

## Organopalladium-Komplexe mit Palladium in der Oxidationsstufe +IV werden durch tripodale Sauerstoffliganden stabilisiert \*

Wolfgang Kläui <sup>a</sup>, Marcus Glaum <sup>a</sup>, Trixie Wagner <sup>b</sup> und Martin A. Bennett <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf (Deutschland)

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, Aachen (Deutschland)

<sup>c</sup> Research School of Chemistry, The Australian National University, Canberra (Australia)

(Eingegangen den 8. November 1993)

### Abstract

The first trialkylpalladium(IV) complexes, stabilised exclusively through oxygen donor ligands, are reported. The dimethyl palladium complexes [PdMe<sub>2</sub>(tmeda)] and [PdMe<sub>2</sub>(bpy)] (tmeda = N,N,N',N'-tetramethylethanediamine, bpy = bipyridyl) react with alkyl halides RX (= methyl iodide, benzyl bromide, and allyl bromide) in the presence of the sodium and the silver salts of the tris-chelating oxygen ligands L<sup>-</sup> (= [CpCo(PR<sub>2</sub>(O))<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) to give the palladium(IV) complexes LPdMe<sub>2</sub>R. Crystals of [CpCo(PR<sub>2</sub>(O))<sub>3</sub>PdMe<sub>3</sub>] are triclinic, space group P $\bar{1}$  (Nr. 2) with *A* = 9.065(6) Å, *B* = 14.680(2) Å, *C* = 15.161(7) Å,  $\alpha$  = 112.56(2)°,  $\beta$  = 104.92(4)°,  $\gamma$  = 95.04(3)°, *Z* = 3, and *R* = 0.051 for 3590 observed reflections with *I* > 3  $\sigma$ (*I*). The palladium–oxygen and the palladium–carbon distances are 2.18 and 2.00 Å, respectively.

### Zusammenfassung

Es werden die ersten Trialkylpalladium(IV)-Komplexe vorgestellt, die ausschliesslich durch Sauerstoffliganden stabilisiert werden. Die Dimethylpalladium(II)-Komplexe [PdMe<sub>2</sub>(tmeda)] und [PdMe<sub>2</sub>(bpy)] (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, bpy = Bipyridyl) reagieren mit den Alkylhalogeniden RX (= Methyljodid, Benzylbromid und Allylbromid) in Gegenwart der Natrium- oder Silbersalze der dreizähligen Sauerstoffliganden L<sup>-</sup> (= [CpCo(PR<sub>2</sub>(O))<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) zu den Palladium(IV)-Komplexen LPdMe<sub>2</sub>R. Die Verbindung [CpCo(PR<sub>2</sub>(O))<sub>3</sub>PdMe<sub>3</sub>] kristallisiert in der Raumgruppe P $\bar{1}$  (Nr. 2) mit *a* = 9.065(6) Å, *b* = 14.680(2) Å, *c* = 15.161(7) Å,  $\alpha$  = 112.56(2)°,  $\beta$  = 104.92(4)°,  $\gamma$  = 95.04(3)°, *Z* = 3, und *R* = 0.051 für 3590 beobachteten Reflexen mit *I* > 3 $\sigma$ (*I*). Die Palladium–Sauerstoff- und die Palladium–Kohlenstoffabstände betragen 2.18 bzw. 2.00 Å.

**Key words:** Palladium; Cobalt; Alkyl; Crystal structure; Oxygen ligand; Tripodal ligand

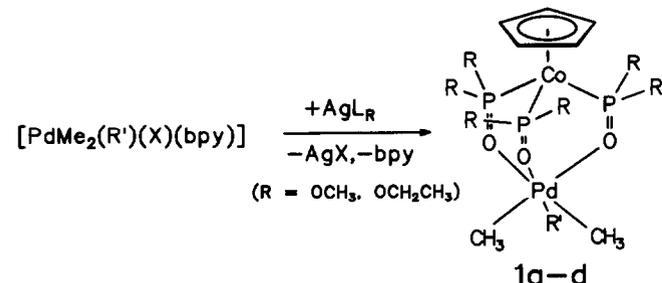
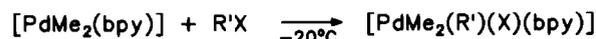
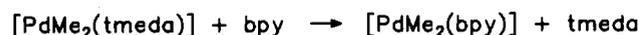
Verbindungen mit Palladium–Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindungen sind seit fast 100 Jahren bekannt und spielen heute eine wichtige Rolle bei der Synthese organischer Verbindungen [1]. Organopalladium-Verbindungen waren allerdings bis vor kurzem auf Palladium in den Oxidationsstufen 0, +I und +II beschränkt. Erst 1986 wurde die erste Alkylpalladium(IV)-Verbindung, der Bipyridylkomplex [PdIme<sub>3</sub>(bpy)], beschrieben [2]. Seit her hat sich eine vielseitige präparative Chemie um Organopalladium(IV) entwickelt [3], und inzwischen

mehrt sich auch die Evidenz für das Auftreten von metallorganischen Pd<sup>IV</sup> Verbindungen in Katalysezyklen [4]. Es fällt auf, dass die mittlerweile zahlreichen Organopalladium(IV)-Verbindungen sämtlich durch Stickstoffliganden stabilisiert sind. Die einzige, soeben bekannt gewordene Ausnahme bildet der 1,4,7-Trithiacyclononan-Komplex [(9S3)PdMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, der kürzlich als Iodid- und Nitrat-Salz isoliert und NMR-spektroskopisch identifiziert wurde [5]. Es sind unseres Wissens keine entsprechenden Phosphinkomplexe charakterisiert worden, obwohl sie in vielen Fällen als transiente Intermediate vermutet werden. Welche sterischen [6] und elektronischen Eigenschaften ein Ligand mitbringen sollte, um bei einem *fac*-PdR<sub>3</sub><sup>+</sup>-Frag-

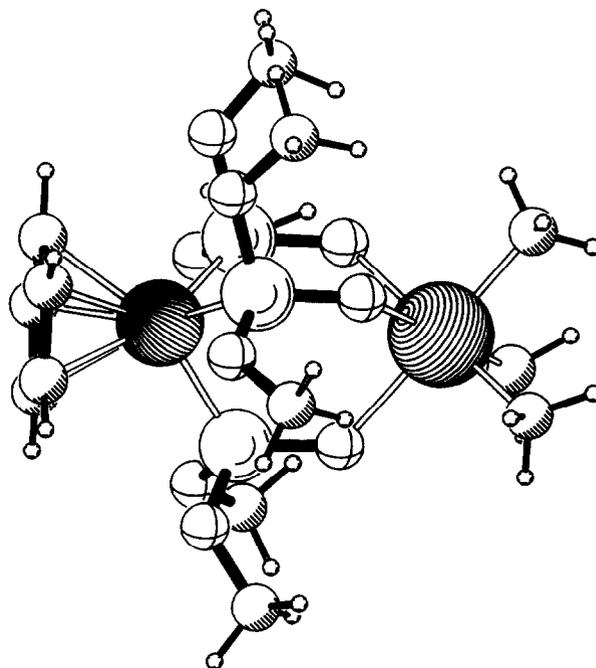
Correspondence to: Prof. Dr. W. Kläui.

\* Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

ment reduktive Eliminierung zu unterdrücken, ist noch unklar. Wir haben jetzt erfolgreich Trialkylpalladium-(IV) mit dreizähligen Sauerstoffliganden  $L_R^- = [(C_5H_5)Co(P(O)R_2)_3]^-$ ,  $R = OMe, OEt$ , [7] stabilisieren können. Der Syntheseweg ist im Reaktionsschema 1 skizziert. Die Dimethylpalladium(II)-Verbindungen der Stickstoffchelatligen Tetramethylethyldiamin und Bipyridyl,  $[PdMe_2(tmeda)]$  und  $[PdMe_2(bpy)]$  [8], reagieren mit Methyljodid schon bei Temperaturen unterhalb  $-20^\circ C$  in einer oxidativen Additionsreaktion rasch zu Trimethylpalladium(IV)-Komplexen [9]. Die darauf folgende Substitution der Stickstoffliganden durch die dreizähligen Sauerstoffliganden  $L_R^-$  verläuft bei tiefer Temperatur langsam, so dass man als Konkurrenzreaktion reduktive Eliminierung zu  $[PdMe(I)(tmeda)]$  und  $[PdMe(I)(bpy)]$  findet. Die Reduktion lässt sich nach unseren Erfahrungen am ehesten unterdrücken, wenn man statt des labileren  $tmeda$ -Komplexes den Bipyridylkomplex  $[PdMe_2(bpy)]$  und statt der Natriumsalze der Sauerstoffliganden die Silbersalze  $AgL_R$  einsetzt. Mit den Alkylhalogeniden Benzylbromid und Allylbromid anstelle von Methyljodid erhält man die entsprechenden Dimethylallyl- und Dimethylbenzylpalladium(IV)-Komplexe der Sauerstoffliganden. Von  $L_{OMe}PdMe_3$  (**1b**) wurde eine Einkristallstrukturbestimmung durchgeführt, s. Abb. 1 und Tab. 1. Interessanterweise sind die Palladium-Sauerstoff-Abstände (2.18 Å) und die Palladium-Kohlenstoff-Abstände (2.00 Å) nicht signifikant verschieden von den entsprechenden Platin-Sauerstoff- und Platin-Kohlenstoff-Abständen [10,11]. Fast identische  $M^{IV}-C$  Bindungslängen wurden allerdings auch schon von anderen Palladium- und Platin-Verbindungen berichtet [12]. Die Bindungsabstände und Winkel innerhalb des Liganden  $L_{OMe}$  sind



Schema 1.

Abb. 1. PLUTON-Zeichung [17] von **1b**, Molekül 1, mit einer der beiden Rotationsstellungen des Cp-Rings.

unauffällig, sie entsprechen denen, die man in anderen Komplexen dieses Liganden gefunden hat.

Mit den Verbindungen **1a-d** sind erstmals Organopalladium(IV)-Verbindungen in einer Sauerstoffligandensphäre stabilisiert worden. Im Hinblick auf die ähnlichen elektronischen Eigenschaften von Metalloberflächen und der Liganden  $L_R^-$  wird man bei Katalysen an Palladium auf Aluminiumoxid oder Silicagel also auch das Auftreten von Palladium(IV)-Spezies in Betracht ziehen müssen.

Die Verbindung **1b** ist isomorph zur entsprechenden Trimethylplatinverbindung [10]; die max. Abweichung der Gitterkonstanten liegt bei 1.2% in  $\beta$ . In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle; Molekül 1 ist im Bereich des Cp-Rings fehlgeordnet, Molekül 2 ist fehlgeordnet um ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Methylgruppen an Pd2 und die C-Atome des Cp-Rings an Co2 überlappen in den beiden Orientierungen teilweise. Die Geometrie der betroffenen Molekülteile wurde idealisiert ( $d_{Pd2-C} = 2.000$  Å; oktaedrisch koordiniertes Metallatom;  $2.064$  Å  $< d_{Co2-C} < 2.080$  Å;  $1.369$  Å  $< d_{C-C} < 1.383$  Å), und die Atome wurden bei der Verfeinerung unter Freigabe der Temperaturfaktoren an Pd2 bzw. Co2 mitgeführt. Alle Atome des zweiten Moleküls (außer den Methylgruppen des Liganden, die in beiden Orientierungen überlappen und somit als drei C-Atome mit ganzer Multiplizität isotrop verfeinert wurden) wurden mit halber Multiplizität anisotrop verfeinert.

TABELLE 1. Kristallstrukturanalyse von  $[L_{OMe}PdMe_3]$  (**1b**)

Kristalldaten	
Chemische Formel	$C_{14}H_{32}CoO_9P_3Pd$
Formelmasse	$602.66 \text{ g mol}^{-1}$
F(000)	918.0
Raumgruppe	$P\bar{1}$ Nr. 2
Elementarzelle	
<i>a</i>	$9.065(6) \text{ \AA}$
<i>b</i>	$14.680(2) \text{ \AA}$
<i>c</i>	$15.161(7) \text{ \AA}$
$\alpha$	$112.56(2)^\circ$
$\beta$	$104.92(4)^\circ$
$\gamma$	$95.04(3)^\circ$
<i>V</i>	$1760(3) \text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	3
Absorptionskoeffizient	$17.02 \text{ cm}^{-1}$
Berechnete Dichte	$1.705 \text{ g cm}^{-3}$
Meßparameter	
Die Intensitätsdaten wurden auf einem Enraf-Nonius Diffraktometer CAD4 mit Graphitmonochromator registriert.	
Wellenlänge	$0.7107 \text{ \AA}$
Meßtemperatur	$-20^\circ\text{C}$
Beugungswinkelbereich	$3^\circ < \theta < 25^\circ$
Scantyp	$\omega$
Gemessene Reflexe	6603
Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	3590
Verfeinerungsparameter [13]	
Eine statistische Gewichtung der 3316 symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurde vorgenommen.	
Verfeinerte Parameter	380
Gütefaktoren	
<i>R</i>	0.051
<i>R</i>	0.055
GOF	1.662
Korrekturen	
Extinktion (sek.) <i>E</i>	$5.53 \cdot 10^{-7}$
Absorption	keine

Im Molekül **1** weisen die C-Atome des Cp-Rings große anisotrope Auslenkungsparameter tangential zum Ring auf, so daß ein Fehlordnungmodell mit zwei gestaffelten Cp-Ringen entwickelt wurde. Die Atompositionen wurden wie im Molekül **2** idealisiert, die Atome unter Freigabe der isotropen Temperaturfaktoren bei der Verfeinerung an Co1 mitgeführt. Die Wahl der Besetzungszahlen (0.4 bzw. 0.6) erfolgte so, daß die Ringatome nur geringe Streuung in ihren  $B_{iso}$ -Werten zeigten. Alle H-Atome wurden *riding* verfeinert ( $d_{C-H} = 0.98 \text{ \AA}$ ,  $B_H = 1.3 \cdot B_C$ ). Die Restelektronendichte betrug  $0.702 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$   $1.075 \text{ \AA}$  von Pd1 entfernt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-n390034, der

Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## 1. Experimenteller Teil

Die Edukte  $[PdMe_2(bpy)]$  [14],  $NaL_{OMe}$  [15],  $NaL_{OEt}$  und  $AgL_{OEt}$  [16] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Aceton und Acetonitril wurden in p. A. Qualität verwendet. Methyljodid und Benzylbromid wurden frisch destilliert und dunkel aufbewahrt. Die Elementaranalyse der Verbindungen erfolgte am Institut für pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Die NMR-Spektren wurden auf einen Bruker AM 200 SY und die IR-Spektren auf einem FT-IR-Spektrometer Bruker IFS 66 vermessen.

### 1.1. $[L_{OEt}PdMe_3]$ (**1a**)

Zu einer Lösung von 300 mg  $[PdMe_2(bpy)]$  (1.03 mmol) in 36 ml Aceton gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  0.25 ml Methyljodid (4.00 mmol) und kühlt auf  $-10^\circ\text{C}$ . Die tiefgelbe Lösung entfärbt sich augenblicklich und nach ca. einer Minute bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach 20 min wird die Lösung im Vakuum etwas eingeeengt um überschüssiges Methyljodid zu entfernen. Man gibt 660 mg  $AgL_{OEt}$  (1.03 mmol) in 10 ml Aceton dazu, filtriert nach zwei Stunden und engt das Filtrat bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum ein. Der zurückbleibende Feststoff wird in 10 ml Cyclohexan aufgenommen und die erhaltene trübe Lösung durch eine Membran filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der hellgelbe Feststoff in 10 ml Acetonitril gelöst und bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute: 520 mg (74%) gelbe Kristalle, die bei  $117^\circ\text{C}$  schmelzen und sich dann zersetzen.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.46$  (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$ , 18 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 9 H;  $\text{Pd}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.41 (m, 12 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.27 (s, 5 H;  $C_5H_5$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 114.4$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.9$  (s;  $\text{Pd}(\text{CH}_3)_3$ ), 17.4 (s;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 60.3 (vq,  $^2J(\text{C}, \text{P}) = 8.4 \text{ Hz}$ ;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 90.2 (q;  $^2J(\text{C}, \text{P}) = 1.6 \text{ Hz}$ ;  $C_5H_5$ ); IR (KBr):  $\nu = 1129 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ , P=O), 580 ( $\delta$ , P=O); CH-Analyse: berechnet C 34.97%, H 6.46%, gefunden C 35.02%, H 6.41%.

### 1.2. $[L_{OMe}PdMe_3]$ (**1b**)

Aus 533 mg (1.82 mmol)  $[PdMe_2(bpy)]$ , 0.5 ml (8.0 mmol) Methyljodid und 1.02 g  $AgL_{OMe}$  (1.82 mmol) entsprechend der Vorschrift für **1a**. Umkristallisation des Rohproduktes (751 mg) aus Aceton bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert 529 mg (48%) dunkelgelbe Kristalle, die sich oberhalb  $120^\circ\text{C}$  unter Schwarzfärbung zersetzen.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.01$  (s, 9H;  $\text{Pd}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.84 (vq,  $^3J(\text{H}, \text{P}) = 10.8 \text{ Hz}$ , 18 H;  $\text{OCH}_3$ ),

5.18 (s, 5H;  $C_5H_5$ );  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 116.8$  (s);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 11.9$  (s;  $Pd(CH_3)_3$ ), 51.4 (vq,  $^2J(C, P)$  8.9 Hz;  $OCH_3$ ), 89.5 (q,  $^2J(CP) = 1.7$  Hz;  $C_5H_5$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1131$   $cm^{-1}$  ( $\nu$ ,  $P=O$ ), 831 ( $\gamma$ , CH Cp); CH-Analyse: berechnet C 27.91%, H 5.36%, gefunden C 28.12%, H 5.24%.

### 1.3. [ $L_{OEt}PdMe_2(benzyl)$ ] (1c)

Aus 142 mg [ $PdMe_2(bpy)$ ] (0.48 mmol), 0.57 ml einer 10%igen Benzylbromid Lösung (0.48 mmol) und 312 mg  $AgL_{OEt}$  (0.48 mmol) analog zur Vorschrift für 1a. Nach dem Abdestillieren des Cyclohexans bleibt ein gelbes Öl zurück, das in 5 ml Aceton aufgenommen und mit 5 ml Wasser gefällt wird. Die entstehende Emulsion wird zentrifugiert, die überstehende Aceton/Wasser Phase dekantiert und das zurückbleibende Öl im Vakuum getrocknet. Ausbeute 80 mg (22%) gelbes Wachs.

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6H_6$ ):  $\delta = 1.5$  (3 t,  $^3J(H, H) = 7.07$  Hz, 18 H;  $OCH_2CH_3$ ), 1.97 (s, 6H;  $Pd(CH_3)_2$ ), 4.27 (s, 2H;  $PdCH_2Ph$ ), 4.39 (m, 12H;  $OCH_2CH_3$ ), 5.28 (s, 5H;  $C_5H_5$ ), 7.38–7.81 (m, 5 H; Ph);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 114.5$  (s);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.3 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 17.6$  (s;  $OCH_2CH_3$ ), 20.2 (s;  $Pd(CH_3)_2$ ), 33.7 (s;  $PdCH_2Ph$ ), 60.5 (s;  $OCH_2CH_3$ ), 90.2 (s;  $C_5H_5$ ), 124.9 (s; Ph C4), 128.0 (s; Ph C3), 130.4 (s, Ph C2), 147.1 (s, Ph C1); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1127$   $cm^{-1}$  ( $\nu$ ,  $P=O$ ), 580 ( $\delta$ ,  $P=O$ ).

### 1.4. [ $L_{OEt}PdMe_2(allyl)$ ] (1d)

Zu einer Lösung von 59 mg [ $PdMe_2(bpy)$ ] (0.2 mmol) und 130 mg  $AgL_{OEt}$  (0.2 mmol) in 20 ml Aceton werden bei 0°C 0.1 ml Allylbromid (1.3 mmol) zugefügt. Nach 60 min wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Cyclohexan aufgenommen und die erhaltene Suspension über eine Membran filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Feststoff aus 5 ml Acetonitril bei  $-30^\circ C$  umkristallisiert. Ausbeute: 60 mg gelbe Nadeln (42%).

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.45$  (t,  $^3J(H, H) = 7.0$  Hz, 18 H;  $OCH_2CH_3$ ), 2.04 (s, 6 H;  $Pd(CH_3)_2$ ), 3.62 (d,  $^3J(H, H) = 8.3$  Hz, 2 H;  $-CH_2CH=CH_2$ ), 4.39 (m, 12 H;  $OCH_2CH_3$ ), 5.26 (s, 5 H;  $C_5H_5$ ), 5.48 (dd,  $^3J(H, H) = 9.9$  Hz,  $^2J(H, H) = 2.6$  Hz, 1 H;  $-CH_2CH=CH_2$  cis), 5.60 (d,  $^3J(H, H) = 16.9$  Hz, 1 H;  $-CH_2CH=CH_2$  trans), 6.74 (m, 1 H;  $-CH_2CH=CH_2$ );  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 17.7$  (s;  $OCH_2CH_3$ ), 19.1 (s;  $Pd(CH_3)_2$ ), 33.9 (s;  $-CH_2CH=CH_2$ ), 60.8 (s;  $OCH_2CH_3$ ), 90.5 (s;  $C_5H_5$ ), 112.8 (s;  $-CH_2CH=CH_2$ ), 144.3 (s;  $-CH_2CH=CH_2$ );  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 114.5$  (s); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1129$   $cm^{-1}$  ( $\nu$ ,  $P=O$ ), 583 ( $\delta$ ,  $P=O$ ).

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. W.K. dankt der Research School of Chemistry, The Australian National University, Canberra, Australien, für stimulierende Arbeitsbedingungen, der Firma Degussa, Hanau, für Edelmetallspenden und Prof. Dr. A.J. Canty für anregende Diskussionen.

## Literatur

- 1 J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger und H. Kojer, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 176; P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium, Vol. 2, Catalytic reactions*, Academic Press, New York, 1971; J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin, 1980; B.M. Trost, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8*, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 799; R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, London, 1987.
- 2 P.K. Byers, A.J. Canty, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1722; Uson hat in 1975 einige Pentafluorphenylkomplexe, z.B. [ $PdCl_3(C_6F_5)(bpy)$ ] synthetisiert: R. Uson, J. Fornies und R. Navarro, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 307.
- 3 (a) A.J. Canty, *Acc. Chem. Res.*, 25 (1992) 83; (b) P.K. Byers, A.J. Canty und R.T. Honeyman, *Adv. Organomet. Chem.*, 34 (1992) 1.
- 4 A.J. Canty, *Platinum Metals Rev.*, 37 (1993) 2, und dort zit. Lit.
- 5 M.A. Bennett, A.J. Canty, J.K. Felixberger, L.M. Rendina, C. Sunderland und A.C. Willis, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 1951.
- 6 Flexible Stickstoffchelatliganden wie Tetramethylethylendiamin bilden weniger stabile Trimethylpalladium(IV)-Komplexe als Bipyridyl und Phenanthrolin. Es wurde postuliert, dass die reduktive Eliminierung von Ethan erleichtert wird, wenn sich leicht die Koordinationszahl 5 erreichen lässt [3a], zit. Lit.
- 7 W. Kläui, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 661; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 627.
- 8 W. de Graaf, J. Boersma, W.J.J. Smeets, A.L. Spek und G. van Koten, *Organometallics*, 8 (1989), 2907.
- 9 **Warnung:** [ $PdIME_3(tmeda)$ ] explodiert in fester Form bei Raumtemperatur [8].
- 10 R.E. Marsh, W.P. Schaefer, D.K. Lyon, J.A. Labinger und J.E. Bercaw, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 48 (1992) 1603.
- 11 A. Nettle, M. Valderrama, R. Contreras, M. Scotti, K. Peters, H.G. von Schnering und H. Werner, *Polyhedron*, 7 (1988) 2095.
- 12 P.K. Byers, A.J. Canty, B.W. Skelton und A.H. White, *Organometallics*, 9 (1990) 826, zit. Lit.
- 13 B.A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und C.G. Bassi (Hrsg.), *The Enraf-Nonius CAD4-SDP*, Delft University Press, Delft, Niederlande, 1978, S.64; SDP-PLUS, Version 1.1., 1984, und VAXSDP, Version 2.2., 1985.
- 14 W. de Graaf, J. Boersma, W.J.J. Smeets, A.L. Spek und G. van Koten, *Organometallics*, 8 (1989) 2907.
- 15 W. Kläui, B. Lenders, B. Hessner und K. Evertz, *Organometallics*, 7 (1988) 1357.
- 16 W. Kläui, *Z. Naturforsch.*, 34b (1979), 1403.
- 17 A.L. Spek, PLUTON, *Molecular Graphics Program*, University of Utrecht, Utrecht, Niederlande, 1992.