

π -CROTYL- π -BUTADIEN(TRIPHENYLPHOSPHIN)KOBALT(I)

P. V. RINZE UND H. NÖTH*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Januar 1971)

SUMMARY

A suspension of $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoHN}_2$ reacts with butadiene in diethyl ether at room temperature and under normal pressure to form the orange-red crystalline diamagnetic complex, $(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}$, whose structure on the basis of the analysis of its ^1H NMR spectrum can be formulated as π -crotyl- π -butadiene(triphenylphosphine)cobalt(I). An ethereal solution of this complex reacts with carbon monoxide at ambient conditions to yield $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}^{\text{I}}$, which was detected by IR spectroscopy.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Suspension von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoHN}_2$ reagiert in Diäthyläther mit Butadien bei Raumtemperatur und Normaldruck unter Bildung des orangeroten kristallinen diamagnetischen Komplexes $(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}$. Auf Grund der Analyse seines ^1H -NMR-Spektrums liegt π -Crotyl- π -butadien(triphenylphosphin)kobalt(I) vor. Eine ätherische Lösung dieses Komplexes reagiert mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und Normaldruck zu IR-spektroskopisch nachweisbarem $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}^{\text{I}}$.

EINLEITUNG

Stabile π -Allylverbindungen des einwertigen Kobalts entstehen bei der Reaktion von Butadien mit $(\text{CO})_4\text{CoH}^{1,2}$ oder der Umsetzung von Allylbromid mit $(\text{CO})_4\text{CoNa}^3$. π -Allylanaloga Komplexe wie π -Cyclooctenylkobaltverbindungen $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{L}_2$ (L = Trialkyl- oder Triarylphosphin) wurden als Zwischenstufen bei der Reaktion von Cyclooctenyl-1,3-cyclo-octadien kobalt $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{C}_8\text{H}_{12})$ mit dem entsprechenden Liganden L formuliert⁴. Diese Verbindungen, die für L = Ph_3P , MePh_2P isolierbar sind, entsprechen den bekannten homologen Rhodiumkomplexen $(\pi\text{-Allyl})\text{RhL}_2^5$.

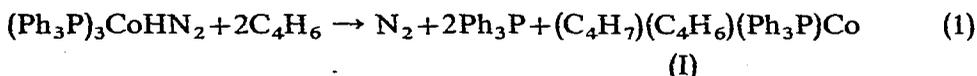
Da die Reaktionen von L_3CoHN_2 und auch $(\text{Diphos})_2\text{CoH}$ [Diphos = 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan] mit Cyclopentadien zu den Cyclopentadienylverbin-

* Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität, München, Meiserstrasse 1 (Deutschland).

dungen L_2CoCp und $(Diphos)CoCp$ führen^{6,7}, sollten durch Umsetzung von L_3CoHN_2 mit Dienen π -Allylanaloga etwa der Zusammensetzung $(Dien-H)CoL_n$ zugänglich sein. Diese Vermutung wurde kürzlich durch Ergebnisse von S. Tyrlik und H. Stepowska⁸ bestätigt. Sie fanden, dass $(Ph_3P)_3CoHN_2$ mit konjugierten Olefinen reagiert, wobei nach Hydrolyse eines postulierten Komplexes $L_xCo-CH-(CH_2R')-CH=CHR$ das Mono-olefin freigesetzt wird. Die Komplexzwischenstufe wurde jedoch weder isoliert noch in irgend einer Form charakterisiert.

ERGEBNISSE

Leitet man Butadien unter Normaldruck und Raumtemperatur in eine Suspension von $(Ph_3P)_3CoHN_2$ in Diäthyläther oder Benzol ein, so erhält man gemäss (I) unter N_2 -Entwicklung eine orangerote, kristalline Verbindung der Zusammensetzung $(C_4H_7)(C_4H_6)(Ph_3P)Co$ (I).



Unter Bildung des Crotyl-liganden wird also die $Co-H$ -Gruppe an ein Molekül Butadien angelagert. Weiterhin werden N_2 und zwei Phosphin-Liganden verdrängt und ein zusätzliches Butadienmolekül als Dien-Ligand an Kobalt gebunden.

Die aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Form von gut ausgebildeten Kristallen ausfallende Verbindung ist bis 100° thermisch stabil (Schmp. 94°); bei höheren Temperaturen zersetzt sie sich langsam. Eine Lösung von (I) in Benzol zeigte im ESR-Spektrum kein paramagnetisches Resonanzsignal. Demnach ist (I) diamagnetisch. Auf diesen Diamagnetismus weist auch das 1H -NMR-Spektrum der Substanz hin.

In Äthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist der monomere Komplex sehr gut löslich. CCl_4 und $CHCl_3$ reagieren mit (I), CH_2Cl_2 wirkt auf (I) bei Temperaturen unterhalb 25° nur sehr langsam ein.

Lösungen von (I) sind sauerstoffempfindlich, während der kristalline Komplex kurzzeitig an Luft ohne merkliche Zersetzung gehandhabt werden kann. Unter N_2 aufbewahrt ist er unbegrenzt haltbar.

Betrachtet man die Reaktion von Butadien mit $(CO)_4CoH$, die zu $(\pi-C_4H_7)(CO)_3Co^I$ und in Gegenwart von Ph_3P zu $(\pi-C_4H_7)(CO)_2(Ph_3P)Co^I$ führt¹², so sollte man annehmen, dass der Butadien-Ligand in (I) leicht durch 2 Moleküle CO verdrängt werden kann. (I) reagiert jedoch bei Normaldruck und Raumtemperatur in Lösung nur sehr träge mit CO . Selbst nach mehr als zweitägiger Reaktion konnte $(\pi-C_4H_7)(CO)_2(Ph_3P)Co^{12}$ nur anhand der $\nu(CO)$ -Banden im IR-Spektrum des erhaltenen Kristallisats nachgewiesen werden.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG

Vorstellungen über die Struktur des Komplexes (I) ergaben sich vor allem aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Das IR-Spektrum von (I) liefert vergleichsweise wenig an Informationen, da sich die CH_n -Valenz- und Deformationsschwingungen der Organylliganden sowohl untereinander als auch zusätzlich mit den Schwingungen der Phenylgruppen des gebundenen Triphenylphosphins über-

lagern. Jedoch weist eine Bande bei 561 cm^{-1} , die einer ΔC_3 -Schwingung zugeordnet werden kann⁹, auf die Gegenwart eines Crotyl-Liganden in (I) hin. Weiterhin entspricht eine bei 450 cm^{-1} liegende Bande der analogen ΔC_3 -Schwingung eines π -Butadien-Liganden¹⁰. Auf Grund dieser Indizien könnte man (I) als π -Crotyl- π -butadien(triphenylphosphin)kobalt(I) formulieren. Kernresonanzuntersuchungen bestätigen diese Struktur. Die chemische Verschiebung des Phosphors, $\delta(^{31}\text{P})$, beträgt in Benzol -72.8 ppm gegen ext. H_3PO_4 . Diese, bezogen auf den freien Liganden, erfolgte Niedrigfeldverschiebung des ^{31}P -Signals bestätigt den Phosphonium-Charakter des P-Atoms und damit die P-Co-Bindung. Fig. 1 und 2 zeigen je ein 60-MHz und 100-MHz ^1H -NMR-Spektrum von (I) in C_6D_6 bzw. C_6H_6 . Die daraus entnommenen Daten sind in der Tabelle zusammengefasst und entstammen

TABELLE 1

 ^1H -NMR-DATEN VON $(\pi\text{-C}_3\text{H}_7)(\pi\text{-C}_3\text{H}_6)(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}$

Chemische Verschiebung (ppm)		Relative Intensität	Multiplizität	Kopplungskonstanten (Hz)	Zuordnung
δ^a	τ^b				
~ 2.6	5.2	3 ^c	Multipletts		H ₁
2.9	5.5				H ₄
4.86	7.5	1	Dublett	$J(\text{H}_1\text{H}_2)$ 7	H ₂
5.19	7.8	2	Dublett	$J(\text{H}_4\text{H}_5)$ 6.5, $J(\text{H}_5\text{H}_7)$ 2	H ₅
			von Dubletts		
5.27	7.9		Dublett	$J(\text{H}_1\text{H}_2)$ 8	H ₂
6.15	8.8	3	Dublett ^d	$J(\text{H}_7\text{CH}_3)$ 5.5	CH ₃
~ 6.3	8.9	1	Multiplett		H ₇
6.80 ^e	9.4	1	Dublett	$J(\text{H}_4\text{H}_6)$ 10.5, $J(\text{PH}_6)$ 14	H ₆
			von Dubletts		
7.81	10.4	2	Triplet	$J(\text{H}_1\text{H}_3) = J(\text{H}_1\text{H}_5) = J(\text{PH}_3) = J(\text{PH}_5)$	H ₃ , H ₅
7.87	10.5		von Dubletts	10.5 $J(\text{H}_1\text{H}_3)$ 1.5, $J(\text{H}_1\text{H}_5)$ 1.0	

^a $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 0 ppm, Aufnahmefrequenz 100 MHz. ^b $\delta(\text{C}_6\text{H}_6) = \tau$ 2.63; $\delta(\text{TMS}) = \tau$ 10. ^c Geschätztes Intensitätsverhältnis der beiden sich überlappenden Multipletts: 2/1. ^d Verzerrtes A-Dublett eines A₃B-Spektrums. ^e Das Signal bei δ 6.87 ppm gehört nicht zum Signal von H₆ (siehe Text). Bei verschiedenen Präparationen von (I) treten für dieses Signal unterschiedliche relative Intensitäten auf. Es muss daher eine Isomerenverunreinigung zugeschrieben werden (*anti*-CH₃?).

dem 100 MHz-Spektrum, wobei das Lösungsmittel Benzol als inneres Locksignal diene. Lässt man die Signale der Phenylprotonen des Phosphin-Liganden ausser Betracht, dann besteht das ^1H -NMR-Spektrum aus 10 sich teilweise überlagernden Signalen, sowie einem Signal bei δ 6.87 ppm [$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 0 ppm].

Die Zuordnungsprobleme waren durch Vergleich des 100 MHz- mit dem 60-MHz-Spektrum lösbar.

Die Zuordnung der einzelnen Signale und Kopplungskonstanten stützt sich auf Protonenentkopplungsexperimente mit der Spin-Entkopplungs-Einheit eines VARIAN T 60 Gerätes. Die erhaltenen Daten sprechen für eine quasi-sandwich-Struktur von (I), wie sie in Fig. 3 wiedergegeben ist.

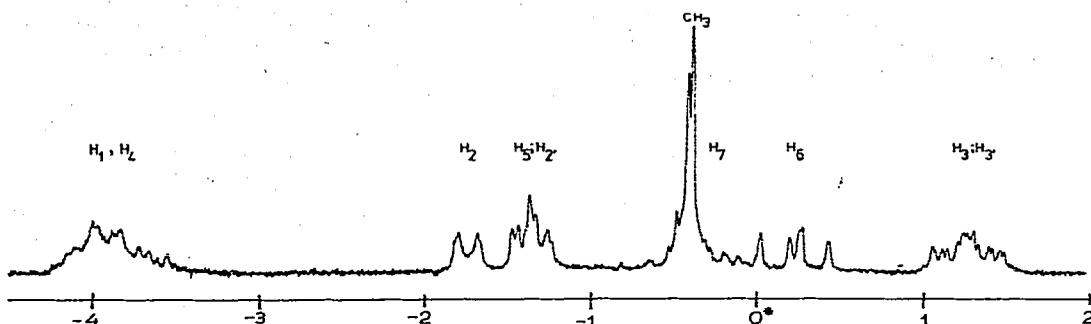


Fig. 1. 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von (I) in C_6D_6 . Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta(\text{TMS})$ 0 ppm (externer Standard).

Strahlt man bei der Frequenz des Resonanzsignals von H_4 Energie bis zur Sättigung des Signals in die Probe ein, so erhält man für H_5 ein "Singulett". Die Allyl-Kopplung mit der Kopplungskonstanten $J(\text{H}_5\text{H}_7)$ 2 Hz ist hierbei für H_5 nicht erkennbar, einmal wegen der geringen Auflösung und des ungünstigen Signal/Rausch-Verhältnisses zum anderen wegen teilweiser Überlagerung der Signale von H_5 und H_2 . Für H_6 erhält man bei der Sättigung des Signals von H_4 ein Dublett mit einer Aufspaltung von 14 Hz; damit ist diese Kopplungskonstante der Kopplung zwischen dem ^{31}P -Atom und dem H_6 -Atom zuzuschreiben. Die A_3B -Kopplung zwischen den CH_3 -Proton und dem Proton H_7 konnte mit den gegebenen apparativen Mitteln nicht eindeutig aufgelöst werden. Die *syn*-Stellung der CH_3 -Gruppe zu H_4 folgt auf Grund der chemischen Verschiebung von H_7 und der relativ grossen Kopplungskonstante $J(\text{H}_5\text{H}_7)$, die mehr für eine *trans*- als für eine *cis*-Allylkopplung spricht. Damit im Einklang wird für H_6 keine entsprechende *trans*-Allylkopplung beobachtet. Das oben erwähnte Signal bei δ 6.87 ppm deutet auf eine Verunreinigung von (I) mit *anti*-Isomerem hin. Die Intensität dieses Signals ist bei Präparaten, die gemäss den Angaben im Versuchsteil entsprechend erwärmt worden sind, sehr gering, so dass dann praktisch reines *syn*-Isomeres vorliegt. Ein entsprechendes temperaturabhängiges Isomerenverhältnis wurde auch bei π -Crotlylkobalt(I)-tricarbonyl-gefunden².

Strahlt man bei der Resonanzfrequenz der Protonen H_1 Energie bis zur Sättigung des Signals in die Messprobe ein, so erhält man für die Signale von H_2 und H'_2 Singuletts, für H_3 und H'_3 erscheint jeweils ein Dublett mit $J(\text{PH}_3) = J(\text{PH}'_3)$ 10.5 Hz. Somit ist die im nichtentkoppelten Spektrum auftretende Triplett-Struktur der Signale von H_3 und H'_3 auf die Identität der Kopplungskonstanten $J(\text{PH}_3)$, $J(\text{PH}'_3)$, $J(\text{H}_1\text{H}_3)$ und $J(\text{H}'_1\text{H}'_3)$ zurückzuführen.

Bemerkenswert an diesen kernresonanzspektroskopischen Daten sind die starke Verschiebung der Protonensignale zu hohem Feld und die grossen Kopplungskonstanten zwischen ^{31}P und den sich in der Nähe des Co befindenden Protonen H_6 , (H_7 ?), H_3 und H'_3 . Schliesslich deuten die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen H_3 und H'_3 bzw. H_2 und H'_2 auf eine anisotrope Lage des Butadien-Liganden hin.

Die gefundenen ^{31}P - ^1H -Kopplungen erlauben keine widerspruchsfreie Diskussion über die relative Anordnung der Liganden zueinander. Wegen der niedrigen Symmetrie des Komplexes, die vor allem durch den π -Crotlyl-Liganden bedingt wird, ergeben sich bei einer quadratisch-pyramidalen Grundstruktur des

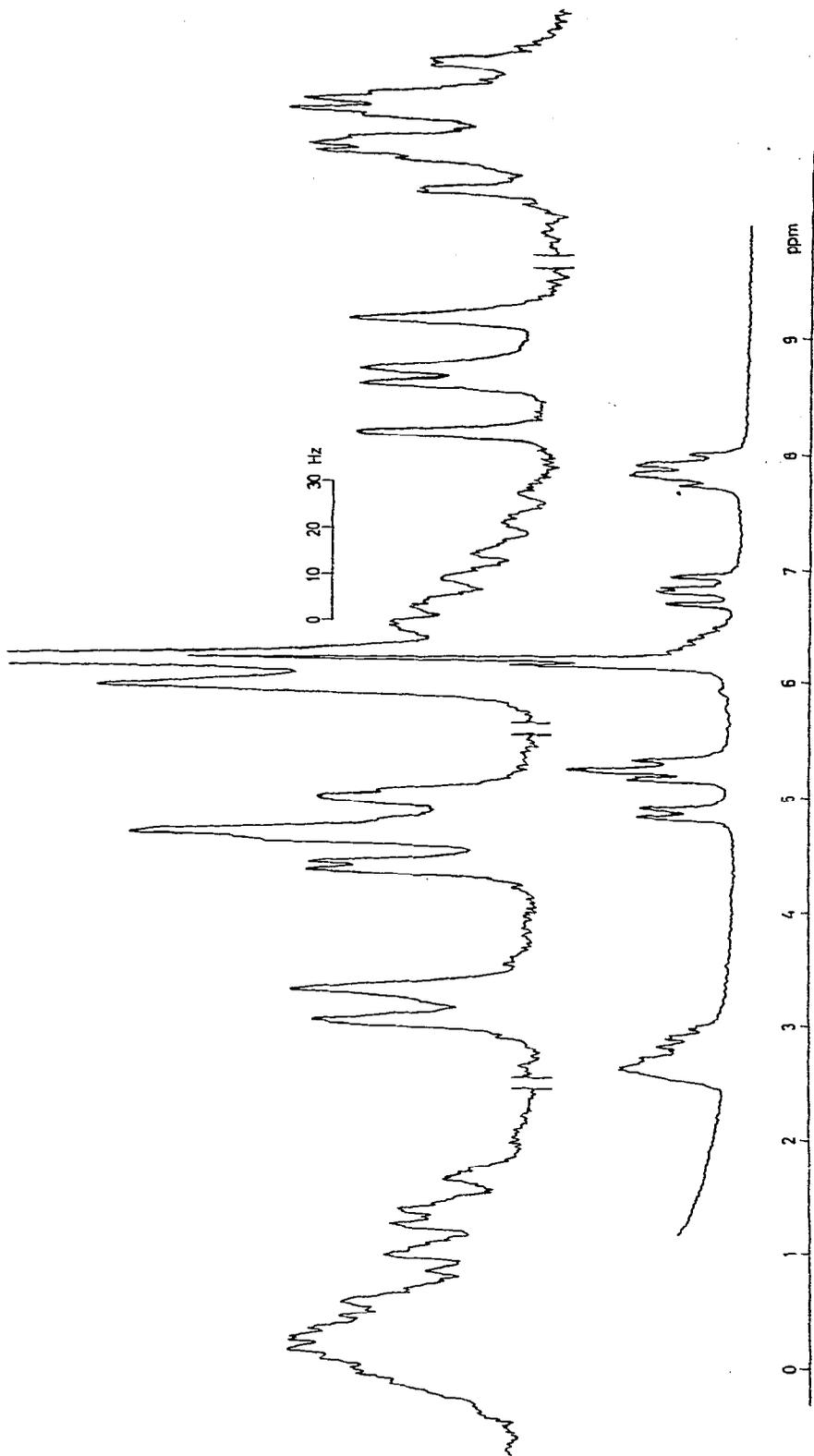


Fig. 2. 100 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von (I) in Benzol, Chemische Verschiebungen bezogen auf $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 0 ppm ("internal lock").

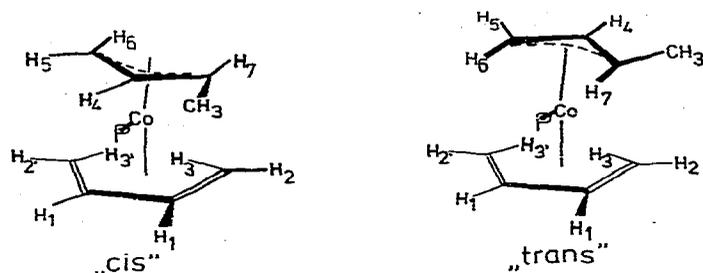


Fig. 3. Strukturvorschläge für π -Crotyl- π -butadien(triphenylphosphin)kobalt(I).

Komplexes 20 mögliche geometrische Isomere, zu denen wiederum jeweils ein Spiegelbildisomeres existieren müsste.

Die identischen Kopplungskonstanten $J(\text{PH}_3) = J(\text{PH}'_3)$ weisen darauf hin, dass sich der Phosphin-Ligand in einer zu H_3 und H'_3 äquivalenten Position befindet. Andererseits sollten die Lagen von H_2 und H'_2 nicht äquivalent zu diesen sein.

Für eine weitergehende Diskussion fehlt noch eine genauere Kenntnis der Signalstruktur von H_7 , vor allem bezüglich einer eventuellen P- H_7 -Kopplung. Beim gegenwärtigen Stand der Information scheint die in Fig. 3 angegebene Struktur des Komplexes (I) die wahrscheinlichste. Eine Entscheidung darüber, ob die beiden Organyl-Liganden "cis" oder "trans" zueinander stehen, gemeint ist damit die relative Lage der C_3 - bzw. C_4 -Kette zueinander, kann nicht getroffen werden. Zwar wurde bei Bis- π -allyl-Verbindungen von Ni^{II} gefunden, dass die "trans"-Anordnung in Lösung bevorzugt, und im Kristall allein verwirklicht ist¹¹, es ist jedoch durchaus möglich, dass bei anderen Komplexen und beim Eintritt weiterer Liganden, wie hier Ph_3P , auch die "cis"-gegenüber der "trans"-Struktur bevorzugt sein kann. Eine endgültige Festlegung der Struktur von (I) wird einer Kristallstrukturbestimmung vorbehalten bleiben.

Die hier beschriebene Reaktion zwischen Butadien und Tris(triphenylphosphin)-distickstoff-kobalhydrid belegt wieder den Hydrid-Charakter von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoHN}_2$. Mit ihr wird erstmals über die Einstufen-Synthese eines π -Dien- π -Allyl-Kobalt(I)-Systems berichtet. Während bei der Substitutionsreaktion von π -Cyclooctenyl- π -1,5-cyclooctadienkobalt(I) mit Ph_3P ⁴ der Diolefinligand durch Phosphin verdrängt wird, verschiebt sich in unserem Fall das Gleichgewicht zum π -Allyl- π -1,3-Dien-System. Wir erklären dies durch die energetisch günstigeren Eigenschaften der π -1,3-Dien-Komplexkomponente im Gegensatz zu der 1,5-Diolefin-Komplexkomponente.

Dass die für low-spin-Komplexe des Co^{I} charakteristische formale Koordinationszahl 5 erhalten, der letzte Phosphin-Ligand bei dieser Substitutionsreaktion also nicht abgespalten wird, führt dazu, dass man auf diesem Wege nicht zur π -Allyl- π -Dien-Kobalt(I)-Verbindung gelangen kann.

Nach den gefundenen chemischen Verschiebungen der Protonen von (I) scheint eine "dichte" Anlagerung der π -Liganden zur Stabilität des Komplexes beizutragen. So ist es nicht verwunderlich, dass die Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoHN}_2$ mit sterisch anspruchsvolleren Dienen stärker gehemmt ist, wie erste Versuche mit (1,3)-Cyclohexadien zeigen. Ausserdem erklärt sich so der experimentelle Befund, dass bei Normalbedingungen CO das π -komplexgebundene Butadien auch bei grossem CO-Überschuss nur sehr langsam substituiert.

Dieses deutet auf eine erwartungsgemäss hohe Aktivierungsenergie für einen Zweistufen-Reaktionsmechanismus hin, bei dem durch den Angriff des ersten CO-Moleküls aus dem π -Dien-Liganden ein einzähniger π -Olefinligand gebildet werden müsste. Die Substitution dieses Liganden durch ein weiteres CO-Molekül sollte dann rascher ablaufen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Die Lösungsmittel waren dementsprechend vorbehandelt. Als Schutzgas diente O_2 - und H_2O -freier Stickstoff.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 225 aufgenommen. Die 60 MHz- 1H -NMR-Spektren sowie die 1H -Spin-entkoppelten Spektren wurden mit einem Varian T 60 Kernresonanzspektrometer aufgezeichnet. Das Gerät wurde vor den Messungen mit einer TMS-Probe auf δ (TMS) 0 ppm geeicht. Das 100 MHz- 1H -Spektrum von (I) in Benzol wurde mit einem Varian HA 100 Kernresonanzspektrometer vermessen, wobei das Lösungsmittel als "internal lock" diente. Mit diesem Gerät wurde auch das ^{31}P -NMR-Spektrum bei 40.5 MHz aufgenommen. Für diese Messungen wurden Lösungen von (I) in evakuierten Röhren abgeschmolzen.

(a). Darstellung von $(\pi-C_4H_7)(\pi-C_4H_6)(Ph_3P)Co$ (I)

In einem 500 ml Zweihalskolben, der mit einem Hg-Blasenzähler versehen war, wurden 13.0 g (13.7 mmol) $(Ph_3P)_3CoHN_2 \cdot O(C_2H_5)_2^{13}$ in 200 ml Diäthyläther suspendiert. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde in diese Mischung langsam Butadien eingeleitet. Der Reaktionsbeginn war nach etwa 5 Min bemerkbar. Unter Gasentwicklung und Lösen des Bodenkörpers wechselte die Farbe des Gemisches von orangerot nach braungelb. Nach Beendigung der N_2 -Entwicklung wurde noch weitere 3 Stdn. Butadien eingeleitet. Die resultierende Lösung wurde im Ölpumpenvakuum eingengt. Dann wurde von teilweise ausgefallenem Ph_3P abgetrennt und das restliche Lösungsmittel unter Erwärmen auf 70° im Ölpumpenvakuum entfernt. Das verbleibende hochviskose Öl wurde in der Wärme in 50 ml n-Hexan gelöst. Freies Ph_3P und dunkle Zersetzungsprodukte wurden durch dreimalige fraktionierte Kristallisation bei 0° weitgehend entfernt. Dabei nahm die Lösung eine klare orangerote Farbe an. Durch Einengen dieser Lösung und Kristallisation im Kühlschrank wurden innerhalb von 3 Tagen 4.9 g orangerotes (I) erhalten, die erneut zweimal aus je 20 ml n-Hexan umkristallisiert wurden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit stieg mit zunehmender Reinheit der Substanz an. Die Ausbeute an (I) betrug insgesamt 4.3 g (73.0%). (I) schmilzt unter N_2 bei 94° und zersetzt sich oberhalb von 100° . [Gef.: C, 73.04; H, 6.65; Co, 13.48; P, 7.05; Mol.-Gew. (massenspektroskopisch), 430. $C_{26}H_{28}CoP$ ber.: C, 72.55; H, 6.56; Co, 13.69; P, 7.20%; Mol.-Gew., 430.45.]

Infrarotspektrum von (I) (in cm^{-1}). KBr-Pressling, Bereich 3100 bis 400: 3073 (sh), 3055 m, 3025 m, 3000 (sh), 2960 m, 2925 m, 2910 (sh), 2850 m, 1958 vw (br), 1894 vw (br), 1816 vw (br), 1586 w, 1571 w, 1478 s, 1459 (sh), 1448 (sh), 1430 s, 1393 vw (br), 1370 m, 1309 w, 1260 w, 1237 vw, 1219 w, 1178 m, 1159 (sh), 1155 w, 1108 vw (br), 1084 s, 1067 m, 1054 (sh), 1023 m, 99 $^\circ$ m, 982 (sh), 972 (sh), 944 w, 929 vw, 916 vw, 896 m, 869 m, 852 m, 829 vw, 808 vw (br), 744 vs, 694 vs, 668 (sh), 637 m, 619 m, 561 m, 524 vs, 510 vs, 495 s, 450 s, 425 s.

(b). *Umsetzung von (I) mit CO*

Eine Lösung von 0.12 g (I) in 20 ml Diäthyläther wurde 48 Stdn. unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Darauf wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der ölige Rückstand in etwa 10 ml n-Hexan gelöst. Aus dieser Lösung fielen durch Kristallisation im Kühlschranks 0.08 g einer orangegelben Substanz an, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum praktisch identisch mit dem von (I) war. Im IR-Spektrum traten jedoch 2 Carbonylschwingungen $\nu(\text{CO})$ bei 1989 und 1936 cm^{-1} mit mittlerer Intensität auf (Nujol-Verreibung). In n-Hexan wurden diese Banden bei 1992 und 1941 cm^{-1} beobachtet. Für $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}$ wird $\nu(\text{CO})$ mit 1991 und 1940 cm^{-1} (in Hexan) angegeben¹¹. Es wurde also mit dieser Verbindung verunreinigtes (I) isoliert.

LITERATUR

- 1 C. L. ALDRIDGE, H. B. JONASSEN UND E. PULKKINEN, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 374.
- 2 D. W. MOORE, H. B. JONASSEN, T. B. JOYNER UND A. J. BERTRAND, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 1304.
- 3 R. F. HECK UND D. S. BRESLOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1097.
- 4 M. ROSSI UND A. SACCO, *Chem. Commun.*, (1969) 471.
- 5 C. A. REILLY UND H. THYRET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5144.
- 6 P. V. RINZE, J. LORBERTH, H. NÖTH UND B. STUTTE, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 399.
- 7 P. V. RINZE, Dissertation Marburg/L. (BRD), (1970).
- 8 S. TYRLIK UND H. STEPPOWSKA, *Proceedings XIII ICCO*, (1970) 146.
- 9 H. F. FRITZ, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1217.
- 10 G. DAVIDSON, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 596.
- 11 H. BÖNNEMANN, B. BOGDANOVIC UND G. WILKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 817.
- 12 W. W. SPOONER, A. C. JONAS UND L. H. SLAUGH, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 327.
- 13 J. LORBERTH, H. NÖTH UND P. V. RINZE, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P1.

J. Organometal. Chem., 30 (1971) 115–122