

ALKINYLVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN

XXXIII *. PLANARE PALLADIUM(II)-KOMPLEXE MIT *o*-ETHINYLPHENYLACETYLID-IONEN ALS LIGANDEN

R. NAST * und V. PANK

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, 2 Hamburg 13,
 Martin-Luther-King-Platz 6 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. September 1976)

Summary

By the reaction of *trans*-[Pd(PEt₃)₂X₂] with solutions of *o*-diethynylbenzene 1,2-HC≡CC₆H₄C≡CH in liquid ammonia the complexes *trans*-[Pd(PEt₃)₂(X)(*o*-C₂C₆H₄C₂H)] (X = Cl, Br, I) have been prepared. The corresponding pseudohalide complexes *trans*-[Pd(PEt₃)₂(X')(*o*-C₂C₆H₄C₂H)] (X' = NCS, CN) could be formed from these complexes by substitution reactions. The molecular structures of all these complexes have been determined by ³¹P and ¹H NMR data, that of the *N*-thiocyanato complex has been confirmed by X-ray studies. The IR and Raman spectra as well as the dipole moments of the complexes are discussed.

Zusammenfassung

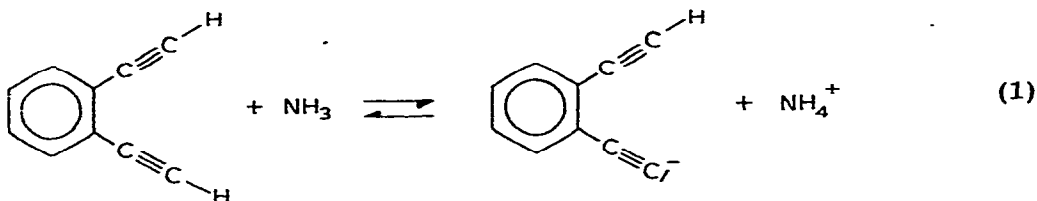
Durch Umsetzung von Komplexen des Typs *trans*-[Pd(PEt₃)₂X₂] mit Lösungen von *o*-Diethynylbenzol 1,2-HC≡CC₆H₄C≡CH in flüssigem Ammoniak werden die Verbindungen *trans*-[Pd(PEt₃)₂(X)(*o*-C₂C₆H₄C₂H)] (X = Cl, Br, J) dargestellt. Durch Substitutionsreaktionen werden hieraus die Pseudohalogenokomplexe *trans*-[Pd(PEt₃)₂(X')(*o*-C₂C₆H₄C₂H)] (X' = NCS, CN) erhalten.

Die Molekülstrukturen aller Verbindungen werden ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopisch bewiesen, die des *N*-Thiocyanatokomplexes auch röntgenographisch bestätigt. Die IR- und Raman-Spektren sowie die Dipolmomente der Komplexe werden diskutiert.

* XXXII. Mitt. siehe Ref. 1.

Einleitung

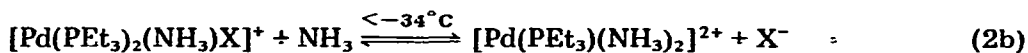
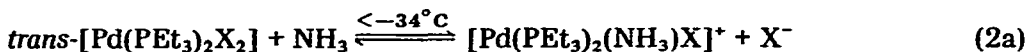
Nach früher durchgeführten konduktometrischen Messungen wird die schwache Elektrolytnatur des 1,2-Diethinylbenzols in verflüssigtem Ammoniak nahezu ausschliesslich durch die 1. Dissoziationsstufe (Gl. 1) bestimmt [2], so dass sol-



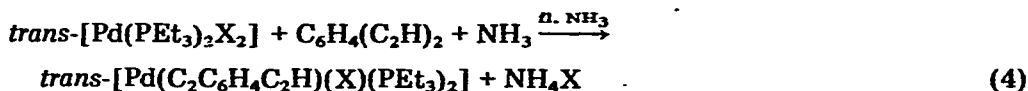
che Lösungen *o*-Ethinylphenylacetylidionen $\text{HC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2^-$ in merklichen Konzentrationen enthalten. Inwieweit diese zu Ligandenaustauschreaktionen mit kinetisch labilen Komplexen befähigt sind, wird durch die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen der planaren Halogenokomplexe $\text{trans}[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{X}_2]$ mit Lösungen von $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ in fl. NH_3 überprüft.

Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $\text{trans}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H})(\text{X})(\text{PEt}_3)_2]$

Zunächst wurde festgestellt, dass Lösungen der als Ausgangsprodukte verwendeten Komplexe $\text{trans}[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; \text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) in fl. NH_3 molare Leitfähigkeitswerte zeigen, die mit denen des NH_4J vergleichbar sind. Somit liegen die Dissoziationsgleichgewichte 2a, 2b vor, wobei in siedenden Lösungen schliesslich eine Totalsubstitution (Gl. 3) unter Ausfällung der in fl. Ammoniak schwer löslichen Tetramminpalladium(II)halogenide erfolgt:



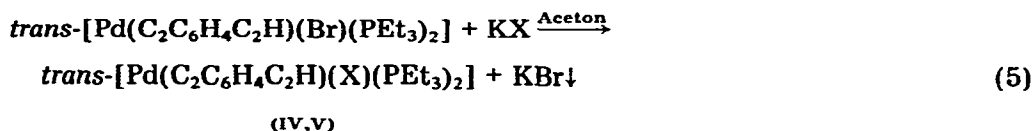
An den nach Gl. 2a gebildeten solvatisierten Kationen startet nun vermutlich die nach der Bruttogleichung 4 ablaufende Substitutionsreaktion, die, unabhängig



(I-III)

($\text{X} = \text{Cl}$ (I), Br (II), J (III))

vom Molverhältnis der Reaktanten, stets nur zu den monosubstituierten Halogenokomplexen I, II und III führt. In II lässt sich der Bromoligand gemäss Gl. 5 aus-



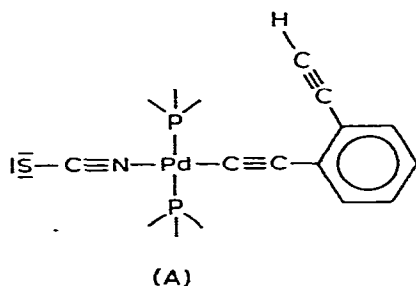
(X = NCS (IV), CN (V))

tauschen, dabei entstehen die Pseudohalogenokomplexe IV und V.

Alle Komplexe sind hellgelbe bis farblose, luftbeständige, diamagnetische, gut kristallisierende Substanzen, die in Wasser praktisch unlöslich, in Benzol bzw. Petrolether dagegen monomer leicht löslich sind. In den wasserfreien polaren Solventien Ethanol, Ether, Aceton und 1,2-Dibromethan nimmt die Löslichkeit in Richtung III > II > I > IV > V ab, durch wässrige Säuren, heisses Ethanol bzw. wasserhaltiges Aceton werden sie protolytisch zersetzt.

Struktur und Bindungsverhältnisse

Eine Röntgenstrukturanalyse des Thiocyanatkomplexes IV [3] ergab eine planare Koordination des Pd-Atoms mit *trans*-ständigem Phosphinliganden und praktisch linearer Anordnung des über ein N-Atom gebundenen Thiocyanatliganden gemäss A.



Mit der Koordinationsebene des Zentralatoms bildet die Ebene des Phenylrings einen Diederwinkel von 14.5° .

Eine dem Komplex IV analoge Koordinationsgeometrie mit *trans*-ständigen Phosphinliganden wird auch für die übrigen Verbindungen durch das Auftreten nur je eines Signals in ihren ^{31}P -NMR-Spektren (Tabelle 1) bewiesen. Die sich hieraus ergebende kernspektroskopische Äquivalenz beider P-Atome ist möglicherweise auf eine schnelle Rotation des *o*-Ethynylphenylacetylidliganden zurückzuführen; der bei einem von 90° abweichenden Diederwinkel denkbare Einfluss des *o*-ständigen $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Substituenten auf die chemische Umgebung des nächst gelegenen ^{31}P -Kerns würde dadurch eliminiert werden. Die für eine solche Rotation erforderliche freie Drehbarkeit scheint gegeben zu sein, da die in IV gefundenen Bindungslängen $\text{Pd}-\text{C}$ 1.952 Å und $\text{PdC}\equiv\text{C}$ 1.20 Å [3] keinen wesentlichen Doppelbindungsanteil $\text{Pd}=\text{C}$ erkennen lassen.

Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der Komplexe entfernen sich von dem für unkoordiniertes flüssiges PEt_3 gefundenen $\delta(^{31}\text{P}) + 19.1$ ppm (85% H_3PO_4 extern) [4] zunehmend in Richtung $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{NCS} \approx \text{CN}$. Die dadurch erkennbare wachsende Entschirmung der ^{31}P -Kerne, die annähernd der Position von X in der spektrochemischen

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^{31}\text{P})$ (ppm) UND $\delta(^1\text{H})$ (ppm) IN *trans*-[Pd(PEt₃)₂-(*o*-C₂C₆H₄C₂H)(X)]

X	$\delta(^{31}\text{P})^a$	$\delta(^1\text{H})^b$			
		H _{ar} ^d	H≡CH ^c	HCH ₂ ^d	HCH ₃ ^d
J	-14.5	6.86	2.92	1.75	0.79
Br	-16.5	6.85	2.90	1.67	0.79
Cl	-17.5	6.85	2.90	1.60	0.81
NCS	-20.0	6.86	2.95	1.58	0.85
CN	-20.0	6.86	2.93	1.68	0.85
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (C ₂ H) ₂	—	6.84	2.95	—	—

^a In Benzol; ext. Standard 85%ige H₃PO₄. ^b In 1,2-C₂D₄Br₂; ext. Standard CF₃COOH. $\delta(^1\text{H})$ umgerechnet auf TMS = 0. ^c Singulett. ^d Multipllett.

Reihe folgt, kann durch eine zunehmende Verstärkung der dativen σ -Bindung P → Pd gedeutet werden, eine Vorstellung, die auch zur Interpretation ähnlicher Befunde an Komplexen des Typs *trans*- und *cis*-[PtX₂(PR₃)₂] herangezogen worden ist [5].

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1) zeigen, dass die Protonen des HC₂C₆H₄C₂-Liganden vom hierzu *trans*-ständigen X praktisch unabhängig sind, mit δ -Werten, die dem freien, unter gleichen Bedingungen gemessenen 1,2-Diethinylbenzol entsprechen. Der Gang von $\delta(\text{CH}_2)$ der Komplexe I–IV hingegen lässt eine wachsende Abschirmung der Methylenprotonen mit wachsender Ligandenfeldstärke von X deutlich erkennen, während ein entgegengesetzt gerichteter Einfluss von X auf die Methylprotonen nur angedeutet ist. Schliesslich bestätigen die gefundenen integralen Intensitätsverhältnisse H≡CH : H_{ar} : HCH₂ : HCH₃ = 1 : 3.8 : 13.3 : 19.3 erneut die Molekülstruktur von I–V.

In den Schwingungsspektren (Tab. 2) der gelösten Komplexe haben die $\nu(\text{C-H})$ Banden der *o*-ständigen Ethinylgruppe eine nahezu konstante Lage, während sie im Festkörper eine deutliche Abhängigkeit von X zeigen. Letzteres spricht für eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Ethinylwasserstoff und dem nächst gelegenen Liganden X, was für IV durch den röntgenographisch bestimmten Abstand $\equiv\text{CH} \cdots \text{SCN} = 2.73 \text{ \AA}$ bestätigt wurde [3].

Von den je 2 zwischen 2120–2090 cm⁻¹ auftretenden, vom *trans*-ständigen X praktisch unabhängigen IR- und Raman-Frequenzen sind die energiereicheren mit denen des freien *o*-Diethinylbenzols fast identisch und wurden deshalb der $\nu(\text{C}\equiv\text{CH})$ -Schwingung zugeordnet. Die gegenüber den $\nu(\text{C}\equiv\text{CH})$ -Werten zu beobachtende Frequenzerniedrigung der $\nu(\text{C}\equiv\text{CPd})$ -Schwingungen von 10–15 cm⁻¹ ist auf eine im Vergleich mit H–C≡ stärker Polarität der Pd–C-Bindung zurückzuführen und kann wie entsprechende IR-spektroskopische Befunde an den Dialkylalzen *o*-C₆H₄(C≡CH)₂ gedeutet werden [2].

Die Zuordnung der $\nu(\text{Pd-X})$ - bzw. $\nu(\text{Pd-P})$ -Banden neben den im gleichen Bereich liegenden internen Schwingungen der PEt₃-Liganden bzw. des Ringgerüsts wurde durch Vergleich mit den eingehend diskutierten Schwingungsspektren der Komplexe gleicher Punktsymmetrie C_{2v} *trans*-[Pt(PEt₃)₂(C₆F₅)(X)], *trans*-[Pd(PEt₃)₂(C₆F₅)(Cl)] [6] und [Pd(PEt₃)X₃]⁻ [7] vorgenommen. Für die

TABELLE 2
 AUSGEWÄHLTE IR- UND RAMANABSORPTIONEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE I-V
 (π , flüssig; (sh), Schulter; (br), breit)

Komplex	X	$\nu(\text{C}-\text{H})$		$\nu(\text{C}=\text{CH})$		$\nu(\text{C}=\text{C}(\text{R}))$		$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$		$\nu(\text{Pd}-\text{X})$		
		IR		IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
I	Cl	3250	3290	2105	2115	2105	2090(sh)	2105(sh)	2095	—	318	315
II	Br	3250	3295	2103	2113	2105	2095(sh)	2105(sh)	2098	—	—	185
III	J	3258	3295	2103	2114	2103	2090(sh)	2105(sh)	2099	—	—	140
IV	NCS	3230	3295	2110(br) ^c	2120 ^c	2115 ^c	2110(br) ^c	2095 ^c	2095 ^c	—	c	—
V	CN	3195	3295	2105	2111	2105	2093(sh)	2105(sh)	2095	2128	—	—
$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$		3268 ^a	3310	2107 ^a	2110	2110 ^b	—	—	—	—	—	—

^a in KBr und CsJ bzw. kapillar (Ra), ^b Gelöst in Benzol, ^c Zuordnung unsicher, da von $\nu(\text{N}=\text{CS})$ überlagert.

TABELLE 3

$\nu(\text{Pd-P})$ -SCHWINGUNGEN IN I-V VERGlichen MIT $\nu(\text{M-P})$ -WERTEN (cm^{-1}) IN DEN KOMPLEXEN $\text{trans-}[M(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{X})]$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$)^a

X	$\text{trans-Pd}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H})(\text{X})$		$\text{trans-}[M(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{X})]$ [6]			
	IR	Ra	IR	Pd	Pt	Ni
Cl	415	415	415	417		
Br	412	413		412		426
J	410	410		410		416
NCS	412					
CN	410					

^a Sämtliche Werte aus Festkörperspektren.

Komplexe dieser Punktgruppe fordert die Schwingungsanalyse je 2 IR-aktive $\nu(\text{M-P})$ -Schwingungen der Rassen A_1 (*sym*) und B_1 (*asym*), wobei infolge weitgehender Linearität der Anordnung P-M-P die Intensität $A_1 \ll B_1$ sein muss. Tatsächlich lassen die IR-Spektren von I-V und die in Tab. 3 mit aufgeführten Vergleichssubstanzen nur je 1 $\nu(\text{Pd-P})$ - bzw. $\nu(\text{M-P})$ -Schwingung (B_1) erkennen. Die $\nu(\text{M-P})$ -Frequenzen erweisen sich als nahezu unabhängig von der Art des zentralen d^8 -Ions, nehmen jedoch unverkennbar in Richtung $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ ab. Dies ist in Übereinstimmung mit der aus $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten (Tab. 1) geschlossenen, in gleicher Richtung zunehmenden Schwächung der dativen Bindung $\text{P} \rightarrow \text{Pd}$. Einen Hinweis für deren Ursache liefern die gefundenen elektrischen Dipolmomente, deren Werte (D) für I (Cl) 2.33, II (Br) 2.45 und III (J) 2.76 mit zunehmendem Kovalenzradius von X entgegen dem Gang ihrer Elektronegativitätswerte deutlich wachsen. Somit scheinen die steigenden Dipolmomente durch eine mit wachsendem Raumbedarf von X zunehmende Verformung des P-Pd-P-Winkels bedingt zu sein. Letztere muss eine zunehmende Schwächung der $\text{P} \rightarrow \text{Pd}$ -Bindung zur Folge haben.

Experimenteller Teil

Die als Ausgangsprodukte benötigten Halogenokomplexe $\text{trans-}[\text{PdX}_2(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) wurden nach Literaturangaben [8] dargestellt. Ihre molaren Leitfähigkeiten $\lambda_V(\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \Omega^{-1})$ bei der Verdünnung $V(1 \text{mol}^{-1})$ in fl. Ammoniak (-34°C) wurden in bekannter Weise [9] gemessen.

$\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$: $\lambda_{476} = 145$, $\lambda_{1942} = 237$, $\lambda_{8000} = 333$

$\text{trans-}[\text{PdBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$: $\lambda_{532} = 121$, $\lambda_{2096} = 284$, $\lambda_{8333} = 705$

NH_4J : $\lambda_{453} = 174$, $\lambda_{1764} = 277$, $\lambda_{6944} = 401$.

Pd wurde nach Aufschluss mit conc. H_2SO_4 /Perhydrol, P, S und Halogen nach Aufschluss mit Na_2O_2 nach Wurzschnitt [10] in bekannter Weise quantitativ bestimmt und C-H-N-Werte durch Halbmikro-Elementaranalyse ermittelt. Alle Molmasse-Bestimmungen wurden dampfdruckosmometrisch in Benzol durchgeführt.

Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitter-Spektrometer 225 bzw. 337, Raman-Spektren mit einem Laser-Raman-Gerät Cary 82 (Krypton-Laser Modell 165 der Fa. Spectra Physics) an kapillaren Proben aufgenommen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 60 MHz mit dem Gerät Varian Typ HA 60 JL registriert, die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren mit einem 60 MHz-HFX-NMR-Spektrometer der Bruker Physik AG bei 24.29 MHz nach dem "Puls-Fourier-Transform"-Verfahren aufgenommen.

Die elektrischen Dipolmomente von I, II und III wurden in benzolischer Lösung ($25 \pm 0.02^\circ\text{C}$) mit einem Dipolmeter der Fa. WTW-Weilheim gemessen. Die Dichte ihrer Lösungen wurde pyknometrisch, die Brechungsindices mit einem Abbe-Refraktometer bestimmt und die Atompolarisation mit 20% der Elektropolarisation in Rechnung gestellt.

trans-[Pd(o-C₂C₆H₄C₂H)Cl(PEt₃)₂] (I). 813 mg (1.96 mMol) *trans*-[PdCl₂-(PEt₃)₂] werden im N₂-Gegenstrom in 50 ml fl. Ammoniak (-60°C) eingebracht und hierzu 0.25 ml (1.94 mMol) *o*-Diethinylbenzol (H₂ODB) pipettiert. Unter ständigem Rühren wird das Reaktionsgemisch ca. 30 min im Sieden gehalten und die Lösung zur Trockenheit verdampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 30 ml Benzol (30°C) extrahiert, von unlöslichem NH₄Cl und [Pd(NH₃)₄]Cl₂ abfiltriert und das Filtrat bei 30°C im Vakuum zur Trockenheit verdampft. Nach Umkristallisieren aus 30 ml Ether bei -30°C wird I in grünlichgelben Kristallen erhalten. Fp. $109\text{--}110^\circ\text{C}$ (Zers.). Ausbeute 739 mg (75%). (Gef.: C, 52.9; H, 6.9; Cl, 7.1; Pd, 20.8; P, 12.3. Mol.-Gew., 498. C₂₂H₃₅ClPdP₂ ber.: C, 52.50; H, 7.00; Cl, 7.04; Pd, 21.14; P, 12.31%. Mol.-Gew., 503.)

trans-[Pd(o-C₂C₆H₄C₂H)Br(PEt₃)₂] (II). 9.71 g (19.3 mMol) *trans*-[PdBr₂-(PEt₃)₂] werden im N₂ Gegenstrom in 500 ml fl. NH₃ (-60°C) eingetragen und 2.49 ml (19.3 mMol) H₂ODB hinzupipettiert. Unter ständigem Rühren wird das Gemisch zum Sieden erwärmt und die erhaltene farblose Lösung zur Trockenheit verdampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 100 ml Benzol (30°C) extrahiert, weiter analog I verfahren und II als hellgelbe Kristalle erhalten. Fp. $115\text{--}117^\circ\text{C}$. Ausbeute 7.0 g (66%). (Gef.: C, 47.9; H, 6.1; Br, 15.0; Pd, 19.4; P, 11.0. Mol.-Gew., 540. C₂₂H₃₅BrPdP₂ ber.: C, 48.24; H, 6.44; Br, 14.59; Pd, 19.42; P, 11.31%. Mol.-Gew., 548.)

trans-[Pd(o-C₂C₆H₄C₂H)I(PEt₃)₂] (III). 1.115 g (1.87 mMol) *trans*-[PdI₂(PEt₃)₂] werden in 60 ml fl. NH₃ (-60°C) eingebracht und 0.24 ml (1.86 mMol) H₂ODB hinzugefügt. Unter ständigem Rühren wird zum Sieden erwärmt, die gebildete farblose Lösung nach Filtration auf -70°C abgekühlt. Nach 2 stündigem Stehen bei -70°C wird das ausgefallene mikrokristalline, hellgelbe bis farblose III abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum 3 h getrocknet. Fp. $92\text{--}94^\circ\text{C}$ (Zers.). Ausbeute 445 mg (40%). (Gef.: C, 44.5; H, 6.1; Pd, 18.1; P, 10.4. Mol.-Gew., 586. C₂₂H₃₅IPdP₂ ber.: C, 44.43; H, 5.93; Pd, 17.89; P, 10.42%. Mol.-Gew., 595.)

trans-[Pd(o-C₂C₆H₄C₂H)(NCS)(PEt₃)₂] (IV). Zu einer auf 50°C gehaltenen Lösung von 290 mg (0.53 mMol) II in 30 ml Aceton wird unter Rühren 900 mg (9.3 mMol) KSCN in 20 ml Aceton gegeben, wobei augenblicklich KBr ausfällt. Nach 30 min Rühren der Suspension bei Raumtemperatur wird das Aceton im Vakuum verdampft und der zerkleinerte Rückstand mit 30 ml siedendem Ether extrahiert. Die Kristallisation des schon bei Raumtemperatur aus der Etherlösung ausfallenden caramelfarbenen IV wird durch 10 stündiges Kühlen auf -30°C vervollständigt. Fp. $116\text{--}118^\circ\text{C}$. Ausbeute 273 mg (98%). (Gef.: C, 52.6; H, 6.8; N, 2.7; Pd, 20.7; P, 11.8; S, 6.1. Mol.-Gew., 521. C₂₃H₃₅NPd₂S ber.: C, 52.53; H, 6.70; N, 2.66; Pd, 20.23; P, 11.78; S, 6.10%. Mol.-Gew., 526.)

trans-[Pd(o-C₂C₆H₄C₂H)(CN)(PEt₃)₂] (V). Zu einer Lösung von 1.14 g (2.08

mMol) II in 30 ml Aceton wird unter Schütteln eine Lösung von 292 mg (4.48 mMol) KCN in 1 ml Wasser gegeben, wobei sofort KBr ausfällt. Die Suspension wird 15 min gerührt und im Verlauf von 10 min mit 400 ml Wasser versetzt. Dabei wandelt sich die zunächst gebildete Trübung in farblose kristalline Plättchen um. Nach weiterem 10 minütigem Rühren wird abgesaugt, fünfmal mit je 10 ml Wasser gewaschen und das erhaltene farblose V 15 h über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet. Fp. 139–141°C (Zers.). Ausbeute 996 mg (97%). (Gef.: C, 55.4; H, 6.6; N, 3.0; Pd, 21.3; P, 12.9. Mol.-Gew., 500. $C_{23}H_{35}NPdP_2$ ber.: C, 55.93; H, 7.14; N, 2.84; Pd, 21.54; P, 12.54%. Mol.-Gew., 494.)

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt.

Literatur

- 1 R. Nast und K. Fock, Chem. Ber., im Druck.
- 2 R. Nast, G. Wallenwein und M. Ohlinger, Chem. Ber., 102 (1969) 435.
- 3 U. Behrens und K. Hoffmann, J. Organometal. Chem., 129 (1977) 273.
- 4 L.S. Meriwether und J.R. Leto, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3192.
- 5 A. Pidcock, R.E. Richards und L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. A, (1966) 1707.
- 6 P.L. Goggin und R.J. Goodfellow, J. Chem. Soc. A, (1966) 1462.
- 7 D.A. Dudell, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, M.G. Norton und J.G. Smith, J. Chem. Soc. A, (1970) 545.
- 8 F.G. Mann und D. Purdie, J. Chem. Soc., (1935) 1549.
- 9 R. Nast und K. Vester, Z. Anorg. Allg. Chem., 279 (1955) 146.
- 10 B. Wurzschnitt und W. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch., 1 (1950) 485.