

Journal of Organometallic Chemistry, 92 (1975) 97–106
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ZUR UNTERSCHIEDUNG DER VALENZISOMEREN BEI CYCLO- BUTADIENYLRHODIUM- BZW. RHODACYCLOPENTADIEN —t-PHOS- PHIN-KOMPLEXEN MIT HILFE DER ^{31}P -NMR-SPEKTROSKOPIE

W. WINTER

*Chemisches Institut der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 74 Tübingen
 (W.-Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Dezember 1974)

Summary

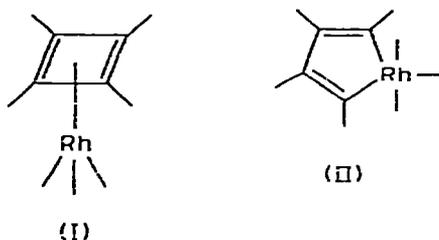
The intramolecular cyclisation of two acetylenic groups and RhL_3Cl (L = triphenylphosphine) affords either a rhodacyclopentadiene complex or the valence isomeric cyclobutadienylnrhodium complex. The ^{31}P NMR spectra of a number of rhodium complexes are investigated in order to determine the different oxidation states of rhodium. It is shown that a structural elucidation is possible on the basis of the Rh—P coupling constant. Further NMR parameters are discussed.

Zusammenfassung

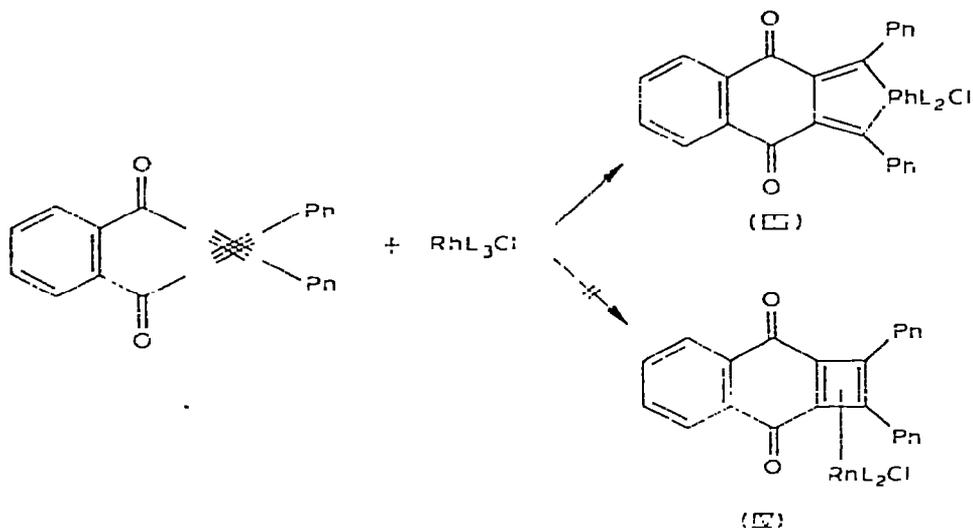
Die intramolekulare Cyclisierung von zwei Acetylengruppierungen und RhL_3Cl (L = Triphenylphosphin) liefert entweder einen Rhodacyclopentadien-Komplex oder den valenzisomeren Cyclobutadienylnrhodium-Komplex. An einer Reihe von Rhodium-Komplexen wird untersucht, ob sich die unterschiedliche Oxidationsstufe des Rhodiums im ^{31}P -Spektrum bemerkbar macht. Dabei zeigt es sich, dass die Rh—P-Kopplungskonstante eine Strukturentscheidung ermöglicht. Weitere NMR-Parameter werden diskutiert.

I. Einleitung

Über die Cyclisierung zweier Acetylengruppierungen mit Rhodium-Komplexen wurde (1968) sowohl von Collmann und Mitarb. [1] als auch von Wilkinson [2] berichtet. In der Folge erschien eine Reihe von Arbeiten zu diesem Thema [3-9]. Ein häufig wiederkehrendes Problem ist hierbei die Unterscheidung der beiden Valenzisomeren I und II. In einigen Fällen gelang eine Zuordnung zum Typ I oder II aufgrund von Abbaureaktionen [4,10] und ^1H - bzw. ^{19}F -NMR- und IR-Daten [2,3].



In den meisten Fällen ist eine sichere Unterscheidung jedoch nur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse möglich [5-7], wie z.B. bei dem von Müller und Langer [11] dargestellten Komplex III.



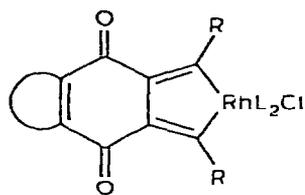
Wie Hoppe und Mitarb. [12] fanden, entsteht der Rhodacyclopentadien-Komplex (III) und nicht der ebenfalls in Betracht gezogene Cyclobutadienyl-Komplex (IV).

Mit den üblichen spektroskopischen Methoden wie IR, UV, ^1H - und ^{13}C -NMR konnte eine Entscheidung zwischen III und IV nicht getroffen werden. Ein Umstand wurde bisher jedoch nicht berücksichtigt: Die Strukturen III und IV unterscheiden sich unter anderem in der Oxidationsstufe des Rhodiums: Rh^{III} bei III und Rh^{I} bei IV. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, anhand der ^{31}P -NMR-Signale der PPh_3 -Liganden Aussagen über die Oxidationsstufe des Rhodiums zu treffen. Darüber soll im folgenden berichtet werden.

II. ^1H - ^{31}P -FT-NMR-Spektren

Ausgangspunkt der Messungen war der Rhodiumkomplex III, dessen Geometrie, wie bereits erwähnt, mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt wurde (die PPh_3 -Liganden besetzen die Spitzen einer trigonalen Bipyramide). Den in der Folge dargestellten Komplexen (Va-Vf) wurde aufgrund

ihrer Darstellung und ihres reaktiven Verhaltens dieselbe Konfiguration zugeschrieben.



(Va-Vf)

Die Tabelle 1 enthält die zugehörigen ^{31}P -NMR-Daten. Man erhält in allen Fällen scharfe Dublett-Signale (Kopplung $^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}$), was mit äquivalenten, *trans*-ständigen PPh_3 -Liganden im Einklang steht.

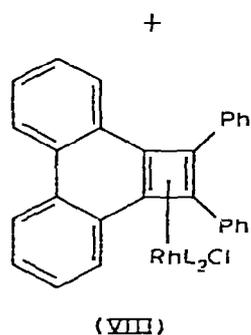
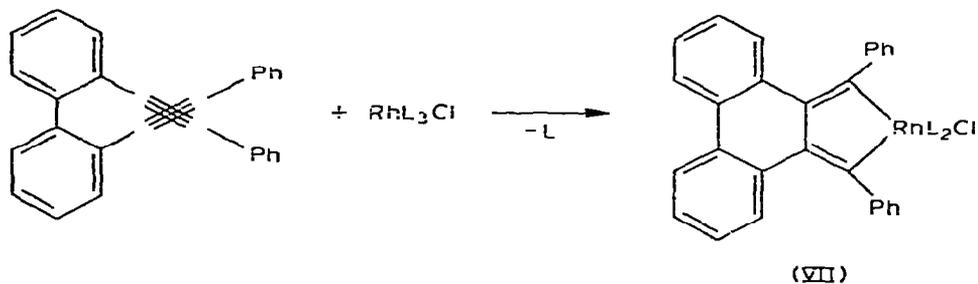
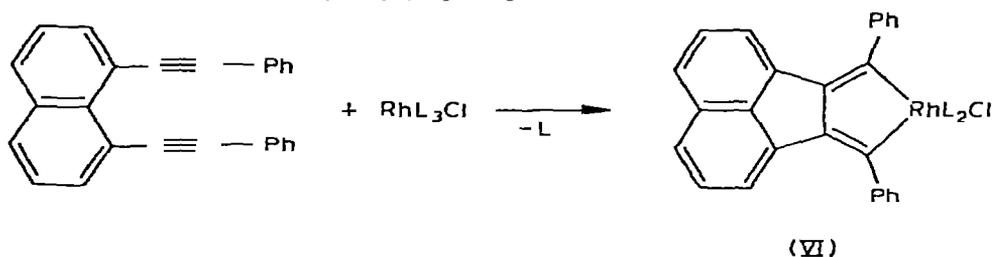
Weitere Rhodium-Komplexe der Struktur VI, VII und VIII fanden Müller

TABELLE 1

$\{^1\text{H}\}-^{31}\text{P}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE III UND Va-Vf (CHCl_3 , 30°C)

		a	Lit.	δ (ppm) H_3PO_4 ext.	$J(\text{RhP})$ (Hz)
III		C_6H_5	11	-25.6	120
Va		C_6H_3	13	-26.3	122
Vb		C_6H_3	14	-26.9	122
Vc		C_6H_3	15	-25.0	125
Vd		C_6H_3	16	-26.1	120
Ve		$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$	17	-25.6	120
Vf		$\beta\text{-Tolu.}$	18	-25.6	122

und Thomas [10] bei der Umsetzung von 1,8-Bis(phenylacetylenyl)naphthalin und 2,2'-Bis(phenylacetylenyl)biphenyl.



Die Strukturzuordnung der grünen Komplexe VI und VII trafen die Autoren unter anderem auf Grund der Ergebnisse der katalytischen Hydrierung: Das Übergangsmetall wird abgespalten und es entsteht Dibenzyl-acenaphthen bzw. -phenanthren. Im Vergleich dazu erhält man aus dem ziegelroten Cyclobutadien-Komplex das entsprechende Cyclobuten-Derivat. Diese Beweisführung beruht allerdings darauf, dass man nach einer Folge von Reaktionsschritten auf die Struktur des Ausgangszustandes schliesst. Ist diese Voraussetzung zulässig, dann wäre dies der erste in der Literatur beschriebene Fall, bei dem die beiden Valenzisomeren Rhodacyclopentadien (VII) und Cyclobutadienylrhodium (VIII) in Substanz vorliegen.

Die beiden grünen Komplexe VI und VII zeigen nun im $\{^1\text{H}\}-^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, analog zu III und (Va-Vf), ein scharfes Dublett bei $\delta -22.8$ bzw. -22.4 ppm mit einer Rh-P-Kopplungskonstante von 122 bzw. 127 Hz.

Der ziegelrote Komplex VIII liefert jedoch, je nach Temperatur, Lösungs-

mittel und Konzentration unterschiedliche ^{31}P -Signale: In verdünnter Lösung bei 30°C (Benzol) erhält man ein Singulett bei -29 ppm. Bei höherer Konzentration (z.B. in CHCl_3) erscheint zusätzlich ein breites Signal im Bereich von -28 bis -18 ppm, wobei mit zunehmender Konzentration das scharfe Singulett bei -29 ppm an Intensität verliert. Die Figur 1 zeigt nun die ^{31}P -Spektren einer gesättigten Lösung von VIII bei verschiedenen Temperaturen (das Signal bei höherem Feld entspricht PPh_3 als ext. Standard).

Die breite Absorption spaltet bei ca 27°C in ein breites Dublett auf und bei weiterem Abkühlen bis auf -20°C erscheint nur noch ein scharfes Dublett bei -23.5 ppm (bez. auf H_3PO_4 , $J(\text{RhP})$ 144 Hz), während das Signal bei -29 ppm verschwunden ist.

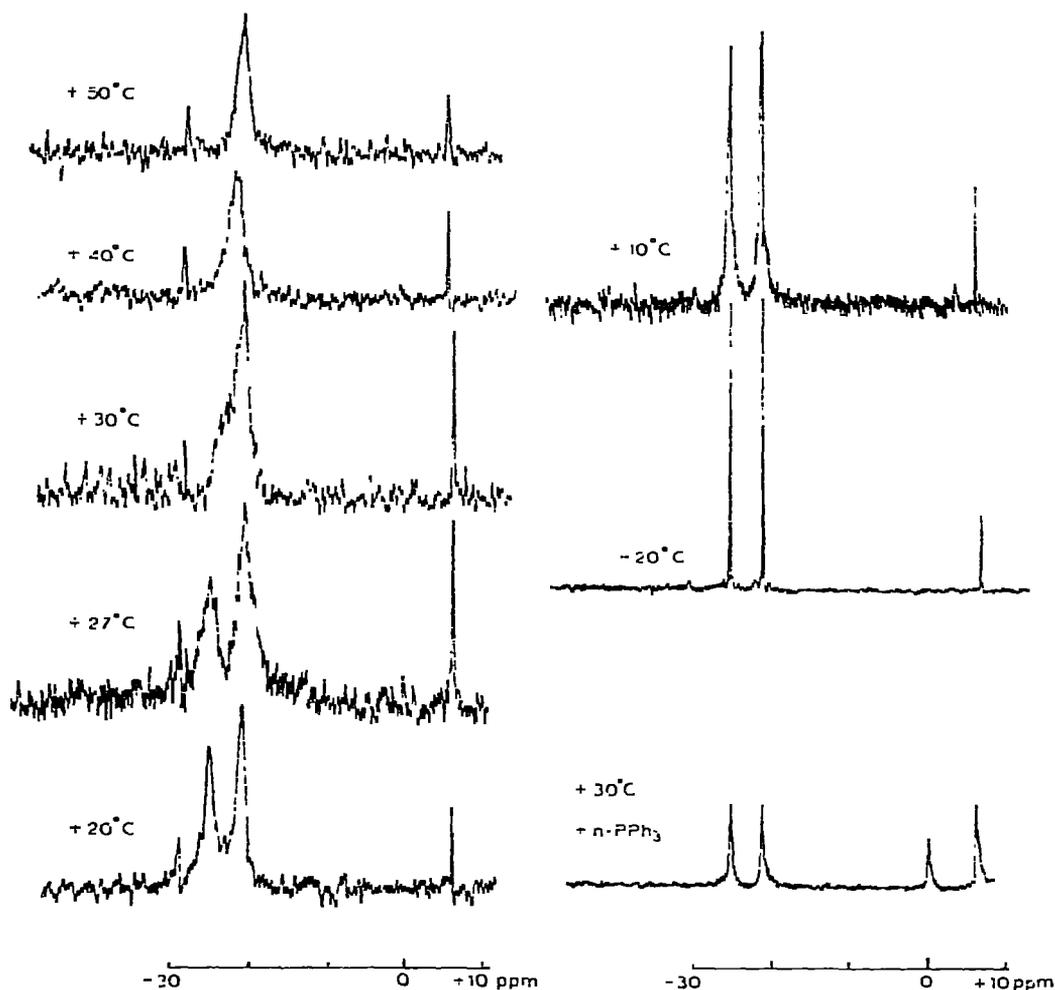
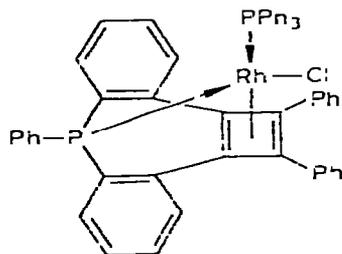


Fig. 1. $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum des Komplexes VIII bei verschiedenen Temperaturen (CHCl_3 , ext. Standard PPh_3).

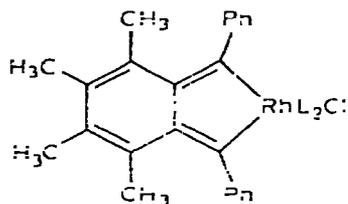
Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass bei Temperaturen ab 27°C ein schneller Austausch der koordinierten PPh_3 -Liganden erfolgt, so dass die Rh—P-Kopplung zusammenbricht. Wie Versuche mit H_3PO_4 als ext. Standard zeigen, wird unkoordiniertes PPh_3 bei $\delta +6$ ppm nicht registriert. Gestützt wird dieses Modell durch die Tatsache, dass die breite Absorption bei +30°C in ein Dublett aufspaltet, wenn PPh_3 im Überschuss zur Messlösung gegeben wird. In diesem Fall wird auch unkoordiniertes PPh_3 registriert (vgl. Fig. 1, H_3PO_4 ext.). Welcher Spezies das Signal bei -29 ppm zuzuordnen ist, kann augenblicklich nicht entschieden werden.

Als weiteres Beispiel für einen Cyclobutadienylrhodium—Phosphin-Komplex sei der kürzlich von Winter [19] beschriebene Komplex IX angeführt. Aus sterischen Gründen ist bei IX die Rhodacyclopentadien-Struktur auszuschliessen. Demnach sollte das ^{31}P -Spektrum typische Merkmale für Cyclobutadienylrhodium—Phosphin-Komplexe aufweisen. Wie zu erwarten, erhält man ein ABX-Spektrum aus zwei Quartetts: bei $\delta -45.3$ ppm (Siebenring-P-Atom, $J(\text{RhP})$ 173 Hz, $^2J(\text{PP}')$ 36 Hz) und $\delta -32.3$ ppm (PPh_3 , $J(\text{RhP})$ 158 Hz, $^2J(\text{PP}')$ 36 Hz, CHCl_3 , 30°C, $\{^1\text{H}\}$ -breitbandentkoppelt).

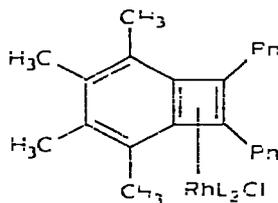


(IX)

Weiterhin sei noch auf einen von Döring und Straub [20] kürzlich dargestellten violetten Komplex hingewiesen, dem nach IR, Elementaranalyse und chemischer Reaktionsfähigkeit die Struktur Xa oder Xb zukommt. Das $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -Spektrum in Benzol/ CHCl_3 zeigt ein scharfes Dublett bei $\delta -26.5$ ppm mit $J(\text{RhP})$ 129 Hz.



(Xa)



(Xb)

III. Diskussion

Die ^{31}P -Spektren der Komplexe III, Va-Vf und VI-X liefern folgende Mess-

größen: (A) chemische Verschiebung δ (ppm), (B) Kopplungskonstante $J(\text{RhP})$ (Hz, $I(\text{Rh}) \frac{1}{2}$, $^{103}\text{Rh} = 100\%$ natürl. Vorkommen) und (C) evtl. Kopplungskonstante $^2J(\text{PP})$ (Hz).

(A) δ -Werte

Betrachtet man zunächst die δ -Werte der gemessenen Komplexe, die im Bereich von -22 bis -27 ppm liegen, so fällt vor allem der violette Cyclobutadien-Komplex IX auf, dessen ^{31}P -Resonanzsignale deutlich bei tieferem Feld liegen ($\delta -32.3$ bzw. -45.3 ppm). In der Literatur sind bisher einige ^{31}P -NMR-Messungen an Rhodium-Phosphin-Komplexen beschrieben worden: Die quadratisch planaren Rh^{I} -Komplexe RhL_2X [21-25] mit δ -Werten von -27 bis -31.5 ppm (P *cis* zu Halogen) und -43 bis -48 ppm (P *trans* zu Halogen), die Rh^{I} -Komplexe $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2\text{Cl}$ [22,25] mit $\delta -29$ ppm (für L = t-Alkylphosphin bzw. -phosphit variieren die δ -Werte von -14 bis -124 ppm [26]) und die oktaedrischen Rh^{III} -Komplexe *mer*- RhL_3X_3 ($\delta +7.8$ bis -37.8 ppm, je nach Ligand X bzw. L [23,27]).

Wie diese Beispiele zeigen, sind die δ -Werte für Oxidationsstufe des Rhodiums nicht typisch; sie hängen vielmehr vom Ligand L ab, sowie von der Geometrie des Komplexes und der Elektronegativität der Nachbaratome. Daher kann die chemische Verschiebung zur Strukturentscheidung zwischen I und II nicht herangezogen werden. Wie die isomeren Komplexe VII und VIII zeigen, beträgt der Unterschied zwischen Rh^{III} und Rh^{I} lediglich 0.9 ppm! Die auffällige Verschiebung der ^{31}P -Signale bei IX nach tiefem Feld hat im wesentlichen zwei Gründe: 1. Liegen *cis*-ständige Phosphin-Liganden im Komplex vor, wie z.B. in $\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$, so ist die chemische Verschiebung ($\delta_1 -32.2$, $\delta_2 -48.9$ ppm) dieser Liganden bei tieferem Feld zu registrieren als bei $\text{RhCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}$ ($\delta -29.1$ ppm), mit nur *trans*-ständigen Phosphin-Liganden. 2. Phosphin-Liganden in *trans*-Stellung zu Halogen absorbieren generell bei tieferem Feld [23,27].

(B) Rh-P-Kopplungskonstante

Die Kopplungskonstante $J(\text{RhP})$ scheint bezüglich der Strukturelemente I und II wesentlich aussagekräftiger zu sein. Sämtliche gemessenen Komplexe liefern Kopplungskonstanten von 120-129 Hz, mit Ausnahme jener, für die eine Cyclobutadienylrhodium(I)-Struktur postuliert wurde. Das beste Beispiel hierzu sind die Valenzisomeren VII und VIII mit $J(\text{RhP})$ 127 und 144 Hz. Wie schon früher beobachtet [23,25], sind die Rh-P-Kopplungskonstanten von Rh^{I} -Komplexen grösser als die bei Rh^{III} -Komplexen. Dabei hat es sich gezeigt, dass zueinander *trans*-ständige Liganden $J(\text{RhP})$ -Werte von 80-90 Hz bei Rh^{III} - und 124-146 bei Rh^{I} -Komplexen liefern. Es sei allerdings betont, dass es sich hierbei um Rh^{I} - und Rh^{III} -Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Geometrie handelt. Ein typisches Beispiel ist $\text{Rh}[\text{P}(\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2\text{Cl}$ mit $J(\text{RhP})$ 143 Hz und $\text{H}_2\text{Rh}[\text{P}(\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2\text{Cl}$ mit 90 Hz [25]. Demgegenüber sind die unterschiedlichen Rh-P-Kopplungskonstanten der beiden pentakoordinierten Komplexe VII und VIII wesentlich aussagekräftiger und zeigen unmittelbarer den Einfluss der Oxidationsstufe des Rhodiums, da in beiden Komplexen sowohl die Zusammensetzung als auch die Koordinationszahl dieselbe ist.

Der Grund, warum $J(\text{RhP})$ bei dem Rh^{I} -Komplex VIII grösser ist, liegt vermutlich darin, dass die $\text{Rh}-\text{P}$ -Bindung in VIII höheren s -Charakter hat als in VII. Wie Pidcock, Richards und Venanzi [28] anhand der Gleichung von Pople [29] gezeigt haben, hängt die Grösse der $\text{Pt}-\text{P}$ -Kopplungskonstante im wesentlichen von dem "Fermi contact-term" α ab, der den s -Charakter der Metall-Phosphor-Bindung beschreibt. Dieses Modell lässt sich auf die Valenzisomeren VII und VIII übertragen: Im Rhodacyclopentadien-System VII liegen $\text{Rh}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen vor. Dabei werden vermutlich grösstenteils die sp^2 -Hybridorbitale des Rhodiums als Bindungsorbitale geeigneter Symmetrie herangezogen. Dies bedeutet aber, dass die $\text{Rh}-5s$ -Elektronen zu einem geringeren Ausmass an der $\text{Rh}-\text{P}$ -Bindung beteiligt sind. Im π -Komplex VIII sind dagegen eher die p - bzw. d -Orbitale des Rhodiums an der Cyclobutadien-Rhodium-Bindung beteiligt, so dass hier ein höherer s -Hybridanteil der $\text{Rh}-\text{P}$ -Bindung vorliegt.

Ähnliche Überlegungen erklären auch die unterschiedlichen $J(\text{RhP})$ -Werte im Cyclobutadien-Komplex IX: Das Auftreten von zwei Quadrupletts beweist die Existenz von zwei nicht-äquivalenten P-Atomen. Diese koppeln unterschiedlich mit ^{103}Rh (158 und 173 Hz). Die Struktur mit *trans*-ständigen P-Atomen ist auszuschliessen, da nicht-äquivalente, *trans*-ständige Phosphin-Liganden $^2J(\text{PP}')$ -Werte von 400-500 Hz liefern [30], während man bei IX $^2J(\text{PP}')$ 36 Hz erhält. Somit muss das Siebenring-P-Atom zum Cl *trans*-ständig sein. Wie bereits bekannt [22,23,25,27], sind es die P-Atome "*trans*" zu Halogen, die die höhere $\text{Rh}-\text{P}$ -Kopplungskonstante aufweisen. Daher lässt sich das Quadruplett bei $\delta -45.3$ ppm dem Siebenring-P-Atom zuordnen. Dieser "*trans*-Effekt", der an Platin-Phosphin-Komplexen bereits beobachtet wurde, beruht auf einem induktiven, *trans*-gerichteten σ -Effekt der $\text{Rh}-\text{Cl}-\sigma$ -Bindung [28].

Nach dem bisher vorliegenden Material kann vorläufig geschlossen werden, dass Strukturen vom Typ II $\text{Rh}-\text{P}$ -Kopplungskonstanten von ca. 120-130 Hz liefern (= Rh^{III}), während das Strukturelement I $J(\text{RhP})$ -Werte > 140 Hz aufweist (= Rh^{I}). Aus diesem Grund kommt dem Komplex X mit hoher Wahrscheinlichkeit die Struktur Xa zu.

(C) P-P-Kopplungskonstante

Die Kopplungskonstanten $^2J(\text{PP})$ der *trans*-ständigen PPh_3 -Liganden in den Komplexen III, Va-Vf, VI-VIII und X können aus dem ^{31}P -Spektrum nicht ermittelt werden, da beide P-Atome äquivalent sind. Die $^2J(\text{PP})$ -Bestimmung wäre zum einen möglich, wenn unterschiedliche Phosphin-Liganden am Rhodium koordiniert wären. Die Darstellung solcher Komplexe dürfte jedoch sehr schwierig sein. Zum anderen ist die Ermittlung der $^2J(\text{PP})$ -Werte bei identischen, sek. Phosphin-Liganden aus dem $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum möglich [31]. Wie erste Messungen zeigen, ist der Einfluss der Oxidationsstufe des Rhodiums recht deutlich: z.B. ist $^2J(\text{PP})$ bei *trans*- $\text{Rh}(\text{CO})[\text{PH-t-Bu}_2]_2\text{Cl}$ 321 Hz und bei *trans*- $\text{Rh}(\text{CO})[\text{PH-t-Bu}_2]_2\text{Cl}_3$ 495 Hz [31]. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die hier beschriebenen Komplexe ist allerdings auch hier nicht ohne weiteres möglich, da die Darstellung von Komplexen des Typs I oder II mit sek. Phosphinen (bzw. PH_2R und PH_3) bisher nicht untersucht wurde.

Die P-P-Kopplungskonstante der *cis*-P-Atome im Komplex IX mit 36 Hz verdeutlicht ebenfalls die Zugehörigkeit zu Rh^{I} (Rh^{I} 36-38 Hz, Rh^{III} 17-30 Hz [23,27,32,33]).

Was die Vorzeichen der $J(\text{RhP})$ - und ${}^2J(\text{PP})$ -Werte anbetrifft, so ist vermutlich $J(\text{RhP})$ positiv und ${}^2J(\text{PP})$ negativ, wie Goodfellow [33] anhand von Doppelresonanz-Messungen zeigen konnte.

IV. Experimentelles

Die Darstellung der gemessenen Komplexe erfolgt gemäss den Literaturangaben; der Komplex Vc wird analog Vb dargestellt [34,15]. Zur Bereitung der Messlösung stellt man eine gesättigte Lösung (30°C) her, um Dissoziationsprozesse zurückzudrängen. Die verwendeten Lösungsmittel werden nach den üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt, um die Triphenylphosphinoxid-Bildung zu verhindern ($\delta -27.4$ ppm). Die Proberöhrchen hatten einen Durchmesser von 10 mm; als ext. Standard wurde eine 0.1 molare H_3PO_4 -Lösung in D_2O (Lock) verwendet. Bei der temperaturabhängigen Messung des Komplexes VIII wurde eine 0.1 molare PPh_3 -Lösung in Aceton- d_6 (Lock) als Referenzsubstanz herangezogen, wobei zu berücksichtigen ist, dass das PPh_3 -Signal eine Temperaturabhängigkeit von $+0.3$ ppm/10°C (nach tieferen Temperaturen) zeigt.

Sämtliche Messungen wurden an einem Bruker HFX-90-Gerät (mit Pulse-Fourier-Technik und ${}^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung) ausgeführt (36.43 MHz).

Dank

Herrn Prof. Dr. Eugen Müller danke ich für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Chem. G. Döring für die Bereitstellung einer Probe (X), Herrn Dipl.-Chem. H. Kolshorn für anregende Diskussionen und Frl. S. Naumann für geschickte experimentelle Arbeiten.

Literatur

- 1 J.P. Collmann, J.W. Kang, W.F. Little und M.F. Sullivan, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1298.
- 2 J.T. Magee und G. Wilkinson, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 542.
- 3 W. Keim, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 191.
- 4 S. McVey und P.M. Matulis, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 169.
- 5 L.R. Bateman, P.M. Matulis und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7292.
- 6 G.G. Cash, J.F. Hellung, M. Mathew und G.J. Palenik, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 277.
- 7 M. Kooti und J.F. Nixon, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 1031.
- 8 R.B. King und M.N. Ackermann, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 431.
- 9 E. Müller, *Synth.*, (1974) 761, s.d. weitere Lit.
- 10 E. Müller, R. Thomas und G. Zounstas, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 758 (1972) 16.
- 11 E. Müller und E. Langer, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 731.
- 12 E. Müller, E. Langer, H. Jäckle und H. Muhm sowie W. Hoppe, R. Graziani, A. Gieren und F. Brandl, *Z. Naturforsch. B*, 26 (1971) 305.
- 13 E. Müller und W. Winter, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 14 E. Müller und W. Winter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2523.
- 15 W. Winter, unveröffentlicht.
- 16 E. Müller und W. Winter, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 1876.
- 17 E. Müller, E. Luppold und W. Winter, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 237.
- 18 E. Müller, C. Beissner, H. Jäckle, E. Lange, H. Muhm, G. Odenigbo, M. Sauerbier, A. Sergnitz, D. Streichfuss und R. Thomas, *Ann. Chem.*, 754 (1971) 64.
- 19 W. Winter, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 20 Private Mitteilung, vgl. dazu G. Döring, Diplomarbeit, Tübingen 1974.
- 21 D.R. Eaton und S.R. Stuart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4170.
- 22 T.H. Brown und P.J. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3378.

- 23 T.H. Brown und P.J. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2359.
- 24 P. Meakin, J.P. Jesson und C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 3240.
- 25 C.A. Tolman, P.Z. Meakin, D.L. Lindner und J.P. Jesson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2762.
- 26 C. Rüger, A. Mehlhorn und K. Schwetlick, *Z. Chem.*, **14** (1974) 196.
- 27 B.E. Mann, C. Masters und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, (1972) 704.
- 28 A. Pidcock, R.E. Richards und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1707.
- 29 J.A. Pople, *Mol. Phys.*, (1958) 216.
- 30 M.A. Bennett, R.N. Johnson, G.B. Robertson, I.B. Tomkins und P.O. Whimp, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) C43.
- 31 A. Bright, B.E. Mann, C. Masters, B.L. Shaw, R.M. Slade und R.E. Stambank, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1826.
- 32 S.O. Grim und R.A. Ference, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2** (1966) 205.
- 33 R.J. Goodfellow und B.F. Taylor, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, (1974) 1676.
- 34 W. Winter und E. Müller, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2127.