

FLUKTUIERENDE CYCLOPOLYENYL—KOBALT(I)-KOMPLEXE MIT ASYMMETRISCHER RING—KOBALT-BINDUNG

P.V. RINZE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-355 Marburg/Lahn (B.R.D.)

(Eingegangen den 4. November 1974)

Summary

$[\text{Co}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ and $[\text{Co}(1,2,5,6,7\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ exhibit in solution interconversion of their enantiomorphous structures generated by the asymmetric ring—cobalt bonds. This stereochemical nonrigid behaviour has been studied by means of the ^1H nuclear magnetic double resonance method evaluating the activation parameters of the interconversion reactions.

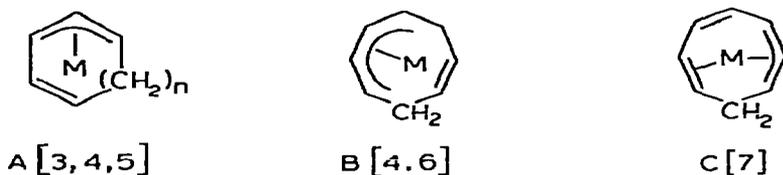
Zusammenfassung

$[\text{Co}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Co}(1,2,5,6,7\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ zeigen in Lösung Umlagerungen zwischen den jeweils durch die asymmetrische Bindung des Ringes an das Metall sich ergebenden enantiomorphen Strukturen. Dieses gerüstflexible Verhalten wurden mit der ^1H -kernmagnetischen Doppelresonanz-Methode untersucht und die Aktivierungsparameter der Umlagerungsreaktionen ermittelt.

Einleitung

Es ist bekannt, dass Cyclopolyenyl—Metall-Komplexe mit asymmetrischen Ring—Metall-Bindungen gerüstflexibles Verhalten zeigen können [1]. Während es sich bei diesen Beispielen um mehrkernige Komplexe handelt, in denen der Ring an mehr als ein Metallatom gebunden ist, liegt der fluktuierende Cycloheptadienyl-Ring in $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_9)]$ [2] nur an ein Ru-Atom des Clusters gebunden vor. Das Verhalten dieser Verbindung legt nahe, dass auch andere einkernige Cyclopolyenyl-Komplexe mit asymmetrischen Ring—Metall-Bindungen gerüstflexibel sein können.

Einige Verbindungen, A, B und C sind bekannt, bei denen mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur kein fluktuierendes Verhalten beobachtet wurde.



Im folgenden wird das gerüstflexible Verhalten von $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (I) [8] und $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (II) [9] mit der ^1H -kernmagnetischen Doppelresonanz-Methode (NMDR) untersucht. Dieses von Forsén und Hoffman [10] eingeführte Verfahren ist in der metallorganischen Chemie bisher wenig zur Aufklärung dynamischer Prozesse genutzt worden [11]. Es zeigt hier seine Leistungsfähigkeit in den Fällen, bei denen dynamische Prozesse unterhalb der Zersetzungstemperaturen der Substanzen in Lösung so langsam ablaufen, dass sie noch nicht mit den klassischen NMR-Methoden der Linienformanalyse und Ermittlung der Koaleszenztemperatur untersucht werden können.

Ergebnisse

Bei 310 K zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von I in Benzol- d_6 oder Toluol- d_8 die dieser Verbindung zugeordnete [8] *trihapto*-Struktur an. Wird die Temperatur bis 200 K gesenkt, kann keine Veränderung dieser Struktur beobachtet werden. Oberhalb 310 K setzt langsame Zersetzung von I in der Lösung ein. Es scheidet sich eine hellbraune, in herkömmlichen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz ab, deren Zusammensetzung noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

Durch diese Zersetzung ist der Temperaturbereich für ^1H -NMR-Untersuchungen von I in Lösung begrenzt. Bei ^1H -Entkopplungsversuchen mit NMDR bei Raumtemperatur wird jedoch beobachtet, dass z.B. beim Einstrahlen mit der Resonanzfrequenz von H_c die Intensität des Signals von H_f abnimmt. Desgleichen ist eine Intensitätsabnahme des Signals von H_e zu beobachten, wenn mit $\nu(\text{H}_d)$ eingestrahlt wird (Zuordnungen siehe Fig. 3).

Dieser Effekt ist so zu erklären, dass bei Raumtemperatur eine langsame Reaktion stattfindet, die zum Austausch der chemischen Umgebungen zwischen den Kernen H_c und H_f bzw. H_d und H_e führt. Daraus resultiert eine entsprechende Übertragung des durch die Zweitfrequenz verursachten Störeffektes. Die Reaktion muss dabei so langsam ablaufen, dass die effektive Lebensdauer $\tau_1(A)$ der Spinzustände in den nicht äquivalenten Lagen grössenordnungsmässig mit den (effektiven) longitudinalen Relaxationszeiten $T_1(A)$ der Kerne etwa übereinstimmt [10].

Unter diesen Bedingungen ist es möglich, aus der Zeitabhängigkeit der Magnetisierung $M_2^A(t)$ des Kerns H_f nach dem Einschalten der Zweitfrequenz $\nu(\text{H}_c)$ und der dann erreichten neuen Gleichgewichtsmagnetisierung $M_2^A(t \rightarrow \infty)$ sowie der ursprünglichen Gleichgewichtsmagnetisierung M_0^A die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der zum Austausch der chemischen Umgebungen führenden Reaktion zu ermitteln. Zur theoretischen Behandlung dieses Problems sei auf die Literatur verwiesen [10].

Die Temperaturabhängigkeit der relativen Intensitätsabnahme des Signals H_f beim Einstrahlen mit $\nu(\text{H}_c)$ wird durch Fig. 1 illustriert, die Zeitabhängigkeit von M_2^A (A hier H_f) nach Einschalten der Störfrequenz $\nu(\text{H}_c)$ durch Fig. 2.

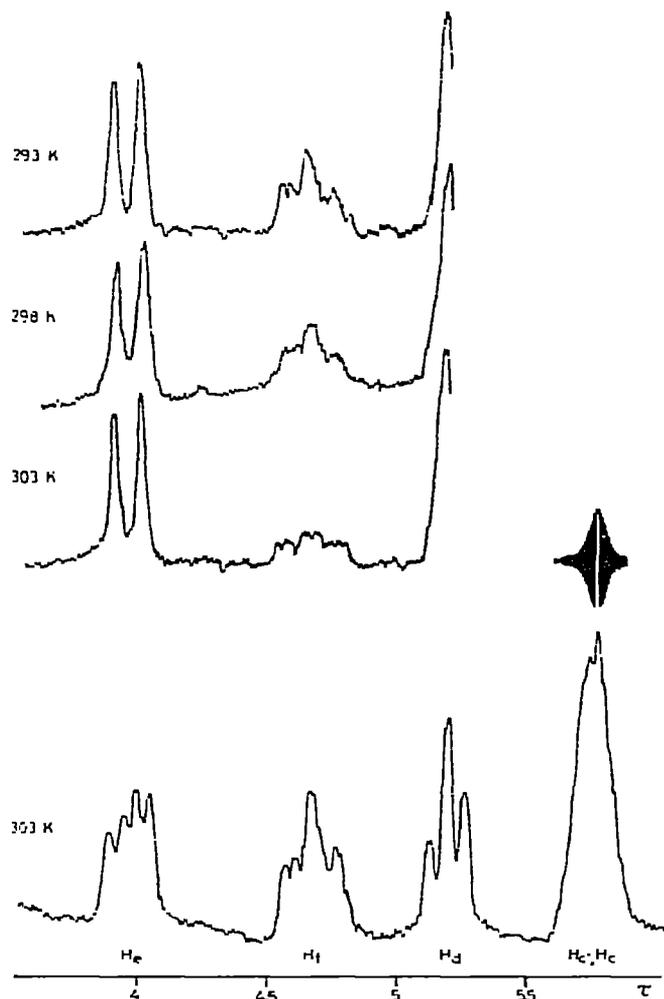


Fig. 1. NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen an I in Benzol- d_6 . Einstrahlen mit $\nu(H_c)$ führt zur Intensitätsabnahme beim Signal H_f .

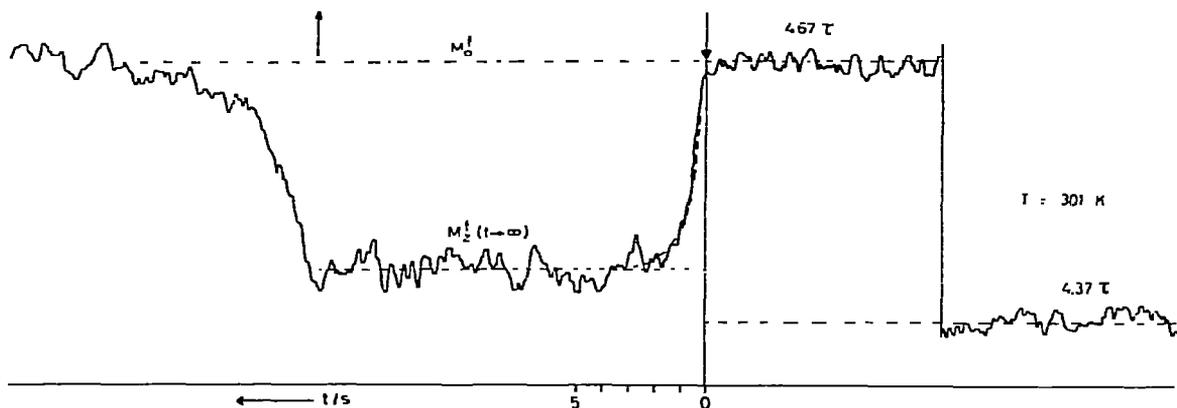


Fig. 2. Änderung der Intensität des Signals von H_f in I, abhängig von der Zeit t nach Ein- (\downarrow) und Ausschalten (\uparrow) der Zweitfrequenz $\nu(H_c)$.

TABELLE 1

ZEITKONSTANTEN FÜR DAS FLUKTUIERENDE VERHALTEN VON $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (I) IN BENZOL- d_6 UND $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (II) IN TOLUOL- d_8 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR

T/K	$\tau_1(\text{A})/\text{s}^a$	$\tau_1(\text{A})/T_1(\text{A})^b$	$\tau(\text{A})^{-1}/\text{s}^{-1} = k/\text{s}^{-1} \text{ c}$
(I)	+ ^d	+	+
298	0.78	0.53	0.61
301	0.76	0.43	0.75
308	0.62	0.24	1.24
309	0.58	0.22	1.35
314	0.51	0.15	1.66
(II)	++ ^e	++	++
267	1.69	0.66	0.20
272	1.17	0.52	0.41
273	1.14	0.54	0.40
279	0.86	0.28	0.84
280	0.85	0.30	0.82
285	0.63	0.24	1.20

^a $\tau_1(\text{A})$ = Lebensdauer eines Spinzustandes in der Position A. ^b $T_1(\text{A})$ = longitudinale Relaxationszeit, der bei diesen Mehrspin-Systemen nur die Bedeutung einer effektiven Relaxationszeit zukommen kann.

^c $\tau(\text{A})^{-1} = k(\text{A})$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der zur Äquilibrierung der Kerne H_c und H_f (bei I) bzw. H_c und H_e (bei II) führenden Reaktion. ^d + A entspricht Position f in I. ^e ++ A entspricht Position c in II.

Die ermittelten Zeitkonstanten für das fluktuierende Verhalten von I in Benzol- d_6 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich nach der Eyring-Gleichung 1 durch Regressionsrechnung folgende Aktivierungsparameter ermitteln:

$$\log(k/T) = 10.32 - (\Delta H^\ddagger / (4.57 T)) + (\Delta S^\ddagger / 4.57) \quad (1)$$

$[\Delta H^\ddagger]$ (cal/mol); $[\Delta S^\ddagger]$ cal mol⁻¹ K⁻¹

$\Delta H^\ddagger = 11.3 \pm 1$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -21.4 \pm 3$ cal mol⁻¹ K⁻¹ und daraus $\Delta G_{293}^\ddagger = 17.6 \pm 1.5$ kcal/mol. Primär gelten diese nur für die Reaktion, die zum Austausch der chemischen Umgebungen von H_c und H_f führt. Für die gesamte Umlagerungsreaktion sind sie nur unter der Voraussetzung eines Synchronmechanismus gültig. Die angegebene "individuelle" Fehlerbreite ist grösser als die aus den Standardabweichungen der Regressionsrechnungen ermittelte, da geringe systematische Fehler bei der Durchführung der Messungen (siehe Beschreibung der Versuche) nicht völlig ausgeschlossen werden konnten [11]. Damit ist die Genauigkeit der Methode sehr begrenzt. Dieses gilt aber auch für das klassische Verfahren der Linienformanalyse.

Von diesen Aktivierungsparametern ist vor allem $\Delta S^\ddagger = -21.3$ cal mol⁻¹ K⁻¹ bemerkenswert. Eine mögliche Erklärung für diesen hohen negativen Wert ist der Ablauf der Reaktion über einen symmetrischen Übergangszustand, wie er in Fig. 3 skizziert ist. Um eine Symmetrie der Punktgruppe C_2 zu erreichen, ist eine definierte Stellung der weiteren Liganden CO und PPh₃ notwendig. Die Gesamtreaktion entspräche dann einer Teilrotation des Ringes um seine Bindungsachse zum Kobalt, relativ zu den weiteren Liganden.

Der Übergang zwischen den enantiomorphen Formen von I weist eine höhere Aktivierungsbarriere auf, als sie für die entsprechende Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_9)]$ gefunden wurde [2]. Einer der Gründe dafür ist in

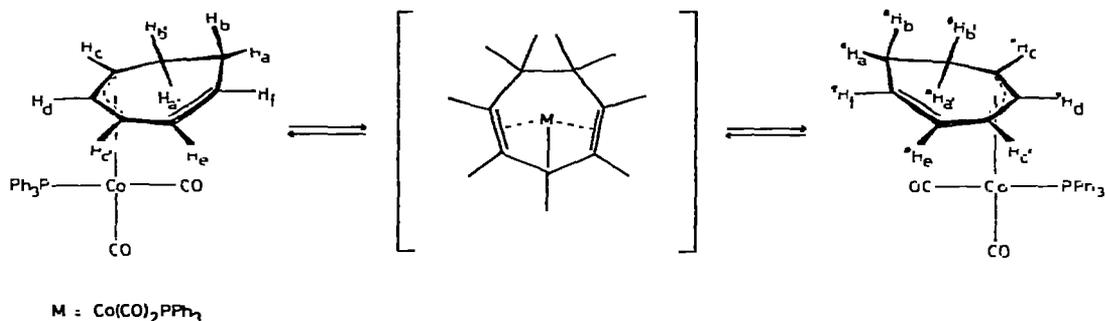


Fig. 3. Gleichgewichtsreaktion zwischen den Enantiomorphen von I.

den grossen Unterschieden in den Bindungseigenschaften von $3d$ - und $4d$ -Metallen zu suchen.

Prinzipiell können auch andere Cyclopolyenyl-Metall-Komplexe, die in α -Stellung zum an das Metall gebundenen π -System eine nicht koordinierte Doppelbindung haben, gerüstflexibles Verhalten analog zu I zeigen. Um dieses nachzuweisen, wurde auch $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (II) dahingehend untersucht.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II in Toluol- d_8 bei 275 K (Fig. 4, Tabelle 2) weist diese Substanz entgegen den vorgeschlagenen Strukturen [9] als $[\text{Co}(1,2,5,6,7-\eta\text{-C}_8\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ aus. Die Zuordnung der Signale gelang mit Hilfe von NMR-Experimenten bei 255 K. Damit wird die Vermutung von Green [12] bestätigt, dass hier die Ring-Metall-Bindung analog zu der in dem Kation $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_9)(\text{CO})_3]^+$ [7] ist.

Aus Fig. 4 ist am Beispiel der Protonen H_c und H_e ersichtlich, dass auch II gerüstflexibles Verhalten zeigt. Der Austausch der chemischen Umgebungen zwischen H_c und H_e führt bei Temperaturen über 260 K zu einem deutlichen Absinken der Intensität des Signals von H_c , wenn im NMR-Experiment mit $\nu(\text{H}_e)$ eingestrahlt wird.

Entsprechendes gilt für die Protonenpaare H_b/H_f und H_a/H_g . Aus experimentellen Gründen wurde das System anhand des Austausches zwischen H_c und H_e untersucht, wobei mit $\nu(\text{H}_e)$ eingestrahlt und die Intensität des Signals von H_c gemessen wurde. Die ermittelten Zeitkonstanten für das fluktuierende Verhalten von II sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Dabei gelten die obigen Vorbehalte für die Genauigkeit der gefundenen Daten bei den Werten für II verstärkt, da das Spektrum von II noch komplexer als das von I ist. Dieses wurde bei den grösseren Fehlerbreiten der für II angegebenen Werte berücksichtigt.

Die Werte gelten wiederum nur für die Reaktion, die zum Austausch der chemischen Umgebungen von H_c und H_e führt. Es erscheint jedoch wahrscheinlich, dass die Reorganisation des Bindungsgerüsts als Synchronprozess abläuft. Die folgenden Aktivierungsparameter wurden für das gerüstflexible Verhalten von II ermittelt: $\Delta H^\ddagger = 14.5 \pm 1.5$ kcal/mol. $\Delta S^\ddagger = -6.8 \pm 1.5$ cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$ und $\Delta G_{293}^\ddagger = 16.5 \pm 2$ kcal/mol.

Damit sind die freien Aktivierungsenthalpien der Umlagerungsreaktionen von I und II ähnlich, während ein grosser Unterschied in den Aktivierungsentropien besteht. Die geringere Absenkung der Entropie von II im Übergangszustand

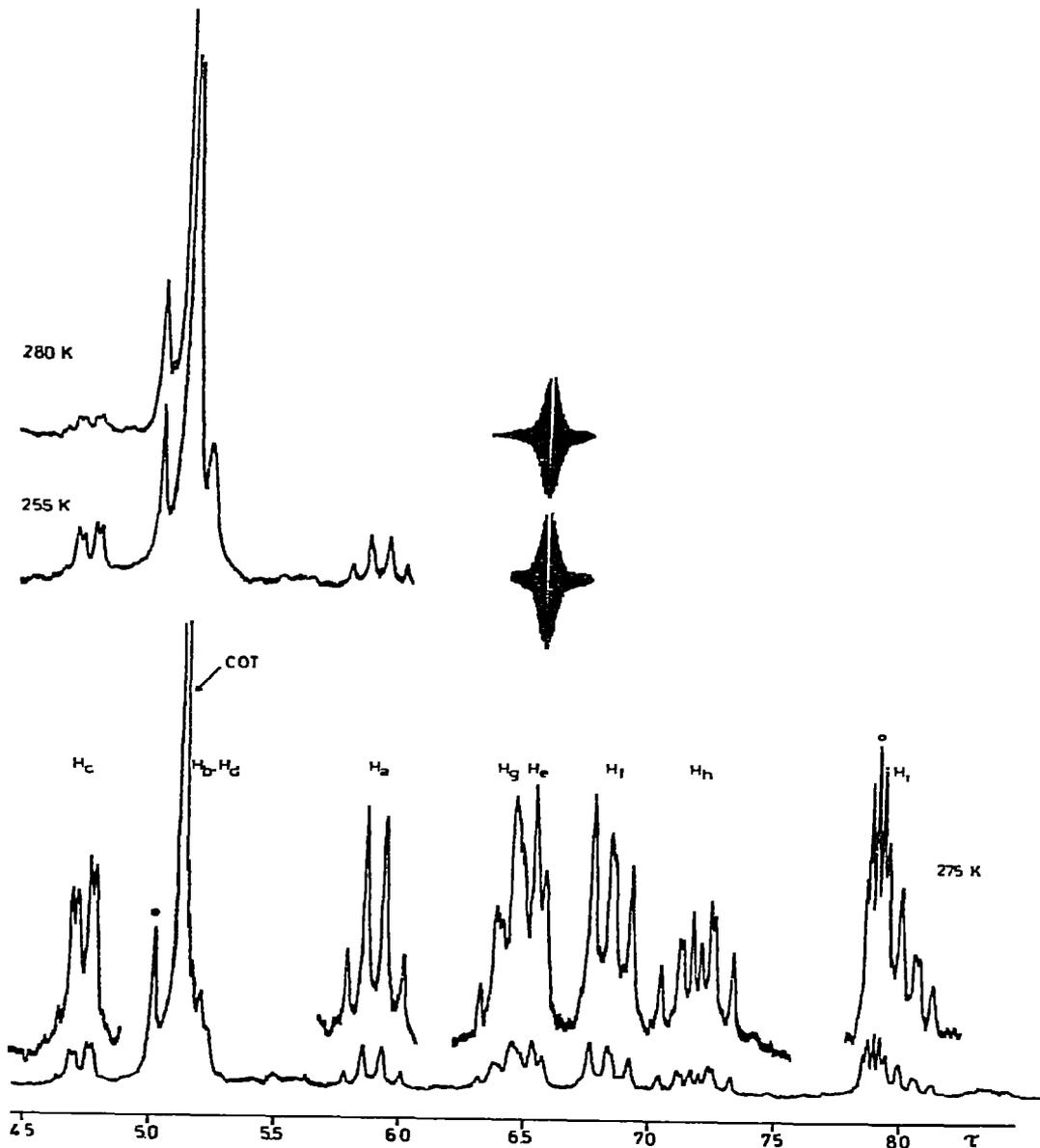


Fig. 4. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Co}(1,2,5,6,7\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ in Toluol- d_8 bei 275 K. \circ Lösungsmittelsignal als innerer Standard; \bullet Verunreinigung. Wird mit $\nu(\text{H}_c)$ eingestrahlt, nimmt abhängig von der Temperatur die Intensität des Signals von H_c ab. Das Signal der Verunreinigung kann als Vergleich dienen.

kann einmal darauf zurückgeführt werden, dass die (1,2,5,6,7- η - C_8H_9)- bzw. (1,2,3,6,7- η - C_8H_9)-Enantiomorphen als Grundzustände eine relativ starre, praktisch ringspannungsfreie Anordnung aufweisen. Andererseits ist anzunehmen, dass der Ligand C_8H_8 auch im Übergangszustand fluktuierend bleibt, da diese Umlagerungsreaktion sehr viel schneller abläuft als die hier diskutierte des C_8H_9 -Ringes. Das trägt zur Entropie des Übergangszustandes bei.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON [Co(C₈H₉)(C₈H₈)] IN TOLUOL-d₈^a

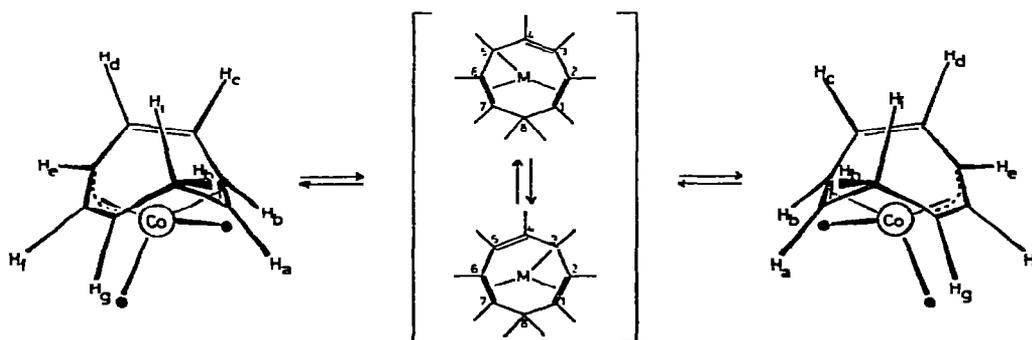
Zuordnung	Chemische Verschiebung τ (ppm)	Intensität	Kopplungskonstanten J (Hz)
H _c	4.73	1	$J(cb)$ 2.0, $J(cd)$ 7.0
COT	5.13	10	
H _b	5.1(4) ^b		
H _d	5.1(7) ^b		
H _a	5.89	1	$J(ab)$ 7.5, $J(ah)$ 7.3, $J(ai)$ 7.5
H _g	6.42	2	$J(ed)$ 4.2
H _e	6.51		
H _f	6.83	1	$J(fg)$ 7.0, $J(fe)$ 8.3
H _h	7.19	1	$J(hg)$ 8.9, $J(hi)$ -12.7
H _i	7.99	(1) ^c	$J(ig)$ 6.0

^a Bei 275 K, Aufnahmefrequenz 100 MHz, Lösungsmittel als innerer Standard: $\delta(C_6D_5-CD_2H) = \tau$ 7.90.^b Werte indirekt aus Entkopplungsexperimenten, rel. ungenau. ^c Die Intensität dieses Signals konnte in diesem Lösungsmittel wegen der Überlappung mit dem Lösungsmittel-Signal nicht genau bestimmt werden.

Das gerüstflexible Verhalten von II kann als konformative Inversion von C(3) und C(5) des C₈H₉-Liganden angesehen werden (siehe Fig. 5) und lässt sich als 1–3-Verschiebung einer Co–C-Bindung deuten. Dagegen muss die Umlagerung von I als Summe von drei 1–3-Verschiebungen bzw. einer 1–5- und einer 1–3-Verschiebung bezeichnet werden. Auch das stellt höhere Ansprüche an den Ordnungsgrad des Übergangszustandes bei I.

Das hier beschriebene fluktuierende Verhalten der an Kobalt(I) gebundenen Liganden Cycloheptadienyl und Cyclooctatrienyl würde bei entsprechender thermischer Stabilität der Komplexe in Lösung bei höheren Temperaturen zu einem ¹H-NMR-Grenzspektrum führen, das einer scheinbar symmetrischen Anordnung der Ringe entsprechen würde.

Für die Reaktivität von Komplexen dieser Art ist von Interesse, dass nach



● Koordinationsstellen des fluktuierenden Liganden Cyclooctatetraen (COT)

M = Co(COT)

Fig. 5. Gleichgewichtsreaktion zwischen den Enantiomorphen von II.

den dargelegten Vorstellungen Co—C- σ -Bindungen am Umlagerungsvorgang beteiligt sind. Dieses führt zu einer erhöhten Reaktivität und thermischen Labilität in Lösung.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ausgeführt. Die deuterierten Lösungsmittel waren mit einer NaPb-Legierung getrocknet (Fa. Merck) und frisch destilliert. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ wurde nach [8], $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ nach [9] hergestellt.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Varian XL-100-Kernresonanzspektrometer durchgeführt. Bei den zeitabhängigen NMDR-Messungen wurde ein externer Kompensationsschreiber zum Schreiber des XL-100 parallel geschaltet und die Signalintensität kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet.

NMDR-Experimente nach Forsén und Hoffman

Lösungen von I in Benzol- d_6 und von II in Toluol- d_8 wurden unter Vakuum in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Im Frequenz-sweep mit den ^2H -Signalen der Lösungsmittel als lock-Signale war der Drift auszuschliessen. Deshalb konnte die sweep-Frequenz auf die Resonanzfrequenz der zu beobachtenden Signale $\nu(\text{A})$ eingestellt werden, deren Intensität auf den externen Schreiber übertragen wurde. Systematische Fehler durch Bloch—Siegert-Shift bzw. generelle Störeffekte durch die Amplitude der Zweitfrequenz wurden weitgehend ausgeschaltet. Dazu wurde die Einstellung der sweep-Frequenz auf $\nu(\text{A})$, die Messung der Intensität bei "ausgeschalteter" Zweitfrequenz sowie die Messung des Signaluntergrundes durchgeführt, während die Amplitude der Zweitfrequenz mit $\nu = \nu(\text{B}) - 100$ Hz eingeschaltet war (A und B seien die miteinander in Wechselwirkung stehenden Protonen).

Der Signaluntergrund von H_f in I wurde -30 Hz neben dem Signal bestimmt, der von H_c in II bei $+20$ Hz neben der Resonanzfrequenz.

Sättigung wurde durch eine entsprechende Einstellung der Amplitude der justierten sweep-Frequenz vermieden. Durch die Anwesenheit des Quadrupolkerns ^{59}Co mit $I = 7/2$ war dieses wenig problematisch.

Bei I wurde das Signalpaar H_c/H_f zur Messung gewählt, da Kopplungen zwischen diesen Protonen am ehesten auszuschliessen waren und so Fehler durch Spinentkopplung oder einen Overhausereffekt nicht auftraten. Es wurde mit $\nu(\text{H}_c)$ eingestrahlt und die Intensität des Signals von H_f vermessen. Die Umkehrung des Experimentes (i.e. Einstrahlen bei H_f und Messen bei H_c) war wegen der Signalüberlappung von H_c und H_e nicht möglich.

Bei II schränkte das komplexe Spektrum mit vielen einander überlappenden Signalen die Messmöglichkeiten ein. Es wurde die Intensität des Signals von H_c während des Einstrahlens mit $\nu(\text{H}_e)$ gemessen. Dabei war die sweep-Frequenz bei $\nu = \nu(\text{H}_c) + [J(\text{cb}) + J(\text{cd})]/2$ justiert.

Die Möglichkeit einer allylischen Kopplung zwischen H_c und H_e und damit das Auftreten eines systematischen Fehlers durch Overhausereffekt und Entkopplung konnte bei dem Experiment weitgehend ausgeschaltet werden, da die Durchführung bei Temperaturen ≤ 255 K nicht zu einer Intensitätszunahme beim Signal von H_c führte.

Die einzelnen Messungen nach Fig. 2 wurden für jede Temperatur mindestens dreimal wiederholt und aus diesen Kurven durch Superposition graphisch ein Mittelwert gebildet. Die so erhaltene Zeitabhängigkeit von $M_2^A(t)$ wurde nach (2) durch Regressionsrechnung ausgewertet. Aus $\tau_1(A)$ wurde mit (3) und (4) die Geschwindigkeitskonstante $k = 1/\tau(A)$ ermittelt.

$$\ln[M_2^A(t) - M_2^A(t \rightarrow \infty)] = \text{const} - t/\tau_1(A) \quad (2)$$

$$1/\tau_1(A) = 1/T_1(A) + 1/\tau(A) \quad (3)$$

$$M_2^A(t \rightarrow \infty) = M_0^A(\tau_1(A)/T_1(A)) \quad (4)$$

Literatur

- 1 F.A. Cotton und T.J. Marks, *J. Organometal. Chem.*, **19** (1969) 237; F.A. Cotton, A. Davison, T.J. Marks und A. Musco, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6598; A.C. Szary, S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 662.
- 2 Th.H. Whitesides und R.A. Budruk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 302.
- 3 R. Hüttel, H. Dietl und H. Christ, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 2037; G. Parker, A. Salzer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **67** (1974) 131.
- 4 R.B. King und M.N. Ackermann, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 637.
- 5 M.A. Cairns und J.F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 2001; *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) 109.
- 6 M. Brookhart und E.R. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 7622.
- 7 M. Cooke, P.T. Draggett, M. Green, B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Yarrow, *Chem. Commun.*, (1971) 621.
- 8 P.V. Rinze, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 259.
- 9 A. Greco, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 285.
- 10 S. Forsen und R.A. Hoffman, *Acta Chem. Scand.*, **17** (1963) 1787; *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 2892; *ibid.*, **40** (1964) 1189.
- 11 P.W.N. M. van Leeuwen und A. P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, **22** (1970) 483.
- 12 M. Green, in *Organometallic Chemistry (Ann. Surv.)* Vol. 1, The Chemical Society, London, 1972, p. 350.