

Metallkomplexe von Farbstoffen, III<sup>[1,2]</sup>

## Übergangsmetall-Komplexe mit Pyrrolindigo

Christoph Schmidt<sup>a</sup>, Hans-Ulrich Wagner<sup>b</sup> und Wolfgang Beck<sup>\*\*</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>a</sup>,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2Institut für Organische Chemie der Universität München<sup>b</sup>,  
Karlstraße 23, W-8000 München 2

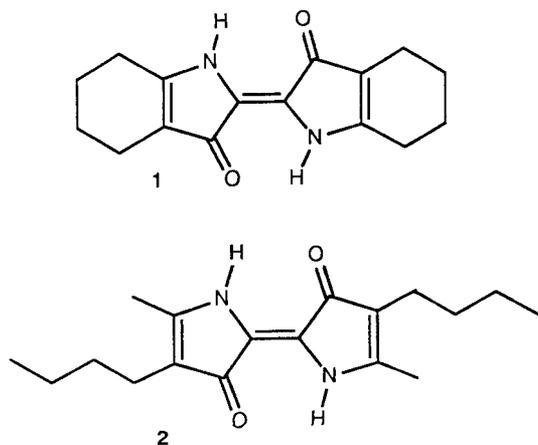
Eingegangen am 17. März 1992

**Key Words:** Indigo, octahydro- / Pyrrole indigo, 4,4'-dibutyl-5,5'-dimethyl- / Zinc complexes / Copper complexes / Rhodium complexes / Iridium complexes / Palladium complexes / Platinum complexes**Metal Complexes of Dyes, III<sup>[1,2]</sup>. – Transition Metal Complexes of Pyrrole Indigo**

The dianions of octahydroindigo and 4,4'-dibutyl-5,5'-dimethylpyrrole indigo (L) react with metal salts and chloro-bridged complexes  $[(\mu\text{-Cl})\text{M}(\text{Cl})\text{PR}_3]_2$  (M = Pd, Pt; R = *n*Bu, Et),  $[(\mu\text{-Cl})\text{M}(\text{Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$  (M = Rh, Ir) to give the bis-*N,O* chelate complexes  $[\text{M}(\text{L} - 2\text{H}^+)]_n$  (M = Cu, Zn),  $(\text{L} - 2\text{H}^+)[\text{M}(\text{Cl})(\text{PR}_3)]_2$  (M = Pd, Pt), and  $(\text{L} - 2\text{H}^+)[\text{M}(\text{Cl})(\eta^5\text{-$

$\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  (M = Rh, Ir). The electronic spectra of the soluble complexes with phosphane or  $\text{C}_5\text{Me}_5$  ligands show a large bathochromic shift of the absorptions in the visible region compared to the free neutral ligands which is in accordance with PPP calculations of model compounds.

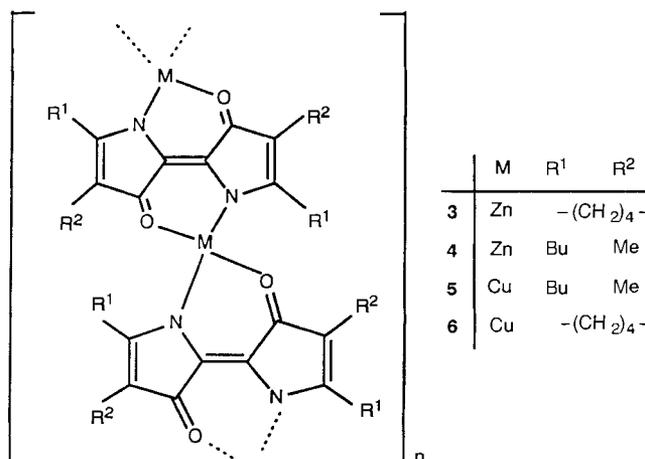
In Anschluß an unsere Arbeiten über Metallverbindungen des Indigos<sup>[1]</sup> und von Isomeren des Indigos [(Dioxindanyliden)benzimidazolins]<sup>[2]</sup> berichten wir im folgenden über das komplexchemische Verhalten von Pyrrolindigo-Verbindungen. Pyrrolindigo-Derivate zeichnen sich gegenüber Indigo durch ihre weinrote Farbe und die bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Der erste Vertreter dieses Verbindungstyps wurde 1930 von Madelung und Obermann synthetisiert<sup>[3]</sup>. Einige Metallkomplexe dieser Verbindung wurden in der Literatur ohne nähere Angaben erwähnt<sup>[4]</sup>. Wir setzten Octahydroindigo **1** und 4,4'-Dibutyl-5,5'-dimethylpyrrolindigo (**2**) als Liganden ein, deren Synthese von Pfeiffer und Bauer<sup>[5,6]</sup> beschrieben wurde. Diese Autoren erhielten auch ein Diphenylbor-*N,O*-chelate mit *N*-Methyl-4,5,6,7-tetrahydroindigo, das – in Einklang mit Rechnungen – um 86 nm langwelliger als der reine Farbstoff absorbiert<sup>[6]</sup>.

**Ergebnisse und Diskussion**

Im Unterschied zu Indigo und anderen substituierten Indigoderivaten<sup>[1]</sup> werden bei der Reaktion der Pyrrolindigo-Derivate mit Metallverbindungen stets beide NH-Protonen gegen kationische Metall-Fragmente ausgetauscht.

**Polymere Pigmente mit Kupfer(II) und Zink(II)**

Die Reaktion von **1** bzw. **2** mit Kupfer(II) bzw. Zink(II)-acetat liefert die in den gängigen Solvenzien sehr schwer löslichen, blauen Pigmente **3–6**.



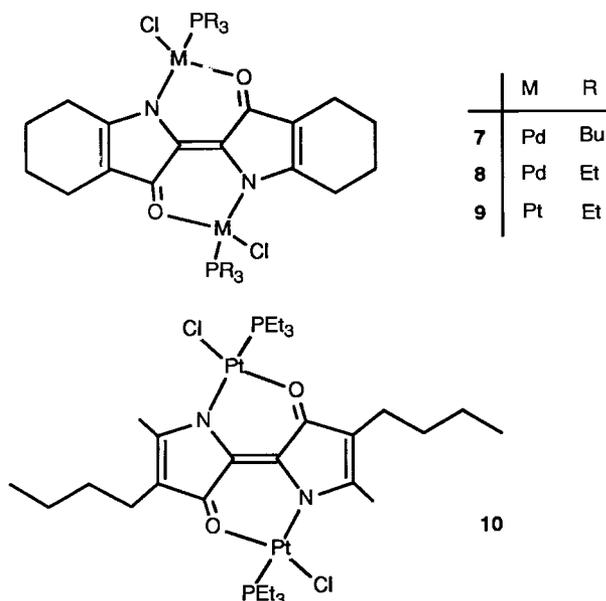
Bei Versuchen mit Acetaten von Cobalt, Nickel und Palladium(II) wurden keine Umsetzungen beobachtet.

Die IR-Spektren von **3–6** weisen mit Ausnahme von **6** keine NH-Banden auf. Den Elementaranalysen zufolge liegt

ein Ligand-Metall-Verhältnis von 1:1 vor. Für diese Pigmente ist somit eine polymere Kettenstruktur anzunehmen. Das Auftreten einer NH-Valenzschwingungsbande bei **6** ist dadurch zu erklären, daß hier die Protonen nicht quantitativ durch die Kupfer-Ionen ersetzt werden.

### Bis-*N,O*-Chelat-Komplexe mit den Metallfragmenten $M(Cl)PR_3$ ( $M = Pd, Pt; R = Et, nBu$ )

Octahydroindigo **1** und 4,4'-Dibutyl-5,5'-dimethylpyrrolindigo (**2**) liefern mit den Chloro-verbrückten Komplexen  $[\mu-Cl]M(Cl)PR_3)_2$  ( $M = Pd, Pt; R = Et, nBu$ )<sup>[7]</sup> in Gegenwart von Silberacetat die blaugrünen Bichelate **7–10**.



Die Verbindungen **7–10** sind durch die Phosphan-Liganden in organischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich als die freien Farbstoffe **1** und **2**. Die Platin-Komplexe **9** und **10** lassen sich im Unterschied zu den Palladium-Komplexen an Kieselgel unzersetzt chromatographieren. Die Struktur von **7** wurde röntgenographisch gesichert<sup>[1a]</sup>.

Die Stickstoff- und Phosphoratome stehen am Palladium- bzw. Platin-Atom *trans* zueinander. Die gleiche Umgebung an den beiden Phosphoratomen ergibt sich auch aus dem Auftreten nur eines <sup>31</sup>P-NMR-Signals für **9** und **10**. (Von den Palladium-Komplexen ließen sich geringe Verunreinigungen nicht abtrennen.)

Das langwellige Absorptionsmaximum der neutralen Farbstoffe<sup>[6]</sup> wird durch die Bichelat-Bildung um 150 ( $M = Pd$ ) bis 180 nm ( $M = Pt$ ) bathochrom verschoben. Um Rückschlüsse auf die elektronischen Veränderungen in den Farbstoffmolekülen ziehen zu können, führten wir PPP-Rechnungen<sup>[8]</sup> an den Pyrrolindigo-Systemen durch. In Abb. 1 sind die gemessenen und berechneten Spektren gegenübergestellt.

Die PPP-Berechnung gilt für ein delokalisiertes Dianion-System und gibt die bathochrome Verschiebung richtig wieder. Auch für einen Bichelat-Komplex mit dem Anion von *N*-Methyltetrahydroindigo wurde von Pfeiffer und Bauer

eine bathochrome Verschiebung festgestellt und berechnet<sup>[6]</sup>. Der Unterschied zwischen dem für das Dianion berechneten Spektrum und dem experimentellen Spektrum von **7** ist darauf zurückzuführen, daß in **7** der Dianion-Zustand nicht voll ausgebildet ist.

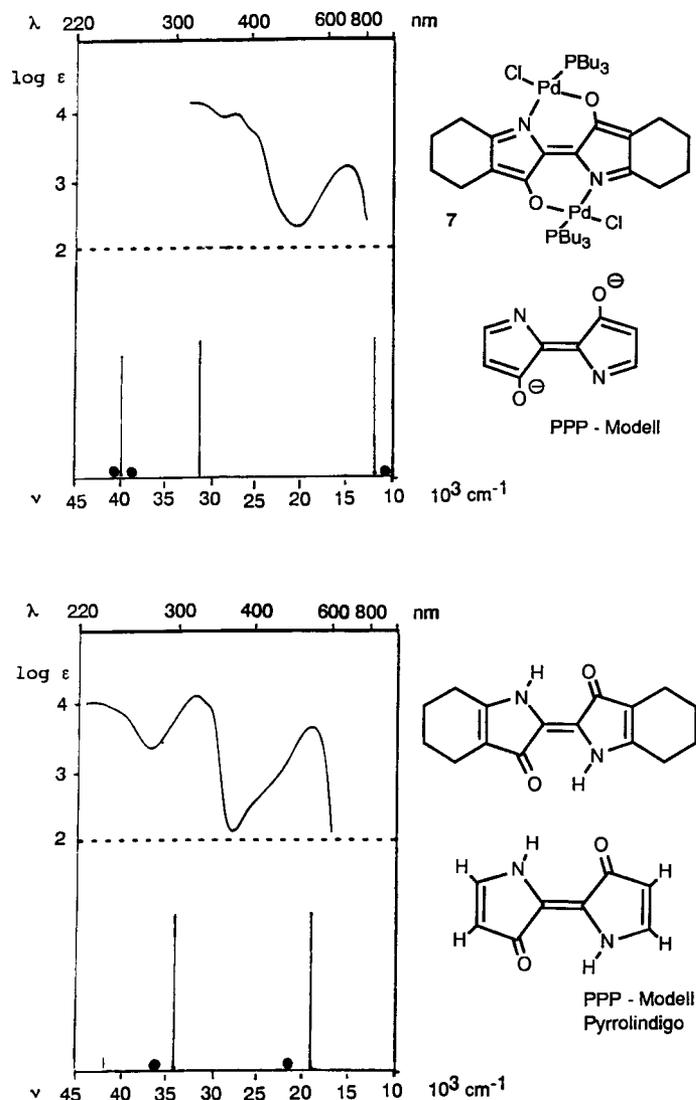
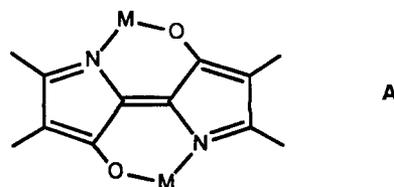


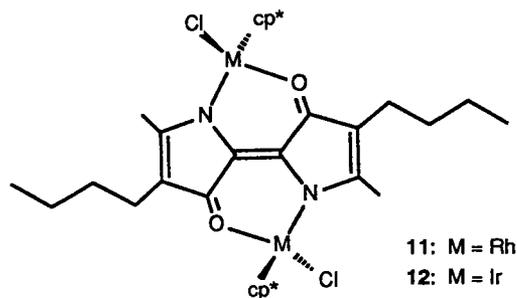
Abb. 1. Berechnete und gemessene Elektronenspektren von Pyrrolindigo-Verbindungen; ● bedeuten berechnete verbotene Übergänge

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10** findet sich für die 5,5'-Methylgruppen ( $\delta = 2.51$ ) eine deutlich stärkere Entschirmung als für die Methylengruppen in 4,4'-Position ( $\delta = 2.05$ ). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß in den Komplexen die Form A überwiegt.



**Bis-*N,O*-Chelat-Komplexe mit den Metallfragmenten [M(Cl)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)] (M = Rh, Ir)**

Die Chloro-verbrückten Komplexe  $[(\mu\text{-Cl})M(\text{Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$  (M = Rh, Ir)<sup>[9]</sup> reagieren mit 4,4'-Dibutyl-5,5'-dimethylpyrrolindigo (**2**) in Gegenwart von Silberacetat zu den olivgrünen, in Dichlormethan und Chloroform gut löslichen Bischelaten **11** und **12**; eine solche Spaltung der Chlorbrücken wurde z. B. auch mit  $\alpha$ -Aminosäure-Anionen beobachtet<sup>[10]</sup>. Komplexe des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{polypyridyl})]^n+$  bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{X})\text{Ir}(\text{bipyridyl})^+$  sowie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{bipyridyl})]$  (M = Rh, Ir) wurden kürzlich als Katalysatoren für die photochemische Reduktion von Protonen<sup>[11]</sup> sowie für den Wassergas-Prozess<sup>[12]</sup> erkannt.



Das Metall-Atom in **11** und **12** mit annähernd tetraedrischer Umgebung und vier verschiedenen Liganden ist chiral. Diese Komplexe können daher in zwei verschiedenen Diastereoisomeren (*SS/RR* und *SR/RS*) auftreten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** und **12** wird nur ein C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Signal beobachtet.

Die Bischelat-Bindung hat eine bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums der Farbstoffe<sup>[6]</sup> um etwa 220 nm zur Folge. Die Absorptionsbande ist gegenüber denen der Pd- bzw. Pt-Bischelate **7**–**10** nochmals deutlich verbreitert (Abb. 2).

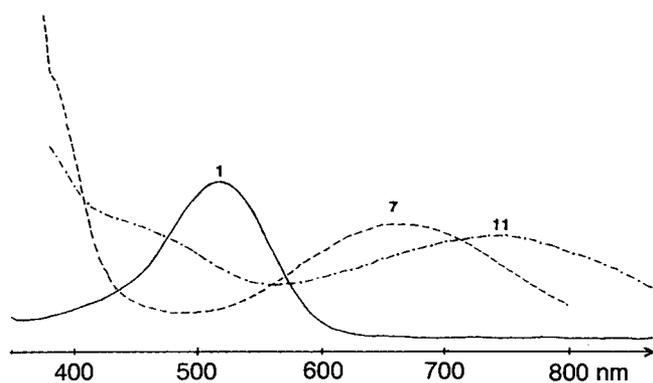


Abb. 2. Elektronenspektren (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von **1**, **7** und **11**

Die IR-Spektren von **11** und **12** sind mit den IR-Spektren im Bereich der CO/CN/CC-Absorptionen von **7**–**10** praktisch deckungsgleich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Degussa AG, Hanau, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor Dr. W.

Lüttke, Göttingen, und Herrn Professor Dr. H. Bauer, Heidelberg, danken wir für wertvolle Hinweise und Diskussionen, Herrn Dipl.-Chem. A. Lenz für wertvolle Mitarbeit.

**Experimenteller Teil**

IR: Nicolet 5 ZDX und Perkin-Elmer 810. — NMR: Jeol 90 Q und GSX 270. — UV/Vis: Uvikon 810. — C,H,N-Analysen: Heraeus VT, CHN-O-Rapid.

*Verbindungen 3–6. Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 0.5 mmol Pyrrolindigo (**1** oder **2**)<sup>[5,6]</sup> in 10 ml THF werden unter Rühren mit einer wäßrigen Lösung (10 ml) von 1 mmol Metallacetat versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt, wobei die dunkelrote Farbe der Suspension in Blau bis Blauviolett übergeht. Unlösliches wird auf einer kleinen Papiernutsche gesammelt und 3–4mal mit THF/H<sub>2</sub>O (1:1) gewaschen. Die Produkte werden 5 h im Hochvak. über Sicapent oder Phosphorpentoxid getrocknet; dunkelblaue Pigmente, Ausb. 70–80%.

3: IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1580 cm<sup>-1</sup> vs, 1510 m, 1460 vsb, 1400 vsb.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn (333.7) Ber. C 57.59 H 4.83 N 8.40  
Gef. C 56.41 H 4.87 N 7.70

4: IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1570 cm<sup>-1</sup> vs, 1510 w, 1460 vsb, 1403 vsb.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn (365.8) Ber. C 59.11 H 6.61 N 7.66  
Gef. C 59.51 H 6.89 N 7.68

5: IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1560 cm<sup>-1</sup> vs, 1505 vw, 1455 vsb, 1400 vsb.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (363.9) Ber. C 59.40 H 6.65 N 7.70  
Gef. C 57.92 H 6.80 N 7.95

6: IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3360 cm<sup>-1</sup> m, 1625 m, 1570 s, 1508 m, 1460 s, 1420 s, 1400 s.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (331.9) Ber. C 57.91 H 4.86 N 8.44  
Gef. C 56.90 H 4.99 N 7.89

(*Octahydroindigo* – 2H<sup>+</sup>)[Pd(Cl)PBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**7**): In eine Suspension von 135 mg (0.5 mmol) Octahydroindigo **1** und 200 mg (1.2 mmol) AgOAc in 10 ml Diethylether werden bei Raumtemp. 380 mg (0.5 mmol)  $[(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\text{Cl})\text{PBu}_3]_2$  eingerührt. Innerhalb von ca. 15 min geht die Farbe in Türkisgrün über. Nach 5 h wird filtriert (Glasfritte G3), und zum Filtrat werden 10 ml Pentan gegeben. Durch Abkühlen auf –78 °C wird der Komplex als dunkles Pulver oder als dunkle Nadeln erhalten. **7** zersetzt sich bei 143 °C unter starker Gasentwicklung. Ausb. 350 mg (73%). — UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 324 nm (4.16), 361 (4.10), 663 (3.60). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1630 cm<sup>-1</sup> m, 1570 s, 1453 s, 1415 s, 1395 s. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.96 (t, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.4–1.8 (m, 44H, aliph.), 2.13 (t, 4H, allyl. H), 2.97 (t, 4H, allyl. H). — <sup>13</sup>C-NMR: 67.89 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\delta$  = 13.61 (s, CH<sub>3</sub>), 20.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 26 Hz), 21.20 (s), 22.85 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16 Hz), 24.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 15 Hz), 25.98 (s), 26.01 (s), 30.91 (s), 109.7 (s), 135.5 (s), 176.3 (s), 188.4 (s, CO). — <sup>31</sup>P-NMR (109.31 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.65.

C<sub>40</sub>H<sub>70</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (956.7) Ber. C 50.22 H 7.38 N 2.93  
Gef. C 49.86 H 7.45 N 3.05

(*Octahydroindigo* – 2H<sup>+</sup>)[Pd(Cl)PEt<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**8**): Eine Suspension von 135 mg (0.5 mmol) **1** und 200 mg (1.2 mmol) AgOAc in 15 ml Diethylether wird mit 295 mg (0.5 mmol)  $[(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\text{Cl})\text{PEt}_3]_2$  versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird abgesaugt (Glasfritte G3), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand erneut in Ether aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Komplex als dunkelblaues Pulver erhalten. Ausb. 267 mg (68%). — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 326 nm (4.10), 356 (4.07), 659 (3.52). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1630 cm<sup>-1</sup> m, 1580 s, 1452 sh, 1415 sh, 1395 s. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 1.26$  (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.56–1.96 (m, 20H, aliph.), 2.13 (t, 4H, allyl. H), 3.03 (t, 4H, allyl. H). — <sup>13</sup>C-NMR (67.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.89$  (s), 7.93 (s), 13.60 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 31 Hz), 20.12 (s), 22.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.9 Hz), 30.7 (s), 109.8 (s), 135.6 (s), 175.7 (s), 188.5 (s, CO). — <sup>31</sup>P-NMR (109.31 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.6$ .

C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (788.3) Ber. C 42.66 H 5.88 N 3.55  
Gef. C 42.70 H 5.88 N 3.35

**Platin-Bischelate 9 und 10.** — *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 0.2 mmol Pyrrolindigo, 130 mg (0.45 mmol) AgOAc und 130 mg (0.22 mmol) [( $\mu$ -Cl)Pt(Cl)PEt<sub>3</sub>]<sub>2</sub> werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt [Essigester/Petrol-ether (Siedebereich 50–60°C) (1:2), Säule 20 cm × 3 cm].

**9:** Ausb. 122 mg (63%). — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 315 nm (4.07), 350 (sh, 4.00), 696 (3.52). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1650$  cm<sup>-1</sup> w, 1578 s, 1452 s, 1415 s, 1396 s. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.22$  (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.56–1.85 (m, 20H, aliph.), 2.11 (t, 4H, allyl. H), 3.10 (t, 4H, allyl. H). — <sup>31</sup>P-NMR (109.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.91$  (<sup>1</sup>J<sub>Pt,P</sub> = 3525 Hz).

C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> (965.7) Ber. C 34.82 H 4.56 N 2.90  
Gef. C 34.63 H 4.53 N 2.85

(Bei 119°C Zersetzung zu schwarzen Produkten)

**10:** Ausb. 120 mg (60%). — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 250 nm (3.83), 317 (3.78), 692 (3.38). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1654$  cm<sup>-1</sup> w, 1573 s, 1455 s, 1430 s, 1395 s. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.87$  (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 26H, aliph.), 1.81 (m, 12H, aliph.), 2.05 (t, 4H, allyl. H), 2.51 (s, 6H, allyl. H). — <sup>31</sup>P-NMR (109.31 MHz/CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.05$  (<sup>1</sup>J<sub>Pt,P</sub> = 3550 Hz).

C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> (997.8) Ber. C 36.11 H 5.45 N 2.81  
Gef. C 36.50 H 5.39 N 2.66

**Verbindungen 11 und 12:** 0.23 mmol **1**, 0.23 mmol des Rhodium- oder Iridium-Komplexes [( $\mu$ -Cl)M(Cl)C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und 143 mg (0.51 mmol) AgOAc werden in 10 ml THF 5 h bei Raumtemp. gerührt, wobei eine olivgrüne Suspension entsteht. Der Niederschlag wird in einer kleinen Porzellannutsche gesammelt, 2mal mit 5–10 ml THF gewaschen und in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Die olivgrüne Lösung wird zentrifugiert und vom Ungelösten abpipettiert. Durch Einrühren von 10 ml Pentan wird das Bischelate als olivgrünes Pulver ausgefällt.

**11:** Ausb. 146 mg (75%). — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ): 254 nm (4.02), 349 (3.93), 740 (3.51). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1650$  cm<sup>-1</sup> w, 1560 s, 1497 w, 1450 s, 1405 s.

C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> (847.6) Ber. C 53.85 H 6.42 N 3.30  
Gef. C 53.20 H 6.44 N 3.04

**12:** Ausb. 167 mg (71%). — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 nm (3.89), 324 (3.82), 764 (3.36). — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1660$  cm<sup>-1</sup> w, 1560 s, 1490 w, 1450 s, 1401 s. — <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.91$  (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.3–1.5 (m, 8H, aliph.), 1.52 (s, 30H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.16–2.19 (m, 2H, allyl. H), 2.38 (s, 6H, allyl. H), 2.42–2.48 (m, 2H, allyl. H).

C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1026.2) Ber. C 44.48 H 5.30 N 2.73  
Gef. C 44.06 H 5.21 N 2.84

- [1] [1a] W. Beck, C. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann, B. Wagner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1532–1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1529–1531. — [1b] C. Schmidt, Dissertation, Universität München, **1990**.
- [2] G. Schmidt, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 61–66.
- [3] W. Madelung, L. Obermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2870–2876.
- [4] H. Machemer, *J. Prakt. Chem.* **1930**, *127*, 109–127.
- [5] G. Pfeiffer, W. Otting, H. Bauer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 52; G. Pfeiffer, H. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 383–386.
- [6] G. Pfeiffer, H. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 564–589.
- [7] F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **1970**, 119–137.
- [8] PPP-Rechnungen: [8a] H.-U. Wagner, wPPP, *Programm für PPP-SCF-Berechnungen*, Universität München, **1991**. — [8b] J. Griffiths, *Bulletin Quantum Chemistry Program Exchange* **1989**, *9*, 68. Verwendete Parameter: Gruppe X–Y, pi-Kernladung Y, Valenz-Ionisations-Potential Y (eV), Elektronenaffinität Y (eV), Resonanzintegral beta X–Y (eV); C=C, 1, 11.16, 0.03, 2.40; C=O, 1, 17.70, 2.47, 2.46; C–NH, C–NH, 2, 21.00, 9.26, 2.42; C–N(–), 1, 10.00, 0.05, 2.42. Abstoßungsintegrale gamma nach Nishimoto-Mataga.
- [9] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977; B. L. Booth, R. N. Haszeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1299–1303; W. P. Fehlhammer, W. Herrmann, K. Öfele im *Handbuch der Präparation Anorganischer Chemie* (Ed.: G. Brauer), Bd. 3, F. Enke, Stuttgart, **1981**.
- [10] R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767–778.
- [11] U. Kölle, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 572–574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 567; U. Kölle, B.-S. Kang, P. Infelta, P. Comte, M. Grätzel, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1869–1880; U. Kölle, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 157–169.
- [12] R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 863–866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 844; M. Ladwig, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 233–240; *J. Organomet. Chem.* im Druck.

[132/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 58074-26-3 / 2: 61256-31-3 / 3: 142319-27-5 / 4: 142319-26-6 / 5: 142319-29-7 / 6: 142362-39-8 / 7: 132567-55-5 / 8: 142319-30-0 / 9: 142319-31-1 / 10: 142319-32-2 / 11: 142319-33-3 / 12: 142319-34-4 / [( $\mu$ -Cl)Pd(Cl)PBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub>: 14882-49-6 / [( $\mu$ -Cl)Pd(Cl)PEt<sub>3</sub>]<sub>2</sub>: 15684-59-0