

## UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- $\pi$ -KOMPLEXEN

### XXIX \*. SYNTHESWEGE UND REAKTIVITÄT VON (Pd–Pd)- UND (Pt–Pt)-ZWEIKERNKOMPLEXEN DES TYPES $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-Allyl})\text{M}_2\text{L}_2$

A. KÜHN und H. WERNER \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. März 1979)

#### Summary

The binuclear complexes  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{M}_2\text{L}_2$  are formed either on reaction of equimolar amounts of  $\text{CpM}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  and L (where L is a tertiary phosphine, phosphite or arsine) or by a "1 + 1" addition of  $\text{CpM}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  and  $\text{ML}_2$ . The NMR data suggest that in all complexes the cyclopentadienyl and allyl ligands are analogously coordinated to both metal atoms and thus sandwich the L–M–M–L unit.  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$  reacts with L to give  $\text{CpPd}(\text{L})\text{Cl}$  and allene. The reaction of  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$  and  $\text{PdL}_2$  (L = P(i-Pr)<sub>3</sub>) leads, probably via the intermediate  $(\text{Cp})(\text{Cl})\text{Pd}_2\text{L}_2$ , to the unsymmetrical binuclear complex  $\text{Cp}(\text{L})\text{Pd}(\text{L})(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$  which isomerizes on heating to give  $(2\text{-CpC}_3\text{H}_4)(\text{Cl})\text{Pd}_2\text{L}_2$ . The reactions of the (Pd–Pd)-complexes  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$  with electrophilic and nucleophilic reagents proceed predominantly by cleavage of the metal-to-metal bond. With I<sub>2</sub>, HCl and MeI a mixture of mononuclear cyclopentadienylpalladium and allylpalladium complexes is always formed. In the reaction of  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$  with HBr, however, the formation of binuclear complexes with bromide as bridging ligand occurs. An exchange of L is only observed in the reaction of  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$  with trimethylphosphine.

#### Zusammenfassung

Die Zweikernkomplexe  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{M}_2\text{L}_2$  sind entweder durch Reaktion äquimolarer Mengen von  $\text{CpM}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  und L (wobei L ein tertiäres Phosphin, Phosphit oder Arsin ist) oder durch eine "1 + 1"-Addition von  $\text{CpM}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  und  $\text{ML}_2$  zugänglich. Die NMR-Daten weisen darauf hin, dass in allen Komplexen

\* Für XXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

die Cyclopentadienyl- und Allyl-Liganden gleichartig an beide Metallatome gebunden sind und somit die L—M—M—L-Einheit sandwichartig einschliessen. CpPd(2-ClC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) reagiert mit L zu CpPd(L)Cl und Allen. Bei der Umsetzung von CpPd(2-ClC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) mit PdL<sub>2</sub> (L = P(i-Pr)<sub>3</sub>) entsteht — wahrscheinlich über die Zwischenstufe (Cp)(Cl)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub> — zunächst der unsymmetrische Zweikernkomplex Cp(L)Pd—Pd(L)(2-ClC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), der beim Erwärmen zu (2-CpC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(Cl)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub> isomerisiert. Die Reaktionen der (Pd—Pd)-Komplexe (Cp)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub> mit elektrophilen und nucleophilen Agenzien verlaufen fast ausschliesslich unter Spaltung der Metall—Metall-Bindung. Mit I<sub>2</sub>, HCl und MeI entsteht jeweils ein Gemisch einkerniger Cyclopentadienyl-palladium- und Allyl-palladium-Komplexe. Bei den Umsetzungen von (Cp)(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub> mit HBr ist dagegen die Bildung von Zweikernkomplexen mit Bromid als Brückenligand nachweisbar. Ein Austausch von L wird nur bei der Reaktion von (Cp)(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub> mit Trimethylphosphin beobachtet.

## Einführung

Im Rahmen von Studien zur Reaktivität von Allyl-palladium-halogenid-Komplexen gegenüber Lewis-Basen hatten Kobayashi, Iitaka and Yamazaki 1972 eine zweikernige Verbindung der Zusammensetzung (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(I)Pd<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* isoliert, in der eine praktisch lineare P—Pd—Pd—P-Kette vorliegt und der Allyl- und der Iodo-Ligand die Palladiumatome verbrücken [2]. Wir fanden wenige Jahre später, dass ähnlich gebaute Zweikernkomplexe (Cp)(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (L = PPh<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>), die eine Methylallyl- und eine Cyclopentadienyl-Brücke enthalten, in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung von CpPd(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) mit L im Molverhältnis 1 : 1 entstehen [3]. An Stelle von 2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub> können auch andere Allylgruppen [4] und — wie Felkin et al. [5] zeigten — ebenso Halogene als Brückenliganden dienen.

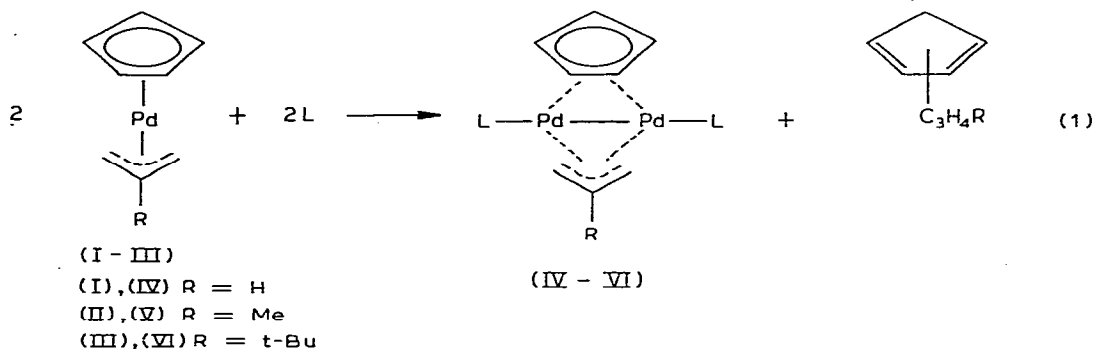
In der vorliegenden Arbeit berichten wir zusammenfassend über die Synthese und Eigenschaften der von uns besonders eingehend untersuchten Palladiumverbindungen (Cp)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, über die Darstellung der analogen Platin-komplexe (Cp)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pt<sub>2</sub>L<sub>2</sub> und über Versuche, entsprechende Nickelverbindungen zu erhalten.

## Syntheseweg A

Die Reaktion nach Gl. 1 lässt sich mit tert. Phosphinen, Phosphiten und Arsinen als Liganden L durchführen. Über die Isolierung und Charakterisierung der Komplexe mit L = PME<sub>2</sub>Ph, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(i-Pr)<sub>3</sub>, P(n-Bu)<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub> und P(O-*o*-Tol)<sub>3</sub> haben wir bereits früher berichtet, ebenso über die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen von Vd und Vn [4a].

Als Lösungsmittel für den Syntheseweg A hat sich Benzol oder Toluol bewährt. In den meisten Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur schon so gross, dass nach wenigen Minuten ein vollständiger Umsatz

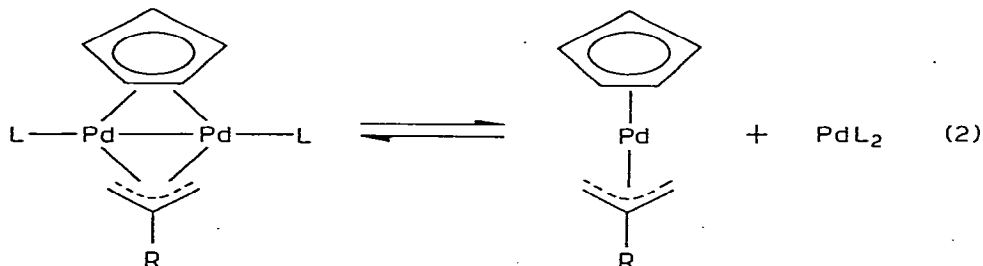
\* Verwendete Abkürzungen: Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, Me = CH<sub>3</sub>, Pr = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Bu = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Cy = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Tol = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>.



L	a	b	c	d	e	f
	PMe <sub>3</sub>	PMe <sub>2</sub> Ph	PMePh <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	P(i-Pr) <sub>3</sub>	P(n-Bu) <sub>3</sub>
L	g	h	i	j	k	l
	P(i-Bu) <sub>3</sub>	P(t-Bu)Ph <sub>2</sub>	PCy <sub>3</sub>	PCy <sub>2</sub> Ph	P(OMe) <sub>3</sub>	P(O-i-Pr) <sub>3</sub>
L	m	n	o	p		
	P(OPh) <sub>3</sub>	P(O-o-Tol) <sub>3</sub>	As(i-Pr) <sub>3</sub>	As(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>		

erreicht ist. Nur mit sterisch anspruchsvollen Liganden wie P(i-Pr)<sub>3</sub> oder PCy<sub>3</sub> ist teilweise ein Erwärmen der Reaktionslösung auf 60–90°C notwendig, um eine möglichst quantitative Ausbeute an Zweikernkomplex zu erzielen. Auf den Einfluss sterischer Faktoren weist auch die Abstufung der Reaktivität der Ausgangsverbindungen CpPd(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) hin: Während I mit P(i-Pr)<sub>3</sub> bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden reagiert, wird für die Reaktion von II mit P(i-Pr)<sub>3</sub> bei 25°C eine Reaktionszeit von ca. 1 Stunde und für diejenige von III eine Reaktionstemperatur von 90°C benötigt.

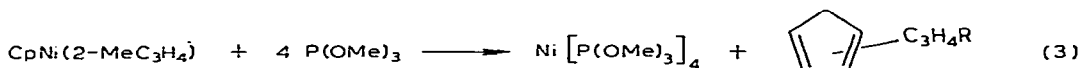
Noch deutlicher sind die Unterschiede für L = PCy<sub>3</sub>. In diesem Fall erfordert bereits die Umsetzung von II ein Erwärmen auf 90°C, während ausgehend von III auch nach mehrstündigem Belassen bei dieser Temperatur kein Zweikernkomplex entsteht. Man beobachtet lediglich Zersetzung unter Metallabscheidung. Die sterischen Gegebenheiten dürften ebenfalls die Ursache dafür sein, dass in Lösungen der t-Butylallyl-Komplexe VI teilweise eine Dissoziation nach Gl. 2 stattfindet, was durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen leicht nachweisbar ist.



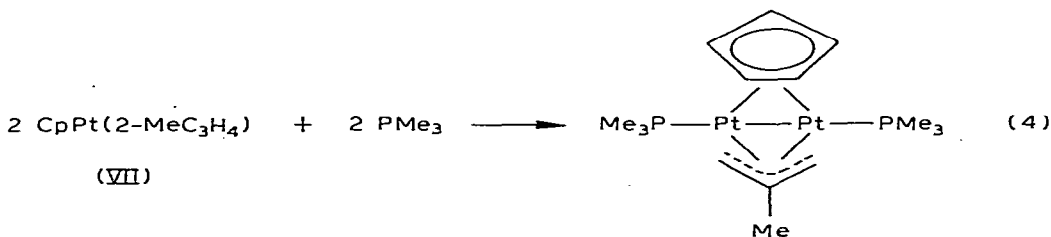
Mit L = P(t-Bu)<sub>3</sub> liess sich bei den Reaktionen von I, II und III kein Zweikern-

komplex erhalten. Sowohl bei einem Molverhältnis  $\text{CpPd}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)/\text{P}(\text{t-Bu})_3 = 1/2$  als auch bei einem Überschuss an Phosphin entsteht quantitativ die sehr stabile Verbindung  $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ , die bereits von Otsuka et al. beschrieben wurde [6]. Bei Wahl äquimolarer Mengen an  $\text{CpPd}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  und  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  setzt sich nur die Hälfte des Palladiumkomplexes zu  $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$  um. Mit  $\text{L} = \text{P}(\text{t-Bu})_2\text{Ph}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$  werden ebenfalls Produkte der Zusammensetzung  $\text{PdL}_2$  isoliert, die auch auf anderem Wege zugänglich sind [6,7].

Die Synthese von (*Ni-Ni*)-Komplexen  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Ni}_2\text{L}_2$  analog zu Gl. 1 ist uns bisher nicht gelungen.  $\text{CpNiC}_3\text{H}_5$  und  $\text{CpNi}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)$  sind gegenüber Phosphinen und Phosphiten wesentlich inerte als die entsprechenden Palladiumkomplexe [8]. So reagiert  $\text{CpNiC}_3\text{H}_5$  z.B. mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  erst oberhalb  $50^\circ\text{C}$  in nachweisbarem Ausmass, während sich  $\text{CpPdC}_3\text{H}_5$  mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  bei Raumtemperatur praktisch momentan umsetzt. Aus  $\text{CpNi}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  entstehen bei  $25^\circ\text{C}$  nach Gl. 3 ausschliesslich  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$  und  $\text{Cp}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)$ ; bei Wahl eines Molverhältnisses  $\text{CpNi}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)/\text{P}(\text{OMe})_3 = 1/4$  ist der Umsatz quantitativ. Trotz intensiver Bemühungen ist es uns nicht gelungen, die Bildung von Zwischenverbindungen wie z.B.  $\text{CpNi}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{L}$  bei dieser Reaktion nachzuweisen.



Vorwiegend enttäuschend verliefen auch unsere Versuche zur Darstellung von (*Pt-Pt*)-Zweikernkomplexen.  $\text{CpPt}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)$ , das hinsichtlich seiner Reaktivität eine Zwischenstellung zwischen  $\text{CpNi}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)$  und  $\text{CpPd}(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)$  einnimmt, reagiert zwar mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  bereits bei Raumtemperatur und mit  $\text{P}(\text{OPh})_3$  bei  $60^\circ\text{C}$ , es entsteht jedoch bei diesen Reaktionen weder ein Produkt der Zusammensetzung  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pt}_2\text{L}_2$  noch ein Allylcyclopentadien. Eine eindeutige Reaktion, die in guten Ausbeuten zur Bildung des Zweikernkomplexes VIII führt, erfolgt mit Trimethylphosphin (Gl. 4). Man isoliert farblose Kristalle, die in ihren Eigenschaften der entsprechenden (*Pd-Pd*)-Verbindungen Va sehr ähnlich sind.



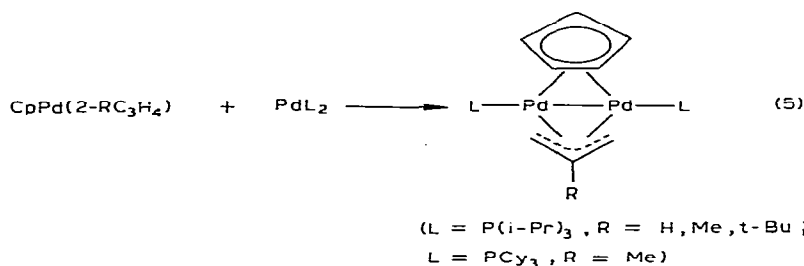
Mit  $\text{PPh}_3$  reagiert VII bei Raumtemperatur nicht. Bei  $60^\circ\text{C}$  tritt eine Spaltung der  $\text{Cp-Pt}$ - und der  $\text{Allyl-Pt}$ -Bindung ein; es bildet sich wahrscheinlich eine Verbindung  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_n$ , die in Abwesenheit einer genügenden Phosphinmenge allerdings wenig stabil ist und sich unter Metallabscheidung zersetzt. Intermediär beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Triplett schwacher Intensität bei  $\delta$  5.7 ppm mit  $J(\text{PH})$  2 und  $J(\text{PtH})$  26 Hz, das einem zu VIII analogen Zweikernkomplex zugeordnet werden kann.

Bei den Umsetzungen von VII mit  $P(i\text{-Pr})_3$  und  $PCy_3$  entstehen sehr rasch die einkernigen Verbindungen  $CpPt(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)PR_3$  [9]. Diese lassen sich zwar beim Erwärmen in die Zweikernkomplexe  $(Cp)(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)Pt_2(PR_3)_2$  überführen, doch ist diese Umwandlung von erheblicher Zersetzung begleitet und daher kein geeigneter Syntheseweg zu den gewünschten Produkten.

### Syntheseweg B

Die Alternative zum Syntheseweg A ergab sich aus den früher von uns [10] durchgeführten Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion von  $CpPd(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  und L. Diese hatten gezeigt, dass im Primärschritt aus je einem Molekül der Ausgangsverbindungen ein 1/1-Addukt  $CpPd(2\text{-RC}_3\text{H}_4)L$  entsteht, welches dann mit einem zweiten Molekül L — in einigen Fällen über ein 1/2-Addukt als weitere Zwischenstufe — zu  $PdL_2$  und dem Allylcyclopentadien reagiert. Bei Gegenwart eines Überschusses an L erhält man aus  $PdL_2$  entweder  $PdL_3$  oder  $PdL_4$ . Wählt man für die Umsetzung von  $CpPd(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  mit L jedoch äquimolare Mengen der Reaktionspartner, so sollte nach Bildung von  $PdL_2$  und dem Allylcyclopentadien noch die Hälfte der Ausgangsverbindung  $CpPd(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  vorhanden sein und durch Reaktion von dieser mit  $PdL_2$  der Zweikernkomplex entstehen. Auf die Möglichkeit einer solchen "1 + 1"-Addition deutet auch das in Gl. 2 angegebene Gleichgewicht hin.

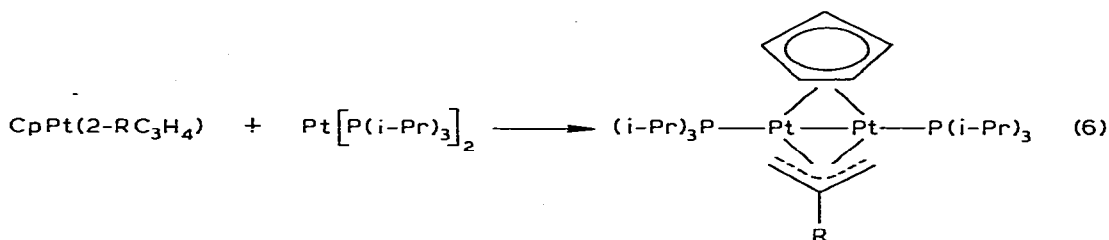
Die Bestätigung unserer Überlegungen erbrachte zuerst die Synthese der Komplexe  $(Cp)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)Pd_2L_2$  nach Gl. 5. Als Ausgangsverbindungen  $PdL_2$  wurden dabei  $Pd[P(i\text{-Pr})_3]_2$  und  $Pd(PCy_3)_2$  gewählt, die aus  $[(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)PdCl]_2$  oder  $CpPd(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  und L in guten Ausbeuten zugänglich [6,11] und im Gegensatz zu  $Pd[P(t\text{-Bu})_3]_2$  auch genügend reaktiv sind. Bei Zugabe einer stöchiometrischen Menge  $Pd[P(i\text{-Pr})_3]_2$  oder  $Pd(PCy_3)_2$  zu einer benzolischen Lösung von I, II oder III beobachtet man sofort eine Farbaufhellung von Tiefrot nach Gelborange und in einem unmittelbar danach aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschliesslich die Signale des entsprechenden Zweikernkomplexes.



Bisher liess sich nicht entscheiden, ob die Bildung von  $(Cp)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)Pd_2L_2$  nach Gl. 5 über irgendwelche Zwischenstufen (z.B. der Zusammensetzung  $CpPd(2\text{-RC}_3\text{H}_4)L$ ) verläuft. Da die Verbindung  $CpPd(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)P(i\text{-Pr})_3$  in Lösung stabil ist und ihre NMR-Daten bekannt sind [1], können wir ihre intermediäre Bildung bei der Synthese von  $(Cp)(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)Pd_2[P(i\text{-Pr})_3]_2$  nach Gl. 5 ausschliessen. Damit scheidet auch das Auftreten von freiem Phosphin aus. Wir müssen danach annehmen, dass nach dem Angriff des Nucleophils  $PdL_2$  auf den Komplex  $CpPd(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  eine rasche intramolekulare Umorientierung der

Ligandensphäre erfolgt, ohne dass eine weitere Zwischenverbindung gebildet wird.

Die in Gl. 5 angegebene, formal sehr einfache "1 + 1"-Addition sollte im Prinzip auch für die Synthese entsprechender Zweikernkomplexe mit Ni—Ni-, Pt—Pt- oder heterometallischer M—M'-Bindung anwendbar sein. NiL<sub>2</sub>-Verbindungen sind unseres Wissens nicht bekannt. Wir haben daher als Quelle für ein NiL<sub>2</sub>-Fragment den in fester Form relativ stabilen Komplex [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni]<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) [12,13] eingesetzt, der jedoch weder bei Raumtemperatur noch beim Erwärmen in Toluol mit CpNi(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) zu (Cp)(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Ni<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reagierte. Das Aussehen der NMR-Spektren deutete auf die Bildung paramagnetischer Produkte hin, die nicht näher identifiziert wurden. Im Gegensatz dazu führen die Reaktionen von CpPtC<sub>3</sub>H<sub>5</sub> und CpPt(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) mit Pt[P(i-Pr)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in relativ guten Ausbeuten zu den Zweikernkomplexen (Cp)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pt<sub>2</sub>[P(i-Pr)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (IX, X), die als farblose, nur mässig luftempfindliche Feststoffe isoliert werden.



(IX), R = H; (X), R = Me

Auch hierbei lassen sich, trotz längerer Reaktionszeit, keine Zwischenstufen NMR-spektroskopisch beobachten. Freies P(i-Pr)<sub>3</sub> entsteht mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht, da sonst die stabilen Verbindungen CpPt(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)P(i-Pr)<sub>3</sub> [9] gebildet werden sollten. Analog wie IX und X sind auch die Komplexe (Cp)-(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)PdPtL<sub>2</sub> ausgehend von CpPt(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) und PdL<sub>2</sub> (R = H, Me; L = P(i-Pr)<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>) zugänglich. Wir haben ihre Synthese und Eigenschaften bereits an anderer Stelle beschrieben [14].

Zu den Möglichkeiten, Zweikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung (Cp)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)MM'L<sub>2</sub> aus CpM(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) und M'L<sub>2</sub> darzustellen, kann zusammenfassend Folgendes gesagt werden:

(1) Die Reaktivität der Allyl-cyclopentadienyl-Metallkomplexe gegenüber den Verbindungen M'L<sub>2</sub> nimmt gemäss Pd ≥ Pt >> Ni ab. Damit werden frühere Befunde bestätigt, die an Hand kinetischer Daten den wesentlich inerten Charakter von CpNiC<sub>3</sub>H<sub>5</sub> im Vergleich zu CpPdC<sub>3</sub>H<sub>5</sub> belegen [8].

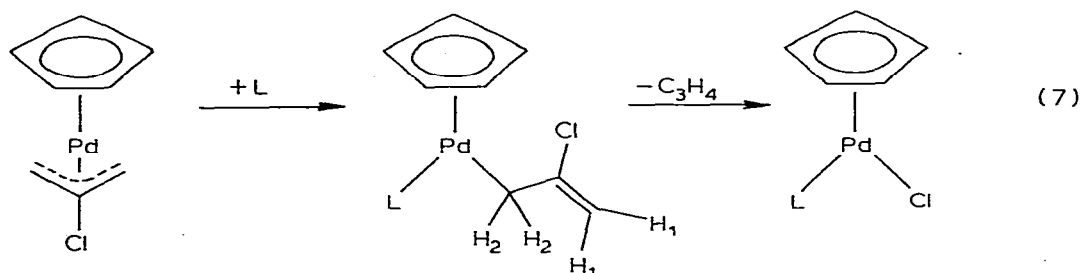
(2) In der Reihe der M'L<sub>2</sub>-Komplexe zeichnet sich ein umgekehrter Gang, d.h. eine Abstufung der Reaktivität gemäss Ni > Pd > Pt, ab. [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni]<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) (als Quelle für Ni(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) reagiert mit CpPd(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) momentan unter Bildung von CpNi(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), d.h. es findet hier eine sehr rasche und vollständige Übertragung der π-gebundenen Liganden vom Palladium auf das Nickel statt. Bei der entsprechenden Reaktion von Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erfolgt demgegenüber nur eine quasi "partielle" Verdrängung der organischen Gruppen und es bilden sich die Zweikernkomplexe (Cp)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)MPdL<sub>2</sub> (M = Pd, Pt), in denen die μ-Cp- und μ-Allyl-Liganden beiden Metallatomen zugehören. Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reagiert nur

sehr langsam mit  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$  und  $\text{CpPt}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$  und erweist sich damit als inertester Vertreter der Bis(tricyclohexylphosphin)-Komplexe.

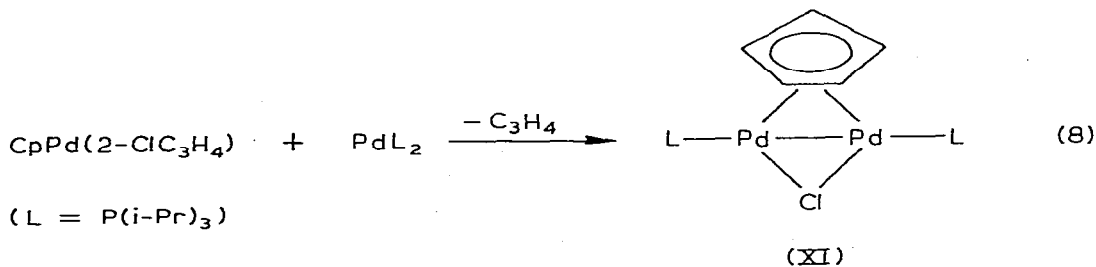
### Reaktionen von $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$

Der zu I, II und III strukturanaloge 2-Chlorallyl-Komplex  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$  reagiert mit  $\text{PPh}_3$  und tert. Phosphiten zu den entsprechenden *monohapto*-Allyl-Verbindungen  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)\text{L}$ , die kinetisch stabil bezüglich einer Weiterreaktion mit einem zweiten Molekül L sind und daher bei der Umsetzung von stöchiometrischen Mengen  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$  und L auch keine Zweikernkomplexe  $(\text{Cp})(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$  bilden [15]. In Lösung spalten die Verbindungen  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)\text{L}$  sehr leicht Allen ab und es entstehen die Komplexe  $\text{CpPd}(\text{L})\text{Cl}$ .

Ganz ähnlich verhalten sich auch  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ ,  $\text{PCy}_3$  und  $\text{AsPh}_3$  gegenüber  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$ . Bei Zugabe eines dieser Liganden zu einer benzolischen Lösung des Palladiumkomplexes beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zunächst die Signale von  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)\text{L}$  (für  $\text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ :  $\delta$  5.67, d,  $J(\text{PH})$  2,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 5.17, s,  $\text{H}_1$ ; 5.03, s,  $\text{H}_1$ ; 2.42, d,  $J(\text{PH})$  4.5,  $\text{H}_2$ ), die bei  $25^\circ\text{C}$  innerhalb einer Stunde wieder verschwinden und durch die Signale von  $\text{CpPd}(\text{L})\text{Cl}$  ersetzt werden (für  $\text{L} = \text{P}(\text{i-Pr})_3$ :  $\delta$  5.57, d,  $J(\text{PH})$  4.5,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). Die Allenbildung wird durch das scharfe Singulett bei  $\delta$  4.53 ppm belegt.

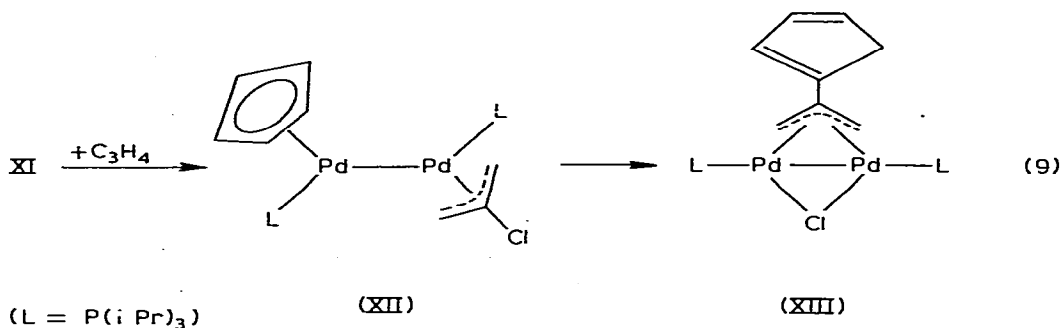


Weniger Schwierigkeiten bei der Darstellung von  $(\text{Cp})(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$  waren gemäss dem Alternativweg B zu erwarten. Tatsächlich reagiert  $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  mit  $\text{CpPd}(2\text{-ClC}_3\text{H}_4)$  in Benzol sehr rasch, doch resultiert dabei — wie ein sofort aufgenommenes NMR-Spektrum zeigte — kein einheitliches Produkt. Neben Allen lässt sich als Hauptbestandteil des Reaktionsgemisches der Zweikernkomplex  $(\text{Cp})(\text{Cl})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  identifizieren, der bereits früher von Felkin und Turner [5c] aus  $\text{CpPd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]\text{Cl}$  und Mg synthetisiert wurde.



(L =  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ )

Beim Stehenlassen der benzolischen,  $C_3H_4$ -haltigen Lösung von XI erhält man zunächst den unsymmetrischen (*Pd—Pd*)-Zweikernkomplex XII, der (etwas verunreinigt mit XI) als oranger Feststoff isoliert werden kann. Beim Erwärmen von XII in Benzol auf  $60^\circ C$  stellt man nach ca. 30 Minuten eine vollständige Isomerisierung zu XIII fest.



Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von XII weist insbesondere auf das Vorhandensein einer unsymmetrischen  $\pi$ -gebundenen Allylgruppe hin [16]. Ferner ist zu erkennen, dass sowohl die Cyclopentadienylprotonen als auch die Allylprotonen nur mit einem Phosphoratom koppeln. Durch selektive PH-Entkopplung lässt sich zeigen, dass für die Phosphorkopplung zu den Cp-Protonen und den Allylprotonen zwei verschiedene  $^{31}P$ -Kerne verantwortlich sind. Entsprechend findet man im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von XII zwei Signale gleicher Intensität, die nicht durch PP-Kopplung aufgespalten sind.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von XIII belegt nicht nur das Vorhandensein einer symmetrischen, verbrückenden Allylgruppe sowie eines substituierten Cyclopentadiens sondern vor allem die Äquivalenz der beiden Phosphinliganden. Mit dieser Aussage stimmt auch das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum überein, in dem nur ein Signal zu erkennen ist.

Zur Absicherung des ersten Reaktionsschrittes von Gl. 9 haben wir XI direkt mit Allen umgesetzt und dabei XII erhalten. Da nicht mit äquimolaren Mengen sondern mit einem  $C_3H_4$ -Überschuss gearbeitet wurde, entstand neben XII noch  $CpPd(2-ClC_3H_4)P(i-Pr)_3$ . Auf eine Trennung dieser beiden Verbindungen wurde verzichtet.

Über den wahrscheinlichen Bildungsmechanismus von XI gemäss Gl. 8 gibt die Umsetzung der Ausgangsverbindungen in Pentan Auskunft. Man beobachtet hier, abweichend vom Reaktionsverlauf in Benzol, nach einigen Minuten einen gelben Niederschlag, der sich bei längerem Rühren, schneller beim Erwärmen auf  $60^\circ C$ , wieder auflöst. Aus dieser Lösung kann XI, teilweise verunreinigt durch Folgeprodukte, isoliert werden. Der zuerst gebildete gelbe Niederschlag ist auch in fester Form wenig stabil und geht bereits beim Abfiltrieren und Trocknen im Hochvakuum in die rote Verbindung XI über. Die Vermutung liegt nahe, dass das gelbe Primärprodukt der gesuchte Zweikernkomplex  $(Cp)(2-ClC_3H_4)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$  ist, der sehr rasch Allen abspaltet und dabei zu XI reagiert. Orientierende Versuche lassen erkennen, dass die Reaktion von  $CpPd(2-ClC_3H_4)$  mit  $Pd(PCy_3)_2$  ganz ähnlich verläuft [17].

Von den Isomeren XII und XIII ist letzteres offenbar die thermodynamisch



stabilere Verbindung. Sie könnte, wie in Gl. 9 angegeben, aus XII oder aber, falls XII mit XI und Allen im Gleichgewicht steht, auch direkt aus XI und  $C_3H_4$  entstehen. Eine Entscheidung hierüber lassen die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse noch nicht zu.

## NMR-Spektren

Die  $^1H$ -NMR-Spektren einiger (*Pd-Pd*)-Zweikernkomplexe wurden bereits früher diskutiert [4a]. Es wurde dabei vor allem auf das Problem der Bindigkeit (*tri-* oder *pentahapto*) der Cyclopentadienyl-Liganden hingewiesen. Die entsprechenden Angaben für die vorher noch nicht beschriebenen Vertreter des Typs  $(Cp)(2-RC_3H_4)Pd_2L_2$  sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Da die Struktur (im Kristall) bisher nur für die Verbindungen  $(Cp)(2-MeC_3H_4)Pd_2(PPh_3)_2$  (Vd) und  $(Cp)(2-MeC_3H_4)Pd_2[P(O-o-Tol)_3]_2$  (Vn) bekannt ist [4a], haben wir uns sehr darum bemüht, auf der Basis der NMR-Daten auch eine konkrete Aussage zur Konstitution der analogen (*Pd-Pt*)- und (*Pt-Pt*)-Komplexe (in Lösung) zu erhalten. Eine wichtige Informationsquelle hierfür bieten die Satellitensignale in den  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren, in denen die Kopplungen der betreffenden Kerne mit dem Kern des Isotops  $^{195}Pt$  im allgemeinen gut zu beobachten sind. Nach den vorliegenden Ergebnissen zu schliessen, ist der Cyclopentadienyl-Ligand in allen untersuchten Zweikernkomplexen der Zusammensetzung  $(Cp)(2-RC_3H_4)MM'L_2$  (für  $M = Pd$ ,  $M' = Pt$  siehe [14]) gleichartig gebunden. In Fig. 1 ist ein Strichmuster für das jeweilige Cp-Signal in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren angegeben, das das unterschiedliche Aussehen dieses Signals für  $M = M' = Pd$ ,  $M = Pd$ ,  $M' = Pt$  und  $M = M' = Pt$  verdeutlicht. Die  $^1H$ -NMR-Daten der  $Pt_2$ -Zweikernkomplexe sind in Tabelle 1 mit aufgeführt.

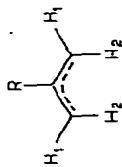
Eine Aussage darüber, ob auch die Allyl-Liganden stets gleichartig gebunden sind, lässt sich nur mit Vorbehalt machen, da die betreffenden NMR-Signale in den Platin-haltigen Komplexen eine starke Intensitätsschwächung durch die Kopplung mit  $^{195}Pt$  erfahren. Ein sehr gut interpretierbares  $^1H$ -NMR-Spektrum wurde von dem Komplex  $(Cp)(2-MeC_3H_4)Pt_2(PMe_3)_2$  (VIII) erhalten, da hier das Signal der  $PMe_3$ -Protonen keine Signale der Allylprotonen verdeckt. Die Daten lassen den Schluss zu, dass in VIII wie in den Komplexen des Typs IV, V und VI eine symmetrische Allylbrücke vorliegt, die die beiden Platinatome verknüpft.

Auf die schon erwähnte Möglichkeit, dass der Cyclopentadienylring in den Verbindungen  $(Cp)(2-RC_3H_4)M_2L_2$  allylartig (d.h. als *trihapto-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>*) gebunden ist [4a], weist noch der folgende Befund hin. Die  $^{13}C$ - $^{195}Pt$ -Kopplungskonstante für das Signal der Cp-Kohlenstoffatome in VIII ist 25.7 Hz; ein sehr ähnlicher Wert wird für die heterometallischen Zweikernkomplexe mit Pd-Pt-Bindung gefunden [14]. Der entsprechende Wert für einen — allerdings einkernigen — *pentahapto*-Cp-Komplex,  $CpPt[P(OMe)_3]Me$ , ist 3.8 Hz und für einen *monohapto*-Cp-Komplex,  $CpPt(C_8H_{12})Me$ , 93.2 Hz [18]. Der Wert für VIII liegt also gerade dazwischen. Es bleibt abzuwarten, ob der Gang, der sich hier abzeichnet, mit einer unterschiedlichen Bindigkeit des Fünfrings tatsächlich in Beziehung gesetzt werden kann.

Die erhaltenen  $^{13}C$ -NMR-Daten sind in Tabelle 2, die  $^{31}P$ -NMR-Daten in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Breitband-entkoppelten  $^{31}P$ -NMR-Spektren der

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)M<sub>2</sub>L<sub>2</sub> IN C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ in ppm, J in Hz; Multiplizitäten in Klammern)



2 RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub> =

Komplex	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	J(PH)	δ(H <sub>1</sub> )	J(PH)	δ(H <sub>2</sub> )	δ(R)	J(PH)
IVe	6.13 (t)	1.6	a		a	a	
IVo	6.58 (s)		a		a	a	
IVp	6.07 (s)		2.36 (d) <sup>b</sup>		0.90 (d) <sup>b</sup>	a	
Va	5.92 (t)	2.3	3.10 (t)	6.0	a	1.63 (t)	4.5
Vg	5.73 (t)	1.6	a		a	a	
Vh	5.85 (t)	1.4	2.80 (t)	5.5	a	1.50 (t)	1.3
Vi	5.95 (t)	1.5	3.05 (t)	5.5	2.10 (bs)	1.47 (t)	3.0
Vj	6.13 (t)	1.5	a		a	a	
Vi	6.03 (t)	2.0	3.35 (t)	7.5	1.88 (bs)	1.57 (s)	
Vo	6.50 (s)		3.33 (s)		1.58 (s)	1.77 (s)	
Vp	6.02 (s)		2.75 (s)		1.03 (bs)	1.42 (s)	
Vlg	5.68 (t)	1.5	a		a	a	
Vlh	5.83 (t)	1.3	2.60 (t)	5.0	a	1.09 (s)	
Vlj	5.93 (t)	1.4	a		a	1.08 (s)	
Vlo	6.43 (s)		3.40 (s)		a	a	
Vlll	5.59 (t)	2.4 <sup>c</sup>	2.97 (t)	5.0 <sup>d</sup>	1.58 (bs)	2.24 (t)	4.4
IX	5.63 (t)	1.9 <sup>e</sup>	a		a	g	
X	5.58 (t)	1.8 <sup>f</sup>	a		a	1.94 (t)	3.7

<sup>a</sup> Verdeckt durch Signale von L, <sup>b</sup> J(H<sub>1</sub>H<sub>R</sub>) 8 Hz, J(H<sub>2</sub>H<sub>R</sub>) 4 Hz, <sup>c</sup> J(PtH) 27 Hz, <sup>d</sup> J(PtH) 78 Hz, <sup>e</sup> J(PtH) 30.4 Hz, <sup>f</sup> J(PtH) 28 Hz, <sup>g</sup> Signal liegt unterhalb der Nachweisgrenze.

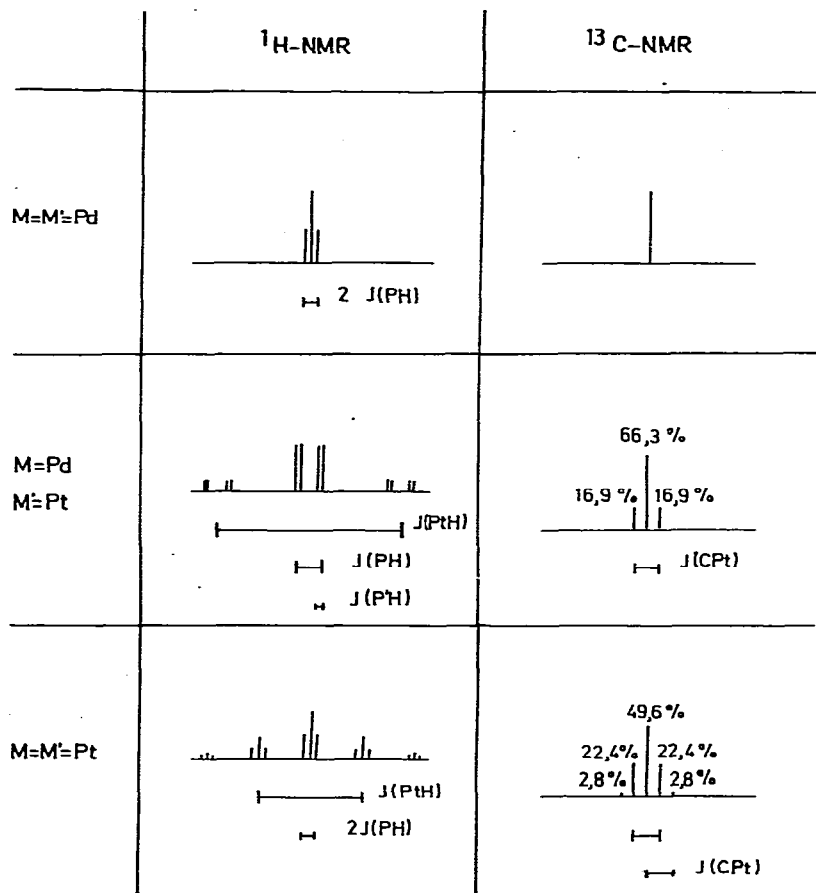
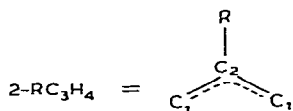


Fig. 1. Signalform des Cp-Signals in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{MM}'\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PR}_3$ ).

TABELLE 2

$^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE  $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{M}_2\text{L}_2$ , IN  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz; Multiplizitäten in Klammern)



Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{CH})$	$J(\text{CPt})$	$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_2)$	$\delta(\text{R})$
Ve	89.3 (s)	161		33.0 (t) <sup>a</sup>	94.6 (t) <sup>b</sup>	16.6 <sup>c</sup>
Vn	89.6 (s)	165		31.9 <sup>c</sup>	106.6 <sup>c</sup>	24.8 <sup>c</sup>
VIII	84.6 (s)		25.7	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>
X	84.9 (s)	160	27.9	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>

<sup>a</sup>  $J(\text{CP})$  3.0 Hz; <sup>b</sup>  $J(\text{CP})$  4.0 Hz. <sup>c</sup> Feinstruktur des Signals ist nicht aufgelöst. <sup>d</sup> Signal liegt unterhalb der Nachweisgrenze.

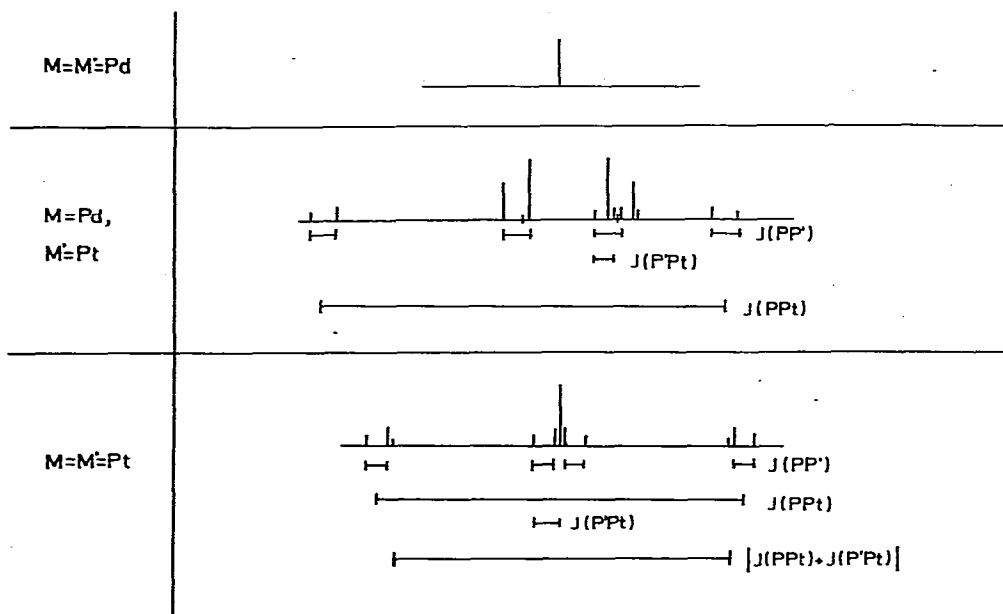
TABELLE 3

 $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE  $(\text{C}_5\text{H}_5)(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{M}_2\text{L}_2$ , in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta$	$^3J(\text{PP})$	$^1J(\text{PPt})$	$^2J(\text{PPt})$
Ve	38.2 (s)			
VIII	47.6 (s)	84	+4622	-139
X	18.6 (s)	73	+4716	-86

$(\text{Pd-Pd})$ -Zweikernkomplexe zeigen jeweils ein Singulett für die Phosphorkerne der beiden gleichartig angeordneten Liganden. Dies gilt auch für die analogen  $(\text{Pt-Pt})$ -Verbindungen  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pt}_2\text{L}_2$ . Für den Fall, dass in diesen Molekülen ein  $^{195}\text{Pt}$ -Kern vorhanden ist, resultiert ein Satellitenspektrum vom Typ  $\text{AA}'\text{X}$ , dessen  $\text{AA}'$ -Teil im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von VIII gut sichtbar ist. Man beobachtet 8 Linien, die im Gegensatz zum Spektrum von  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{-PdPt}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  zentrosymmetrisch zum Hauptpeak angeordnet sind. Daraus lassen sich neben der Kopplungskonstante  $^3J(\text{PP})$  auch die Werte für  $^1J(\text{PtP})$  und  $^2J(\text{PtP})$  bestimmen. Sie entsprechen in ihrer Grössenordnung den für  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{PdPt}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$  gefundenen Werten.

Für den wesentlich weniger wahrscheinlichen Fall, dass in einem Molekül von  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pt}_2(\text{PMe}_3)_2$  zwei  $^{195}\text{Pt}$ -Kerne vorhanden sind, ist ein intensitätsschwaches Satellitenspektrum vom Typ  $\text{AA}'\text{XX}'$  zu erwarten, dessen  $\text{AA}'$ -Teil neben den schon erwähnten Satelliten auftreten sollte. Der  $\text{AA}'$ -Teil eines solchen Spinsystems besteht aus 10 Linien, die im Spektrum von VIII auch tatsächlich zu finden sind. Im Spektrum von X sind dagegen nur die zwei stärksten

Fig. 2. Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{MM}'\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PR}_3$ ).

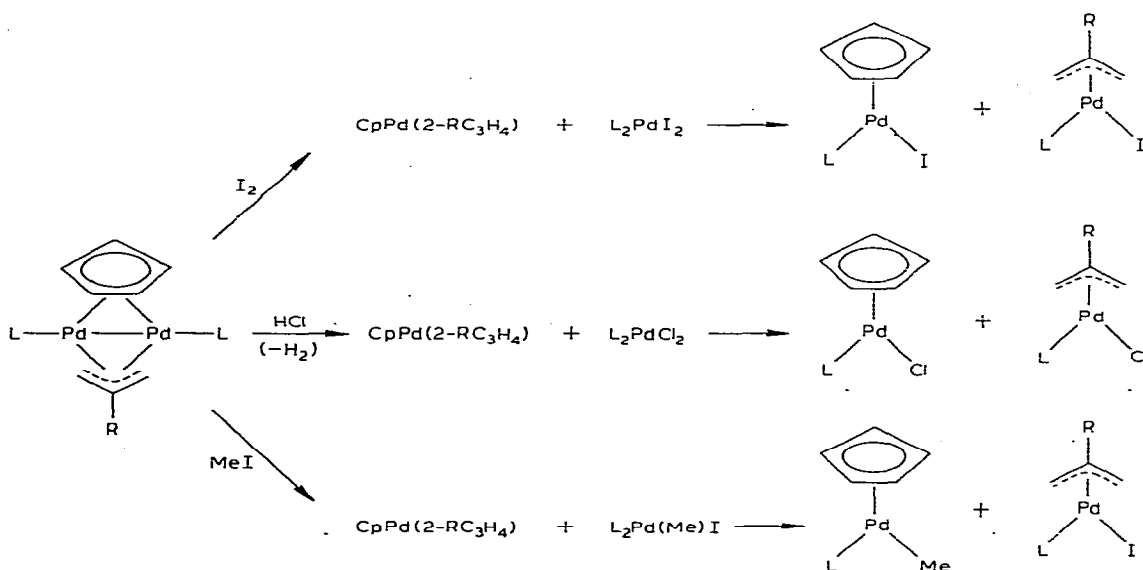
Linien zu beobachten. Durch eine Computersimulation des Satellitenmusters von VIII mit Hilfe des Fortran-Programms LAO III konnte gezeigt werden, dass die gefundenen sehr schwachen Signale wie erwartet einem Spinsystem  $AA'XX'$  zuzuordnen sind und dass die Kopplungskonstante  $^1J(\text{PtPt})$  ca. 218 Hz beträgt. Für den Komplex X wurde kürzlich ein Wert  $^1J(\text{PtPt})$  von 188 Hz ermittelt [19]. In Fig. 2 sind schematisch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Zweikernkomplexe  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{MM}'\text{L}_2$  für  $\text{M} = \text{M}' = \text{Pd}$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{M}' = \text{Pt}$  und  $\text{M} = \text{M}' = \text{Pt}$  gegenübergestellt.

## Reaktionen

Die Reaktionen der Zweikernkomplexe sowohl mit nucleophilen als auch mit elektrophilen Agenzien verlaufen vorwiegend unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung. Dass diese, vor allem für  $\text{M} = \text{Pd}$ , recht labil ist, zeigt bereits die Dissoziation in die beiden Bruchstücke  $\text{CpPd}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  und  $\text{PdL}_2$ , wie sie in Gl. 2 angegeben ist.

Das intermediäre Auftreten von  $\text{CpPd}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  lässt sich auch bei den Umsetzungen von  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$  mit Jod, Halogenwasserstoffen und Methyljodid nachweisen [4a]. Hierbei entsteht neben  $\text{CpPd}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  zuerst wahrscheinlich ein Palladium(II)-Komplex  $\text{L}_2\text{Pd}(\text{X})\text{Y}$ , der mit  $\text{CpPd}(2\text{-RC}_3\text{H}_4)$  in einer Art Konproportionierung zu den in Schema 1 angeführten Verbindungen reagiert. Da diese auf anderem Wege wesentlich einfacher zugänglich sind, wurden bei den durchgeführten Versuchen im allgemeinen auf eine Trennung des Produktgemisches verzichtet, die entstandenen Komplexe wurden lediglich NMR-spektroskopisch identifiziert. Hervorzuheben ist der Befund, dass bei den Reaktionen von  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{L} = \text{PMe}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ ;  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  $\text{L} =$

SCHEMA 1



$P(O\text{-}o\text{-Tol})_3$ ) mit Methyljodid stets  $CpPd(L)Me$  und  $(2\text{-}RC_3H_4)Pd(L)I$ , nicht jedoch  $CpPd(L)I$  und  $(2\text{-}RC_3H_4)Pd(L)Me$  entstehen. Die Bildung der genannten Produkte wurde hier, am Beispiel der Umsetzung von  $CpPd(2\text{-}MeC_3H_4)$  und  $(PMe_3)_2Pd(Me)I$ , wie auch in den anderen Fällen durch ein Kontrollexperiment bestätigt.

Überraschenderweise ist bei den Reaktionen von  $(Cp)(2\text{-}MeC_3H_4)Pd_2L_2$  mit  $HBr$  in Benzol kein  $CpPd(2\text{-}MeC_3H_4)$  als Zwischenverbindung zu beobachten. Für  $L = PMe_3$  lassen sich die nach vollständigem Umsatz auftretenden NMR-Signale den Komplexen  $(Cp)(Br)Pd_2L_2$  und  $(2\text{-}MeC_3H_4)Pd(L)Br$ , für  $L = P(O\text{-}o\text{-Tol})_3$  den Verbindungen  $(Cp)(Br)Pd_2L_2$  und  $(2\text{-}MeC_3H_4)(Br)Pd_2L_2$  zuordnen. Es wäre denkbar, dass zunächst, ähnlich wie bei den Reaktionen von  $(Cp)(2\text{-}MeC_3H_4)Pd_2L_2$  mit  $HCl$ , die einkernigen Verbindungen  $CpPd(L)Br$  und  $(2\text{-}MeC_3H_4)Pd(L)Br$  entstehen, die mit  $L$  (siehe hierzu die eingangs erwähnte Arbeit von Kabayashi et al. [2]) zu den Zweikernkomplexen reagieren. Nach den vorliegenden Ergebnissen scheint es vor allem von den Liganden  $L$ ,  $X$  und  $2\text{-}RC_3H_4$  abhängig zu sein, ob ausschliesslich einkernige oder auch zweikernige Produkte gebildet werden.

Einen Austausch der Liganden  $L$  in den Komplexen  $(Cp)(2\text{-}RC_3H_4)Pd_2L_2$  gegen eine andere Lewis-Base unter Aufrechterhaltung der Metall–Metall-Bindung haben wir nur bei der Umsetzung von  $(Cp)(2\text{-}MeC_3H_4)Pd_2[P(i\text{-}Pr)_3]_2$  mit  $PMe_3$  beobachtet. Hierbei treten intermediär die NMR-Signale des entsprechenden Bis(trimethylphosphin)-Komplexes **Va** auf, die allerdings bald wieder verschwinden und den Signalen des Methylallylcyclopentadiens  $Cp(2\text{-}MeC_3H_4)$  Platz machen. Daneben dürften ein oder auch mehrere Palladium(0)-phosphin-Komplexe entstehen. Bei Zugabe sehr kleiner Mengen  $PMe_3$  zu  $(Cp)(2\text{-}MeC_3H_4)Pd_2(PMe_3)_2$  (**Va**) verschwinden momentan die im Spektrum des Zweikernkomplexes auftretenden PH-Kopplungen, ohne dass sich die Lage der einzelnen Signale ändert, was ebenfalls für einen raschen Phosphinaustausch spricht.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in  $N_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Von den verwendeten Ausgangsverbindungen wurden  $PMe_3$  [20],  $P(t\text{-}Bu)_3$ ,  $P(t\text{-}Bu)_2Ph$ ,  $P(t\text{-}Bu)Ph_2$ ,  $PCy_2Ph$  [21],  $As(i\text{-}Pr)_3$  [22],  $As(CH_2Ph)_3$  [23],  $Pd[P(i\text{-}Pr)_3]_2$ ,  $Pd(PCy_3)_2$ ,  $Pt[P(i\text{-}Pr)_3]_2$  [6,11] und  $CpPd(2\text{-}RC_3H_4)$  ( $R = H, Me, t\text{-}Bu, Cl$ ) [10,24] nach Literaturangaben hergestellt. Die Synthese von  $CpPt(2\text{-}RC_3H_4)$  ( $R = H, Me$ ) wurde gegenüber den ursprünglichen Angaben [25] modifiziert (nach unseren Erfahrungen erhält man bei der Reaktion von  $PtCl_2$  mit einem Gemisch von  $(2\text{-}RC_3H_4)MgCl$  und  $CpNa$  bzw.  $CpTl$  nicht den gewünschten Komplex  $CpPt(2\text{-}RC_3H_4)$  sondern  $Pt(2\text{-}RC_3H_4)_2$  als Hauptprodukt). Zunächst wurden nach Literatur  $[C_3H_5PtCl]_x$  [26] und  $[(2\text{-}MeC_3H_4)PtCl]_2$  [27] hergestellt und diese — ganz analog wie für die Synthese der Palladiumkomplexe  $CpPd(2\text{-}RC_3H_4)$  beschrieben [10,24] — mit  $CpNa$  oder  $CpTl$  umgesetzt. Die Ausbeuten betragen 50–70%.

*Darstellung der Zweikernkomplexe  $(Cp)(2\text{-}RC_3H_4)Pd_2L_2$  aus  $CpPd(2\text{-}RC_3H_4)$  und  $L$*

Zu der Lösung von 1 mMol  $CpPd(2\text{-}RC_3H_4)$  in 20 ml Toluol gibt man 1 mMol

des entsprechenden Liganden L (falls dieser ein Feststoff ist, dann gelöst in 10 ml Toluol). Es wird 3–4 Std. bei Raumtemp. gerührt, wobei ein Farbwechsel von Tiefrot nach Oragne eintritt. Zur Darstellung von Vi, Vj, Vie, Vig, Vih und Vij muss bei 90°C gearbeitet werden. Nach Abziehen von etwa der Hälfte des Lösungsmittels am Vakuum und Zugabe von 15 ml Pentan wird das Reaktionsgemisch 24 Std. bei –30°C aufbewahrt. Es bilden sich orangegelbe Kristalle, die über eine G3-Fritte filtriert, mit Pentan mehrmals gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Falls beim Abkühlen ölige Produkte entstehen, empfiehlt es sich, das Solvens vollständig zu entfernen, den Rückstand sorgfältig am Hochvakuum zu trocknen und die Umkristallisation aus Toluol/Pentan noch einmal zu wiederholen. Ausbeute nach Umkristallisation: 70–85%.

#### *Darstellung von (Cp)(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pt<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (VIII)*

Zu der Lösung von 395.3 mg (1.25 mMol) CpPt(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) in 15 ml Benzol gibt man 119.1 µl (1.25 mMol) PMe<sub>3</sub>. Die zunächst hellgelbe und später dunkelbraune Lösung wird 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens am Hochvakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt. Beim Stehenlassen scheiden sich aus der Lösung farblose, sehr feine Kristalle ab. Diese werden über eine G3-Fritte filtriert und solange mit Pentan gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Ausbeute 155 mg (38%).

#### *Darstellung der Zweikernkomplexe (Cp)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)M<sub>2</sub>L<sub>2</sub> aus CpM(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) und ML<sub>2</sub> (M = Pd, Pt)*

Eine Lösung von 0.5 mMol ML<sub>2</sub> in 5 ml Toluol wird unter Rühren zu einer Lösung von 0.5 mMol CpM(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) in 5 ml Toluol zugetropft. Für M = Pd wird dabei eine Farbaufhellung von Dunkelrot nach Hellorange beobachtet. Die Reaktionslösung wird im Fall M = Pd 30 Min., im Fall M = Pt 12 Std. gerührt. Dabei beginnen sich teilweise bereits Kristalle des Zweikernkomplexes abzuscheiden. Die Kristallisation wird durch Stehenlassen bei –30°C vervollständigt. Falls kein Feststoff ausfällt, wird die Lösung auf wenige ml eingeeengt und mit Pentan versetzt (für L = P(i-Pr)<sub>3</sub> kann die Synthesereaktion auch direkt in Pentan durchgeführt werden). Die ausgefallenen Kristalle werden über eine G3-Fritte filtriert, mit Pentan mehrmals gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 40–90%.

#### *Eigenschaften der Zweikernkomplexe (Cp)(2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)M<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (M = Pd, Pt)*

Für M = Pd gelbe bis orange, für M = Pt farblose Feststoffe, die nur wenig luftempfindlich sind. Sie sind im allgemeinen gut löslich in Benzol und Toluol, wenig löslich in Pentan oder Hexan. In polaren Solvenzien tritt meist rasche Zersetzung ein. Die Komplexe mit L = PCy<sub>3</sub> sind auch in Benzol nur sehr wenig löslich und können daher nicht umkristallisiert werden. Die analytischen Daten sind in Tab. 4 zusammengefasst.

#### *Massenspektren (Varian MAT CH 7; 70 eV)*

Va: *m/e* (I<sub>r</sub>) 484 (60; M<sup>+</sup>), 419 (8; (2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>+</sup>), 408 (8; (Cp)(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)-Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>+</sup>), 364 (25; Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>+</sup>), 226 (44; CpPd(2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>), 171 (16; CpPd<sup>+</sup>), 161 (100; 2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Pd<sup>+</sup>).

VIII:  $m/e$  ( $I_r$ ) 662 (50;  $M^+$ ), 607 (4;  $(Cp)Pt_2L_2^+$ ), 597 (5;  $(2-MeC_3H_4)Pt_2L_2^+$ ), 542 (12;  $Pt_2L_2^+$ ), 466 (16;  $Pt_2L^+$ ), 391 (83;  $(Cp)(2-MeC_3H_4)PtL^+$ ), 347 (2;  $PtL_2^+$ ), 336 (5;  $CpPtL^+$ ), 326 (67;  $2-MeC_3H_4PtL^+$ ), 315 (11;  $CpPt(2-MeC_3H_4)^+$ ), 271 (100;  $PtL^+$ ).

X:  $m/e$  ( $I_r$ ) 830 (23;  $M^+$ ), 775 (6;  $(Cp)Pt_2L_2^+$ ), 765 (3;  $(2-MeC_3H_4)Pt_2L_2^+$ ), 710 (5;  $Pt_2L_2^+$ ), 475 (21;  $(Cp)(2-MeC_3H_4)PtL^+$ ), 410 (35;  $2-MeC_3H_4PtL^+$ ), 355 (100;  $PtL^+$ ).

*Darstellung von  $Cp[P(i-Pr)_3]Pd-Pd[P(i-Pr)_3](2-ClC_3H_4)$  (XII) und  $(2-CpC_3H_4)-(Cl)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$  (XIII)*

In einem NMR-Rohr werden 61.7 mg (0.25 mMol)  $CpPd(2-ClC_3H_4)$  in 0.5 ml  $C_6D_6$  gelöst und mit einer Lösung von 106.7 mg (0.25 mMol)  $Pd[P(i-Pr)_3]_2$  in 0.5 ml  $C_6D_6$  versetzt. Ein sofort nach der Zugabe aufgenommenes NMR-Spektrum der dunkelroten Lösung zeigt die Signale von  $(Cp)(Cl)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$  und Allen; ausserdem beobachtet man die Bildung sehr geringer Mengen von  $CpPd(2-ClC_3H_4)P(i-Pr)_3$ . Nach Stehenlassen der Lösung für ca. 2 Std. bei Raumtemp. sind die Signale von  $(Cp)(Cl)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$  praktisch verschwunden. Entfernt man jetzt das Solvens und behandelt den Rückstand mit Pentan, so erhält man nach Abkühlen auf  $-30^\circ C$  orange Kristalle von XII, die, laut NMR-Spektrum, noch mit etwas  $(Cp)(Cl)Pd_2[P(i-Pr)_3]_2$  verunreinigt sind. Ausbeute 120 mg (71%). (Gef.: C, 47.39; H, 7.89; Mol.-Gew. 674.  $C_{36}H_{51}ClP_2Pd_2$  ber.: C, 46.34; H, 7.63; Mol.-Gew. 673.89.)

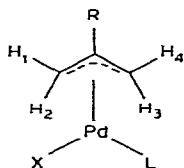
Lässt man die aus je 0.25 mMol  $CpPd(2-ClC_3H_4)$  und  $Pd[P(i-Pr)_3]_2$  erhaltene Lösung nicht bei Raumtemp. stehen sondern erwärmt 30 Min. auf  $60^\circ C$ , so erhält man nach Abziehen des Solvens, Aufnahme des Rückstands in Pentan und Abkühlen auf  $-30^\circ C$  gelbe Kristalle von XIII. Ausbeute 150 mg (89%). (Gef.: C, 46.11; H, 7.63; Mol.-Gew. 674.  $C_{26}H_{51}ClP_2Pd_2$  ber.: C, 46.34; H, 7.63; Mol.-Gew. 673.89.)

*Reaktionen der Zweikernkomplexe  $(Cp)(2-RC_3H_4)Pd_2L_2$  mit MeI,  $I_2$ , HCl und HBr*

In einem NMR-Rohr werden ca. 50 mg des Zweikernkomplexes in 0.5 ml  $C_6D_6$  gelöst. Die Lösung wird mit einer stöchiometrischen Menge MeI oder  $I_2$  versetzt bzw. durch Einleiten von HBr oder HCl (getrocknet über  $P_2O_5$ ) gesättigt. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt und die Signale der gebildeten Komplexe durch Vergleich mit Literaturwerten oder mit denen analoger Verbindungen zugeordnet\*. Es wurden folgende Reaktionen untersucht:

(a)  $(Cp)(2-MeC_3H_4)Pd_2(PMe_3)_2 + MeI$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:

\* Zuordnung der Allylsignale gemäss





$\text{CpPd}(\text{PMe}_3)\text{Me}$  [ $\delta$  5.83, d,  $J(\text{PH})$  1.5,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 0.86, d,  $J(\text{PH})$  10.2,  $\text{PCH}_3$ ; 0.55, d,  $J(\text{PH})$  4.2,  $\text{PdCH}_3$ ],  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{I}$  [ $\delta$  4.30, d,  $J(\text{PH})$  7,  $\text{H}_1$ ; 3.30, bs,  $\text{H}_2$ ; 2.90, d,  $J(\text{PH})$  9,  $\text{H}_4$ ; 2.35, bs,  $\text{H}_3$ ; 1.38, s,  $\text{CCH}_3$ ; 1.13, d,  $J(\text{PH})$  9.5,  $\text{PCH}_3$ ].

(b)  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{MeI}$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:  $\text{CpPd}(\text{PPh}_3)\text{Me}$  [ $\delta$  5.75, d,  $J(\text{PH})$  1.3,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 0.62, d,  $J(\text{PH})$  3,  $\text{PdCH}_3$ ,  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{-Pd}(\text{PPh}_3)\text{I}$  (siehe [16]).

(c)  $(\text{Cp})(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{MeI}$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:  $\text{CpPd}(\text{PPh}_3)\text{Me}$  (siehe Versuch b),  $(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{I}$  [ $\delta$  0.83, s,  $\text{t-C}_4\text{H}_9$ ; Signale der Allylprotonen sind sehr breit und nicht genau zuzuordnen].

(d)  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2 + \text{MeI}$ , 1 Std., 55°C. Reaktionsprodukte:  $\text{CpPd}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]\text{Me}$  [ $\delta$  5.23, d,  $J(\text{PH})$  2.2,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 0.97, d,  $J(\text{PH})$  3.5,  $\text{PdCH}_3$ ],  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]\text{I}$  [ $\delta$  0.87, s,  $\text{CCH}_3$ ; Signale der Allylprotonen sind nicht genau zuzuordnen].

(e)  $(\text{Cp})(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2 + \text{MeI}$ , 1 Std., 55°C. Reaktionsprodukte:  $\text{CpPd}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]\text{Me}$  (siehe Versuch d),  $(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{Pd}[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]\text{I}$  [ $\delta$  1.01, s,  $\text{t-C}_4\text{H}_9$ ; Signale der Allylprotonen sind nicht genau zuzuordnen].

(f)  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PMe}_3)_2 + \text{I}_2$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:  $\text{CpPd}(\text{PMe}_3)\text{I}$  [ $\delta$  5.62, d,  $J(\text{PH})$  2.4,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ],  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{I}$  (siehe Versuch a),  $(\text{Cp})(\text{I})\text{Pd}_2(\text{PMe}_3)_2$  [ $\delta$  5.48, t,  $J(\text{PH})$  2.2,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 1.20, vt,  $\text{PCH}_3$ ].

(g)  $(\text{Cp})(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{I}_2$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:  $\text{CpPd}(\text{PPh}_3)\text{I}$  [ $\delta$  5.43, d,  $J(\text{PH}) = 2.5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ],  $(2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{I}$  (siehe Versuch c).

(h)  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2 + \text{I}_2$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:  $\text{CpPd}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{I}$  und  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{I}$  (siehe hierzu [4a]).

(i)  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2 + \text{HCl}$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:  $\text{CpPd}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{Cl}$  und  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{Cl}$  (siehe hierzu [4a]).

(j)  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2(\text{PMe}_3)_2 + \text{HBr}$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:  $(\text{Cp})(\text{Br})\text{Pd}_2(\text{PMe}_3)_2$  [ $\delta$  5.48, t,  $J(\text{PH})$  2.2,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; 1.22, vt,  $\text{PCH}_3$ ],  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{Br}$  [ $\delta$  4.23, d,  $J(\text{PH})$  7,  $\text{H}_1$ ; 3.10, d,  $J(\text{PH})$  10.5,  $\text{H}_2$ ; 2.60, bs,  $\text{H}_{3,4}$ ; 1.45 s,  $\text{CCH}_3$ ; 1.11, d,  $J(\text{PH})$  9.5,  $\text{PCH}_3$ ].

(k)  $(\text{Cp})(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2 + \text{HBr}$ , 1 Std., Raumtemp. Reaktionsprodukte:  $(\text{Cp})(\text{Br})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2$  [ $\delta$  5.49, t,  $J(\text{PH})$  2.5,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ],  $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{-}(\text{Br})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3]_2$  [ $\delta$  3.63, t,  $J(\text{PH})$  7,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ; 0.58, t,  $J(\text{PH})$  3.2,  $\text{CCH}_3$ ].

TABELLE 4

ELEMENTARANALYSEN DER ZWEIKERNKOMPLEXE  $(\text{Cp})(2\text{-RC}_3\text{H}_4)\text{M}_2\text{L}_2$ 

Komplex	Gef. (ber.) (%)			Zers. Pkt. (°C)
	C	H	M	
IVe	48.77 (48.84)	8.34 (8.20)		62
IVo	43.23 (42.94)	6.84 (7.21)	28.96 (29.26)	83
IVp	59.52 (59.13)	5.41 (5.16)	20.45 (20.95)	55
Va	37.79 (37.14)	6.43 (6.23)		105
Vi	61.71 (60.47)	9.13 (8.80)	22.91 (23.81)	96
Vo	43.70 (43.74)	7.46 (7.34)	27.90 (28.70)	86
Vp	59.17 (59.49)	5.47 (5.29)	19.80 (20.67)	86
Vlo	45.89 (45.99)	6.97 (7.72)		
VIII	27.66 (27.19)	4.58 (4.56)	58.57 (58.89)	97
X	40.52 (39.03)	6.53 (6.55)	46.73 (46.96)	65

## Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie durch Sachmittel sowie von den Firmen Degussa, BASF und CIBA-GEIGY Marienberg durch wertvolle Chemikalienspenden unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.-P. Kneis für die NMR-Messungen, Fräulein R. Schedl und Frau E. Ullrich für die Durchführung von Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 H. Werner und A. Kühn, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 416.
- 2 Y. Kobayashi, Y. Iitaka und H. Yamazaki, *Acta Crystallogr.*, B, 28 (1972) 899.
- 3 H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger und D.J. Brauer, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 185.
- 4 (a) H. Werner, A. Kühn, D.J. Tune, C. Krüger, D.J. Brauer, J.C. Sekutowski und Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1763; (b) H. Werner und A. Kühn, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 427; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 412.
- 5 (a) A. Ducruix, H. Felkin, C. Pascard und G.K. Turner, *Chem. Commun.*, (1975) 616; (b) G.K. Turner und H. Felkin, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) C 29; (c) H. Felkin und G.K. Turner, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 429.
- 6 S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto und K. Nakatsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5850.
- 7 J. Chatt, F.A. Hart und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2537.
- 8 V. Harder und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 549.
- 9 A. Kühn und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.
- 10 G. Parker und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 2819; siehe auch: H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1.
- 11 W. Kuran und A. Musco, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) 187.
- 12 M. Aresta, C.F. Nobile und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) 117.
- 13 P.W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 109.
- 14 H. Werner und A. Kühn, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1360.
- 15 D.J. Tune und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 2240.
- 16 J. Powell und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1839.
- 17 Für nähere Angaben siehe: A. Kühn, Dissertation Univ. Würzburg, 1979.
- 18 H.C. Clark und A. Shaver, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 2068.
- 19 N.M. Boag, J. Browning, C. Crocker, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, M. Murray und J.L. Spencer, *J. Chem. Res. S*, (1978) 228; *id., ibid., M*, (1978) 2962.
- 20 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 21 H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1134; 100 (1967) 692.
- 22 W.J.C. Dyke und W.J. Jones, *J. Chem. Soc.*, (1930) 2426.
- 23 W. Albert, Zulassungsarbeit Univ. Würzburg, 1977.
- 24 W.R. McClellan, H.H. Hohn, H.N. Cripp, E.L. Muettterties und B.H. Howk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1601.
- 25 B.E. Mann, B.L. Shaw und G. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3537.
- 26 *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 80.
- 27 D.J. Mabbott, B.E. Mann und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 294.