\text{NH})+\nu(\text{CH}))$ -Bandengebirge (Tab. II).

Ein erster Strukturbeweis für das aus N-Methylimidazol synthetisierte **1a** (und damit natürlich auch für die übrigen Imidazolin-2-yliden-Komplexe) folgt aus dem einfachen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit seinem Tieffeld-NH-Signal bei gleichzeitigem Fehlen eines Signals für das Proton an C2 und den entsprechend der kationischen Komplexnatur gegenüber dem freien Imidazol geringfügig (*ca.* 0,5 ppm) tieffeldverschobenen Signalen der H4- und H5-Ringprotonen, die bei den N-Alkylverbindungen **1b**, **12** und **16** fast zusammenfallen.

Gleichermaßen gilt für die ^{13}C -Resonanzen der C4- und C5-Atome, in denen sich der aromatische Charakter des Heterocyclus widerspiegelt. Die

Tab. I. Charakteristische IR-Absorptionen (KBr, cm^{-1}) der Diaminocarbenkomplexe **2–11**.

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{N})$	(Acetal) ^a	Sonstige
2	3242 s, b	2963 s, 2916 m 2872 m	1570 vs	1121 vs 1053 vs	1510 m ^b
3	3275 s	2968 s, 2920 m	1565 vs	1123 s	1520 m ^b
	3225 vs	2870 m		1060 vs, b	
4	3313 m	2966 s, 2920 m	1548 vs	1131 s	1590 m ^c
	3140 s, b	2880 m		1058 s, b	1490 s, b ^d
5	3320 m, 3268 m	2960 s, 2915 m	1550 vs	1125 s	1503 s ^b , 1375 m, b
	3162 vs, b	2887 m, 2857 m		1060 vs	1312 m, 1292 m
6	3210 s, b	2968 m, 2924 vs	1565 vs, b	1121 s	2215 m ^e , 1440 m
		2852 m		1058 vs	
7	3244 s, b	2962 s, 2917 m	1571 vs	1122 s	1505 m ^b
		2870 m		1055 s	
8	3238 vs, b	2965 s, 2917 m	1570 vs	1121 s	1512 m ^b
		2866 m		1052 s	
9	3270 s	2972 m, 2923 s	1573 vs	1123 s	1512 m ^b , 1167 m
		2848 m		1068 s	
10	3340 m, 3070 m strukt. ^f	2965 s, 2917 s 2878 s	1554 vs, b	1124 s 1060 vs, b	1592 m, 1488 s ^c 1322 m
11	3328 m, 3278 m	2964 s, 2919 s	1550 vs, b	1124 s	1500 s, 1378 m ^b
	3160 vs, b	2890 s, 2858 m		1060 vs, b	1311 m, 1292 m

^a L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, 3rd Ed., S. 131f., Chapman and Hall, London (1975);
^b $\delta(\text{NH})$; ^c $\nu(\text{Aromat})$; ^d $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{Aromat})$; ^e $\nu(\text{PdC}\equiv\text{NCy})$; ^f $\nu(\text{NH} + \text{CH})$.

Tab. II. Charakteristische IR-Absorptionen (KBr, cm^{-1}) der Imidazolin-2-ylidenkomplexe **1** und **12–19**.

1a	3412 s, b [$\nu(\text{OH})$]; 3103 vs, b [$\nu(\text{NH})$]; 2990 s, 2875 s [$\nu(\text{CH})$]; 1567 s, 1443 s, 1401 m, 1277 m, 1248 m, 1077 m, 814 m, 729 s, 683 s
1b	3144 vs, b [$\nu(\text{NH})$]; 3004 m, 2875 m [$\nu(\text{CH})$]; 1576 s, 1449 s, 1404 s, 1279 s, 1244 s, 1090 m, 801 m, 775 s, 733 s, 689 vs
1c	3500–2850 [$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{CH})$]; 1571 m, 1443 s, 1400 m, 1276 m, 1243 m, 1095 vs, b [$\nu(\text{ClO}_4)$]; 730 m, 678 m, 621 s
12	3150 vs, b [$\nu(\text{NH})$]; 2999 m, 2972 m, 2921 w, 2888 w [$\nu(\text{CH})$]; 1567 m, 1447 s, b, 1415 s, 1277 s, 1235 m, 1092 m, 796 m, 696 vs
13	3200–2700 vs [$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH}) + \nu(\text{CH})$]; 1589 m, 1491 vs, 1427 m, 1403 m, 1310 s, 1281 s, 1180 vs, b [$\nu(\text{HSO}_4)$]; 1060 vs, 875 s, 841 s, 753 s, 726 m, 685 vs, 562 s
14	3230 vs, b [$\nu(\text{NH})$]; 1560 m, 1510 vs, 1442 s, 1410 m, b, 812 s, 725 m, 692 s, 668 s
15a	3150 vs, b [$\nu(\text{NH})$]; 3010 m, 2885 m [$\nu(\text{CH})$]; 1572 s, 1449 vs, 1408 s, 1280 s, 1249 s, 1092 s, 1078 s, 800 s, 770 s, 738 s, 701 vs
15b	3080 vs, b [$\nu(\text{NH})$]; 2990 s, 2885 s [$\nu(\text{CH})$]; 1572 vs, 1452 vs, 1405 m, 1281 m, 1258 m, 1082 m, 830 m, b, 738 s, 702 vs
15c	3150 vs, b [$\nu(\text{NH})$]; 3005 m, 2895 m [$\nu(\text{CH})$]; 1572 s, 1450 s, 1278 m, 1249 m, 830 vs, b [$\nu(\text{PF}_6)$]; 732 s, 698 s
16	3140 vs, b [$\nu(\text{NH})$]; 3000 s, 2970 s, 2920 m, 2888 m [$\nu(\text{CH})$]; 1570 s, 1445 s, b, 1418 s, 1277 s, 1240 m, 1095 m, 798 m, 750 s, 710 vs
17	3300–2700 vs, strukt. [$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{CH})$]; 1568 s, 1461 s, 1450 s, 1418 s, 1290 s, 1272 s, 1256 s, 1105 m, 1088 m, 993 s, 894 s, 738 s, 710 vs
18	3500–2500 vs, strukt. [$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH}) + \nu(\text{CH})$]; 1596 m, 1497 vs, 1444 m, 1412 m, 1289 s, 1200 vs, b [$\nu(\text{HSO}_4)$]; 1068 s, 1005 m, 884 s, 849 s, 763 m, 744 m, 690 s
19	3120 s, b [$\nu(\text{NH})$]; 3021 m, 2995 m, 2910 m [$\nu(\text{CH})$]; 1565 w, b, 1510 vs, 1443 s, b, 1410 s, 1322 s, 1105 m, 1075 m, 805 s, 699 vs

Carben-C-Signale der Imidazolin-2-yliden-Liganden haben gegenüber den gesättigten Oxazolidin- und Imidazolidin-2-yliden-Analoga [4, 21] einen bemerkenswerten Hochfeld-Shift (-40 bzw. -30

ppm) erfahren. Dagegen unterscheiden sich die Werte für die Pt–C-Kopplungen (1J , 3J) in den genannten Carbenkomplextypen nur unwesentlich (Tab. III).

Tab. III. NMR-Daten ausgewählter Imidazolin-2-yliden-Komplexe^a.

Verbindung	¹ H-NMR (D_6 -DMSO)		¹³ C-NMR (D_6 -DMSO)			
	H(N)	R(N)	H(C4,C5)	C(Carben)	R(N)	C4,C5
1b^b	12,85 s [1H]	R = Me 4,16 s [3 H]	7,69 s [1H] 7,73 s [1H]	167,8	R = Me 36,9	119,5 122,1
12	12,35 s [1H]	R = Et 0,98 t [3 H] 4,29 q [2 H] (15) ^c	7,32 d [1H] 7,35 d [1H] (3) ^c	167,0	R = Et 15,6 44,8	120,1 120,2
13	11,60 s [1H]	R = Ph 7,50–7,45 m [5 H]	7,30 s [1H] 6,80 s [1H]	167,7	R = Ph 128,5, 127,9 125,0, 120,4	119,8 139,6 ^e
16	12,40 s [1H]	R = Et 0,98 t [3 H] 4,20 q [2 H] (15) ^c	7,45 [2 H]	160,3 (926) ^d	R = Et 15,1 44,2 (40) ^f	119,9 119,6
18	11,40 s [1H]	R = Ph 7,70–7,40 m [5 H]	7,35 s [1H] 6,95 s [1H]	160,8 (978) ^d	R = Ph 128,4, 127,8 125,2, 120,4 (38) ^f	139,5 ^e 119,5

^a Bruker WH 270, 250 MHz, δ (int. Standard: TMS); ^b JEOL FX 90 Q; ^c $^3J_{\text{H},\text{H}}$ [Hz]; ^d $^1J_{\text{Pt},\text{C}}$ [Hz]; ^e C 5; ^f $^3J_{\text{Pt},\text{C}}$ [Hz].

Die an sich schon komplexen ^1H -NMR-Spektren von **3** und **8** mit ihren drei verschiedenen Sorten von Methylenprotonen einschließlich der diastereotopen der Ethoxygruppen [22] sind noch weiter dadurch kompliziert, daß offensichtlich auch hier *exo*- und *endo*-Konformere nebeneinander vorliegen. Dies wird insbesondere durch zwei Triplets unterschiedlicher Intensität statt des für die tertiäre CH-Spezies erwarteten einen sowie zwei bis drei Gruppen von NH-Signalen nahegelegt, die auf D_2O -Zusatz verschwinden (Experimenteller Teil).

4. Struktur von **1b**

Tetrakis(N-methylimidazolin-2-yliden)palladiumiodid (**1b**) ist der erste homoleptische Komplex mit carbenoid gebundenem Imidazol, von dem jetzt eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt. Tab. IV enthält die fraktionellen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, Abb. 1 zeigt die perspektivische Ansicht einer Formeleinheit **1b** bestehend aus dem komplexen Kation und den beiden nächsten Iodid-Gegenionen. Ersteres erreicht über die kristallographische C_1 -hinaus fast ideale C_{2h} -Symmetrie, da die entsprechenden Abmessungen der jeweils nicht symmetrieequivalenten carbenoiden Heterocyclen innerhalb von nur einer Standardabweichung übereinstimmen (Tab. V). Die hinzukommende

Tab. IV. Atomkoordinaten^a und Temperaturparameter ($\times 10^2$) der Nichtwasserstoffatome.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^b
Pd	0,0	0,0	0,0	2,94
I	0,2555(1)	0,3467(1)	0,5160(1)	5,94
N1	0,1999(6)	-0,2571(5)	0,1564(6)	4,5
N2	0,0864(6)	-0,3363(5)	-0,1135(6)	4,5
N3	0,2770(6)	0,0907(5)	-0,1068(6)	4,7
N4	0,3453(6)	0,2069(5)	0,1536(7)	4,7
C1	0,1017(6)	-0,2116(6)	0,0169(6)	3,8
C2	0,2473(8)	-0,4099(7)	0,1144(9)	5,4
C3	0,1759(8)	-0,4598(7)	-0,0541(8)	5,3
C4	0,2486(14)	-0,1637(10)	0,3304(9)	8,0
C5	0,2225(6)	0,1051(6)	0,0172(7)	3,9
C6	0,4341(8)	0,1848(7)	-0,0456(9)	6,0
C7	0,4770(8)	0,2575(7)	0,1168(9)	5,9
C8	0,1867(10)	-0,0096(9)	-0,2781(8)	6,3

^a Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an; ^b $U_{eq} = 1/3 \sum_j \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

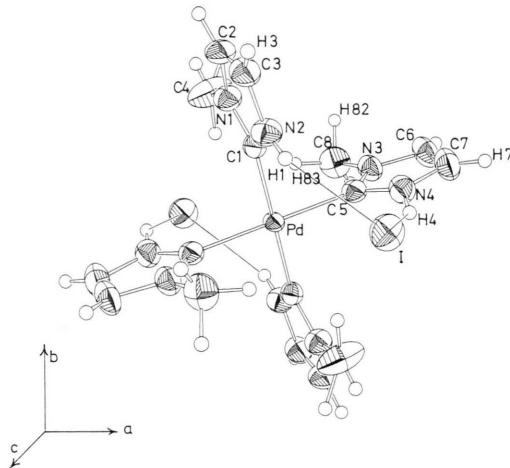


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung einer Formeleinheit $[\text{Pd}(\text{CNHCH}=\text{CHNMe})_4]\text{I}_2$ (**1b**). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. V. Abstände in (Å) und Winkel in ($^\circ$).

Ausgewählte Kontaktabstände ^a				
(N2)H1 ... I ^{II}	2,766	(C7)H7 ... I ^{III}	3,109	
(N4)H4 ... I ^I	2,767	(C8)H82 ... I ^{IV}	2,917	
(C3)H3 ... I ^{II}	3,312	(C8)H83 ... I ^V	3,398	
Bindungsabstände und -winkel ^b				
Pd—C1	2,040(5)	C1—Pd—C5	89,6(2)	
Pd—C5	2,040(6)	N1—C1—N2	104,6(5)	
C1—N1	1,335(7)	N1—C2—C3	106,9(5)	
C1—N2	1,350(7)	N2—C3—C2	106,3(5)	
N1—C2	1,398(7)	Pd—C1—N2	126,9(4)	
N1—C4	1,456(7)	Pd—C1—N1	128,5(4)	
N2—C3	1,396(7)	N3—C5—N4	104,8(5)	
N2—H1	0,853(58)	N3—C6—C7	106,9(7)	
C2—C3	1,326(9)	N4—C7—C6	106,6(5)	
C5—N3	1,335(9)	Pd—C5—N4	127,2(5)	
C5—N4	1,337(6)	Pd—C5—N3	128,0(3)	
N3—C6	1,392(7)			
N3—C8	1,443(7)			
N4—C7	1,395(10)			
N4—H4	0,961(87)			
C6—C7	1,329(10)			
Winkel zwischen „besten Ebenen“ ^c				
E ¹ /E ²	94,55	E ¹ /E ³	102,01	
			E ² /E ³	88,91

^a Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieequivalente Positionen: I x, y, z ; II $x, y-1, z-1$; III $2-x, 2-y, 2-z$; IV $x, y, z-1$; V $1-x, 1-y, 1-z$; ^b die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen an; ^c die „beste Ebene“ E¹ wurde durch die Atome Pd, C1 und C5, E² durch C1, N1, C2, C3 und N2 und E³ durch C5, N3, C6, C7 und N4 gelegt.

Spiegelebene steht dabei senkrecht auf der quadratisch-planaren Koordinationsebene und halbiert den Winkel C1–Pd–C5.

Auch die praktisch planaren Imidazolin-2-yliden-Fünfringe – „Beste-Ebenen-Rechnungen“ ergeben maximale Abweichungen der Atome von 0,0026 bzw. 0,0013 Å – bilden mit der Koordinationsebene in erster Näherung rechte Winkel und bewirken dadurch mit ihren N-Substituenten eine gewisse Abschirmung der beiden freien „oktaedrischen“ Koordinationsstellen am Metall, die für die hohe Stabilität und geringe Reaktivität der Verbindung mitverantwortlich sein dürfte.

Diese Ringkonformation ist offenbar nicht primär vom Raumbedarf der N-Alkylgruppen diktiert, da diese keineswegs die größtmögliche Entfernung voneinander einnehmen. Vielmehr spielen wie im Fall von Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladiumchlorid [4] Wasserstoffbrücken zwischen den Halogenidionen und jeweils zwei N-Atomen *cis*-ständiger Heterocyclen die strukturbestimmende Rolle. Ihretwegen sind die Ringebenen aus ihrer senkrechten Orientierung zur PdC₄-Ebene um durchschnittlich etwa 8° heraus- und aufeinander zu bewegt (Tab. V).

Weiterhin lassen sich hier wie dort Kontaktabstände zwischen den Halogenidionen und diversen C-gebundenen Wasserstoffatomen benachbarter Komplexkationen feststellen, die deutlich kleiner sind als die Summe der van der Waals-Radien [23] (Tab. V). Ein auffallend kurzer Bindungsabstand besteht zwischen I[–] und einem H-Atom der N-Methylgruppe: Das Iodid-Ion nähert sich dabei dem entsprechenden Methylkohlenstoffatom bis auf 4,03 Å. Dies führt zu einer losen Verknüpfung der Tetracarbenpalladium-Komplexeinheiten entlang der (bc)-Diagonalen und einer „Ligandenhülle“ für das Iodid-Ion aus drei näheren N- und C-ge-

bundenen Wasserstoffatomen und zwei CH-Gruppen im van der Waals-Abstand, so daß der gesamte Kristall von einem dreidimensionalen Netzwerk aus H-Brückenbindungen sehr unterschiedlicher Festigkeit durchzogen wird.

Die gefundenen identischen Pd–C-Bindungslängen von 2,04(6) Å entsprechen der Summe der Kovalenzradien von Pd(II) (1,31 Å) und C_{sp}² (0,74 Å) und zeigen somit klar Einfachbindungen an. Wie schon öfter festgestellt [2, 4], bedarf dieser Typ Carbenligand zu seiner Stabilisierung nicht notwendig der Rückbindung vom Metall; in Komplexen höherwertiger Metalle wie **1b** wird sie vielmehr voll (und zu etwa gleichen Teilen) von den Heteroatomen übernommen, was in kurzen C1(C5)–N-Abständen, d.h. hohen Doppelbindungsanteilen in diesen Bindungen zum Ausdruck kommt.

Noch interessanter ist, daß – offensichtlich als Konsequenz dieser besonderen Stabilisierungsaufgabe – das π-Elektronensystem des Heterocyclus in zwei durch lange (Einfach-)Bindungen (N1–C2, N2–C3; N3–C6, N4–C7) getrennte Teile zerfällt, d.h. Aromatizität partiell verlorengeht. Auf entsprechende Tendenzen in den verwandten Strukturen

NET₃H[W{CN(H)C(CO₂Et)C(O[–])NPh}(CO)₃] (**20**) [24] und [Cr(CO)₅CN(H)C(CO₂Et)C(SMe)S] (**25**) [25] hatten wir bereits aufmerksam gemacht. Verstärkend kommt hier hinzu, daß die der metallkoordinierten N,N'-Carbenfunktion gegenüberliegende C–C-Bindung die bei weitem kürzeste Bindung im Ring ist und reinen Doppelbindungscharakter hat.

In Tab. VI sind die Fünfringabmessungen in **1b** denen im Imidazol selbst (**21**) [26] und in diversen Derivaten, wie dem Histidin-hydrochlorid (**22**) [26], dem Dithiouronium-monosulfid (**23**) [28], dem N-koordinierten Hexakis(imidazol)nickel(II)-

Tab. VI. Bindungslängen [Å] in Imidazolderivaten^{a,b}.

	1b ^c	21	22 ^d	23 ^c	24 ^e	25	26	27	20
C1–N1	1,335(8)	1,337(3)	1,319	1,334(6)	1,316	1,356	1,349(6)	1,365(4)	1,382(8)
N1–C2	1,395(7)	1,362(2)	1,386	1,369(6)	1,372	1,386	1,392(7)	1,382(4)	1,408(9)
C2–C3	1,328(9)	1,357(2)	1,358	1,336(7)	1,366	1,343	1,338(9)	1,327(5)	1,414(9)
C3–N2	1,396(9)	1,367(2)	1,359	1,361(6)	1,352	1,383	1,368(7)	1,383(4)	1,403(8)
N2–C1	1,344(7)	1,316(2)	1,314	1,339(6)	1,329	1,347	1,362(6)	1,374(4)	1,354(8)

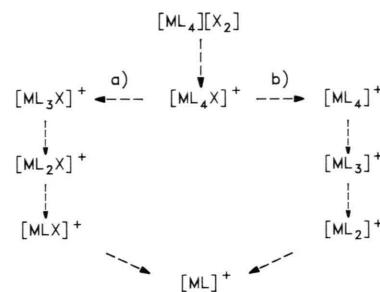
^a Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung (σ) in Einheiten der letzten Dezimalen an; ^b das den Organylsubstituenten (bzw. H (**21**)) tragende Stickstoffatom ist mit N1 beziffert; ^c Mittelwerte zweier Imidazolringe; ^d $\sigma = 0,011$ Å; ^e durchschnittliche Standardabweichung 0,007 Å.

nitrat (**24**) [29] und den C-koordinierten *trans*-Tetraamin-carbonyl(4,5-dimethylimidazolin-2-yliden)ruthenium-hexafluorophosphat (**25**) [11], Tetracarbonyl(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)-eisen(0) (**26**) [30], *cis*-Bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)tetracarbonylchrom(0) (**27**) [9] und (**20**) gegenübergestellt, wobei einige ebenfalls einschlägige Strukturen (1,3-Dimethyl-2(3H)-imidazolthion [31], Bis(1,3-diphenylimidazolin-2-yliden)-quecksilber-perchlorat [32]) wegen ihrer hohen Standardabweichungen außer Betracht blieben. Ganz offensichtlich ist der auch an **23** sowie insbesondere den carbenoiden Imidazolspezies **20** und **25–27** feststellbare Trend zu isolierten Mehrfachbindungsbereichen im vorliegenden Fall am stärksten ausgeprägt.

5. Massenspektren

Bei polaren, nichtflüchtigen Verbindungen wie den hier vorgestellten Tetrakis(imidazolin-2-yliden)palladium- und -platin-Komplexen versagt die konventionelle Elektronenstoßionisation. Deshalb wurde ausschließlich die „weiche“ pos-FAB-Ionisation in Glyzerin als Matrix angewandt [33], die zu in fast allen Fällen nachweisbaren $[ML_4X]^+$ -Primärionen führt. In Tab. VII sind deren Massenzahlen und relative Intensitäten zusammen mit denen charakteristischer Folgefragmente aufgelistet. Ausgehend von $[ML_4X]^+$ lassen sich danach im wesentlichen zwei Fragmentierungskanäle unterscheiden, von denen der eine nach Abgabe von X in die Reihe der halogenfreien Ionen $[ML_n]^+$ mündet (Schema 1, Weg b)), während der andere (a)) die Ionenserie $[MXL_n]^+$ ($n = 3, 2$) beinhaltet.

Die einzelnen Fragmentationen, zu deren Identifizierung jeweils die Isotopenverteilungen herangezogen wurden, treten mit sehr unterschiedlicher



Schema 1. Zerfallsmoden der dikationischen Tetracarbenkomplexe im pos-FAB-Massenspektrum.

Intensität auf. Relativ hohe Intensitäten erreichen interessanterweise die Monokationen des Typs $[ML_3X]^+$, die durch Substitution eines carbenoiden Neutralliganden durch das Gegenion X^- entstehen. (Entsprechende Ionen prägen übrigens auch die pos-FAB-Spektren der analogen Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium- und -platin-diiodide [34]).

Im Einklang damit hängen die Intensitäten der so erzeugten X-haltigen Spezies $[ML_3X]^+$ und $[ML_2X]^+$ stark von der Koordinationsfähigkeit des jeweiligen Anions ab. So weisen eigentlich nur die Iodide **1b**, **12**, **15a** und **16** intensive $[ML_3X]^+$ - und (mit Abstrichen) $[ML_2X]^+$ -Linien auf, während ihre Bildung bei Komplexen mit sogenannten nichtkoordinierenden Anionen wie Perchlorat (**1c**) oder Hydrogensulfat (**14**, **18**) unterdrückt ist. Hier beobachtet man statt dessen ausschließlich Fragmente des Typs $[ML_n]^+$ mit überragender Stabilisierung von $[ML]^+$.

Ein hierzu konträren Bild zeigen die X^- -Primärassoziate an die intakten Tetracarbenkomplexe $[(ML_4^{2+}) \cdots X^-]^+$, die gerade für $X = ClO_4^-$ und HSO_4^- (sowie auch Cl^-) merkliche Intensitäten er-

Tab. VII. pos-FAB-Massenspektren [m/z (Int. (%)) rel. ML_2^+)] ausgewählter Tetrakis(imidazolin-2-yliden)-Komplexe.

Verbindung	M	X	ML^+	ML_2^+	ML_3^+	ML_4^+	ML_2X^+	ML_3X^+	ML_4X^+
1b	^{106}Pd	I		270	352 (31)	434 (20)	397 (48)	479 (41)	561 (8)
1c	^{106}Pd	ClO_4^-	188 (345)	270					533 (30)
12	^{106}Pd	I	202 (35)	298	394 (19)	490 (22)	425 (10)	522 (66)	617 (<1)
14	^{106}Pd	HSO_4^-	249 (168)	394	538 (9)	682 (43)			779 (10)
15a	^{195}Pt	I	277 (136)	359	441 (35)	523 (61)	486 (<1)	568 (3)	650 (<1)
15b	^{195}Pt	Cl	277 (244)	359	441 (127)	523 (134)		476 (<1)	
16	^{195}Pt	I	289 (73)	387	483 (27)	579 (47)	514 (<1)	610 (52)	706 (3)
17	^{195}Pt	Cl	345 (45)	495	645 (7)	795 (98)		680 (7)	831 (40)
18	^{195}Pt	HSO_4^-	339 (106)	483	627 (5)	771 (40)			869 (15)

reichen. Der Grund hierfür dürfte in den hohen Protonenaffinitäten dieser Anionen zu suchen sein, die wie IR-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen zu besonders starken Wasserstoffbrückenbindungen mit den H–N(Imidazol)-Gruppierungen Anlaß geben. Nicht unplausibel ist dann auch das Auftreten der offensichtlich H₂O- bzw. OH-haltigen Fragmentionen [PtL₄(Cl)H₂O]⁺([PtL₄(Cl)OH]⁺) (*m/z* = 849 (848)) und [PtL₄(H₂O)]⁺([PtL₄(OH)]⁺) (*m/z* = 813 (812)) im pos-FAB-Spektrum des als Hydrat kristallisierenden Komplexes **17**.

Bemerkenswert erscheint schließlich, daß in sämtlichen Platinverbindungen die halogenfreien Fragmente mit höherer Intensität auftreten als die halogenhaltigen, selbst im Falle der Iodide. Dagegen dominieren in den Spektren der Palladiumkomplexe mit identischer Ligandensphäre eindeutig die halogenhaltigen Fragmentionen. Offensichtlich spiegeln sich hier die häufig festgestellten Unterschiede in den Komplexstabilitäten wider.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in getrockneten, argon gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Methyl-, Ethyl- [35], Phenyl- und *p*-Tolylisocyanid [36] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. 2-Aminoacetaldehyddiethylacetal (Aldrich), Cyclohexylisocyanid (Aldrich), Butyllithium (Merck) und die Edelmetallverbindungen PdI₂, PtCl₂, PtI₂ und K₂PtCl₄ (Degussa) wurden im Handel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

IR: Perkin-Elmer Modell 983. – ¹H- und ¹³C-NMR: JEOL FX 90Q, Bruker WH 270 und Bruker WH 250. – Massenspektren: Varian MAT CH 5DF, pos-FAB-Ionisation mit Neutralteilchenquelle (Xe) der Fa. AMD-Intectra. – Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus CHN-Rapid. – Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorr.): Galenkamp MFB 595 Apparatur.

1. Tetrakis(N-methylimidazolin-2-yliden)palladium-dichlorid (1a)

Zu einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Suspension von 0,72 g (1,5 mmol) PdI₂ in 30 ml *n*-Hexan werden 5 ml einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan gegeben. Nach 10 min tropft man 0,35 ml (7,0 mmol) N-Methylimidazol zu und läßt die Mischung langsam auf R.T. kommen. Man läßt noch 1 d röhren, filtriert dann ab und wäscht mit 20 ml *n*-Hexan nach. Der schwarze

Filterrückstand wird nun mit 5 ml verdünnter HCl verrührt, dann filtriert man erneut und extrahiert den Feststoff dreimal mit je 10 ml Methanol. Die vereinigten filtrierten Methanolphasen werden schließlich zur Trockne abgezogen und der schmutzigweiße Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

2. Offenkettige Diaminocarbenpalladium- und -platin-Komplexe (2–11), allgemeine Vorschrift

1,5 mmol PdI₂ (540 mg), PtCl₂ (400 mg) oder PtI₂ (670 mg) werden in 50 ml Dichlormethan suspendiert und mit 20 mmol des betreffenden Isocyanids versetzt. Es entsteht eine rosafarbene (Pd) bzw. olivgrüne (Pt) Lösung, zu der man 0,95 ml (8 mmol) 2-Aminoacetaldehyd-diethylacetal tropft. Die Reaktionsmischung wird im Verlauf von etwa 1 h klar und farblos. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird zunächst mit *n*-Hexan, anschließend mit Ether und hernach nochmals mit *n*-Hexan verrührt, bis der schmierige Rückstand durchkristallisiert. Die in Alkoholen lösliche Substanz wird im Hochvakuum getrocknet und ist dann bereits weitgehend analysenrein (Tab. VIII).

3: ¹H-NMR (270 MHz; D₆-DMSO; 295 K): δ = 8,0–7,0 ([2H], NH), 4,5 ([1H], m, CH(OEt)₂), 4,0–2,9 ([8H], m, OCH₂+NCH₂), 1,3–0,9 ([9H], 2 t, Me).

8: ¹H-NMR (270 MHz; D₆-DMSO; 295 K): δ = 8,0–7,2 ([2H], NH), 4,5 ([1H], m, CH(OEt)₂), 4,0–3,0 ([8H], m, OCH₂+NCH₂), 1,1 ([6H], t, OCH₂CH₃), 1,0 ([3H], t, NCH₂CH₃).

3. Tetrakis(N-methylimidazolin-2-yliden)palladium-iodid (1b) und -perchlorat (1c), Tetrakis(N-ethyl-imidazolin-2-yliden)palladium-iodid (12), Tetrakis(N-methylimidazolin-2-yliden)platin-iodid (15a) und -chlorid (15b), Tetrakis(N-ethylimidazolin-2-yliden)platin-iodid (16) und Tetrakis(N-cyclohexylimidazolin-2-yliden)platin-chlorid (17)

0,5 mmol des entsprechenden offenkettigen Carbenkomplexes werden mit 10 ml halbkonzentrierter Salzsäure bzw. Perchlorsäure (zur Herstellung von **1c**) und 10 ml Methanol versetzt. Man läßt röhren, bis eine klare Lösung entstanden ist. Im Verlauf von 2–7 d wachsen farblose Kristalle, die bereits analysenrein sind (**12**, **16**) bzw. aus Ethanol (**1b**, **17**) oder Acetonitril (**1c**) umkristallisiert werden. **15a** und **15b** sind in den gängigen Solventien schwerlöslich.

Tab. VIII. Analysendaten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Tetracarben-Komplexe **1–19**.

	Summenformel (Molmasse)		C	H	N	Schmp. (Zers.) [°C]	Ausbeute [%]
1a	$C_{16}H_{24}Cl_2N_8Pd + H_2O$ (523,8)	Ber.	36,68	5,01	21,40	218	10
		Gef.	35,83	5,30	21,43		
1b	$C_{16}H_{24}I_2N_8Pd$ (688,6)	Ber.	27,90	3,51	16,27	220	72
		Gef.	27,94	3,48	16,32		
1c	$C_{16}H_{24}Cl_2N_8O_8Pd$ (633,8)	Ber.	30,32	3,82	17,68	198	55
		Gef.	30,34	3,85	17,61		
2	$C_{32}H_{72}I_2N_8O_8Pd$ (1057,3)	Ber.	36,57	6,88	10,60	139	90
		Gef.	36,43	6,89	10,49		
3	$C_{36}H_{80}I_2N_8O_8Pd$ (1113,4)	Ber.	38,83	7,26	10,07	157	80
		Gef.	39,25	7,27	10,18		
4	$C_{56}H_{88}I_2N_8O_8Pd$ (1361,7)	Ber.	49,39	6,52	8,23	158	75
		Gef.	49,32	6,44	8,20		
5	$C_{52}H_{80}I_2N_8O_8Pd$ (1305,6)	Ber.	47,83	6,19	8,58	135	80
		Gef.	47,90	6,04	8,60		
6	$C_{46}H_{89}I_2N_7O_6Pd$ (1196,2)	Ber.	46,18	7,51	8,19	146	85
		Gef.	46,49	7,28	8,14		
7	$C_{32}H_{72}Cl_2N_8O_8Pt$ (963,1)	Ber.	39,90	7,36	11,64	132	70
		Gef.	38,73	7,37	11,79		
8	$C_{36}H_{80}I_2N_8O_8Pt$ (1202,1)	Ber.	35,97	6,72	9,32	158	72
		Gef.	37,00	6,66	9,36		
9	$C_{52}H_{104}I_2N_8O_8Pt$ (1418,6)	Ber.	44,03	7,40	7,90	152	65
		Gef.	43,11	7,42	7,77		
10	$C_{52}H_{80}Cl_2N_8O_8Pt$ (1211,4)	Ber.	51,55	6,67	9,25	140	70
		Gef.	50,80	6,89	8,92		
11	$C_{56}H_{88}I_2N_8O_8Pt$ (1450,4)	Ber.	46,37	6,13	7,73	166	60
		Gef.	46,85	6,17	7,79		
12	$C_{20}H_{32}I_2N_8Pd$ (744,8)	Ber.	32,25	4,34	15,05	225	50
		Gef.	32,52	4,75	15,50		
13	$C_{40}H_{40}I_2N_8Pd$ (993,1)	Ber.	48,37	4,07	11,29	210	20
		Gef.	48,41	4,10	11,65		
14	$C_{36}H_{36}N_8O_8S_2Pd + 3H_2O$ (931,4)	Ber.	46,42	4,34	12,03	234	60
		Gef.	46,57	4,20	11,91		
15a	$C_{16}H_{24}I_2N_8Pt$ (777,4)	Ber.	24,72	3,11	14,42	256	58
		Gef.	26,29	3,25	15,11		
15b	$C_{16}H_{24}Cl_2N_8Pt$ (594,5)	Ber.	32,32	4,08	18,85	265	35
		Gef.	31,69	4,15	18,78		
15c	$C_{16}H_{24}F_{12}N_8P_2Pt$ (813,4)	Ber.	23,62	2,98	13,78	278	30
		Gef.	23,72	2,54	13,21		
16	$C_{20}H_{32}I_2N_8Pt$ (833,0)	Ber.	28,81	3,84	13,44	248	55
		Gef.	28,56	3,96	13,47		
17	$C_{36}H_{56}Cl_2N_8Pt + H_2O$ (885,0)	Ber.	48,87	6,78	12,66	222	50
		Gef.	48,82	6,86	12,38		
18	$C_{36}H_{36}N_8O_8PtS_2 + 3H_2O$ (1020,1)	Ber.	42,39	3,96	10,99	255	70
		Gef.	42,40	3,96	10,73		
19	$C_{40}H_{40}I_2N_8Pt$ (1081,8)	Ber.	44,41	3,73	10,36	178	20
		Gef.	44,71	3,82	10,29		

4. Tetrakis(*N*-methylimidazolin-2-yliden)platin-hexafluorophosphat (15c**)**

Zu einer Lösung von 0,63 g (1,50 mmol) K_2PtCl_4 in 20 ml Wasser werden 0,6 ml Methylisocyanid und 2 ml (6 mmol) 2-Aminoacetaldehydiethylacetal getropft. Man lässt die nunmehr gelbe Reaktionslösung noch 2 h röhren und fügt

dann 0,5 g (3,0 mmol) NH_4PF_6 in 10 ml Methanol gefolgt von 10 ml halbkonzentrierter Salzsäure zu. Innerhalb von 2 d bildet sich ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und am Hochvakuum getrocknet wird. **15c** ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich.

5. Tetrakis(*N*-phenylimidazolin-2-yliden)palladium-hydrogensulfat (13**) und Tetrakis(*N*-phenylimidazolin-2-yliden)platin-hydrogensulfat (**18**)**

Zu 0,5 g (0,4 mmol) **4** bzw. 0,5 g (0,33 mmol) **10** in 20 ml Chloroform tropft man 2 ml konzentrierte Schwefelsäure und läßt 1 d röhren. Die Reaktionslösung von **4** ist durch freies Iod violett gefärbt. Der farblose Bodenkörper wird auf einer Fritte gesammelt, mit 5 ml Wasser gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet.

6. Tetrakis(*N*-*p*-tolylimidazolin-2-yliden)palladium-iodid (14**) und Tetrakis(*N*-*p*-tolylimidazolin-2-yliden)platin-iodid (**19**)**

0,5 g (0,4 mmol) **5** bzw. 0,5 g (0,3 mmol) **11** werden in einer Mischung aus 5 ml halbkonzentrierter Salzsäure und 5 ml Methanol 2 d gerührt. Es entsteht ein weißer Feststoff, der abfiltriert und getrocknet wird.

7. Röntgenstrukturanalyse von **1b**

Einkristalle von **1b** wurden durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten ethanolischen Lösung gewonnen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. IX) und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem STOE-Vierkreisdiffraktometer [Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), Graphit-Monochromator, ω -scan-Betrieb].

Zur Lösung und Verfeinerung der Struktur fanden die Programme SHELLXS [37] und X-TAL 2.4 [38] Verwendung, wobei Formfaktoren für Neu-

tralatome eingesetzt wurden [39]. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DI-FABS [40] durchgeführt, Abb. 1 mit Hilfe des Programms ORTEP erstellt [41].

Die Lagen aller Nichtwasserstoffatome wurden einer Folge von Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zunächst isotrop und dann anisotrop verfeinert. Nach erneuter Differenz-Fourier-Analyse konnten auch sämtliche Wasserstoffatome lokalisiert werden. Eine abschließende gewichtete Verfeinerung, in die die Nichtwasserstoffatome mit anisotropen, die Wasserstoffatome dagegen mit isotropen Temperaturfaktoren eingingen, führte zu den Übereinstimmungswerten $R(R_w) = 0,029(0,031)$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55389, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Struktur niedermolekularer Verbindungen“ für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. M. Hoyer sei für seine Mithilfe bei der Strukturbestimmung gedankt.

Summenformel (Formelmasse)	C ₁₆ H ₂₄ I ₂ N ₈ Pd (688,6)
Kristallabmessungen	0,6 × 0,4 × 0,3 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 8,671(4) \text{ \AA}$ $b = 8,548(3) \text{ \AA}$ $c = 8,921(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 102,79(8)^\circ$ $\beta = 114,37(7)^\circ$ $\gamma = 91,44(7)^\circ$
Volumen	V = 580,0 \AA^3
Dichte	d _{per} = 1,963 g · cm ⁻³
Formeleinheiten/Zelle	Z = 1
Meßtemperatur	20 °C
Meßbereich	4° ≤ θ ≤ 50°
Gesamtreflexzahl (beobachtet) ^a	2361 (2139)
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate
Minimalisierung	$\Sigma \omega = (F_o - F_c)^2$
Zahl der verfeinerten Parameter	172
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha) = 34,68 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	0,813 ≤ A ≤ 1,169
R-Wert	0,029 ($R_{w^3} = 0,031$)
Max. Restelektronendichte	0,723 e/ \AA^3

Tab. IX. Kristall- und Meßdaten von **1b**.

^a $F_o > 3\sigma$.

- [1] III. Mitteilung: U. Plaia, H. Stolzenberg und W. P. Fehlhammer, J. Am. Chem. Soc. **107**, 2171 (1985).
- [2] W. P. Fehlhammer, H. Hoffmeister, B. Boyadjiev und T. Kolrep, Z. Naturforsch. **44b**, 917 (1989).
- [3] R. A. Michelin, L. Zanotto, D. Braga, P. Sabatino und R. J. Angelici, Inorg. Chem. **27**, 93 (1988).
- [4] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl und A. T. Liu, Chem. Ber. **118**, 2235 (1985).
- [5] M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. **358**, 185 (1988).
- [6] J. S. Miller und A. L. Balch, Inorg. Chem. **11**, 2069 (1972); S. Z. Goldberg, R. Eisenberg und J. S. Miller, Inorg. Chem. **16**, 1502 (1977).
- [7] H.-W. Wanzlick und H.-J. Schönherr, Angew. Chem. **80**, 154 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 141 (1968); H.-J. Schönherr und H.-W. Wanzlick, Chem. Ber. **103**, 1037 (1970).
- [8] K. Öfele, J. Organomet. Chem. **12**, P42 (1968); Angew. Chem. **81**, 936 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 916 (1969); K. Öfele und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **105**, 529 (1972).
- [9] K. Ackermann, P. Hofmann, F. H. Köhler, H. Kratzer, H. Krist, K. Öfele und H. R. Schmidt, Z. Naturforsch. **38b**, 1313 (1983).
- [10] J. Müller und R. Stock, Angew. Chem. **95**, 1000 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 993 (1983); J. Müller, C. Hänsch und J. Pickardt, J. Organomet. Chem. **259**, C1 (1983).
- [11] R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor (Jr.) und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. **96**, 381 (1974).
- [12] P. J. Fraser, W. R. Roper und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 102.
- [13] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim (1983).
- [14] Vgl. z. B.: P. Jutzi und W. Sakriß, Chem. Ber. **106**, 2815 (1973); B. H. Lipshutz, B. Huff und W. Hagen, Tetrahedron Lett. **29**, 3411 (1988); A. Katritzky, G. W. Rewcastle und W. Q. Fan, J. Org. Chem. **53**, 5685 (1988) und dort zit. Lit.
- [15] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni und B. Bovio, J. Organomet. Chem. **375**, 147 (1989).
- [16] Die vergleichbare Umsetzung von $\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2$ mit Tetrazolyllithium ergab Bis(5-tetrazolyl)nickel als einziges Reaktionsprodukt: L. L. Garber und C. H. Brubaker (Jr.), J. Am. Chem. Soc. **90**, 309 (1968).
- [17] H. Lettau, Chemie der Heterocyclen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1980).
- [18] Y. Ito, T. Hirao, K. Tsubata und T. Saegusa, Tetrahedron Lett. **1978**, 1535.
- [19] W. P. Fehlhammer, E. Bär und B. Boyadjiev, Z. Naturforsch. **41b**, 1023 (1986).
- [20] R. Bertani, M. Mozzon und R. A. Michelin, Inorg. Chem. **27**, 2809 (1988).
- [21] T. Bliß, Dissertation, FU Berlin (1991).
- [22] H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, S. 64f., Verlag Chemie, Weinheim (1988).
- [23] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1976).
- [24] W. P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia und G. Beck, Chem. Ber. **120**, 2031 (1987).
- [25] W. P. Fehlhammer, D. Achatz, U. Plaia und A. Völkl, Z. Naturforsch. **42b**, 720 (1987).
- [26] B. M. Craven, R. K. McMullan, J. D. Bell und H. C. Freeman, Acta Crystallogr. **B33**, 2585 (1977).
- [27] J. Donohue und A. Caron, Acta Crystallogr. **17**, 1178 (1964).
- [28] D. J. Williams, P. H. Poor, G. Ramirez und D. Vanderveer, Inorg. Chim. Acta **165**, 167 (1989).
- [29] A. Santoro, A. D. Mighell, M. Zocchi und C. W. Reimann, Acta Crystallogr. **B25**, 842 (1969).
- [30] G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 2714 (1972).
- [31] G. B. Ansell, D. M. Forkey und D. W. Moore, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1970**, 56.
- [32] P. Luger und G. Ruban, Acta Crystallogr. **B27**, 2276 (1971).
- [33] Vgl. z. B.: D. Hazelby, S. Evans, D. R. Denne und L. C. E. Taylor, Nachr. Chem. Tech. Lab. **30**, 715 (1982); F. W. Röllgen, ibid. **31**, 174 (1983).
- [34] H. Hoffmeister, Dissertation, FU Berlin (1989).
- [35] J. Casanova, R. E. Schuster und D. Werner, J. Chem. Soc. **1963**, 4280.
- [36] G. W. Gokel, R. P. Widera und W. P. Weber, Org. Synth. **55**, 96 (1975).
- [37] G. Sheldrick, Univ. Cambridge (1986).
- [38] S. R. Hall und J. M. Stewart, Univ. West. Austr. (1978).
- [39] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [40] N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).
- [41] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Lab., Tenn. (1970).