

CYCLOMETALLIERTE KOMPLEXE DES (*o*-LITHIOBENZYL)DIPHENYLPHOSPHINS

H.-P. ABICHT und K. ISSLEIB *

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg, 402 Halle
 (D.D.R.)*

(Eingegangen den 7. November 1977)

Summary

During the reaction of (*o*-lithiobenzyl)diphenylphosphine(I) with $[\text{NiCl}_2 \cdot \text{TMEDA}]$, $[\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{S}]$ and $[\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{S}]$ the cyclometalated complexes II, III and IV, respectively, are formed. The Pd- and Pt-compounds appear as *cis-trans* isomers. The complex $[\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{PdCl}]_2$ with I yields a mixed cyclometalated species in the *cis* form only. The reactions of I with copper and gold salts are also described. IR, NMR and mass spectra of these compounds are discussed.

Zusammenfassung

Im Verlauf der Umsetzung des (*o*-Lithiobenzyl)diphenylphosphins (I) mit $[\text{NiCl}_2 \cdot \text{TMEDA}]$, $[\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{S}]$ und $[\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{S}]$ entstehen die cyclometallierten Komplexe II–IV, wobei die Pd- und Pt-Verbindungen als *cis-trans* Isomere auftreten. Mit $[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{PdCl}]_2$ liefert I eine gemischt cyclometallierte Spezies, die nur in der *cis*-Form entsteht. Darüber hinaus werden die Umsetzungen von I mit Kupfer- und Goldsalzen beschrieben. Die IR-, NMR- und Massenspektren dieser Verbindungen werden diskutiert.

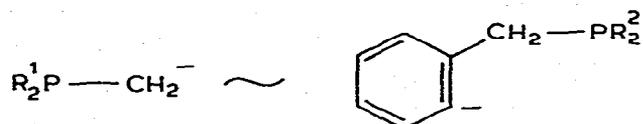
Einleitung

α -Heteroatom substituierte Organometallderivate zeigen eine bemerkenswerte Stabilität. Wesentliche Gründe hierfür sind der induktive Effekt des Heteroatoms, die Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronen des Heteroatoms und den Elektronen der Kohlenstoff–Metall-Bindung, Lewis-Base–Lewis-Säure(Metall)-Wechselwirkungen und die ab 2. Periode gute Polarisierbarkeit des Heteroatoms. Die Beteiligung von *d*-Orbitalen des Heteroatoms ab 2. Periode ist umstritten.

Im Falle der Übergangsmetalle ist das Fehlen eines β -Wasserstoffs (β -Hydrid-eliminierung) wichtig [1,2].

Neben einer Vielzahl von Phosphorylid-Komplexen [3] sind in letzter Zeit mehrere Veröffentlichungen erschienen, die das $R^1_2PCH_2^-$ als Liganden beschrieben [4–11], wobei in den meisten Fällen $R^1 = Me$ ist.

Das von uns im Zuge der Untersuchung von *o*-Metallierungsreaktionen hergestellte (*o*-Lithiobenzyl)diphenylphosphin [12] stellt ein "Vinyloges" dieses Liganden dar.



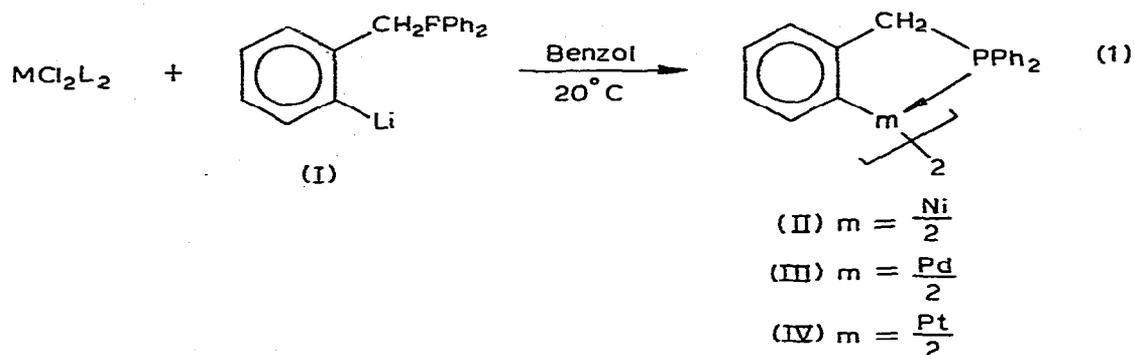
($R^2 = Ph$)

Der für Phosphorverbindungen begünstigte Chelat-Fünfring sollte sehr stabile Komplexe erwarten lassen. Ausserdem drängt der Chelat-Effekt Redox-Reaktionen, die bei der Addition von Carbanionen häufig konkurrieren, in den Hintergrund.

Für die N-Analoga sind zahlreiche Beispiele bekannt [13–15]. Entsprechende Komplexe der Benzylphosphine lassen sich durch Cyclometallierung herstellen, wobei die Methode durch die Reste R^2 bzw. geeignete Abgangsgruppen am Metall eingeschränkt ist [16–19].

Ergebnisse

Setzt man nach Gl. 1 MCl_2L_2 ($M = Ni$; $L_2 = TMEDA$ und $M = Pd, Pt$; $L = SET_2$) in Benzol mit (*o*-Lithiobenzyl)diphenylphosphin (I) um, so resultieren die entsprechenden Chelate II–IV in Ausbeuten zwischen 55 und 76%. Die



Komplexe sind in Benzol monomer löslich.

Für eine plan-quadratische Struktur sprechen die UV-Spektren, die für II ($10^{-2} M$ in $CHCl_3$) Banden bei 450 und 371 nm ($\log \epsilon$ 2.2294 bzw. 1.9142) und für III ($10^{-3} M$ in Benzol) eine Adsorption bei 420 nm ($\log \epsilon$ 3.8617) zeigen.

Die ^{31}P -NMR-Daten weisen darauf hin, dass III und IV als *cis-trans*-Isomeren-

TABELLE 1
 ^{31}P -NMR-DATEN VON II–IV^a

Verbindung	δ (ppm) ^b	$^1J(\text{Pt}-\text{P})$ (Hz)
II	29.2	
III	40.9	
	20.0	
IV	42.8	1.856
	15.5	2.588

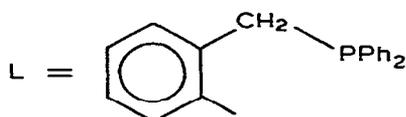
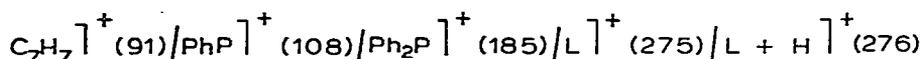
^a In CDCl_3 gegen H_3PO_4 ext. ^b Positive Werte von δ bedeuten schwächeres Feld bzgl. H_3PO_4 .

gemischt vorliegen, während der Nickelchelat als reines Isomeres vorliegt (vgl. Tabelle 1).

Auf Grund der $^1J(\text{Pt}-\text{P})$ -Kopplungskonstanten ist für IV eine eindeutige Zuordnung möglich. Infolge des π -Bindungseffektes ist in *cis*-Komplexen die Pt–P-Kopplung gegenüber den *trans*-Isomeren um den Faktor 1.4 bis 1.5 grösser. Ausserdem findet man allgemein im Falle von Komplexen tertiärer Phosphine und Phosphite bei *cis*-Komplexen gegenüber den entsprechenden *trans*-Vertretern eine Verschiebung von δ nach höherem Feld [20]. Nach NMR-Aussagen ist die Isomerenverteilung für IV etwa 1 : 1, für III jedoch ungefähr 4 : 1 (*trans/cis*).

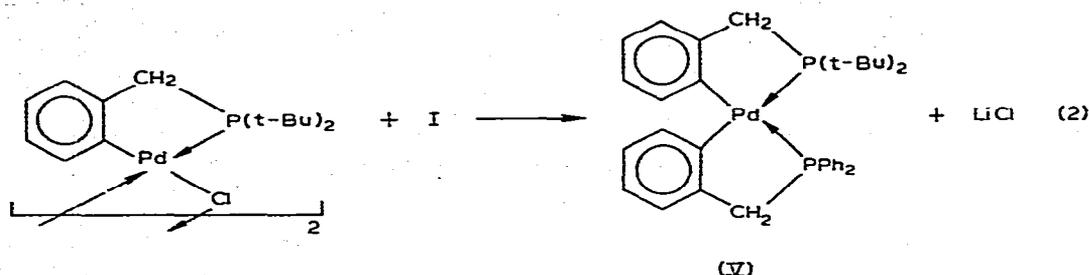
Die IR-Spektren stehen mit der formulierten Struktur im Einklang. Charakteristisch für *o*-disubstituierte Phenylringe von Phosphinen sind die Regionen 1500–1600; 1400–1450; 1100 und 700–850 cm^{-1} , wobei die Adsorptionen bei 1550 und 1410 cm^{-1} als besonders charakteristisch angesehen werden, während in den anderen Bereichen monosubstituierte Phenylringe überlagern [21]. Die Adsorption bei 700 cm^{-1} wird in *o*-disubstituierten Benzolen inaktiv, während die Bande bei 1580–1600 cm^{-1} aktiv wird bzw. intensiver erscheint. Eine Konjugationsmöglichkeit des Phenylringes wirkt in diesem Bereich jedoch in gleicher Weise wie die Bindung an ein Übergangsmetall bandenverstärkend [22]. Deshalb wurde das IR-Spektrum von $[(\text{BzPh}_2\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ zum Vergleich herangezogen, wobei sich zeigte, dass dessen Bande bei 1580 cm^{-1} gegenüber den vergleichbaren der *o*-metallierten Komplexe (II 1600 cm^{-1} ; III 1580 cm^{-1} ; IV 1578 cm^{-1}) deutlich intensitätsschwächer ist.

Die Massenspektren von II–IV zeigen keine Molpeaks, jedoch erscheinen charakteristische Bruchstücke:



mit vergleichbarer und hoher Intensität. Das Tropyliumkation $\text{C}_7\text{H}_7]^+$ ist ein für alle Benzylverbindungen typisches Schlüsselbruchstück. Basispeak ist $\text{Ph}_2\text{P}]^+$.

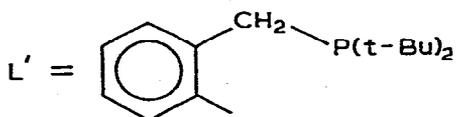
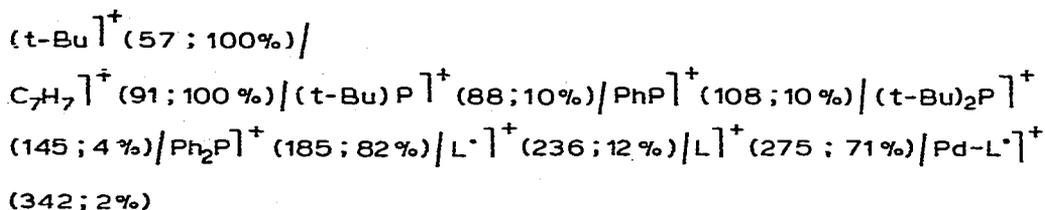
Der gemischt-cyclometallierte Komplex V resultiert in farblosen Kristallen, wenn *sym*-Di- μ -chloro-bis[*o*-(di-*t*-butylphosphinomethyl)phenyl]-dipalladium (II) mit I im Molverhältnis 1 : 2 bei Raumtemperatur in Benzol umgesetzt wird (Gl. 2).



Der Ausgangskomplex wird nach Shaw und Truelock [18] präpariert, wobei das zur Herstellung des Di-*t*-butylbenzylphosphines [23] benötigte Benzyllithium günstig nach Seyferth [24] aus Bz_3SnCl und MeLi hergestellt wurde.

Überraschenderweise entsteht nur das *cis*-Isomere V. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (PFT) werden 2 Dubletts beobachtet, wobei die $^2J(\text{P}-\text{P})$ -Kopplungskonstante 19.0 Hz beträgt und somit die *cis*-Struktur anzeigt. Die beiden Phosphorkerne adsorbieren bei δ 81.6 [$\text{P}(\text{t-Bu})$] und 39.1 ppm [$\text{P}(\text{Ph})$] bezogen auf H_3PO_4 . Die Struktur wird auch durch ^1H -NMR-Daten gestützt. Für die beiden Methylengruppen erscheinen die entsprechenden Dubletts bei δ 3.32 (9 Hz) für die $\text{CH}_2\text{-P}(\text{t-Bu})$ -Protonen und 3.84 (7.1 Hz) für $\text{CH}_2\text{-P}(\text{Ph})$, während die *t*-Butylgruppen als Dublett bei 0.94 ppm (12 Hz) auftreten.

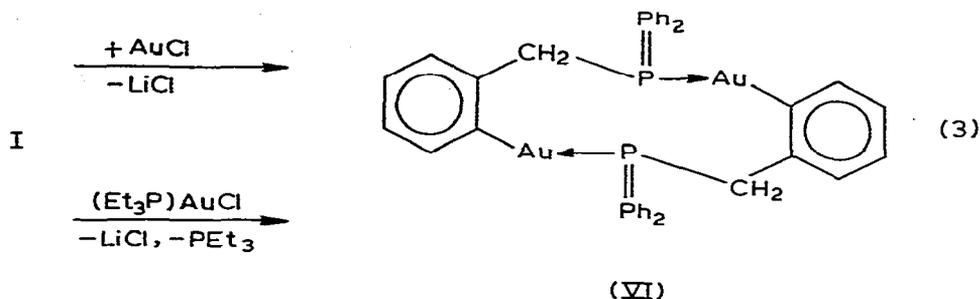
Im Massenspektrum finden sich neben dem sehr schwachen Molpeak (616; ~1%) alle erwarteten Bruchstücke:



Die Reaktivität der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen ist weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Die Umsetzungen von I mit den IB-Elementen führt auf Grund der besonderen Stereochemie der Münzmetalle [25] zu anderen Strukturen.

Sowohl AuCl als auch dessen Triethylphosphinkomplex liefert bei tiefen Temperaturen (-40°C) in Ether die dimere Species VI (Gl. 3) als farblose, mikrokristalline Substanz.



Setzt man AuCl bei Raumtemperatur um, verläuft die Reaktion nahezu vollständig unter Reduktion zu metallischem Gold. VI zersetzt sich unter Violett-färbung ab 205°C. Osmometrische Molmassebestimmungen in CHCl₃ zeigen dimere Molekülgrösse an.

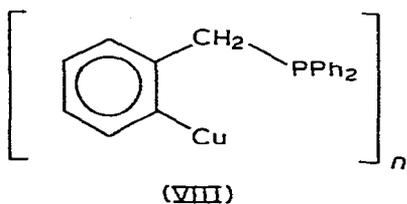
Die CH₂-P-Protonen erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum bei δ 4.04 ppm (d) mit ²J(PH) 11 Hz (in CDCl₃ gegen HMDS int.).

Im Massenspektrum ist kein Molpeak zu beobachten. Es erscheinen das monomere Bruchstück L — Au⁺ (472; 11%), der Ligand L⁺ (275; 54%) sowie die charakteristischen Bruchstücke PPh₂⁺ (185; 100%)/C₇H₇⁺ (91; 26%). Der Peak mit der grössten Massezahl ist der des dimeren Liganden L₂⁺ (550; 22%), der wahrscheinlich durch Thermolyse des Komplexes am Eingangssystem entstanden ist.

Durch erschöpfende Halogenierung mit Brom in CH₂Cl₂ lässt sich VI in die orangerote Gold(III)-Verbindung VII überführen (δ(CH₂P) 4.84 ppm (d); ²J(PH) 13.8 Hz in CDCl₃ gegen HMDS int.).

Wiederum abweichend verläuft die Reaktion von Kupferhalogenid mit I.

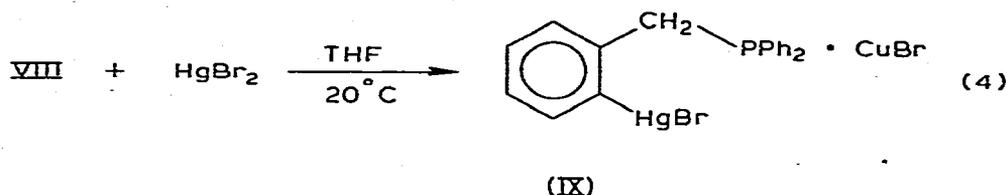
Gibt man bei -20°C zu einer gerührten Suspension von I in Ether die äquimolare Menge CuBr, so entsteht nach mehrstündigem Rühren ein grünlich-gelber Feststoff VIII, dem analytisch die Zusammensetzung [C₁₉H₁₆CuP]_n zukommt.



VIII ist in den üblichen organischen Solventien unlöslich, gut in Analogie zum (PhCu)_n in Pyridin. Auf Grund der extremen Schwerlöslichkeit lassen sich über n keine exakten Angaben machen.

Verwunderlich ist die Tatsache, dass anhand des ¹H-NMR-Spektrums in Pyridin-d₅ keine P-Koordination zu diskutieren ist. Die CH₂-P-Protonen erscheinen als scharfes Singulett bei δ 3.43 ppm (gegen HMDS int.). Auch das Massenspektrum gibt keine Anhaltspunkte, inwieweit VIII in Anlehnung an Arbeiten von van Koten und Noltes [27,28] als Tetrameres zu formulieren ist. Gleich anderen bisher besprochenen Komplexen sind in vergleichbarer Intensität folgende Bruchstücke zu finden: C₇H₇⁺/Ph-P⁺/Ph₂P⁺/L⁺/LH⁺ sowie die Kopplungsprodukte L₂⁺ und (LH)₂⁺.

Setzt man VIII in THF mit HgBr_2 im Molverhältnis 1 : 1 um, so entsteht sofort eine dunkle Lösung, aus der sich nach mehrstündigem Rühren ein farblosener Feststoff abscheidet, dem nach analytischen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten gemäss Gl. 4 die Struktur IX zukommt.



Die Methylenprotonen bei δ 3.81 ppm zeigen Dublettstruktur mit $^2J(\text{PH})$ 5.9 Hz (in Pyridin- d_5 gegen HMDS int.).

IX ist in Pyridin gut, weniger gut in Dioxan mit grügelber Farbe löslich. Um VIII in eine "lösliche Form" zu überführen, wurde versucht, einen at-Komplex herzustellen. Für die Darstellung derartiger Komplexe des Typs R_2CuLi gibt es prinzipiell 3 Möglichkeiten [26].



Bringt man I mit CuBr nach Methode A zur Umsetzung, so resultiert ein völlig farblosener Feststoff, der in Benzol mässig, sehr gut in Methanol löslich ist, wobei sich die Lösungen nach kurzer Zeit zersetzen. Den Analysen zufolge kristallisiert das Lithium-bis[*o*-(diphenylphosphinomethyl)phenyl]-cuprat(I) (X) mit einem Mol LiBr und Ether aus. Derartige Eigenschaften der Kupferorganoverbindungen sind bekannt. So bildet das CuPh je nach Reaktionsbedingungen mit LiX , MgX_2 und Ether verschiedene Komplexe [29].

Der Versuch, nach Methode B ein halogenidfreies Produkt zu erhalten, führte unter den von uns gewählten Bedingungen nicht zum Erfolg. Legt man VIII in Ether vor und gibt die äquimolare Menge I zu, so lässt sich nach 50-stündigem Rühren bei Raumtemperatur zum überwiegenden Teil nur unumgesetztes VIII zurückgewinnen.

Experimentelles

Alle Arbeiten mit luftsensitiven Verbindungen werden unter Argon und mit ketyltrockenen Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: (KBr) "UR 20", VEB Carl Zeiss Jena. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian "HA 100". $^{31}\text{P(PFT)}$ -NMR-Spektren: Bruker HX-90 R. Massenspektren: Varian MAT CH-8 (200°C; 70 eV).

Bis[*o*-(diphenylphosphinomethyl)phenyl]-metall(II)-Komplexe (II–IV)

Etwa 0.01 mol (*o*-Lithiobenzyl)diphenylphosphin werden in ca. 50 ml Benzol suspendiert und mit der äquimolaren Menge $[\text{NiBr}_2 \cdot \text{TMEDA}]$, $[\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{S}]$ bzw. $[\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{S}]$ unter Rühren portionsweise versetzt. Man rührt

TABELLE 2
ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE II–IV

Verbin- dung	M (Aus- beute %)	Schmelz- punkt (°C) Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen gef. (ber.) (%)	
				M	P
II	Ni (55)	138–142 gelbbraun	$C_{38}H_{32}NiP_2$ (608.9)	9.65 (9.66)	9.92 (10.18)
III	Pd (76)	148–156 ^a orange	$C_{38}H_{32}P_2Pd$ (656.6)	16.32 (16.08)	9.36 (9.42)
IV	Pt (70)	165–175 ^a cremefarben	$C_{38}H_{32}P_2Pt$ (745.3)	25.4 (26.1)	8.08 (8.31)

^a Isomerengemisch.

die farbigen Mischungen noch 2 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert über Kieselgur ab und engt weitgehend im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit Ether/Hexan (1 : 1) versetzt und das so erhaltene Rohprodukt aus $CH_2Cl_2/MeOH$ umkristallisiert. Die Komplexe sind in MeOH und Ether unlöslich, mässig löslich in Benzol, sehr gut löslich in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und Aceton. Analytische Daten s. Tabelle 2.

cis-{[*o*-(*Di*-*t*-butylphosphinomethyl)phenyl]-[*o*-(diphenylphosphinomethyl)phenyl]}-palladium(II) (V)

1.43 g [*o*- $C_6H_4CH_2P(t-Bu)_2PdCl_2$] werden in 50 ml Benzol vorgelegt und unter Rühren 1.0 g I zugeklopft. Es entsteht nach kurzer Zeit eine nahezu farblose Lösung, die durch ausgefallenes LiCl getrübt ist. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, wobei V bereits teilweise ausfällt. Man engt ein, versetzt mit MeOH und filtriert. Die völlig farblose, mikrokristalline Substanz wird dann mit H_2O gewaschen, nochmals mit MeOH und schliesslich mit Ether. Der Komplex ist in MeOH und Ether unlöslich, mässig löslich in Benzol, sehr gut in Aceton, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$. Ausbeute 1.9 g (87%); F.P. 209–212°C. (Gef.: Pd, 17.00; P, 10.06. $C_{34}H_{40}PdP_2$ ber.: Pd, 17.24; P, 10.02%.)

Dimeres [*o*-(diphenylphosphinomethyl)phenyl]-gold(I) (VI)

2.5 g [$PEt_3 \cdot AuCl$] werden in 60 ml Ether auf ca. –40°C gekühlt; anschliessend werden unter Rühren 2.35 g I portionsweise zugeklopft. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 Stunden bei –30°C und lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen. Ein farbloses Produkt wird abfiltriert. Aus diesem Filtrat wird PEt_3 als Methojodid zu 75% isoliert. VI wird zunächst mit H_2O gewaschen, wobei in der wässrigen Phase LiCl quantitativ nachgewiesen werden kann. Nach Trocknung extrahiert man mit 5 × 15 ml $CHCl_3$, engt ein und fällt mit *n*-Hexan farbloses, mikrokristallines VI. Ausbeute 1.8 g (54%, bezogen auf eingesetztes [$PEt_3 \cdot AuCl$]). F.P. 220–225°C (Zers.) (ab 205° Violett-färbung). (Gef.: Au, 40.80; P, 6.98; Mol.-Gew. (osmometrisch in $CHCl_3$) 893. $C_{38}H_{32}Au_2P_2$ ber.: Au, 41.20; P, 6.54%; Mol.-Gew. 944.2.)

Oxydation von VI mit Brom

0.4 g VI werden in 20 ml CH_2Cl_2 mit 0.2 g Brom im gleichen Lösungsmittel

umgesetzt. Aus der tiefroten Lösung resultieren nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 orangefarbene Kristalle von VII. Ausbeute 0.5 g (93%); F.P. 116–120°C. (Gef.: P, 4.70; $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{Br}_4\text{P}_2$ ber.: P, 4.90%.)

[o-(Diphenylphosphinomethyl)phenyl]-kupfer(I) (VIII)

2.4 g I werden bei -25°C in 60 ml Ether portionsweise mit 1.2 g CuBr versetzt. Man rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur und weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur. Der grünlich-gelbe Niederschlag wird abfiltriert und solange mit Ether gewaschen, bis im Filtrat kein Halogenid mehr nachweisbar ist. Es wird im Vakuum getrocknet. VIII ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur in Spuren löslich; gut hingegen in Pyridin. Ausbeute 1.8 g (63%); F.P. 180°C (zers., im abgeschmolzenen Röhrchen). (Gef.: Cu, 19.68; P, 9.20. $(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CuP})_n$ ber.: Cu, 18.72; P, 9.14%.)

[(o-Brommercurio)-benzyl]-diphenylphosphin-kupfer(I)bromid (IX)

2.2 g VIII werden in 60 ml THF bei Raumtemperatur mit 2.35 g HgBr_2 umgesetzt. Dabei entsteht sofort unter schwach exothermer Reaktion eine tief dunkel-farbige Lösung, aus der nach 10 Stunden Rühren ein farbloses Produkt ausfällt. Man filtriert ab, wäscht gut mit Ether und trocknet im Vakuum. IX ist unlöslich in DMF, Benzol, Ether, Xylol, mässig löslich in Dioxan und gut in Pyridin unter grüngelber Färbung desselben. Ausbeute 3.65 g (81%). F.P. $250-255^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen). (Gef.: Hg, 30.60; Br, 22.03; P, 4.44. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{CuHgP}$ ber.: Hg, 28.68; Br, 22.86; P, 4.43%.)

Lithium-bis[o-(diphenylphosphinomethyl)phenyl]-cuprat(I) · Et₂O · LiBr (X)

0.65 g CuBr werden in 60 ml Ether suspendiert und unter Rühren bei -25°C 2.65 g I portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 10 Stunden bei Raumtemperatur. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und dann mit insgesamt 300 ml Benzol mehrmals extrahiert. Durch Konzentrieren der benzolischen Lösung resultiert X in Form farbloser Kristalle, die je ein Mol Ether und LiBr enthalten. X ist unlöslich in Hexan und Ether, mässig löslich in Benzol, sehr gut hingegen in MeOH, wobei nach kurzer Zeit Zersetzung eintritt. Ausbeute 2.7 g (79%). F.P. $205-210^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen). (Gef.: Cu, 8.69; Br, 10.20; P, 7.74. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{BrCuLi}_2\text{Op}_2$ ber.: Cu, 8.12; Br, 10.08; P, 7.91%.)

Literatur

- 1 D.J. Peterson, *Organometal. Chem. Rev. A*, 7 (1972) 295.
- 2 (a) P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 219.
(b) J. Fabian, P. Schönfeld und R. Mayer, *Phosphorus and Sulfur*, 2 (1976) 151.
(c) J.-M. Lehn und G. Wipff, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 1239.
- 3 H. Schmidbauer, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62.
- 4 J. Chatt und J.N. Davidson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 843.
- 5 N. Bresani, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin und L. Randaccio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5642.
- 6 J.W. Rathke und E.L. Muetterterts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3272.
- 7 F.A. Cotton, D.L. Hunter und B.A. Frenz, *Inorg. Chim. Acta*, 15 (1975) 155.
- 8 H.H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbauer, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 630.
- 9 H.H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbauer, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2200.

- 10 H.H. Karsch und H. Schmidbauer, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 762.
- 11 S. Bresadola, B. Longato und F. Morandini, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C5.
- 12 H.-P. Abicht und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 422 (1976) 237.
- 13 A.C. Cope und R.N. Gourley, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 527.
- 14 G. Longoni, P. Fantucci, P. Chini und F. Canziani, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 413.
- 15 G. van Koten und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) C 53.
- 16 A.J. Cheney und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 754.
- 17 A.J. Cheney, W.S. McDonald, K. O'Flynn, B.L. Shaw und B.L. Turtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 128.
- 18 B.L. Shaw und M.M. Truelock, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 517.
- 19 R.L. Bennett, M.I. Bruse und F.G.A. Stone, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 65.
- 20 F.R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers, London, 1973.
- 21 D.J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 797.
- 22 D.M. Adams, *Metal-ligand and related vibrations*, E. Arnold, London, 1967.
- 23 A.P. Stewart und S. Trippett, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 1263.
- 24 D. Seyferth, R. Suzuki, C.J. Murphy und C.R. Sabet, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 431.
- 25 H. Schmidbauer, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 830.
- 26 J.F. Normant, *Synthesis*, (1972) 63.
- 27 G. van Koten, A.J. Leusink und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 117.
- 28 G. van Koten und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 129.
- 29 G. Costa, A. Camus, L. Gatti und N. Marsich, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 568.