

## ÜBER PHOSPHIN-KOMPLEXE III\*. DIE $^1\text{H}$ -NMR-SPEKTREN DER *cis*-BISPHOSPHIN-TETRACARBONYL- KOMPLEXE DER ELEMENTE CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM

E. MOSER UND E. O. FISCHER

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Juli 1968)

### SUMMARY

The  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the *cis*-bisphosphine tetracarbonyl complexes of chromium, molybdenum and tungsten have been analyzed in terms of coupling constants and chemical shifts. The obtained parameters are discussed and compared with values from comparable complexes.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Analyse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der *cis*-Bisphosphin-tetracarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram wurden Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen erhalten. Die gewonnenen Parameter werden diskutiert und mit Werten von vergleichbaren Verbindungen verglichen.

### EINLEITUNG

In jüngster Zeit haben sich zahlreiche Arbeiten mit der Interpretation und Analyse der komplexen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Übergangsmetallkomplexen, die zwei oder mehr Organophosphin-Liganden enthalten, beschäftigt<sup>2-12</sup>. Im folgenden sollen die Analyse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der *cis*-Bisphosphin-tetracarbonyl-Komplexe der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram<sup>1</sup> und die daraus erhaltenen NMR-Parameter diskutiert werden.

### ANALYSE DER $^1\text{H}$ -NMR-SPEKTREN

Die NMR-Spektren der Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) sind Sonderfälle des allgemeinen Typs  $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}'_n$  ( $\text{A} = \text{P}, \text{X} = \text{H}$ ) mit  $n = 3$ . Für eine vorläufige Analyse des X-Teiles (nach Ref. 13 und 14) halten wir eine Annahme von  $J(\text{XX}') = 0$  für gerechtfertigt, einmal wegen der geringen Zahl der Linien im Protonenspektrum, zum anderen, weil Proton-Proton-Kopplungen über vier Bindungen in der Regel klein sind und in offenkettigen Systemen gewöhnlich in der Grössenordnung von 1

\* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

Hz oder sogar darunter liegen<sup>15</sup>. Wäre  $J(XX')$  von merklicher Grösse, so wären zusätzliche Linien zu erwarten<sup>16</sup>.

Im X-Spektrum können  $(2n + 1)$  Paare, in unserem Falle also sieben, symmetrisch in Bezug auf  $\nu_X$  angeordneter Linien auftreten. Das auffallendste Paar, in dem die Hälfte der Gesamtintensität vereinigt ist, besitzt den Abstand  $N = |J(AX) + J(AX')|$ . Es wird in seiner Intensität durch Überlagerung mit anderen Linien noch verstärkt. Die Intensität zweier Linienpaare, die ausserhalb des  $N$ -Paares weit vom Zentrum entfernt zu erwarten wären, ist praktisch null. Die restlichen Paare, die sich teilweise überlagern, liegen innerhalb des intensiven  $N$ -Paares, was bedeutet, dass  $J(AX)$  und  $J(AX')$  gleiches Vorzeichen haben. Das relative Vorzeichen von  $J(AA')$  kann jedoch nicht aus dem Spektrum entnommen werden.

TABELLE 1

AUS DEN <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER *cis*-BISPHOSPHIN-TETRACARBONYL-KOMPLEXE VON CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM ERHALTENE PARAMETER

Messungen mit Varian A 60.

	Cr	Mo <sup>a</sup>	W
$\tau(\text{PH}_3)$ (ppm)	6.26 <sup>b</sup>	8.14 <sup>c</sup>	7.85 <sup>c</sup>
$J(\text{PH})$ (Hz)	$\pm 316.5$	$\pm 313.6$	$\pm 328.1$
$J(\text{PH}')$ (Hz)	$\pm 13.9$	$\pm 9.9$	$\pm 10.9$
$J(\text{PP}')$ (Hz)	26.2	18.9	13.4

<sup>a</sup> Durch Verbesserung der Analyse sind die Kopplungskonstanten gegenüber Ref. 1 gering verändert.

<sup>b</sup> Ca. 5–10%ige Lösung in  $\text{DCCl}_3$  gegen int. TMS. <sup>c</sup> Ca. 5–10%ige Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegen ext. TMS.

TABELLE 2

GEMESSENE UND BERECHNETE LINIENPAARABSTÄNDE DER <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER *cis*-BISPHOSPHIN-TETRACARBONYL-KOMPLEXE VON CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM

Cr		Mo		W	
Gem.	Ber.	Gem.	Ber.	Gem.	Ber.
330.4	330.4	323.5	323.5	339.0	339.0
277.5	277.5	285.5	285.5	304.0	304.0
330.4	330.0	323.5	323.3	330.0	330.9
302.0	302.0	303.5	303.5	317.0	317.0
302.0	302.4	303.5	303.7	317.0	317.1

In Tabelle 1 sind die aus der Analyse gewonnenen Parameter aufgeführt; der Fehler der Kopplungskonstanten dürfte sich auf etwa 0.5–1.0 Hz belaufen. Tabelle 2 gibt die gemessenen und berechneten Abstände der Linienpaare wieder. In Fig. 1 ist als Beispiel das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$  zusammen mit einem aus berechneten Linienpositionen gezeichneten Spektrum abgebildet.

## DISKUSSION

### (1). Spektrentyp

Die zur Feststellung chemischer und kernmagnetischer Äquivalenz gebräuch-

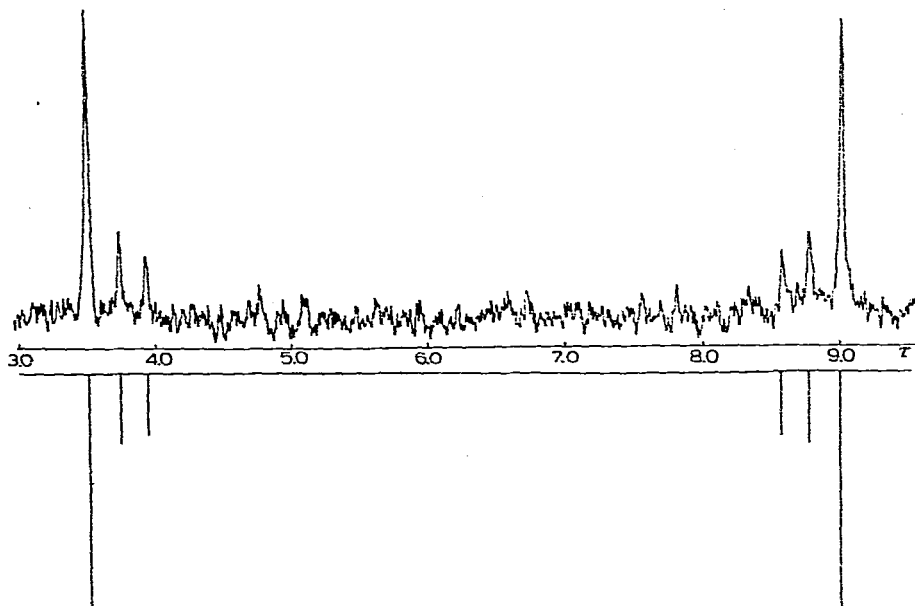


Fig. 1. Gemessenes und berechnetes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *cis*-Bisphosphintetracarbonylchrom(0).

lichen Kriterien<sup>17</sup> lassen erkennen, dass kernmagnetische Nichtäquivalenz vorliegt und daher ein Spektrum des allgemeinen Typs  $X_nAA'X'_n$ , nämlich ein  $X_3AA'X'_3$ -Spektrum, resultiert. Dementsprechend wird ein  $XAA'X'$ -Spektrum bei Bis(diphenylphosphin)-tetracarbonylmolybdän beobachtet<sup>18</sup>. Ähnliche Spektren mit gleichen Charakteristika liefern Trifluor- und Fluororganophosphin-Komplexe (z.B. Ref. 19–22); jedoch liegen dort alle oder ein Teil der schwächeren Linien ausserhalb des charakteristischen *N*-Paares, was auf entgegengesetztem Vorzeichen von  $J(\text{AX})$  und  $J(\text{AX}')$  beruhen dürfte<sup>14</sup>. Bei Methylorganophosphin-Komplexen treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Muster auf, "Tripletts" und "Dubletts"<sup>2–12</sup>; die grosse Zahl miteinander koppelnder Kerne und besonders die kleinen  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten lassen nämlich dann bei  $|J(\text{AA}')| \gg |J(\text{AX}) - J(\text{AX}')|$  die schwächeren Linienpaare zwischen das *N*-Paar zusammenfallen, während bei  $|J(\text{AA}')| \ll |J(\text{AX}) - J(\text{AX}')|$  die schwächeren Paare dieses verstärken, so dass das Protonenspektrum das Aussehen eines "scheinbar einfachen 1:2:1-Tripletts bzw. 1:1-Dubletts" annimmt<sup>14,23,24</sup>. Da diese Spektren sehr komplex sind, waren bisher nur wenige Teil- oder Gesamtanalysen möglich<sup>6,9–12</sup>. In unserem Falle ergeben sich jedoch wegen der grossen  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungen und der geringen Zahl koppelnder Kerne relativ einfache Spektren.

## (2). Chemische Verschiebung

Aus den Tabellen 1 und 3 lassen sich bezüglich der chemischen Verschiebung zwei Tatsachen ablesen:

1. Die  $\tau$ -Werte der Protonen am Phosphor sind in allen Komplexen kleiner als im freien Phosphin. Dies gilt übrigens auch für Diphenylphosphin-carbonyl-Komplexe<sup>18</sup>.

Die Verschiebung der Resonanzabsorption nach tieferen Feldern lässt sich

unter der grob vereinfachenden Annahme, dass im wesentlichen die Elektronendichte in der Umgebung der Protonen für die Abschirmung verantwortlich ist<sup>29</sup>, verstehen. In Reihen vergleichbarer Verbindungen ist es nämlich möglich gewesen, die Abnahme der Abschirmung, besonders beim Übergang vom dreifach- zum vierfachkoordinierten Phosphor, durch induktive Effekte zu erklären<sup>30,31</sup>. Die  $\tau$ -Werte der Übergangsmetall-phosphin-Komplexe sind jedoch gross gegenüber denen von  $\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$  und  $\text{PH}_4^+$ . Dies wiederum kann verständlich werden, wenn man annimmt, dass durch Rückbindung die Elektronendichte im Phosphin wieder erhöht wird, wie es in ähnlicher Weise in der Reihe  $\text{PR}_3$ ,  $\text{OPR}_3$ ,  $\text{PR}_4^+$  gedeutet worden ist<sup>30</sup>.

Auch die Resonanzfrequenz des Phosphors liegt, wie Tabelle 4 zeigt, in Phosphin-Komplexen tiefer als im freien Phosphin. Diese Beobachtung wurde bei Trifluor-, Fluororganophosphin-<sup>20-22,33,34</sup> und Organophosphin-Komplexen<sup>35-38</sup> ebenfalls gemacht.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN VON PHOSPHIN UND DAVON ABGELEITETEN VERBINDUNGEN

Verbindung	$\tau(\text{PH})$	$J(\text{PH})$
$\text{PH}_2^-$	11.4–11.5	138–140 (Ref. 25)
$\text{PH}_3$	8.1–8.5	182–195 (Ref. 25)
$\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$	4.3 (Ref. 26)	372 (Ref. 26)
	4.4 (Ref. 27)	375 (Ref. 27)
$\text{PH}_4^+$	3.6–4.0	546–548 (Ref. 25)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$	7.55 <sup>a</sup>	337.5 (Ref. 28)
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$	7.69 <sup>a</sup>	327 (Ref. 28)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$	7.49 <sup>a</sup>	341 (Ref. 28)
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PH}_3$	7.85 <sup>b</sup>	365 (Ref. 28)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PH}_3$	6.81 <sup>c</sup>	324 (Ref. 28)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$	6.76 <sup>a</sup>	327 (Ref. 28)
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}_3$	6.95 <sup>c</sup>	317 (Ref. 1)

<sup>a</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegen int. TMS. <sup>b</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegen ext. TMS. <sup>c</sup> In Aceton- $d_6$  gegen int. TMS.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG VON PHOSPHOR-31

Vermessung der Komplexe mit Varian HA 100 bei 40.5 MHz.

	$\delta(\text{PH}_3)$ (ppm gegen ext. $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
$\text{PH}_3$ (flüssig bei $-90^\circ$ )	+238 Ref. 32
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$ (in Diäthyläther)	+121.5 Ref. 1
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}_3$ (in Aceton- $d_6$ )	+117 Ref. 1

2. Der  $\tau$ -Wert des Phosphin-Liganden ist in den Molybdän-Verbindungen grösser als in den entsprechenden Chrom- und Wolfram-Komplexen. Dazu ist zu bemerken, dass sich das Molybdän auch in anderen Fällen, wie z.B. bezüglich der reaktiven Eigenschaften der Hexacarbonyl-<sup>39-41</sup> oder in der Stabilität von Amin-carbonyl-Komplexen<sup>42</sup>, nicht zwischen Chrom und Wolfram einordnen lässt.

(3). *Proton-Phosphor-31-Kopplungskonstanten*

Die Kopplungskonstanten  $J(\text{PH}')$  über das Zentralmetall hinweg [Tabelle 1; in  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}_3$  beträgt  $J(\text{PH}')$  7.2 Hz<sup>1</sup>] entsprechen durchaus den Erwartungen, da auch P-M-C-H-Kopplungen in der gleichen Grössenordnung liegen<sup>7,11,43-46</sup>. Sie unterscheiden sich auch kaum von P-X-C-H-Kopplungskonstanten (X = O, N, S)<sup>31</sup>.

Ausserdem lassen Tabelle 1 und 3 wieder zwei Prinzipien erkennen:

1. Beim Übergang des Phosphoratoms vom dreifach- in den vierfachkoordinierten Zustand wird die Kopplungskonstante  $J(\text{PH})$  grösser. Dies wird bei Diphenylphosphin-carbonyl-Komplexen ebenfalls beobachtet<sup>18</sup>.

Diese Vergrösserung lässt sich mit der Zunahme von *s*-Charakter in den H-P-Bindungsorbitalen deuten<sup>31</sup>, da der Phosphor im freien Phosphin wohl überwiegend *p*<sup>3</sup>-hybridisiert ist, vierfach koordinierter Phosphor aber *sp*<sup>3</sup> (Ref. 47). Die Grösse der <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-Kopplungskonstante scheint nämlich in ähnlicher Weise vom Anteil des *s*-Orbitals an der Bindung abzuhängen, wie auch <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C<sup>48</sup> und <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N<sup>49-53</sup> Kopplungskonstanten. Gemäss der Regel, dass der *s*-Charakter der Orbitale gross ist, die gegen einen elektropositiven Substituenten gerichtet sind, lässt sich die Grösse der Kopplungskonstante dann auch mit der Elektronegativität der Substituenten verknüpfen<sup>54</sup>. Da  $J(\text{PH})$  in den Übergangsmetall-phosphin-Komplexen und in Phosphin-boran etwa gleiche Grösse besitzt, kann man schliessen, dass ähnliche Hybridisierung vorliegt. In  $\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_2\text{Br}$  beträgt die Kopplung 405 Hz<sup>27</sup>; in  $\text{OPH}_3$  ist sie in der Grössenordnung von 400 Hz zu erwarten<sup>31</sup>. Über eine Rückbindung irgendwelcher Art kann aus den <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten keine Aussage gemacht werden.

2. In der Reihe Chrom, Molybdän, Wolfram zeigt sich auch in Bezug auf die <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten eine Unstetigkeit, die derjenigen in den chemischen Verschiebungen gleicht. Es scheint jeweils kleiner  $\tau$ -Wert grosser Kopplungskonstante zu entsprechen und umgekehrt.

(4). *Phosphor-31-Phosphor-31-Kopplungskonstanten*

Hier beobachten wir eine Eigenschaft, die sich in der Reihe Chrom, Molybdän, Wolfram stetig ändert. Dies scheint auch bei einigen *trans*-Bis(organophosphin)-tetracarbonyl-Komplexen der Fall zu sein<sup>38</sup>.

Ein erstaunliches Ergebnis unserer Analyse der Spektren ist, dass  $J(\text{PP})$  beim Chrom am grössten ist, während in *trans*-Bis(organophosphin)-tetracarbonyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram stets bei den Chromverbindungen die kleinsten Kopplungen gefunden wurden<sup>3,5,6,38</sup>. Bisher ist nur ein einziges *cis-trans*-Paar, nämlich beim Molybdän, untersucht worden<sup>38</sup>; der dort gefundene Wert von 21 Hz in der *cis*-Verbindung passt recht gut zu unserem von 18.9 Hz. In den *trans*-Komplexen von Molybdän und Wolfram ist  $J(\text{PP})$  hingegen beträchtlich grösser als die Werte in Tabelle 1<sup>6,38</sup>. Unsere Werte jedoch von 26.2 Hz in *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$  und 33.0 Hz in *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}_3$ <sup>1</sup> liegen in der Grössenordnung von  $J(\text{PP})$  in *trans*-Chromkomplexen (25-30 Hz<sup>38</sup>), ja sogar darüber ( $9 \pm 2$  Hz<sup>6</sup>). Dies bestätigt vielleicht die bereits ausgesprochene Vermutung<sup>55</sup>, dass  $J(\text{PP})$  in *cis*-Chrom-Komplexen grösser als in den entsprechenden *trans*-Verbindungen ist. Dieser Befund wäre umso überraschender, als in Organophosphinkom-

plexen von  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$  und  $\text{Rh}^{18-12}$   $J(\text{PP})_{\text{trans}}$  stets grösser als  $J(\text{PP})_{\text{cis}}$  gefunden wurde.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. C. G. KREITER für wertvolle Diskussionen.

#### LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER, E. LOUIS, W. BATHELT, E. MOSER UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P9.
- 2 J. M. JENKINS UND B. L. SHAW, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 279.
- 3 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 4 R. G. HAYTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3120.
- 5 J. G. VERKADE, R. E. MCCARLEY, D. W. HENDRICKER UND R. W. KING, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 228.
- 6 D. G. HENDRICKER, R. E. MCCARLEY, R. W. KING UND J. G. VERKADE, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 639.
- 7 J. M. JENKINS UND B. L. SHAW, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 770.
- 8 P. R. BROOKES UND B. L. SHAW, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1079.
- 9 W. MCFARLANE, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1922.
- 10 A. PIDCOCK, *Chem. Commun.*, (1968) 92.
- 11 R. G. GOODFELLOW, *Chem. Commun.*, (1968) 114.
- 12 K. C. DEWHIRST, W. KEIM UND C. A. REILLY, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 546.
- 13 F. A. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 747.
- 14 R. K. HARRIS, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 15 S. STERNHELL, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14 (1964) 15.
- 16 R. K. HARRIS UND C. M. WOODMAN, *Mol. Phys.*, 10 (1965/66) 437.
- 17 M. VAN GORKOM UND G. E. HALL, *Quart. Rev.*, 22 (1968) 14.
- 18 J. G. SMITH UND D. T. THOMPSON, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1694.
- 19 R. J. CLARK UND E. O. BRIMM, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 651.
- 20 J. F. NIXON, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1136.
- 21 G. S. REDDY UND R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 823.
- 22 TH. KRUCK UND A. PRASCH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 356 (1968) 118.
- 23 R. K. HARRIS, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 701.
- 24 E. G. FINER UND R. K. HARRIS, *Mol. Phys.*, 12 (1967) 457.
- 25 G. M. SHELDRIK, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1077.
- 26 R. W. RUDOLPH, R. W. PARRY UND C. F. FARRAN, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 723.
- 27 J. E. DRAKE UND J. SIMPSON, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 87.
- 28 E. O. FISCHER, E. LOUIS UND R. J. J. SCHNEIDER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 122.
- 29 J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959, S. 175.
- 30 J. B. HENDRICKSON, M. L. MADDOX, J. J. SIMS UND H. D. KAESZ, *Tetrahedron*, 20 (1964) 449.
- 31 G. MAVEL, in J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE (Eds.), *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon, Oxford, 1966, Vol. 1, S. 251.
- 32 J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY UND R. C. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5715.
- 33 K. J. PACKER, *J. Chem. Soc.*, (1963) 960.
- 34 C. G. BARLOW UND J. F. NIXON, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 323.
- 35 A. PIDCOCK, R. E. RICHARDS UND L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 1707.
- 36 S. O. GRIM UND R. A. FERENEC, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 205.
- 37 S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND UND W. MCFARLANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 38 S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND UND P. R. MCALLISTER, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 161.
- 39 H. WERNER UND R. PRINZ, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1041.
- 40 H. WERNER UND R. PRINZ, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3582.
- 41 R. B. KING, in F. G. A. STONE UND R. WEST (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1964, S. 191.
- 42 W. STROHMEIER, J. F. GUTTENBERGER, H. BLUMENTHAL UND G. ALBERT, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3419.

- 43 C. S. KRAIHAZEL UND P. K. MAPLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5267.
- 44 M. GREEN, R. J. MAWBY UND G. SWINDEN, *Chem. Commun.*, (1967) 127.
- 45 J. D. RUDDICK UND B. L. SHAW, *Chem. Commun.*, (1967) 1135.
- 46 B. L. SHAW UND A. C. SMITHIES, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1047.
- 47 J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5709.
- 48 J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1965, S. 191.
- 49 A. J. BOURN UND E. W. RANDALL, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 567.
- 50 J. B. LAMBERT, B. W. ROBERTS, G. BINSCH UND J. D. ROBERTS, in B. PESCE (Ed.), *Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, S. 269.
- 51 G. BINSCH, J. B. LAMBERT, B. W. ROBERTS UND J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5564.
- 52 E. W. RANDALL UND J. J. ZUCKERMAN, *Chem. Commun.*, (1966) 732.
- 53 E. W. RANDALL, J. J. ELLNER UND J. J. ZUCKERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 622.
- 54 H. A. BENT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 43.
- 55 F. OGILVIE, J. M. JENKINS, J. G. VERKADE UND R. J. CLARK, im Erscheinen; zitiert in Ref. 38.

*J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 157-163