

Journal of Organometallic Chemistry, 235 (1982) 345–352
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

XXV *. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN NEUER PLATINA- UND RHODACYCLOALKANE DURCH SUBSTITUTION UND OXIDATIVE ADDITION EINER C—Cl-BINDUNG

EKKEHARD LINDNER *, FAOUZI BOUACHIR, RIAD FAWZI und DIETER HÜBNER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. März 1982)

Summary

The platinacyclopentane derivative $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{R}_2\text{P}](\text{Cl})\text{PtPR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ is formed by action of $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2$ on $\text{Pt}(\text{COD})_2$ in n-hexane via the not isolable $\text{Pt}[\text{PR}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$) by oxidative addition of a C—Cl bond to platinum. $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$ reacts in benzene with $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2$ under partially CO substitution to give the stable intermediate $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}[\text{PR}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$. In boiling toluene oxidative addition of a C—Cl bond to rhodium occurs under formation of the phospharhodacyclopentane $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{R}_2\text{P}]\text{Cl}_2(\text{OC})\text{-RhPR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of the rhodium compound is characterized by an ABX system, that of the platinum by superposition of an ABX pattern with an AB spectrum.

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2$ auf $\text{Pt}(\text{COD})_2$ in n-Hexan entsteht über das nicht isolierbare $\text{Pt}[\text{PR}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$ durch oxidative Addition einer C—Cl-Bindung an Platin das Platinacyclopentan-Derivat $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{R}_2\text{P}](\text{Cl})\text{-PtPR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$). $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$ reagiert in Benzol mit $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2$ unter teilweiser CO-Substitution zum stabilen Intermediat $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}[\text{PR}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$. In siedendem Toluol erfolgt oxidative Addition einer C—Cl-Bindung an Rhodium unter Bildung des Phospharhodacyclopentans $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{R}_2\text{P}]\text{Cl}_2(\text{OC})\text{RhPR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Rhodiumverbindung ist durch ein ABX-System, dasjenige der

* Für XXIV. Mitteilung siehe Lit. [1].

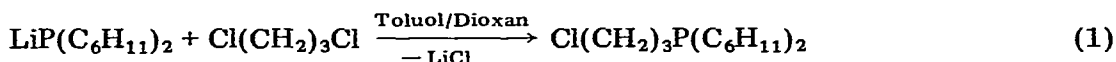
Platinverbindung durch Überlagerung eines ABX-Musters mit einem AB-Spektrum charakterisiert.

Einleitung

Die Aktivierung von C—H-Bindungen durch Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen ist wegen ihrer katalytischen Bedeutung [2] im Rahmen von Cyclometallierungsreaktionen mit aromatischen und aliphatischen Phosphor- und Stickstoffliganden [3–10] eingehend untersucht worden. In gleicher Weise lassen sich auch Kohlenstoff-Halogen-Funktionen anregen [11]. Während die oxidative Addition von C—I- und C—Br-Bindungen an verschiedenen Übergangsmetallkomplexen ausführlich beschrieben ist [12,13], kennt man wegen der thermodynamisch stabileren C—Cl-Bindung weniger Fälle einer solchen Addition. In der Regel gelingt sie nur dann, wenn sich am entsprechenden C-Atom weitere funktionelle, die C—Cl-Bindung aktivierende Reste befinden [14–16]. So gelang kürzlich Schmidbaur et al. eine oxidative Addition von Dichlormethan an einen cyclischen Ylidkomplex von Gold [17]. Neuerdings befassen sich Labinger und Osborn mit mechanistischen Studien der oxidativen Addition von Alkylhalogeniden vor allem an Iridium-Komplexen [18]. Nachdem der Zugang zu ω -Chlor-1-(diphenylphosphino)alkanen unterschiedlicher Kettenlänge gelungen ist [19–21], beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der intramolekularen Aktivierung von C—Cl-Bindungen durch Platin(0)- und Rhodium(I)-Komplexe, die sich für die Synthese neuartiger Metallacyclopentane eignen.

Resultate und Diskussion

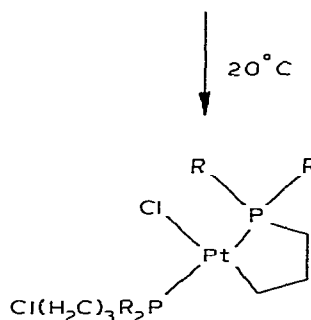
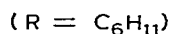
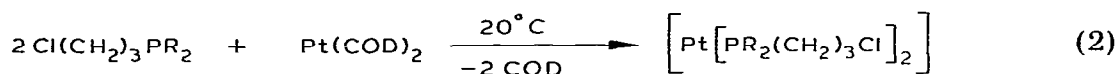
Beim Platin(0) bieten sich für die oxidative Addition als Edukte Bis(phosphan)-Komplexe an, da sie über freie Koordinationsstellen verfügen [22,23]. Versuche, Austauschreaktionen an $\text{Pt}(\text{COD})_2$ mit (3-Chlorpropyl)diphenylphosphan durchzuführen, schlugen infolge Bildung mehrkerniger Platin-Komplexe mit Metall—Metall-Bindung fehl. Aus dem gleichen Grund sind auch entsprechende Bis(triphenylphosphan)platin(0)-Komplexe unbekannt. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde durch Umsetzung von $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ mit 1,3-Dichlorpropan (3-Chlorpropyl)dicyclohexylphosphan dargestellt, das kürzlich unabhängig auch von Meek et al. [24] beschrieben wurde:



Die Verwendung raumbeanspruchender Liganden verhindert die Bildung von platinhaltigen Clustern und schafft günstige sterische Voraussetzungen für die Cyclisierung. Ausserdem erhöht die gegenüber dem $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Rest basischere $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ -Gruppe die Elektronendichte am Metallatom, welche für die Aktivierung der C—Cl-Bindung von Vorteil ist.

Bei der Einwirkung von $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ auf $\text{Pt}(\text{COD})_2$ in n-Hexan finden bereits bei Raumtemperatur Substitution und oxidative Addition in einem Schritt statt. Intermediär auftretendes $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$ konnte unter

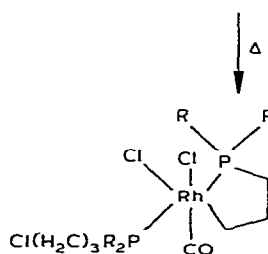
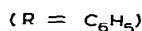
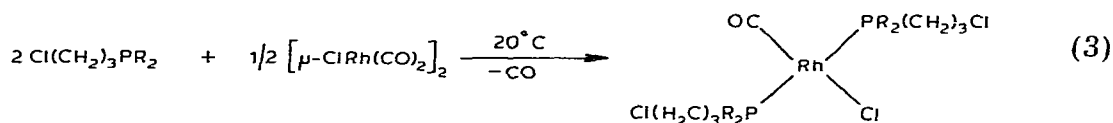
den Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden:



Das farblose, sich in nahezu allen organischen Solventien lösliche Platina-cyclopentan-Derivat ist mässig empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und thermisch stabil. In chlorierten Kohlenwasserstoffen erfolgt alsbaldige Zersetzung.

Obwohl bei olefinischen Liganden [25] Phenylreste am Phosphor die intramolekulare oxidative Addition von C-H-Bindungen nicht begünstigen, erwies sich (3-Chlorpropyl)diphenylphosphan [19] für den Zugang zu Rhodacyclopentanen als erfolgreich. Allerdings erfordern solche Cyclisierungen ziemlich hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten. Lässt man diesen Liganden mit $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$ [26] in Benzol bei 20°C im stöchiometrisch geforderten Verhältnis reagieren, so bildet sich unter CO-Entwicklung gemäss Gl. 3 die gelbe, gegenüber Luftsauerstoff empfindliche und in polaren organischen Solventien leicht lösliche Verbindung $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$, bei der es sich um eine Vorstufe zum gewünschten Metallacyclus handelt. Ihre monomere Zusammensetzung ergibt sich aus einer Molmassebestimmung in Trichlormethan.

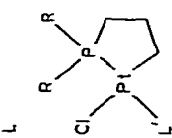
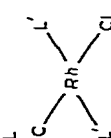
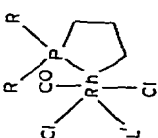
Beim Erhitzen dieses Intermediats in siedendem Toluol erfolgt intramolekular oxidative Addition der C-Cl-Bindung an das Rhodium unter Bildung eines farblosen Phospharhodacyclopentan-Derivats:



Der Heterocyclus ist gegenüber Luftsauerstoff stabil und löst sich nur in polaren Solventien. Im Gegensatz zum platinhaltigen Fünfring lässt sich durch

TABELLE 1

$3^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN (ext. Standard 85% Phosphorsäure/ D_2O ; chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind nach zweiter Ordnung korrigiert) UND CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) IN DEN IR-SPEKTREN VON $\text{L} = \text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2$, $\text{L}(\text{Cl})\text{PR}^1\text{R}^2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), $\text{L}' = \text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2$, $\text{L}'_2\text{Rh}(\text{Cl})\text{CO}$ UND $\text{L}'(\text{Cl})_2\text{Rh}^1\text{R}^2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) ($\text{P}^1 = \text{metallierter}$, $\text{P}^2 = \text{nichtmetallierter Ligand}$)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)		ΔR	$\nu(\text{C}=\text{O})^d$	$\nu(\text{C}-\text{Cl})^e$	$\nu(\text{M}-\text{Cl})^f$
	P^1	P^2	$^1J(\text{P}^1\text{M})$	$^1J(\text{P}^2\text{M})$				
	-7,5 ^a						729 m	
		63,4 ^a	31,39	2827	39,4	400	720 ss	270 m
	-17,5 ^a	24,0 ^b		124			740 sst	
		45,3 ^c	95	87	31,0	445	1968 sst	314 m
		16,3 ^c					723 m ^d	312 s-m 235 m

^a In Toluol, ^b In CH_2Cl_2 , ^c In CHCl_3 , ^d In KBr, ^e Film, ^f In Polyethylen.

Einwirkung von Trimethylphosphan auf $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}]\text{Cl}_2(\text{OC})\text{-RhP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ unter Ringerweiterung und Bildung eines cyclischen Acylkomplexes CO in die Rh—C-Bindung einschieben [27,28]. Hierüber wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Im 5μ -Bereich des Intermediats $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$ erscheint bei 1968 cm^{-1} (vgl. Tab. 1) eine intensive CO-Absorptionsbande, die im Metallacyclus $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}]\text{Cl}_2(\text{OC})\text{RhP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ durch die oxidative Addition der C—Cl-Bindung an das Rhodium um 94 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Dies steht in Einklang mit einer Erhöhung der formalen Oxidationsstufe des Rhodiums [29]. Systeme mit zwei *cis*-ständigen Chlorresten am Rhodium führen zu zwei Rh—Cl-Valenzschwingungen [29]. Tatsächlich findet man im FIR-Spektrum des Heterocyclus zwei diesbezügliche Banden bei 235 cm^{-1} (*trans* zu CH_2) und 312 cm^{-1} (*trans* zu CO). Da die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auf eine *trans*-Stellung der P-Atome hinweisen, muss sich die CO-Gruppe zwangsläufig in *trans*-Position zu einem Chlorliganden befinden. Die Lage von $\nu(\text{Pt—Cl})$ im Phosphaplatinacyclopentan ist charakteristisch für eine zur Pt—C-*trans*-ständigen Pt—Cl-Bindung [30]. Die C—Cl-Valenzschwingungen in den freien, koordinierten und cyclisierten Phosphanliganden differieren nur um 20 cm^{-1} und absorbieren zwischen 720 und 740 cm^{-1} (vgl. Tab. 1).

Die ^1H -NMR-Spektren der Heterocyclen sind wenig aussagekräftig. Im Spektrum des Intermediats $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$ treten die Protonen der CH_2Cl -Gruppe bei $\delta\ 3.50\text{ ppm}$ in Resonanz (in CDCl_3 , int. Standard TMS). Die Kopplungskonstante $^3J(\text{HH})$ beträgt 6.4 Hz . Die Protonen der mittleren und der an den Phosphor gebundenen Methylengruppe führen zu Multipletts bei $\delta\ 2.1$ bzw. $\delta\ 2.6\text{ ppm}$, was durch Doppelresonanzexperimente nachgewiesen werden konnte, da die Homoentkopplung der mittleren CH_2 -Protonen zu einem Singulett der CH_2Cl -Protonen führt.

Einen guten Einblick in die Molekülstrukturen der Metallacyclopentane gestatten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1). Im Gegensatz zur Vorstufe $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$ tritt infolge der Nichtäquivalenz der P-Atome im Falle des Phospharhodacyclopentans ein typisches AB-Liniensystem auf, das durch die zusätzliche Kopplung mit ^{103}Rh in ein ABX-Spektrum übergeht (vgl. Fig. 1). Schwieriger gestaltet sich die Interpretation der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzsignale des entsprechenden Phosphaplatinacyclopentans $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3(\text{H}_{11}\text{C}_6)_2\text{P}]\text{-ClPtP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, da nur das Isotop ^{195}Pt (33.8%) kernmagnetisch



Fig. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in CHCl_3 , ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/ D_2O) von $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}]\text{Cl}_2(\text{OC})\text{RhP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$.

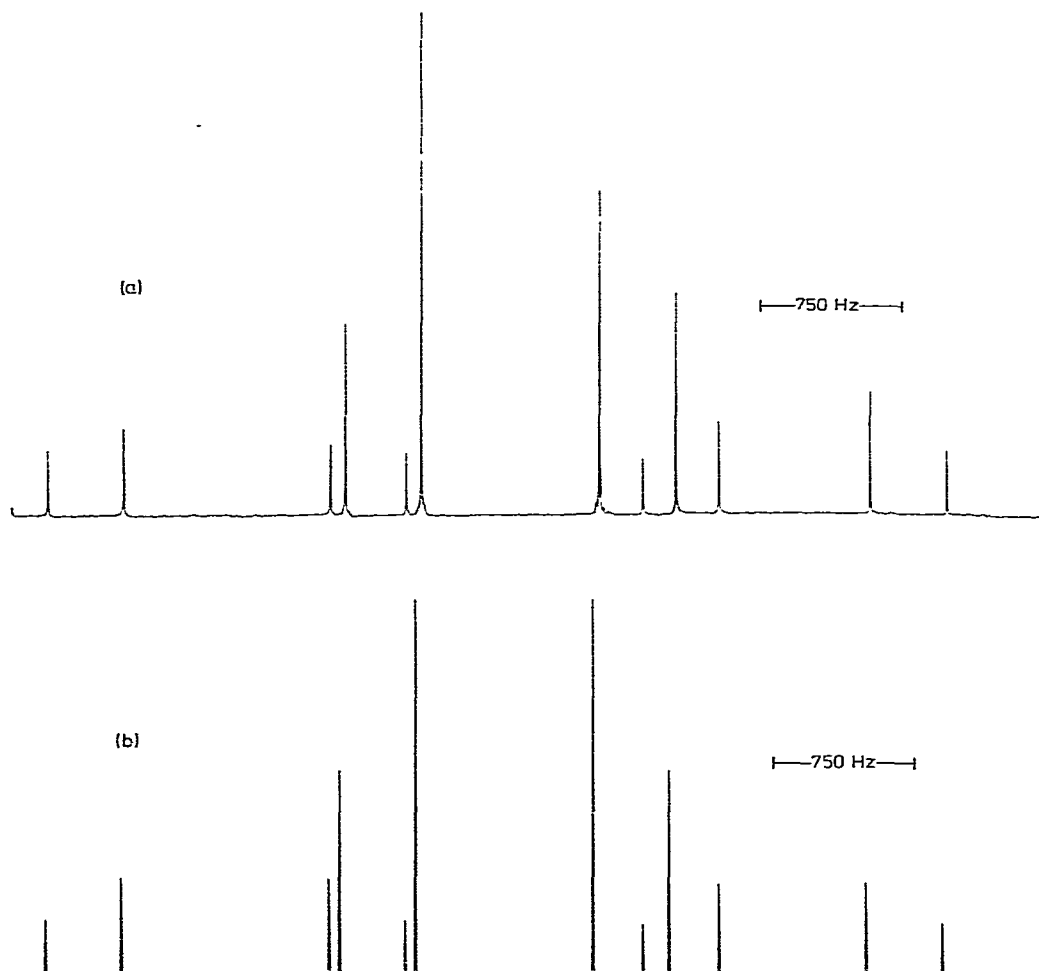


Fig. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in Toluol, ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/ D_2O) von $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3(\text{H}_{11}\text{C}_6)_2\text{P}](\text{Cl})\text{PtP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ [(a) gemessen, (b) computer-simuliert].

aktiv ist und man somit eine Überlagerung des ABX-Musters mit einem AB-Spektrum erhält (vgl. Fig. 2). Die Grösse der P—P-Kopplungskonstanten lässt in beiden Heterocyclen auf eine *trans*-Anordnung der Phosphorliganden schliessen [31], wobei die nach tieferem Feld verschobenen Signale dem cyclisierten Phosphor zugeordnet werden [32]. Im Einklang mit anderen Metallacyclopentanen lässt sich aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der beiden P-Atome (metalliert und nichtmetalliert) ein typischer Ringparameter ΔR ermitteln [32].

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, LiAlH_4) und N_2 -gesättigt.

(3-Chlorpropyl)dicyclohexylphosphan. Zu einer Lösung von 11.3 g (100.5 mmol) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ in 250 ml Toluol wird eine Suspension von 2.1 g (10.3 mmol) $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ in 75 ml Dioxan bei -20°C getropft und die Reaktionsmischung 12 h gerührt. Anschliessend filtriert man die Lösung und zieht das Solvens im Vakuum ab. Dabei fällt ein analysenreines gelbes Öl an. Ausbeute 1.9 g (74%). Schmp. -21°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.51 ppm (t, $^3J(\text{HH})$ 6.2 Hz; CH_2Cl); 1.03–2.21 ppm (m, PCH_2CH_2 und C_6H_{11}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol): δ 7.5 ppm (s). (Gef.: C, 65.47; H, 10.03; Cl, 13.24; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{35}Cl), 274. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{ClP}$ ber.: C, 65.61; H, 10.19; Cl, 12.90%; Molmasse 274.57).

2a-Chloro-2d-[(3-chlorpropyl)dicyclohexylphosphan]-1,1-dicyclohexyl-1b-phospha-2-platinacyclopentan. 416 mg (1.0 mmol) $\text{Pt}(\text{COD})_2$ werden in 50 ml n-Hexan gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 550 mg (2.0 mmol) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ in 30 ml n-Hexan bei 20°C versetzt. Nach 0.5 h wird die Reaktionslösung mit Hilfe einer kurzen Aluminiumoxidsäule (Akt. I, L 2 cm, \varnothing 1.5 cm) gereinigt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum fällt die farblose Verbindung analysenrein an. Ausbeute 519 mg (70%). Schmp. 141°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 3.40 ppm (t, $^3J(\text{HH})$ 6.2 Hz; CH_2Cl), 0.78–2.57 ppm (m, PCH_2CH_2 und C_6H_{11}). (Gef.: C, 48.38; H, 7.52; Cl, 9.53; P, 7.87; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{195}Pt und ^{35}Cl), 744. $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ber.: C, 48.41; H, 7.52; Cl, 9.52; P, 8.32%; Molmasse 744.23).

a-Carbonyl-c-chloro-bd-bis[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan]rhodium(I). Zur vorgelegten Lösung von 240 mg (0.61 mmol) $[\mu\text{-ClRh}(\text{CO})_2]_2$ in 40 ml Benzol wird bei 20°C eine solche von 648 mg (2.4 mmol) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 10 ml Benzol innerhalb 20 min getropft. Unter CO-Entwicklung tritt sofort Reaktion ein, wobei die Farbe der Lösung nach hellgelb umschlägt. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die gelbe Verbindung aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 742 mg (87%). Schmp. 121°C . MS (70 eV): $m/e = 627$ ($M - \text{CO} - \text{Cl}$); 592 ($M - \text{CO} - 2 \text{Cl}$); 557 ($M - \text{CO} - 3 \text{Cl}$); 515 ($M - \text{CO} - 3 \text{Cl} - 3 \text{CH}_2$); 473 ($M - \text{CO} - 3 \text{Cl} - 6 \text{CH}_2$). (Gef.: C, 53.34; H, 4.42; Cl, 15.12; P, 8.23); Molmasse osmometr. (in CHCl_3), 637. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{OP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 53.82; H, 4.66; Cl, 15.37; P, 8.95%; Molmasse 691.8).

2a-Carbonyl-2ef-dichloro-2d-[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan]-1,1-diphenyl-1b-phospha-2-rhodacyclopentan. Eine Lösung von 200 mg (0.28 mmol) $\text{Cl}(\text{OC})\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]_2$ in 50 ml Toluol wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird die farblose Verbindung aus Ethanol umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 160 mg (80%). Schmp. 209°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.4 ppm (t, $^3J(\text{HH})$ 6.2 Hz; CH_2Cl), 1.8–3.0 ppm (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). (Gef.: C, 54.09; H, 4.64; Cl, 14.85; P, 8.15; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{35}Cl), 690. $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{OP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 53.82; H, 4.66; Cl, 15.37; P, 8.95%; Molmasse, 691.8).

IR-, NMR- und Massenspektren, Mikroelementaranalysen

IR-Spektren: FT-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. ^1H (int. Standard TMS)-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/ D_2O ; Messfrequenz 32.39 MHz)-Spektren: WP 80 der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft und der DEGUSSA sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Schliesslich danken wir der NATO für Reisemittel und Herrn Prof. Dr. W. Beck, Universität München, sowie Herrn Prof. Dr. H.D. Kaesz, University of California, Los Angeles, für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 D.E. Webster, *Adv. Organometal. Chem.*, 15 (1977) 147.
- 3 G.W. Parshall, T. Herskowitz, F.N. Tebbe, A.D. English und J.V. Zeile in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* (M. Tsutsui), Bd. 3, S. 95, Plenum Press, New York und London 1979.
- 4 R.J. McKinney, R. Hoxmeier und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3059.
- 5 R.J. McKinney, G. Firestein und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2057.
- 6 R.J. McKinney und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3066.
- 7 S.S. Crawford und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3193.
- 8 M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 73.
- 9 K. Vrieze, S. Hietkamp und D.J. Stufkens in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* (M. Tsutsui), Bd. 3, S. 317, Plenum Press, New York und London 1979.
- 10 J. Dehand, C. Mutet und M. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) 255.
- 11 S. Lapporte und V.P. Kurkov in *Organotransition-Metal Chemistry* (Y. Ishii und M. Tsutsui), S. 199, Plenum Press, New York und London 1975.
- 12 J.K. Stille und K.S.Y. Lau, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 435.
- 13 T.L. Hall, M.F. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 1448.
- 14 N.M. Boag, M. Green, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 1200.
- 15 O.J. Scherer und H. Jungmann, *J. Organometal. Chem.*, 208 (1981) 153.
- 16 M.A. Bennett, J.C. Jeffery und G.B. Robertson, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 323; *ibid.* 20 (1981) 330.
- 17 P. Jandik, U. Schubert und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 21 (1982) 73.
- 18 J.A. Labinger und J.A. Osborn, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3230; J.A. Labinger, J.A. Osborn und N.J. Coville, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3236.
- 19 S.O. Grim und R.C. Barth, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 327.
- 20 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2465.
- 21 E. Lindner und F. Zinßer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22 S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto und K. Nakatsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5850.
- 23 J. Fornies, M. Green, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1006.
- 24 R. Uriate, T.J. Mazanec, K.D. Tau und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 79.
- 25 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 419.
- 26 J.A. McCleverty und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 211.
- 27 E. Lindner und G. Funk, *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) 393.
- 28 E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eberle und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 513.
- 29 D.L. Egglestone, M.C. Baird, C.J.L. Lock und G. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1576.
- 30 R.G. Goel und R.G. Montemayor, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2183.
- 31 P.E. Pregosin und R.W. Kunz, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, S. 60, Verlag Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
- 32 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.