

Übergangsmetallketen-Verbindungen, VI¹⁾

Übergangsmetall-substituierte Ketene von Molybdän und Wolfram – Darstellung, Reaktivität und spektroskopische Untersuchung

Wolfgang Uedelhoven, Karl Eberl und Fritz Roland Kreißl*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 23. Januar 1979

Metallsubstituierte Ketene von Molybdän und Wolfram ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MC}(\text{CO})\text{R}$ **2d**, **4a**, **b**, **e** ($\text{R} = \text{CH}_3$, 1-Cyclopenten-1-yl, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4), $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) entstehen bei der Umsetzung der Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbin-Komplexe **1d**, **3a**, **b**, **e** mit Trimethylphosphan. In einer reversiblen Reaktion spalten sie Phosphan ab und gehen hierbei in die η^2 -Ketenylverbindungen **5d**, **6a**, **b**, **e** über. Diese addieren Kohlenmonoxid, wobei sich dicarbonylsubstituierte η^1 -Ketene der allgemeinen Art ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{MC}(\text{CO})\text{R}$ (**7d**, **8a–g**, $\text{R} = \text{CH}_3$, 1-Cyclopenten-1-yl, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4), $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6)) bilden. **7d** und **8d** sind ferner noch durch direkte Carbonylierung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)[P(CH₃)₃]M \equiv C–C₆H₄CH₃-(4) (**9d** und **10d**) zugänglich. Die diamagnetischen, teilweise sehr thermolabilen Komplexe werden durch IR-, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren gesichert.

Transition Metal Ketene Compounds, VI¹⁾

Transition Metal-Substituted Ketenes of Molybdenum and Tungsten – Preparation, Reactivity, and Spectroscopic Investigations

Metal-substituted ketenes of molybdenum and tungsten ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MC}(\text{CO})\text{R}$ **2d**, **4a**, **b**, **e** ($\text{R} = \text{CH}_3$, 1-cyclopenten-1-yl, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4), $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) are formed on treatment of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbyne complexes **1d**, **3a**, **b**, **e** with trimethylphosphine. The cleavage of one phosphine ligand leads in a reversible reaction to η^2 -ketenyl compounds ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)[P(CH₃)₃]M[O=C=C–R] **5d**, **6a**, **b**, **e**. They add carbon monoxide to give dicarbonyl substituted η^1 -ketenes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₂[P(CH₃)₃]MC(CO)R (**7d**, **8a–g**, $\text{R} = \text{CH}_3$, 1-cyclopenten-1-yl, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4), $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6)). **7d** and **8d** are also available by direct carbonylation of ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)[P(CH₃)₃]M \equiv C–C₆H₄CH₃-(4). The diamagnetic compounds, some of which are very thermolabile, were characterized by IR, ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR spectroscopy.

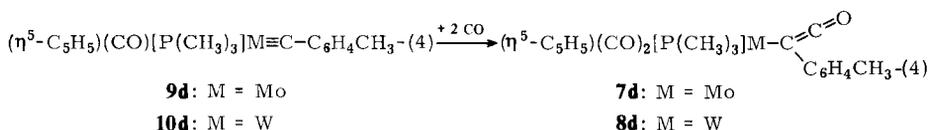
Die Chemie der Übergangsmetallketen-Komplexe erfährt in jüngster Zeit eine zunehmende Ausweitung. Nach der Synthese erster Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylketen)-Komplexe von Titan und Vanadin durch *Sonogashira* et al.²⁾ folgte später die Darstellung weiterer Kettenkomplexe von Platin, Mangan und Nickel^{3–5)}. Im Gegensatz hierzu liegt in den Ketennidkomplexen der allgemeinen Art $\text{M}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) die Ketengruppierung endständig gebunden vor^{6–9)}. Bei den vor kurzem beschrie-

man stets ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung aus **2a/5a** bzw. **2d/5d**. Die Reindarstellung von **2d** gelingt jedoch durch Phosphan-Addition an **5d**.

Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens und der spektroskopischen Eigenschaften stößt bei den η^1 -Ketenylverbindungen **2**, **4** (η^5 -C₅H₅)(CO)[P(CH₃)₃]₂MC(CO)R (M = Mo, W), [R = CH₃, C₅H₇-(1), C₆H₅¹¹, C₆H₄CH₃-(4)¹¹, Si(C₆H₅)₃, C₅H₄FeC₅H₅¹¹], aufgrund ihrer ausgeprägten Thermolabilität bisher auf große Schwierigkeiten. Der Ersatz eines Trimethylphosphan- durch einen Carbonylliganden sollte wegen dessen geringerem σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis zu einer Stabilisierung der Komplexe führen. Als Ausgangsverbindungen eignen sich dazu die gegenüber Nucleophilen sehr reaktiven η^2 -Ketene **5**, **6**, welche mit einer vom Zentralmetall und Substituenten rein qualitativ abhängigen Geschwindigkeit unter Druck Kohlenmonoxid addieren. Der geringere Raumbedarf von CO erlaubt die Darstellung eines mesitylsubstituierten η^1 -Ketens. Diese Reaktion schlägt bisher mit Trimethylphosphan als Nucleophil fehl.

Die η^1 -Ketene **7**, **8** erhält man in Form gelber, diamagnetischer Kristalle. Wie die vergleichbaren Verbindungen **2** und **4** lösen sie sich nur in polaren Solventien. Die Rückreaktion zum η^2 -Ketenyl-Komplex bedarf im Gegensatz zu den η^1 -Ketenen **2a**, **d** und **4a–f** einer stärkeren thermischen Belastung. Sie ermöglicht die Reindarstellung von **5d**.

Bei der Bildung von **2d** und **4d** fallen in einer Nebenreaktion Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)(trimethylphosphan)-Komplexe¹³ von Molybdän (**9d**) und Wolfram (**10d**) an. Sie führen unter Addition zweier Kohlenmonoxidmoleküle direkt zu metallsubstituierten η^1 -Ketenen (**7d**, **8d**)¹⁵.



Diese Carbonylierung eignet sich ausgezeichnet zur Reindarstellung der Molybdänverbindung **7d** und zur Einführung von ¹³C-markierten Carbonylgruppen am Zentralmetall und in der Keteneinheit¹⁶.

Spektroskopischer Teil

1. IR-Spektren

Die Lösungsspektren (Tab. 1) der η^2 -Ketenylverbindungen **5d** und **6a, b, e** zeigen im ν CO-Bereich jeweils zwei Absorptionen, deren Lage und Intensität mit den bereits beschriebenen Vertretern¹¹ vergleichbar sind. Die Variation des Zentralmetalls bzw. des Substituenten R wirkt sich nur geringfügig auf die Schwingungsfrequenzen aus.

Die IR-Spektren der bis(trimethylphosphan)-substituierten η^1 -Ketene **2d**, **4a, b, e** weichen ebenfalls kaum von denen bereits beschriebener η^1 -Ketene ab¹¹. Ihre Keten- ν CO-Schwingung findet sich zwischen 2018 und 1990 cm⁻¹, die Metall- ν CO-Absorption tritt im Bereich von 1784 und 1760 cm⁻¹ auf.

Erste Hinweise auf die Ligandenanordnung am Zentralmetall der neuartigen Verbindungen (η^5 -C₅H₅)(CO)₂[P(CH₃)₃]₂MC(CO)R **7d** und **8a–g** liefern die IR-Spektren (Tab. 1). Für **8d** beobachtet man im ν CO-Bereich bei 2025 cm⁻¹ eine sehr starke Schwin-

Tab. 1. IR-Absorptionen der η^1 - und η^2 -Ketenylverbindungen in Dichlormethan (in cm^{-1}) im ν_{CO} -Bereich

Komplex	$\nu_{\text{CO}_{\text{Keten}}}$	$\nu_{\text{CO}_{\text{Metall}}}$	Komplex	$\nu_{\text{CO}_{\text{Keten}}}$	$\nu_{\text{CO}_{\text{Metall}}}$	
2d	2008 vs	1784 s	7d	2029 s	1943 m	1855 vs
4a	2018 vs	1771 s	8a	2034 s	1924 m	1832 vs
4b	1996 vs	1765 s	8b	2025 s	1936 m	1838 vs
4e	1990 vs	1760 s	8c	2041 s	1942 m	1847 vs
5d	1720 s	1887 vs	8d	2025 s	1931 m	1835 vs
6a	1700 s	1878 vs	8e	2026 s	1934 m	1842 vs
6b	1698 s	1883 vs	8f	2035 s	1938 m	1842 vs
6e	1700 s	1874 vs	8g	2026 s	1926 m	1836 vs

gung, die aufgrund von Sekundärreaktionen^{1, 16)} der Keten-CO-Gruppierung zugeordnet werden muß. Das Intensitätsverhältnis der restlichen zwei Metallcarbonylresonanzen (1931 m, 1835 vs cm^{-1}) deutet auf eine *trans*-Stellung beider Carbonylliganden hin.

2. ¹H-NMR-Spektren

Von den drei verschiedenen Ketentypen wird jeweils als Beispiel der methylsubstituierte Vertreter diskutiert. Für den η^2 -Ketenylkomplex **6a** erhält man drei Signale mit den relativen Intensitäten 5:3:9, die zwanglos den Cyclopentadienyl- ($\delta = 5.70$), den

Tab. 2. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen der η^1 - und η^2 -Ketenverbindungen in CD_2Cl_2 , δ relativ $\text{CDHCl}_2 = 5.40$ ppm. Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

Verb.	$\text{H}_{\text{bromat./olef.}}$	$\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{H}_{\text{alk.}}$	PCH_3	T ($^{\circ}\text{C}$)
2d	7.06 (4, s)	4.93 (5, t/1.9)	2.23 (3, s)	1.41 (18, t/8.1)	-60
4a		4.95 (5, t/2.0)	1.56 (3, s)	1.49 (18, t/8.6)	-40
4b	4.76 (1, m)	5.05 (5, t/2.2)	1.79 - 2.36 (6, m)	1.47 (18, t/9.0)	-40
4e	7.75 (15, m)	4.17 (5, t/1.9)		1.52 (18, t/6.9)	-40
5d	7.62 (4, m)	5.75 (5, d/1.5)	2.40 (3, s)	1.29 (9, d/9.6)	-20
6a		5.70 (5, d/2.2)	2.98 (3, d/2.2)	1.53 (9, d/10.0)	-20
6b	6.13 (1, m)	5.71 (5, d/br)	1.95 - 2.70 (6, m)	1.39 (9, d/9.8)	-20
6e	7.64 (15, s)	5.06 (5, d/br)		1.42 (9, d/11.4)	-20
7d	7.13 (4, s)	5.26 (5, d/2.3)	2.31 (3, s)	1.67 (9, d/9.2)	-20
8a		5.25 (5, d/2.2)	1.73 (3, s)	1.74 (9, d/9.2)	-20
8b	5.05 (1, s)	5.28 (5, d/2.2)	2.35 (6, d/8.0)	1.66 (9, d/9.5)	-20
8c	7.52 (5, s)	5.60 (5, d/2.4)		2.03 (9, d/9.6)	-20
8d	7.14 (4, s)	5.35 (5, d/2.2)	2.33 (3, s)	1.78 (9, d/9.2)	-20
8e	7.84 (9, m) 7.56 (6, m)	5.09 (5, d/2.5)		1.61 (9, d/9.3)	-20
8f	3.83 (5, s) 3.77 (4, m)	5.07 (5, d/2.2)		1.42 (9, d/9.5)	-20
8g	6.75 (2, s)	5.06 (5, d/2.4)	2.09 (3, s) 2.06 (6, s)	1.52 (9, d/9.8)	-20

Methyl- ($\delta = 2.98$) und den *P*-Methylprotonen ($\delta = 1.53$) zugeordnet werden können. Alle drei Resonanzen erfahren infolge einer ^{31}P - ^1H -Wechselwirkung eine Aufspaltung in Dubletts ($J = 2.2, 2.2$ bzw. 10.0 Hz).

Die Addition von Trimethylphosphan an das Zentralmetall führt bei der η^1 -Keten-Verbindung **4a** zu einer Aufspaltung des Cyclopentadienylsignals bei $\delta = 4.95$ in ein Triplet mit $J = 2.0$ Hz. Die Methylprotonen erscheinen nun als Singulett bei $\delta = 1.56$, während man für die *P*-Methylprotonen bei $\delta = 1.49$ das zu erwartende Bild eines $A_9XX'A'_9$ -Systems mit $N = 8.6$ Hz erhält¹⁷⁾.

Die Substitution eines Trimethylphosphanliganden in **4a** durch Kohlenmonoxid geht mit einer schwachen paramagnetischen Verschiebung $\Delta\delta \approx 0.2$ sämtlicher Signale (Tab. 2) einher, welche auf eine geringere Donoreigenschaft des neu eintretenden CO-Liganden und eine geänderte Geometrie am Zentralmetall zurückzuführen ist. Das Signal des verbleibenden Trimethylphosphan-Liganden erscheint in **8a** wie das des Cyclopentadienylliganden nun als Dublett bei $\delta = 1.74$ bzw. 5.25 ($J = 9.2$ bzw. 2.2 Hz), während man für die Methylprotonen ein Singulett bei $\delta = 1.73$ beobachtet.

3. ^{13}C -NMR-Spektren

Die Konstitutionen der η^1 - und η^2 -Ketenylverbindungen **5d** und **6a, b** lassen sich anhand der ^{13}C -NMR-Daten absichern. Die chemischen Verschiebungen sind zusammen mit den zugehörigen Kopplungskonstanten in Tab. 3 aufgeführt.

Stellvertretend für sämtliche Ketene soll wiederum das jeweilige Methylderivat diskutiert werden. Der η^2 -Komplex **6a** zeigt in Dichlormethan sechs Signale, die dem Metallcarbonyl- ($\delta = 230.33$), dem terminalen ($\delta = 204.22$) und dem zentralen Ketenkohlenstoff ($\delta = 202.82$), dem Cyclopentadienylliganden ($\delta = 93.43$), der Methylgruppe ($\delta = 24.27$) und den *P*-Methylkohlenstoffatomen ($\delta = 21.47$) entsprechen. Die Zuordnung beider Signale der Ketenylgruppierung erfolgt in Anlehnung an bereits beschriebene η^2 -Ketenylkomplexe¹¹⁾, bei welchen lediglich für das terminale Keten-C-Atom eine $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{13}\text{C})$ -Wechselwirkung beobachtet werden konnte; sie beträgt bei **6a** 4.9 Hz. Eine ^{31}P - ^{13}C -Kopplung zeigen auch die Metallcarbonyl- und die Trimethylphosphan-Kohlenstoffatome mit 9.8 bzw. 34.2 Hz.

Die Addition eines Trimethylphosphan-Moleküls an **6a** führt unter Öffnung des Metall-Kohlenstoffdreiringes zum η^1 -Keten **4a**. Hierbei erfährt das Signal des Carbonylliganden eine paramagnetische Verschiebung von ca. 17 ppm und erscheint nun mit einer Kopplungskonstante von 20.8 Hz bei $\delta = 247.70$. Die restlichen Resonanzen werden unterschiedlich stark entschirmt, wobei das terminale Keten-C-Atom als Triplet ($^2J = 17.1$ Hz) mit $\delta = -14.78$ bei ungewöhnlich hohen Feldstärken und das zentrale Keten-C-Atom als Singulett bei $\delta = 167.00$ gefunden wird. Hervorzuheben ist die Signalform der Phosphan-Kohlenstoffatome, deren Pseudotriplett mit $N = 29.3$ Hz das Aufspaltungsmuster eines A_3XX' -Systems zeigt¹⁸⁾.

Der formale Austausch einer Trimethylphosphan- in **4a** gegen eine Carbonylgruppe spiegelt sich in einer Änderung der Multiplizität sowie in einer meist diamagnetischen Verschiebung der ^{13}C -Resonanzen wider. Die Phosphan-Kohlenstoffatome in **8a** finden sich nun als Dublett ($^2J = 34.2$ Hz) bei $\delta = 20.39$ und gleichen in ihrer chemischen Verschiebung und ihrer ^{31}P - ^{13}C -Wechselwirkung denjenigen von **6a**. Für die Cyclopenta-

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der η^1 - und η^2 -Ketenylverbindungen in CD_2Cl_2 .
 Chemische Verschiebungen relat. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm

	MCO	Keten-CO	Keten-C		Cp	C _{Alk}	PCH ₃	T (°C)
2d	255.04 (24.4) ^{a)}	159.78	10.90 (14.7) ^{a)}	140.90; 130.97; 130.32; 128.60	89.65	20.93	18.34 (24.4) ^{b)}	-30
4a	247.70 (20.8) ^{a)}	167.00	-14.78 (17.1) ^{a)}		87.52	20.50	16.94 (29.3) ^{b)}	0
4b	244.46 (19.5) ^{a)}	166.90	3.45 (14.7) ^{a)}	143.05; 121.37	86.63	38.51, 32.80 24.71	17.69 (29.3) ^{b)}	-50
5d	238.64 (14.7) ^{a)}	209.29	218.36 (9.8) ^{a)}	139.17; 137.01; 129.78; 126.12	94.61	21.58	20.23 (31.7) ^{b)}	-20
6a	230.33 (9.8) ^{a)}	202.82	204.22 (4.9) ^{a)}		93.43	24.27	21.47 (34.2) ^{b)}	-20
7d	232.00 (26.9) ^{a)}	155.03	-5.12 (7.3) ^{a)}	137.01; 131.29; 129.24; 129.03	92.78	21.04	19.90 (31.7) ^{b)}	-40
8a	225.96 (17.1) ^{a)}	157.62	-32.85 (7.3) ^{a)}		90.62	15.86	20.39 (34.2) ^{b)}	-20
8b	224.72 (19.5) ^{a)}	159.45	-17.32 (7.3) ^{a)}	140.25; 121.58	90.62	38.08, 33.01 24.81	19.80 (36.6) ^{b)}	-40
8c	224.07 (19.5) ^{a)}	159.61	-14.83 (7.3) ^{a)}	140.79; 129.24; 128.27; 121.69	90.95		19.63 (34.2) ^{b)}	-40
8d	224.13 (17.1) ^{a)}	156.43	-15.27 (7.3) ^{a)}	137.34; 131.19; 129.14	90.95	20.93	19.63 (34.2) ^{b)}	-50
8e	229.36 (19.5) ^{a)} (163.6) ^{c)}	152.98	-49.68 (7.3) ^{a)} (48.8) ^{c)}	137.34; 135.83; 129.14; 127.63	90.51		19.47 (36.6) ^{b)}	-50
8g	227.90 (17.1) ^{a)}	152.76	-26.38 (7.3) ^{a)}	138.63; 134.53; 133.56; 127.84	90.95	22.01	20.17 (34.2) ^{b)}	-40

^{a)} = $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$. - ^{b)} = $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$. - ^{c)} = $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C})$.

dieryl- bzw. die Methylgruppe beobachtet man jeweils ein Singulett bei $\delta = 90.62$ bzw. 15.86. Im Unterschied zum bis(trimethylphosphan)-substituierten Keten **4a** erfahren das Metallcarbonyl- sowie das zentrale Keten-C-Atom eine signifikante diamagnetische Verschiebung und erscheinen nun bei $\delta = 225.96$ bzw. 157.62. Besonderes Interesse beansprucht die für ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom ungewöhnlich hohe Abschirmung des terminalen Keten-C-Atoms. Die im Vergleich zu Diphenylketen erfolgende diamagnetische Verschiebung um $\Delta\delta = 70$ ^{19, 20)} ist vornehmlich auf den Einfluß des Dicarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)metall-Fragmentes zurückzuführen.

In der Reihe **8a–g** fällt die im Vergleich zu den alkyl- und arylsubstituierten Ketenen **8a–d, f, g** zusätzlich erfolgte Hochfeldverschiebung des terminalen Keten-C-Atoms im Silylderivat **8e** ($\delta = -49.68$) auf. Eine solche abschirmende Wirkung eines Silylsubstituenten wird lediglich bei sp^3 -Kohlenstoffatomen²¹⁾ und im freien Keten²²⁾ beobachtet. Im Gegensatz hierzu führt die SiR_3 -Gruppe bei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Vinyl-²³⁾ und Cyclopentadienyl-Verbindungen²⁴⁾ sowie Übergangsmetallcarben-Komplexen²⁵⁾ zu einer zum Teil beträchtlichen Entschirmung, ein Effekt, der auch bei sp -Kohlenstoff-Atomen in Acetylenen^{26, 27)} und Carbinkomplexen^{14, 28)} auftritt.

4. ^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_2Cl_2) der η^1 - und η^2 -Ketenylverbindungen zeigen jeweils ein scharfes Singulett (Tab. 4), wobei die Resonanzen der Wolframvertreter aufgrund des Schwermetalleffekts²⁹⁾ bei höheren Feldstärken liegen als die der entsprechenden Molybdänkomplexe.

Tab. 4. ^{31}P -NMR-Spektren und ^{183}W - ^{31}P -Kopplungskonstanten (in Hz) der η^1 - und η^2 -Ketenylverbindungen (chem. Verschiebung bez. auf ext. H_3PO_4 , in CD_2Cl_2)

Verb.	δ	$^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$	T ($^\circ\text{C}$)	Verb.	δ	$^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$	T ($^\circ\text{C}$)
2d	15.41		-60	7d	19.18		-60
4a	-16.42	235.0	-60	8a	-17.76	180.1	-60
4b	-18.93	225.8	-60	8b	-16.42	177.0	-40
4e	-18.93	222.8	-60	8c	-16.25	174.0	-50
5d	15.41		-20	8d	-14.99	174.0	-60
6a	-11.98	415.0	-20	8e	-13.82	180.1	-60
6b	-13.15	418.1	-20	8f	-18.76	171.6	+25
6e	-11.31	405.9	-20	8g	-16.75	192.3	-50

Die in den Spektren der Wolframverbindungen zusätzlich auftretenden Satelliten resultieren aus einer Wechselwirkung des Phosphorkerns mit dem Wolfram-Isotop ^{183}W . Die Kopplungskonstante $^1J(\text{W-P})$ setzt sich nach Ramsey³⁰⁾ aus einem Orbital- (J_{orb}), einem dipolaren (J_{dip}) und einem Kontaktanteil (J_{con}) zusammen. Letzterer beruht auf einer Fermikontakt-Wechselwirkung der Kernspins mit den Spins der Bindungselektronen. Neuere Untersuchungen an $(\text{CO})_5\text{W}[\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^{31)}$, LCAO-Rechnungen³²⁾ sowie Arbeiten über direkte Kopplungen³³⁾ sprechen für einen dominierenden Einfluß von J_{con} , der durch *McConnells* Formulierung wiedergegeben werden kann³⁴⁾:

$$^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) \approx |S_{\text{W}}(\text{O})|^2 \cdot |S_{\text{P}}(\text{O})|^2 \cdot ({}^3\Delta E)^{-1} \cdot |P_{S(\text{W})S(\text{P})}|^2$$

$|S_{\text{W}}(\text{O})|^2$ und $|S_{\text{P}}(\text{O})|^2$ stehen für die Elektronendichte des 6s-Orbitals am Wolfram bzw. des 3s-Orbitals am Phosphor; ${}^3\Delta E$ ist die mittlere Tripletanregungsenergie. Der Term $P_{S(\text{W})S(\text{P})}$ enthält sowohl die Bindungsordnung als auch die Polarität der W-P-Bindung.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß sich ${}^3\Delta E$ nur geringfügig ändert und die Elektronendichte am Phosphor aufgrund vergleichbarer chemischer Verschiebungen annähernd konstant ist, wird die Größe von $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ im wesentlichen durch $|S_{\text{W}}(\text{O})|^2$ und $|P_{S(\text{W})S(\text{P})}|^2$ bestimmt.

Der Übergang von den am Zentralmetall dicarbonyl- (**8a-g**) zu den bis(trimethylphosphan)-substituierten Komplexen (**4b-g**) geht mit einer Zunahme von $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ um 43 bis 60 Hz einher. Da beide Ketentypen eine weitgehend vergleichbare Koordinationssphäre aufweisen, sollte die Änderung vornehmlich auf den $P_{S(\text{W})S(\text{P})}$ -Term zurückzuführen sein. Wie in $[\text{PtCl}(\text{PBu}_3)_3]^+$ ³⁵⁾ bewirkt ein zum Phosphor *trans*-ständiger Donorligand eine Abnahme von $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ ³⁶⁾.

In den η^2 -Ketenylkomplexen verdoppeln sich die 1J -Kopplungskonstanten. Diese drastische Zunahme kann schwer mit einer geänderten Bindungsordnung und Polari-

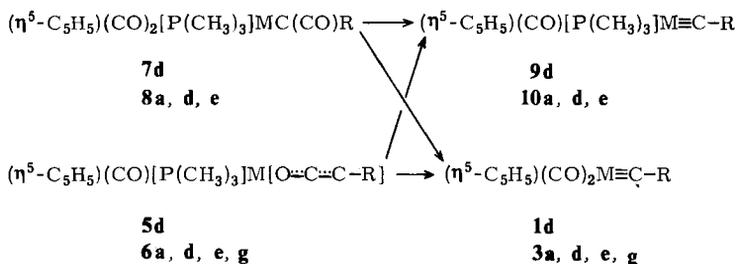
sierung allein erklärt werden; vielmehr ist eine Verminderung der s-Elektronendichte am Wolfram zu diskutieren: Der aus der Abspaltung eines Carbonyl- bzw. Trimethylphosphan-Liganden resultierende Elektronenmangel am Zentralmetall wird offensichtlich selbst durch Inanspruchnahme der Ketten-C=C- π -Elektronen nur ungenügend kompensiert.

5. Massenspektren

Unter Anwendung verschiedener Ionisierungsmethoden ist es noch nicht gelungen, für η^1 - und η^2 -Ketene signifikante Massenspektren zu erhalten. Bei der Elektronenstoßionisierung ist der Dampfdruck dieser Verbindungen unter den vorgegebenen Meßbedingungen zu gering, um eine ausreichende Ionenausbeute zu erzeugen. Selbst der Einsatz einer FD-Ionenquelle ermöglicht bisher keine Ionenbildung des unzersetzten Moleküls.

Erwärmt man Proben von η^1 - bzw. η^2 -Ketenen innerhalb der Ionenquelle langsam von 50 auf 200°C, so resultiert jeweils ein linienreiches Spektrum, dessen Analyse das Vorhandensein von zwei bzw. drei verschiedenen Substanzen anzeigt. Hierbei wandeln sich **7d** und **8e** bevorzugt in Carbinkomplexe um (s. Schema 1).

Schema 1



Tab. 5. Massenspektren der Pyrolyseprodukte von η^1 - und η^2 -Ketenylverbindungen

Edukt	Produkte	M ⁺	(M - CO) ⁺	(M - 2 CO) ⁺	Verhältnis	T (°C)
2d	1d	322	294	266	1	100
	9d	370	342	—	2.0	
8e	3e	576	548	520	1	125
	10e	624	596	—	7.0	
5d	1d	322	294	266	1	100
	9d	370	342	—	2.0	
6a	3a	332	304	276	1	100
	10a	380	352	—	0.8	
6d	3d	408	380	352	1	100
	10d	456	428	—	0.8	
6g	3g	436	—	380	1	100
	10g	484	456	—	3.8	
6e	3e	576	548	520	1	125
	10e	624	596	—	9.1	

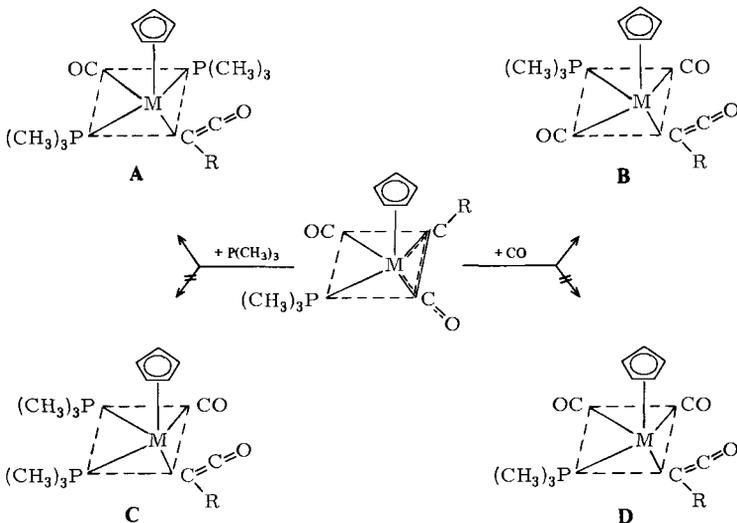
Die η^2 -Ketenkomplexe **5d**, **6a**¹¹⁾, **d**¹¹⁾, **e**¹¹⁾, **g**¹¹⁾ zeigen dasselbe Verhalten. Es ist daher nicht auszuschließen, daß bei der elektronenstoßinduzierten Zersetzung der η^1 -Ketenylverbindungen die η^2 -Ketenkomplexe als Zwischenstufen auftreten. Die wichtigsten m/e -Werte sind in Tab. 5 zusammengestellt. Auf eine Angabe von relativen Intensitäten wurde im Hinblick auf das Vorliegen eines Substanzgemisches verzichtet, dessen Zusammensetzung maßgeblich vom Substituenten R beeinflusst wird: Unter einheitlichen Meßbedingungen (Temperatur 100°C, $E_1 = 70$ eV) treten die Molekül-Ionen der aus den η^2 -Ketenylverbindungen des Wolframs entstehenden Carbinkomplexe η^5 -C₅H₅(CO)-[P(CH₃)₃]WC-R und η^5 -C₅H₅(CO)₂WC-R (R = CH₃, C₆H₄CH₃-(4), C₆H₄OCH₃-(4)¹¹⁾) mit annähernd gleicher Intensität auf. Beim Mesityl- **6g** bzw. Triphenylsilyl-Derivat **6e** findet sich hingegen ein Intensitätsverhältnis von ungefähr 4:1 bzw. 10:1 für die Verbindungen **10g:3g** bzw. **10e:3e**.

Beide Molybdänkomplexe **5d** und **7d** bilden bevorzugt den trimethylphosphan-substituierten Carbinkomplex. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 125°C) findet man im Spektrum von **7d** zusätzlich den Molekülpeak von Dicarboxyl(4-methylphenylethynyl)-(trimethylphosphan)molybdän¹³⁾.

Diskussion

Bei der Addition von Trimethylphosphan bzw. Kohlenmonoxid an η^2 -Ketenyl-Komplexe wird von den möglichen Isomeren jeweils nur dasjenige beobachtet, bei welchem gleiche Liganden „*trans*-Stellung“ einnehmen. Die Formen **C** und **D** sind bisher bei keinem der beschriebenen Vertreter nachgewiesen worden. Eine Klärung des Reaktionsmechanismus erhoffen wir uns durch den Einsatz neuer Nucleophile mit unterschiedlichem σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis und der Einführung von ¹³C-markiertem Kohlenmonoxid.

Schema 2



reagiert bei 180 bar und 80°C zu einem hochsubstituierten Vinylketon³⁸⁾, wobei als Zwischenstufe Methoxyphenylketen postuliert wird; andererseits führt die Hochdruck-carbonylierung³⁹⁾ von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylketen)mangan⁴⁾. Im Gegensatz hierzu reagieren (Arylcarbin)carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-Komplexe von Molybdän und Wolfram bereits bei Normaldruck mit Kohlenmonoxid zur η^1 -Ketenylverbindung. Diese Carbonylierungsreaktion von Übergangsmetallcarbin-Komplexen ist als weiterer möglicher Syntheseweg im Gesamtbild metallsubstituierter Ketene in Schema 3 eingereicht.

Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. Fischer für die Bereitstellung wertvoller Institutsmittel, Herrn Ing. G. Jakob für die Aufnahme der Massenspektren, den Herren M. Barth und J. Riede für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Dr. W. R. Wagner für die Überlassung von $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_7(1)$ sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

Für Bortrichlorid danken wir der Firma *Elektroschmelzwerk Kempten*, für Trimethylphosphan der *Knappsack AG* recht herzlich.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 21, LiF-Optik, Beckman IR 10 (KBr). — ¹H-NMR-Spektren: Jeol C 60 HL, Varian EM 360. — ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Bruker HFX 90 bei 22.63 bzw. 36.43 MHz, Auflösung 0.11 bzw. 0.08 ppm. — Massenspektren: Varian MAT 311 A, kombinierte EI/FI/FD-Quelle. Die angegebenen Massen beziehen sich auf die Isotope ⁹⁸Mo und ¹⁸⁴W.

Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (K/Na-Legierung; P₄O₁₀) und N₂-gesättigt. Die Ausgangsverbindungen **1d**¹³⁾, **3e**¹⁴⁾ und **6c, d, f, g**¹¹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

a) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(4-methylphenyl)-2-oxovinyl]bis(trimethylphosphan)molybdän (**2d**): 0.40 g (1.00 mmol) **5d** werden in 20 ml Dichlormethan bei -30°C mit 0.25 g (3.30 mmol) Trimethylphosphan umgesetzt. Hierbei schlägt die Farbe rasch von tiefviolett nach gelb um. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. bei -30°C nimmt man bei -60°C mit möglichst wenig Dichlormethan auf und fällt das Produkt durch Zugabe von 2 ml Ether und 50 ml Pentan vollständig aus. Man wäscht je 2mal mit 10 ml Ether und Pentan bei -30°C und trocknet schließlich bei dieser Temp. 10 h i. Hochvak. Gelbe Kristalle, Ausb. 0.45 g (95%).

C₂₁H₃₀MoO₂P₂ (472.4) Ber. C 53.40 H 6.40 Mo 20.31 Gef. C 53.05 H 6.46 Mo 20.40

b) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1-methyl-2-oxovinyl)bis(trimethylphosphan)wolfram (**4a**): Zu 1.05 g (3.16 mmol) **3a** (s. unten u) in 30 ml Ether gibt man bei -40°C 0.61 g (8.0 mmol) Trimethylphosphan. Aus der anfangs gelborangen Lösung fallen nach kurzer Zeit gelbe Kristalle aus, von denen man nach 24 h dekantiert. Anschließend kristallisiert man bei -80°C aus Dichlormethan/Ether/Pentan um und wäscht 3mal mit je 10 ml gekühltem Pentan. 10 h Trocknen i. Hochvak. bei -30°C ergibt ein hellgelbes Pulver. Ausb. 1.45 g (95%).

C₁₅H₂₆O₂P₂W (484.2) Ber. C 37.20 H 5.41 P 12.79 Gef. C 36.86 H 5.23 P 12.34

c) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(1-cyclopenten-1-yl)-2-oxovinyl]bis(trimethylphosphan)wolfram (**4b**): Wie unter b) werden 0.98 g (2.55 mmol) **3b** (s. unten v) mit 0.50 g (6.5 mmol) Trimethylphosphan zur Reaktion gebracht. Nach der Reinigung erhält man hellgelbe Kristalle. Ausb. 1.26 g (92%).

C₁₉H₃₀O₂P₂W (536.3) Ber. C 42.56 H 5.64 P 11.55 Gef. C 42.78 H 5.68 P 11.69

d) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(triphenylsilyl)-2-oxovinyl]bis(trimethylphosphan)wolfram (**4e**): Analog b) gelangen 1.12 g (1.94 mmol) **3e** mit 0.38 g (5.0 mmol) Trimethylphosphan zur Umsetzung. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.31 g (93%).

$C_{32}H_{38}O_2P_2SiW$ (728.5) Ber. C 52.75 H 5.25 P 8.50 Gef. C 52.87 H 5.25 P 8.40

e) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(4-methylphenyl)ketenyl](trimethylphosphan)molybdän (**5d**): Die Lösung von 0.85 g (2.00 mmol) **7d** in 50 ml Dichlormethan wird 10 h unter Rückfluß auf 40°C erwärmt. Dabei ändert sich die zunächst gelbe Farbe der Lösung über braun nach tiefviolett. Man engt auf wenige ml ein und fällt das Produkt unter Zugabe von 30 ml Ether aus. Zweimaliges Waschen mit je 20 ml Ether und Pentan sowie 10 h Trocknen i. Hochvak. ergibt dunkelviolett Kristallpulver. Ausb. 0.72 g (91%).

$C_{18}H_{21}MoO_2P$ (396.3) Ber. C 54.56 H 5.34 Mo 24.21 Gef. C 54.33 H 5.52 Mo 24.17

f) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -methylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram (**6a**): Bei 25°C werden 1.02 g (2.16 mmol) **4a** in 30 ml Dichlormethan gelöst, wobei ein rascher Farbumschlag von gelb nach rotorange eintritt. Zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt man mehrmals das freigesetzte Trimethylphosphan i. Hochvak., kristallisiert danach das Produkt aus Dichlormethan/Ether/Pentan um und wäscht je 3 mal mit 10 ml Ether und Pentan. Nach Trocknen i. Hochvak. orangefarbenes Pulver, Ausb. 0.91 g (96.5%).

$C_{12}H_{17}O_2PW$ (408.1) Ber. C 35.32 H 4.20 Gef. C 34.76 H 4.12

g) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -1-cyclopenten-1-ylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram (**6b**): Analog f) mit 1.07 g (2.0 mmol) **4b**. Ziegelrote Kristalle, Ausb. 0.87 g (95%).

$C_{16}H_{21}O_2PW$ (460.2) Ber. C 41.76 H 4.60 P 6.73 Gef. C 41.41 H 4.59 P 6.68

h) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(triphenylsilyl)ketenyl](trimethylphosphan)wolfram (**6e**): 1.35 g (1.85 mmol) **4e** werden wie bei f) umgesetzt. Violette Kristalle, Ausb. 1.11 g (92%).

$C_{29}H_{29}O_2SiPW$ (652.5) Ber. C 53.39 H 4.48 P 4.90 Gef. C 52.86 H 4.50 P 4.97

i) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(4-methylphenyl)-2-oxovinyl](trimethylphosphan)molybdän (**7d**): Eine Lösung aus 1.29 g (3.3 mmol) **5d** in 30 ml Dichlormethan wird in einen 100-ml-Handautoklaven übergeführt. Dann preßt man bei -30°C Kohlenmonoxid bis zu einem Druck von 30 bar auf. Nach 24 h fällt man das Rohprodukt mit Pentan aus und kristallisiert aus Dichlormethan/Ether/Pentan um. Dreimaliges Waschen mit je 10 ml Ether und Pentan und Trocknen i. Hochvak. bei -30°C führt zu gelben Kristallen. Ausb. 1.32 g (95%).

$C_{19}H_{21}MoO_3P$ (424.3) Ber. C 53.79 H 4.99 Mo 22.61 Gef. C 53.41 H 5.14 Mo 22.13

k) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1-methyl-2-oxovinyl)(trimethylphosphan)wolfram (**8a**): Entsprechend i) mit 1.26 g (3.09 mmol) **6a**. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.30 g (96%).

$C_{13}H_{17}O_3PW$ (436.1) Ber. C 35.80 H 3.93 P 7.10 Gef. C 35.52 H 4.02 P 7.30

l) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(1-cyclopenten-1-yl)-2-oxovinyl](trimethylphosphan)wolfram (**8b**): Wie bei i) ergibt die Umsetzung von 1.09 g (2.37 mmol) **6b** mit Kohlenmonoxid gelbe Kristalle. Ausb. 1.13 g (91%).

$C_{17}H_{21}O_3PW$ (488.2) Ber. C 41.83 H 4.34 P 6.34 Gef. C 41.73 H 4.65 P 5.95

m) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-oxo-1-phenylvinyl)(trimethylphosphan)wolfram (**8c**): Analog i) aus 0.98 g (2.09 mmol) **6c**. Gelbe Kristalle, Ausb. 0.99 g (95%).

$C_{18}H_{19}O_3PW$ (498.2) Ber. C 43.40 H 3.84 P 6.22 Gef. C 43.12 H 3.90 P 6.14

n) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(4-methylphenyl)-2-oxovinyl](trimethylphosphan)wolfram (**8d**): In gleicher Weise wie bei i) aus 1.07 g (2.21 mmol) **6d**. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.05 g (93%).

$C_{19}H_{21}O_3PW$ (512.2) Ber. C 44.56 H 4.13 P 6.05 Gef. C 44.72 H 4.33 P 6.05

o) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[2-oxo-1-(triphenylsilyl)vinyl](trimethylphosphan)wolfram (**8e**): Analog i) bilden sich aus 1.34 g (2.06 mmol) **6e** hellgelbe Kristalle. Ausb. 1.28 g (94.6% bez. auf **6e**).

$C_{30}H_{29}O_3SiPW$ (680.5) Ber. C 52.95 H 4.30 P 4.55 Gef. C 52.84 H 4.41 P 5.05

p) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1-ferrocenyl-2-oxovinyl)(trimethylphosphan)wolfram (**8f**): Die Reaktion wie unter i) ergibt aus 1.09 g (1.89 mmol) **6f** gelbe Kristalle. Ausb. 1.08 g (94%).

$C_{22}H_{23}FeO_3PW$ (606.1) Ber. C 43.60 H 3.83 Gef. C 43.40 H 3.96

q) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-oxovinyl](trimethylphosphan)-wolfram (**8g**): Der Einsatz von 1.10 g (2.15 mmol) **6g** liefert hellgelbe Kristalle. Ausb. 1.10 g (94%).

$C_{21}H_{25}O_3PW$ (540.3) Ber. C 46.69 H 4.66 P 5.73 Gef. C 46.48 H 4.72 P 5.93

r) **7d** aus **9d**: 1.11 g (3.00 mmol) **9d**¹³) in 30 ml Ether werden bei $-30^\circ C$ einem Druck von 1 at CO ausgesetzt. Die ursprünglich dunkelrote Lösung entfärbt sich dabei langsam, und es fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Nach ca. 5 h dekantiert man und wäscht das Rohprodukt je zweimal mit 20 ml Ether und Pentan. Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether/Pentan ergibt gelbes Kristallpulver. Ausb. 0.88 g (69%).

s) **8d** aus **10d**: Eine Lösung von 0.46 g (1.00 mmol) **10d**¹³) in 30 ml Ether wird analog r) mit CO behandelt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Ausb. 0.44 g (86%).

t) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -(4-methylphenyl)ketenyl](trimethylphosphan)wolfram (**6d**): Analog e) wird aus 1.02 g (2 mmol) **8d** Kohlenmonoxid abgespalten. Nach der Reinigung erhält man ziegelrote Kristalle, Ausb. 0.80 g (83%).

$C_{18}H_{21}O_2PW$ (484.2) Ber. C 44.65 H 4.37 Gef. C 44.62 H 4.34

u) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylcarbin)wolfram (**3a**): Zu 2.50 g (7.00 mmol) *trans*-Bromotetracarbyl(methylcarbin)wolfram in 100 ml Ether gibt man bei $-20^\circ C$ 1.00 g (11.30 mmol) Cyclopentadienylnatrium und rührt 12 h. Anschließend filtriert man bei $-40^\circ C$ und chromatographiert über Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan (2:1). Die erste rote Fraktion wird aufgefangen und das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man gelborange Kristalle. Ausb. 1.74 g (75%). – IR (Ether): 1982 vs, 1929 m, 1912 m (cm^{-1}). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): C_{Carbin} $\delta = 311.35$; CO 220.73, $^2J(^{183}W-^{13}C) = 197.8$ Hz; C_5H_5 91.16; CH_3 40.24.

$C_9H_8O_2W$ (332.0) Ber. C 32.56 H 2.43 Gef. C 32.25 H 2.28

v) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1-cyclopenten-1-ylcarbin)wolfram (**3b**): Wie unter u) werden 1.90 g (4.60 mmol) *trans*-Tetracarbylchloro(1-cyclopenten-1-ylcarbin)wolfram mit 0.88 g (10.00 mmol) NaC_5H_5 umgesetzt. Nach der Aufarbeitung orangefarbene Kristalle, Ausb. 1.45 g (82%). – IR (Pentan): 1986 s, 1923 s (cm^{-1}). – 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 5.78$ (5, s), 6.21 (1, m), 2.08–2.68 (6, m).

$C_{13}H_{12}O_2W$ (384.1) Ber. C 40.65 H 3.15 Gef. C 40.90 H 3.22

Literatur

- ¹⁾ V. Mitteil.: F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Angew. Chem.* **90**, 908 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 860 (1978).
- ²⁾ P. Hong, H. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1821 (1966).
- ³⁾ K. Schorpp und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 738 (1973).
- ⁴⁾ W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **86**, 345 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 335 (1974).
- ⁵⁾ H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **152**, 255 (1978).
- ⁶⁾ E. T. Blues, D. Bryce-Smith, B. Kettlewell und M. Roy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 921.

- ⁷⁾ E. T. Blues, D. Bryce-Smith, H. Hirsch und M. J. Simons, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 699.
- ⁸⁾ E. T. Blues, D. Bryce-Smith, I. W. Lawston und G. D. Wall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 513.
- ⁹⁾ E. T. Blues, D. Bryce-Smith und I. W. Lawston, *Gold Bull.* **9**, 88 (1976).
- ¹⁰⁾ F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 649 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 632 (1976).
- ¹¹⁾ F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.* **110**, 3782 (1977).
- ¹²⁾ F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 110 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 102 (1977).
- ¹³⁾ W. Uedelhoven und F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁴⁾ E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 416 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 401 (1977).
- ¹⁵⁾ F. R. Kreißl, W. Uedelhoven und K. Eberl, *Angew. Chem.* **90**, 908 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 859 (1978).
- ¹⁶⁾ K. Eberl, W. Uedelhoven und F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁷⁾ R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).
- ¹⁸⁾ D. A. Redfield, J. H. Nelson und L. W. Cary, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 727 (1974).
- ¹⁹⁾ J. Firl und W. Runge, *Angew. Chem.* **85**, 671 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 662 (1973).
- ²⁰⁾ J. Firl und W. Runge, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 393 (1974).
- ²¹⁾ J. Mason, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1038.
- ²²⁾ Y. K. Grishin, S. V. Ponomarev und S. A. Lebedev, *Zh. Org. Khim.* **10**, 404 (1974) [*Chem. Abstr.* **80**,107439d (1974)].
- ²³⁾ G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* **69**, 1947 (1965).
- ²⁴⁾ Y. K. Grishin, N. M. Sergejev und Y. A. Ustynyuk, *Org. Magn. Reson.* **4**, 377 (1972).
- ²⁵⁾ E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 3467 (1977).
- ²⁶⁾ D. Rosenberg und W. Drenth, *Tetrahedron* **27**, 3893 (1971).
- ²⁷⁾ D. M. White und G. C. Levy, *Macromolecules* **5**, 526 (1972).
- ²⁸⁾ E. O. Fischer, H. Hollfelder und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **112**, 2177 (1979).
- ²⁹⁾ J. F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.* **2**, 363 (1969).
- ³⁰⁾ N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **91**, 303 (1953).
- ³¹⁾ W. McFarlane und D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 336.
- ³²⁾ J. A. Pople und D. Santry, *Mol. Phys.* **8**, 1 (1964).
- ³³⁾ C. J. Jameson und H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **51**, 2790 (1969).
- ³⁴⁾ H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 460 (1956).
- ³⁵⁾ S. O. Grim, R. L. Keiter und W. McFarlane, *Inorg. Chem.* **6**, 1133 (1967).
- ³⁶⁾ Zum abweichenden Verhalten vgl. S. O. Grim und D. A. Wheatland, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 187 (1968).
- ³⁷⁾ F. H. Köhler, H. J. Kalder und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **85**, C 19 (1975).
- ³⁸⁾ E. O. Fischer und B. Dorrer, *Chem. Ber.* **107**, 1156 (1974); B. Dorrer und E. O. Fischer, ebenda **107**, 2683 (1974).
- ³⁹⁾ W. A. Herrmann und J. Plank, *Angew. Chem.* **90**, 555 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 525 (1978).