

## LIGANDBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

### XI\* <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ACETYLACETONAT-BIS(OLEFIN)-RHODIUM(I)-KOMPLEXEN \*\*

MAX HERBERHOLD, CORNELIUS G. KREITER\* und GÜNTER O. WIEDERSATZ

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität,  
 Arcisstr.21, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Juli 1976)

#### Summary

The temperature-dependent <sup>1</sup>H NMR spectra of acetylacetonate-bis(ethylene)-rhodium, (acac)Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (I), and of some related complexes containing methoxy-substituted ethylenes have been measured in toluene-d<sub>6</sub> solution. Both monosubstituted [(acac)Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(olefin), olefin = tetramethoxyethylene (II), cis- and trans-dimethoxyethylene (III and IV)] and disubstituted [(acac)Rh(olefin)<sub>2</sub>, olefin = cis- and trans-dimethoxyethylene (V and VI), methyl vinyl ether (VII)] derivatives of I have been investigated with respect to hindered intramolecular movements of the ligands. The barriers of olefin rotation increase with an increasing number of methoxy substituents. When the olefin rotation is frozen out, the methoxy substituents of the olefins tend to be turned away from the acetylacetonate ligand unless steric interaction occurs between the two π-coordinated olefins. A hindered movement of the acetylacetonate

\* X.Mitteilung siehe Ref.1.

\*\* Zugleich III.Mitteilung über "π-Komplexverbindungen der methoxy-substituierten Äthylene"; II.Mitteilung siehe Ref.2.

ligand has been observed in II and V. For this movement which is independent of the olefin rotation, a degenerate rearrangement is proposed of the tetragonal-planar complexes via a tetrahedral transition state.

### Zusammenfassung

Die temperatur-abhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Acetylacetonat-bis(äthylen)-rhodium,  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I), und einigen verwandten Komplexen mit methoxy-substituierten Äthylen-Liganden wurden in Toluol- $d_6$  aufgenommen. Sowohl monosubstituierte  $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{olefin})]$ , olefin = Tetramethoxyäthylen (II), cis- und trans-Dimethoxyäthylen (III bzw. IV)] als auch disubstituierte  $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{olefin})_2]$ , olefin = cis- und trans-Dimethoxyäthylen (V bzw. VI), Methylvinyläther (VII)] Derivate von I wurden im Hinblick auf gehinderte, intramolekulare Ligandbewegungen untersucht. Die Rotationsbarrieren der Olefinliganden steigen mit zunehmender Zahl von Methoxy-Substituenten an. Bei eingefrorener Olefinrotation werden die Methoxy-Substituenten nach Möglichkeit vom Acetylacetonat-Liganden weggedreht, sofern dadurch keine sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden koordinierten Olefinen auftreten. Eine gehinderte Bewegung des Acetylacetonat-Liganden, die von der Olefinrotation unabhängig ist, wurde in II und V beobachtet. Diese Bewegung läßt sich versuchsweise als entartete Umlagerung der tetragonal-planaren Komplexe über einen tetraedrischen Übergangszustand deuten.

---

### Einleitung

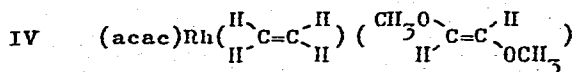
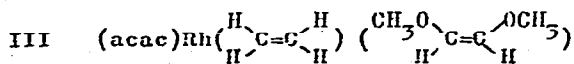
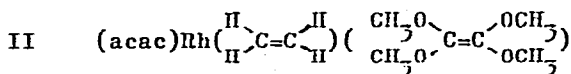
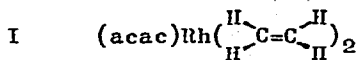
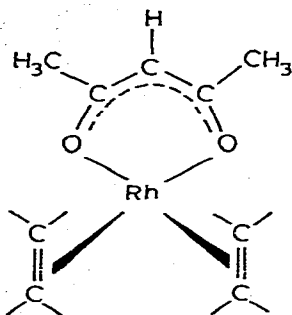
Monoolefin-Liganden in Übergangsmetallkomplexen nehmen in Lösung bei tiefer Temperatur bestimmte Vorzugsorientierungen ein, die bei höherer Temperatur kurzzeitig zugunsten einer Rotation um die Metall-Olefin-Bindung aufgegeben werden können. Seit der Entdeckung der gehinderten Olefinrotation durch R.Cramer [3] sind zahlreiche Systeme bekannt geworden, an denen

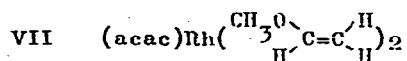
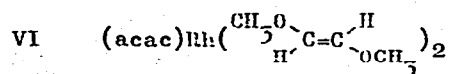
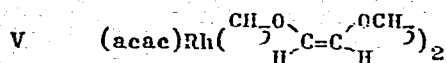
sich NMR-spektroskopisch in Lösung die Rotation monoolefinischer Liganden um die Metall-Olefin-Bindung nachweisen läßt. Besonders ausführliche Untersuchungen wurden an den Cramer'schen Cyclopentadienyl-rhodium-Komplexen des Typs  $\text{CpRh}(\text{olefin})_2$  [3-6] und verwandten Verbindungen [4,5,7] durchgeführt. Es ist heute klar, daß die propellerartige Beweglichkeit von Monoolefin-Liganden ein allgemeines Charakteristikum der Übergangsmetall-Olefin-Bindung ist und nicht vom Komplextyp abhängt. So sind gehinderte Olefinrotationen an tetragonal-planaren Komplexen des Platins (z.B.  $\text{PtCl}(\text{acac})(\text{olefin})$  [8,10] oder cis- $\text{PtCl}_2(\text{L})(\text{olefin})$  [9,10] (acac = Acetylacetonat (= 2,4-Pentandionat), L = tert. Phosphin oder Arsin), des Rhodiums [11] und Iridiums (z.B.  $(\text{acac})\text{Ir}(\text{olefin})_2$  [12]) wohl bekannt. Trigonal-bipyramidale Systeme wie  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefin})$  [13,14],  $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$  [15, vgl.16],  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{N}-\text{R})_2(\text{TCNE})$  [17] (TCNE = Tetracyanäthylen) bzw.  $(\text{dtc})\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{N}-\text{R})_2(\text{olefin})$  [18] (dtc = Dimethyldithiocarbamat,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2^-$ ) und  $[\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]^+$  [19] zeigen ebenfalls das Phänomen der Olefinrotation, die hier mit einer intramolekularen Bewegung der Liganden um das Zentralmetall ("Berry'sche Pseudorotation") gekoppelt sein kann [13,14,17,18]. Auch an oktaedrischen Koordinationsverbindungen (z.B. cis- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)(\text{olefin})$  [20]) und an "pseudo-oktaedrischen" Cyclopentadienyl-metall-Komplexen wie  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$  [21-24],  $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{olefin})$  [21,22],  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{olefin})]^+$  [25] bzw.  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2(\text{olefin})]^+$  [25] ist die gehinderte Rotation von Monoolefinen studiert worden.

Aus einer Reihe von Arbeiten über gehinderte Olefinrotationen ergibt sich, daß die Rotationsbarriere in gewissen Grenzen Rückschlüsse auf die Art der Bindung zwischen Olefin und

Zentralmetall erlaubt [vgl.5,9,10,18,22]. Wir haben daher - um weitere Informationen über die koordinativen Fähigkeiten methoxy-substituierter Äthylene [vgl.2,24] zu erhalten - die kürzlich dargestellten Rhodiumkomplexe des Typs  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{olefin})_2$  ( $\text{acac} = \text{Acetylacetonat} (= 2,4\text{-Pentandionat})$ ;  $\text{olefin} = \text{Äthylen}$  oder methoxy-substituiertes Äthylenderivat)  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auf eventuelle Ligandbewegungen untersucht. Die Komplexe lassen sich aus Acetylacetonat-bis(Äthylen)-rhodium,  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I), gewinnen, indem einer oder beide Äthylenliganden durch methoxy-substituierte Äthylene ersetzt werden [2].

In der vorliegenden Arbeit wird folgende Bezifferung verwendet:





Im folgenden wird zunächst der räumliche Bau der Komplexe I-VII beschrieben, aus dem sich die Zahl und die Art der möglichen Stereoisomeren ergeben (Schema in Abb.1); anschließend werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und ihre Temperaturabhängigkeit diskutiert. Da sich die Form der Protonensignale von I-VII sowohl unterhalb als auch oberhalb Raumtemperatur ändert, wurden die dynamischen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Toluol- $d_6$  aufgenommen, wo ein relativ großer Temperaturbereich (ca.  $-100$  bis  $+100^\circ\text{C}$ ) für die Messung zur Verfügung steht.

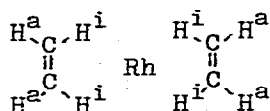
Die Stammverbindung  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I) wurde erstmals von R.Cramer untersucht [3], jedoch fehlte bisher eine genauere Analyse ihres temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums. Der Komplex I wurde daher zu Vergleichszwecken in die vorliegenden Meßreihen miteinbezogen.

### Räumlicher Bau der Komplexe

Acetylacetonat-bis(äthylen)-rhodium,  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I), besitzt im festen Zustand eine tetragonal-planare Molekülstruktur [26]. Die vier Koordinationsstellen werden von den beiden Sauerstoffatomen des 2,4-Pentandionat-Liganden und von den beiden Äthylenliganden eingenommen; die C=C-Bindungen der

Olefine stehen senkrecht zur Koordinationsebene. Ein entsprechender Bau ist auch für die Komplexe der methoxy-substituierten Äthylene, II-VII, anzunehmen.

In einem solchen Molekül besitzt ein  $\pi$ -gebundener Äthylenligand zwei verschiedene Sorten von (cis-ständigen) Protonenpaaren, je nachdem ob die Wasserstoffatome zu einem Sauerstoffatom des 2,4-Pentandionat-Liganden oder zum benachbarten Olefinliganden hinweisen. Da die analogen Äthylenprotonen beim ähnlich gebauten [27] Cyclopentadienyl-bis(äthylen)-rhodium,  $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ , als "äußere" und "innere" Protonen gekennzeichnet wurden [3; vgl. 4, 6, 11], soll dieselbe Bezeichnungsweise auch hier für die Komplexe I-VII verwendet werden:



Die im Vergleich zu Äthylen und Tetramethoxyäthylen niedrigere Symmetrie der Olefine cis- bzw. trans-Dimethoxyäthylen und Methylvinyläther kann - im Prinzip - bei den Komplexen III-VII das Auftreten von Stereoisomeren verursachen, die sich teilweise durch Ligandrotation ineinander überführen lassen.

Im Schema in Abb. 1 sind die möglichen Stereoisomeren der untersuchten Komplexe I-VII zusammengestellt. Die zur Charakterisierung der einzelnen Spezies verwendeten Bezeichnungen a, i und R, S bedeuten:

a : Die Methoxysubstituenten weisen zu einem Sauerstoffatom des 2,4-Pentandionat-Liganden;

- i : die Methoxysubstituenten weisen zum benachbarten Olefinliganden;
- R, S : der methoxy-substituierte Olefinligand hat die Chiralität R bzw. S [vgl. 28, 29, 22].

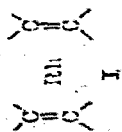
### $^1\text{H-NMR-Spektren}$

In Tabelle 1 sind die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der Komplexe I-VII jeweils bei einer tiefen und einer hohen Temperatur angegeben. Die Geometrie der Komplexe nach dem Einfrieren aller Ligandbewegungen läßt sich aus den Tieftemperatur-Grenzspektren ableiten. Hinweise auf Molekülbewegungen ergeben sich aus den beobachteten Signalverbreiterungen im Zwischentemperaturbereich und aus dem Zusammenfallen bestimmter Signale im Hochtemperaturspektrum. Die Aktivierungsbarrieren dieser Prozesse wurden - soweit möglich - durch Simulation der Linienformen [30] bestimmt; die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_{(T)}^\ddagger$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

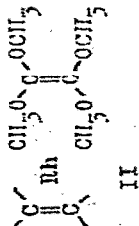
#### a) Äthylenligand

In den  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der Komplexe I-IV werden bei ausreichend tiefen Temperaturen für die Äthylenprotonen jeweils zwei Multipletts gleicher Intensität beobachtet, die um 0.8 bis 1.5 ppm voneinander getrennt sind (Tabelle 1). Bei I-III ist eine AA'BB'-Struktur der Signale klar zu erkennen; die Linien sind durch Kopplung des Radikals mit den Äthylenprotonen zusätzlich aufgespalten. Die  $^1\text{H-}^1\text{H-Kopplungen}$  beweisen, daß jeweils cis-ständige Protonenpaare dieselbe chemische Verschiebung besitzen.

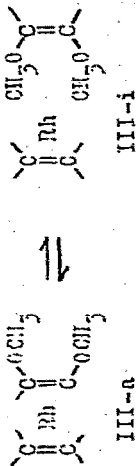
Komplex I :



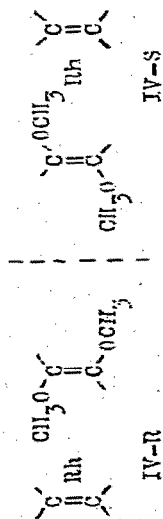
Komplex II :



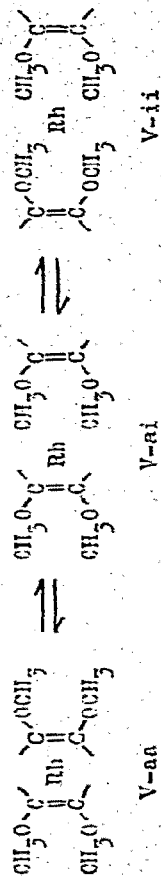
Komplex III :



Komplex IV :



Komplex V :





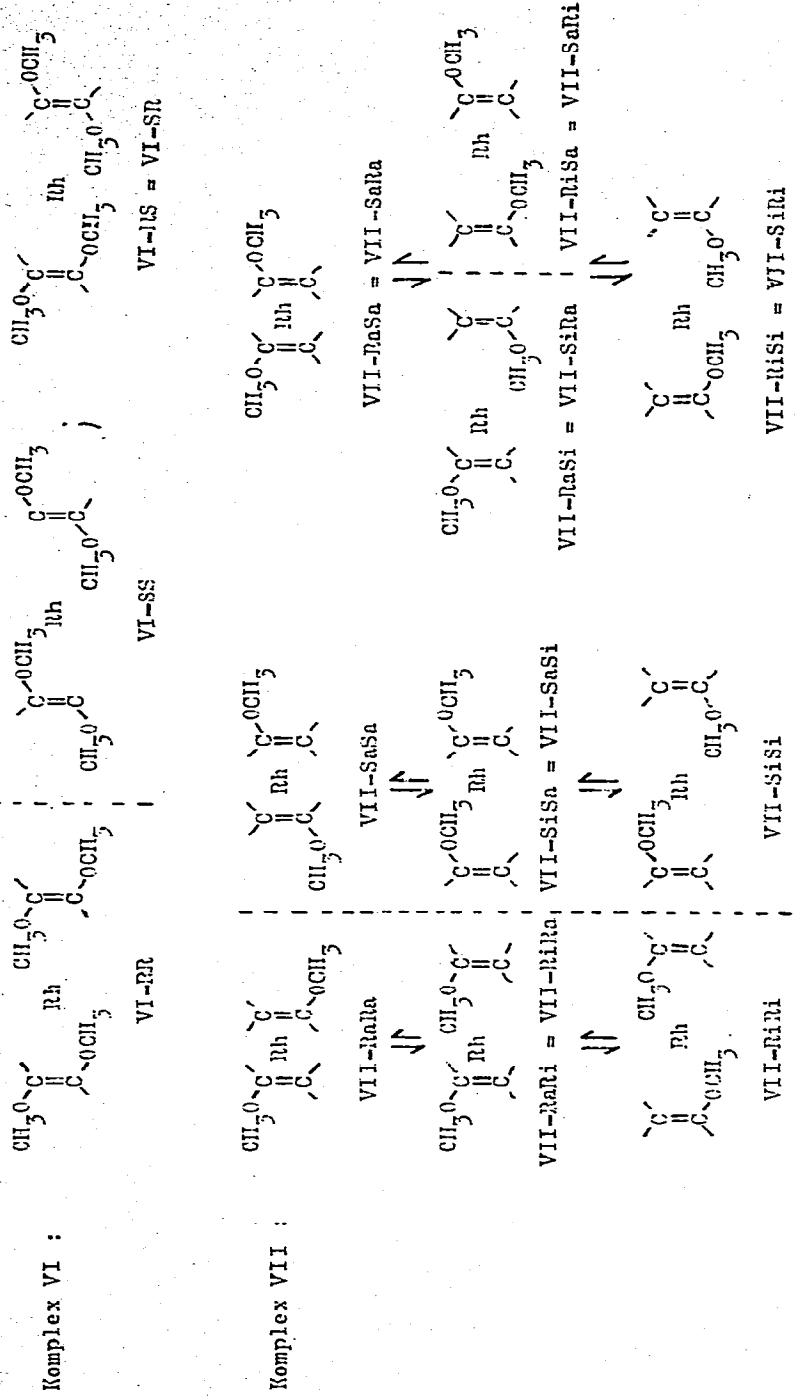


Abb.1. Schema der möglichen Strukturisomeren der Komplexe I - VII.  
 Zur Vereinfachung der Darstellung sind neben dem Zentralmetall Rhodium nur die beiden Olefinliganden eingezeichnet. Die Wasserstoffatome der Olefine sind durch Striche angedeutet.

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE (acac)Rh(olefin)<sub>2</sub> (I-VII) IN TOLUOL-*d*<sub>6</sub> BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN <sup>a, b</sup>

No	Komplex	Temp. °C	Acetylacetonat-Ligand C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>		Äthylen-Ligand C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		Methoxyäthylen-Ligand C <sub>2</sub> H <sub>4-n</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	
			δ(C-H)	δ(OH)	δ(H <sup>a</sup> )	δ(H <sup>b</sup> )	δ(H <sup>a</sup> )	δ(OCH <sub>3</sub> )
I	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{H} \\   \\ \text{Rh} \\   \\ \text{H}'\text{C}=\text{H} \end{array}$	-60	4,91(s,1)	1,68(s,6)	5,70(M,4) [2,1]c	2,17(H,4) [1,3]c		
		60	5,06(s,1)	1,74(s,6)	2,87(D,8) [1,6]			
II	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{H} \\   \\ \text{Rh} \\   \\ \text{H}'\text{C}=\text{H} \end{array}$	-20	5,03(s,1)	1,86(s,3)	4,12(M,2) [2,5]	5,30(N,2) [1,2]	3,69(s,6)	3,41(s,6)
		70	5,07(s,1)	1,78(s,6)	3,58(D,4) [1,7]		3,71(s,6)	3,44(s,6)
III	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{H} \\   \\ \text{Rh} \\   \\ \text{H}'\text{C}=\text{H} \end{array}$	-70	4,84(s,1)	1,67(s,6)	3,99(M,2) [1]	2,55(N,2) [1]	5,46(D,2) [3,4]	3,20(s,6)
		55	4,96(s,1)	1,71(s,6)	3,08(D,4) [1,8]		5,26(D,2) [3,4]	3,37(s,6)
IV	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{H} \\   \\ \text{Rh} \\   \\ \text{H}'\text{C}=\text{H} \end{array}$	-50	5,00(s,1)	1,80(s,3)	4,12(M,2) [1]	2,75(N,2) [1]	6,35(DD,1) [3,3]	3,49(s,3)
		112	5,12(s,1)	1,77(s,6)	3,06(D,4) [1,5]		5,34(HRS,2)	3,51(s,6)
V	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{OCH}_3 \\   \\ \text{Rh} \\   \\ \text{H}'\text{C}=\text{OCH}_3 \end{array}$	-50	4,95(s,1)	1,86(s,3)	1,68(s,3)		5,59(D,2) [3,5]	4,48(D,2) [3,1]
		97	5,04(s,1)	1,76(s,1)			4,97(D,4) [3,0]	3,60(s,12)

(V-ai)

VI	$\begin{array}{c} \text{H}^1 \text{C} \cdot \text{OCH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}^2 \text{C} \cdot \text{OCH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}^3 \text{C} \cdot \text{OCH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (VI-SS bzw. VI-RR)	30	5.11 (s,1)	1.85 (s,6)	6.39 (DD,2) 4.77 (DD,2) 3.53 (s,6) 3.44 (s,6) [3.5] [2.6] [8.1]
		100	5.11 (s,1)	1.85 (s,6)	6.27 (hrs,2) 4.75 (hrs,2) 3.52 (hrs,12)
VII	$\begin{array}{c} \text{H}^1 \text{C} \cdot \text{OCH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}^2 \text{C} \cdot \text{OCH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}^3 \text{C} \cdot \text{OCH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (VII-SIS1 bzw. VII-RR1)	-60	4.95 (s,1)	1.70 (s,6)	H <sup>1</sup> 6.45 (M,2) H <sup>2</sup> 1.89 (m,2) 3.39 (s,6) H <sup>3</sup> 2.96 (M,2)
		70	5.07 (s,1)	1.74 (s,6)	H <sup>1</sup> 6.10 (M,2) 3.53 (s,6) [5.0] H <sup>2</sup> 2.67 (M,2) [2.6] H <sup>3</sup> 1.97 (M,2) [1.7]

<sup>a</sup> Chemische Verschiebungen in  $\delta$  [ppm]-rel. int. TMS; Kopplungskonstanten [Hz] in eckigen Klammern.

<sup>b</sup> Abkürzungen: S = Singulett, D = Dublett, DD = Doppeldublett, M = Multiplett, hrs = breites Signal.

<sup>c</sup> Kopplungskonstanten in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -60°C.

<sup>d</sup> Kopplungen nicht aufgelöst.

<sup>e</sup> Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(H<sup>1</sup>,H<sup>2</sup>) 4.6 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>1</sup>,H<sup>3</sup>) 10.4 Hz, <sup>2</sup>J(H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) 1.7 Hz.

Modelluntersuchungen an Cyclopentadienyl-(1,5-hexadien)-rhodium haben ergeben, daß die "inneren" Olefinprotonen stärker abgeschirmt sind und eine kleinere  ${}^2J({}^{103}\text{Rh}-{}^1\text{H})$ -Kopplung aufweisen als die "äußeren" [3]. Auf diesen Erfahrungen beruht die Zuordnung der Protonen bei  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I) [3]; dieselbe Zuordnung dürfte auch bei II-IV sinnvoll sein.

Beim Aufwärmen der Proben wandern die beiden Multipletts der "inneren" und "äußeren" Äthylenprotonen zusammen und bilden schließlich ein Dublett, das durch die  ${}^{103}\text{Rh}-{}^1\text{H}$ -Kopplung verursacht wird. Das Auftreten dieser  ${}^{103}\text{Rh}-{}^1\text{H}$ -Kopplung im Hochtemperatur-Grenzspektrum ist ein eindeutiger Beweis, daß die Bewegung des Äthylenliganden - zumindest in Abwesenheit von freiem Äthylen - intramolekular abläuft und nicht auf intermolekulare Austauschprozesse zurückzuführen ist.

## b) Methoxy-substituierte Äthylenliganden

### Tetramethoxyäthylen

Das  $\pi$ -gebundene Tetramethoxyäthylen in II gibt bei  $27^\circ\text{C}$  Anlaß zu zwei scharfen Singulets, die in Anlehnung an die Zuordnung der Äthylenprotonensignale den "äußeren" und "inneren" Methoxygruppen zugeschrieben werden. Daß diese Zuordnung richtig ist, wird u.a. durch die Befunde am Bis(cis-1,2-dimethoxyäthylen)-Komplex V bestätigt (s.u.). Ab etwa  $80^\circ\text{C}$  zeigen die beiden Tetramethoxyäthylen-Signale eine reversible Verbreiterung. Gleichzeitig kommt es jedoch auch zu einer irreversiblen Zersetzung des Komplexes II; als Folgeprodukte werden im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum I und freies Tetramethoxyäthylen beobachtet. Da das Signal des abgespaltenen

Tetramethoxyäthylens im Gegensatz zu dem des koordinativ gebundenen nicht verbreitert ist, dürfte auch hier eine intramolekulare Ligandbewegung zur Austauschverbreiterung der Signale geführt haben.

#### cis-1,2-Dimethoxyäthylen

Der Ligand cis-1,2-Dimethoxyäthylen zeigt in den Komplexen III und V Singulett für die Methoxyprotonen, während die Signale der Olefinprotonen infolge der  $^{103}\text{Rh}-^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplung in Dubletts aufgespalten sind (Tabelle 1). Die Zuordnung der Signale zu "inneren" bzw. "äußeren" Methoxy- oder Olefinprotonen läßt sich durch einen Vergleich von III und V treffen. Im disubstituierten Komplex  $(\text{acac})\text{Rh}[\text{cis}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$  (V) treten (bei  $-50^\circ\text{C}$ ) zwei Methoxy-Singulett bei  $\delta$  3.69 und 3.26 ppm sowie zwei Olefin-Dubletts bei  $\delta$  5.39 [ $^2J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$  3.5 Hz] und 4.48 ppm [ $^2J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$  3.1 Hz] auf (Abb.2). Die chemischen Verschiebungen und die  $^{103}\text{Rh}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der Olefinprotonen in V sprechen dafür, daß das Dublett bei  $\delta$  5.39 "äußeren", das bei  $\delta$  4.48 ppm "inneren" Protonen entspricht. Im monosubstituierten Komplex  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)[\text{cis}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]$  (III) werden (bei  $-70^\circ\text{C}$ ) das Methoxy-Singulett bei  $\delta$  3.20 ppm und das Olefin-Dublett bei  $\delta$  5.46 ppm [ $^2J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$  3.4 Hz] beobachtet. Das Signal der olefinischen Protonen bei  $\delta$  5.46 ppm muß nach seiner chemischen Verschiebung und der  $^{103}\text{Rh}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstante "äußeren" Protonen zugeordnet werden; daraus folgt, daß das Methoxysignal bei  $\delta$  3.20 ppm einer "inneren" Position der Methoxygruppen entspricht. Die im Komplex V beobachteten Methoxysignale bei  $\delta$  3.69 und 3.26 ppm zeigen demnach "äußere" und "innere" Methoxygruppen an. Die relative Abschirmung

der Methoxy-Substituenten als Funktion ihrer chemischen Umgebung entspricht also ganz der unterschiedlichen Abschirmung der "äußeren" und "inneren" Olefinprotonen.

Das Tieftemperatur-Grenzspektrum von III (bei  $-70^{\circ}\text{C}$ ) läßt sich nur mit dem Stereoisomeren III-i in Einklang bringen. Dagegen könnte im Falle von V (bei  $-50^{\circ}\text{C}$ ) sowohl das Isomere V-ai als auch ein äquimolares Gemisch von V-aa und V-ii vorliegen. Für das alleinige Auftreten von V-ai spricht, daß zwischen V-aa und V-ii sterisch bedingte Energie- und damit auch Populationsunterschiede bestehen sollten, die nicht beobachtet werden.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)[\text{cis}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]$  (III) das Olefinsignal nach höherem, das Methoxysignal nach tieferem Feld; die Form der Signale bleibt jedoch unverändert. Zur Deutung dieses Befundes kann eine rasche Rotationsbewegung des cis-Dimethoxyäthylen-Liganden angenommen werden, bei der offenbar die Gleichgewichtskonzentration des ais Zwischenstufe anzusehenden, energiereicheren Isomeren III-a zunimmt.

Im Hochtemperatur-Grenzspektrum von  $(\text{acac})\text{Rh}[\text{cis}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$  (V) fallen sowohl die beiden Methoxy-Singulets als auch die beiden Olefin-Dubletts zu jeweils einem Signal zusammen, wie es bei einer raschen Rotation der zwei Methoxyolefine zu erwarten ist.

#### trans-1,2-Dimethoxyäthylen

Für die Komplexe des trans-1,2-Dimethoxyäthylens, IV und VI, werden bei tiefen Temperaturen jeweils zwei Methoxy-Singulets beobachtet (Tabelle 1); die chemischen Verschiebungen legen

wiederum eine Zuordnung der Hochfeldsignale zu "inneren", die der Tieffeldsignale zu "äußeren" Methoxygruppen nahe. Die beiden Signale der olefinischen Protonen sind durch trans- $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ - und durch  $^{103}\text{Rh}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung in Doppeldoublets aufgespalten. Auch hier zeichnen sich die Olefinsignale bei tiefem Feld durch eine deutlich größere  $^{103}\text{Rh}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstante aus, so daß ihre Zuordnung zu "äußeren" Olefinprotonen voll gerechtfertigt erscheint.

Von  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)[\text{trans}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]$  (IV) können zwei enantiomere Formen gebildet werden, die in achiralen Solvenzien identische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ergeben müssen. Die beobachteten Spektren stehen mit der Annahme eines IV-R/IV-S-Gemisches nicht in Widerspruch. Im Falle von  $(\text{acac})\text{Rh}[\text{trans}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$  (VI) (Abb.3) lassen sich die beobachteten Signale sowohl mit den enantiomeren Formen VI-RR und VI-SS als auch mit der Mesoform VI-RS vereinbaren; die Mesoform dürfte allerdings wegen der räumlichen Nähe zweier "innerer" Methoxygruppen weniger bevorzugt sein. Es gibt keine Hinweise, daß alle 3 Isomeren nebeneinander vorliegen.

Mit ansteigender Temperatur fallen die Methoxy-Singulets der Komplexe IV bzw. VI zusammen. Die Doppeldoublets der Olefinprotonen kollabieren bei IV zu einem breiten Signal. Im Falle von VI sind die Olefinsignale bei ca.  $100^\circ\text{C}$  erst verbreitert; jedoch können Messungen bei noch höheren Temperaturen wegen der immer rascher werdenden Zersetzung nicht mehr durchgeführt werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß auch in den Komplexen IV und VI bei erhöhter Temperatur eine intramolekulare Bewegung des Liganden trans-Dimethoxyäthylen einsetzt.

### Methylvinyläther

Wie sich aus dem Schema in Abb.1 ergibt, sind für den Methylvinyläther-Komplex  $(\text{acac})\text{Rh}[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$  (VII) wegen der  $C_1$ -Symmetrie des Olefinliganden insgesamt 10 verschiedene Stereoisomere denkbar; darunter befinden sich 4 Enantiomerenpaare. Für das strukturell analoge Cyclopentadienyl-bis(vinylfluorid)-rhodium,  $\text{CpRh}(\text{CH}_2=\text{CHF})_2$ , konnten in der Tat 6 verschiedene Spezies NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [6]. Da Enantiomere sich im NMR-Spektrum nicht unterscheiden, wurde angenommen, daß sämtliche möglichen (10) Stereoisomeren von  $\text{CpRh}(\text{CH}_2=\text{CHF})_2$  in der Lösung vorlagen. Demgegenüber wird im Falle von VII jedoch ein überraschend einfaches Tieftemperaturspektrum gefunden, das (bei  $-60^\circ\text{C}$ ) nur ein einziges Methoxy-Singulett und drei nach erster Ordnung aufgespaltene Multipletts für die Olefinprotonen zeigt. Die chemische Verschiebung des Methoxy-Signals ( $\delta$  3.39 ppm) deutet auf eine "innere" Position der Methoxygruppen hin. Damit stehen auch die chemischen Verschiebungen der Olefinprotonen in Einklang, deren Zuordnung (Tabelle 1) aus den Aufspaltungsmustern unter Beachtung der bekannten Größenordnungen der  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Vinylsystemen eindeutig getroffen werden kann. Demnach enthält der Komplex VII mit großer Sicherheit bei tiefen Temperaturen zwei gleichwertige Methylvinyläther-Liganden, deren Methoxygruppen nach innen gekehrt sind. Eine solche Anordnung ist nur in den Stereoisomeren VII-RiRi, VII-SiSi und VI-RiSi gegeben; in der letztgenannten Form muß allerdings mit einer beträchtlichen sterischen Wechselwirkung und elektrostatischen Abstoßung der beiden Methoxygruppen gerechnet werden. Aus diesen



Gründen nehmen wir an, daß VII bei tiefer Temperatur als Enantiomerengemisch VII-RiRi/VII-SiSi vorliegt.

Bei schrittweiser Temperaturerhöhung wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VII bei ca.  $0^\circ\text{C}$  eine geringfügige Linienverbreiterung der Methylvinyläther-Signale beobachtet, die bei weiterer Temperaturerhöhung wieder verschwindet; die Struktur des Hochtemperaturspektrums (bei  $60^\circ\text{C}$ ) unterscheidet sich also nicht wesentlich von der des Tieftemperaturspektrums. Allerdings verschieben sich die Signale der "äußeren" Olefinprotonen,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$ , mit steigender Temperatur zu höherem Feld, die des "inneren" Protons,  $\text{H}^3$ , und der Methoxygruppe zu niedrigerem Feld. Diese Befunde deuten - ähnlich wie bei III - auf eine Rotation der beiden Vinyläther-Liganden im Komplex VII hin, wobei VII-RiRa, VII-RaRa bzw. VII-SiSa und VII-SaSa als Zwischenstufen auftreten könnten.

### c) Acetylacetonat-Ligand

Die Tieftemperatur-Grenzspektren der Komplexe I, II, VI und VII zeigen für den 2,4-Pentandionat-Liganden jeweils ein Methin- und ein Methyl-Singulett; die chemischen Verschiebungen liegen innerhalb eines sehr engen Bereichs (Tabelle 1). Bei den Komplexen  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{olefin})_2$  (olefin = "Äthylen (I), trans-Dimethoxyäthylen (VI) und Methylvinyläther (VII)) kann dieses Muster als zusätzliches Kriterium für das Vorliegen einer zweizähligen Achse angesehen werden, die durch das Metall und die Methingruppe verläuft. In  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)[\text{cis}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]$  (III) befinden sich die Methylgruppen des 2,4-Pentandionat-Liganden jedoch zweifellos in verschiedener chemischer Umgebung; offenbar fallen die Signale der beiden Methylgruppen in Toluol- $d_6$  zufällig zusammen.

Bei steigender Meßtemperatur wird nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung beider Signale beobachtet. Es ist bemerkenswert, daß in Aceton- $d_6$  unterhalb  $0^\circ\text{C}$  tatsächlich zwei Methylsignale für den 2,4-Pentandionat-Liganden auftreten [2].

Bei den Komplexen II, IV und V zeigt der 2,4-Pentandionat-Ligand bei tiefen Temperaturen neben jeweils einem Methin-Signal zwei Methyl-Singulets (Tabelle 1); dies ist aufgrund der abgeleiteten Molekülgeometrien plausibel. Die Methylsignale sind bei II und V temperaturabhängig: beim Erwärmen verbreitern sie sich und laufen schließlich in ein scharfes Singulett zusammen.

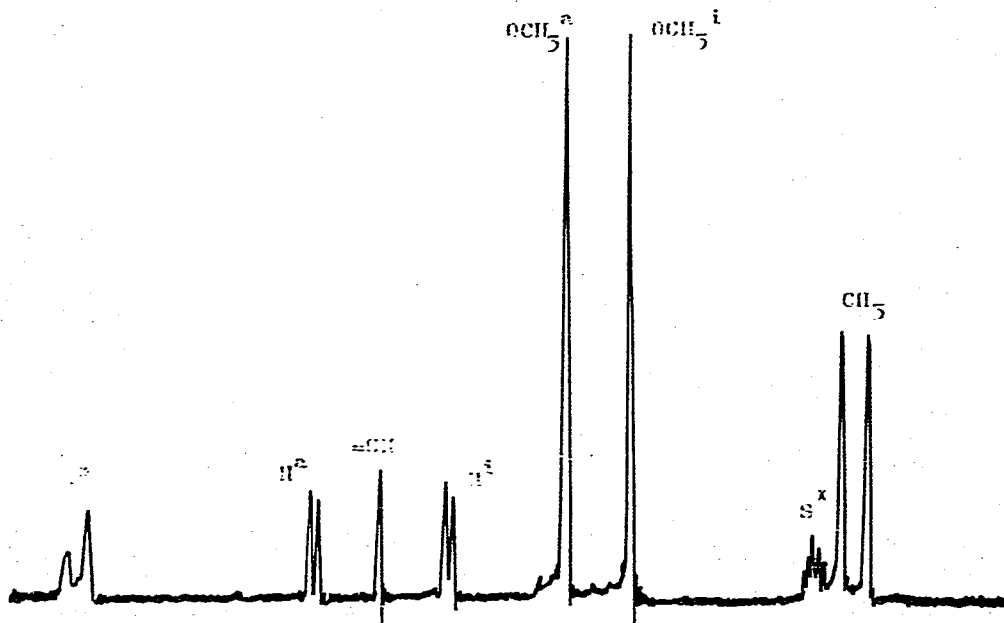


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{acac})\text{Rh}[\text{cis}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$  (V) in Toluol- $d_8$  bei  $-50^\circ\text{C}$ . ( $\text{S}^x$  = Solvens)

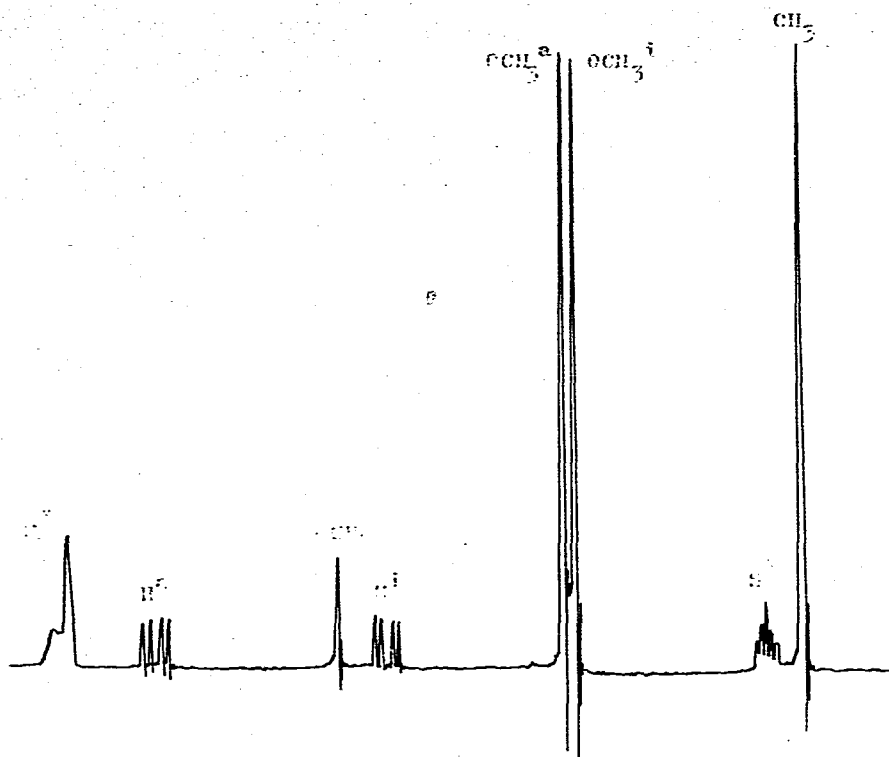


Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{acac})\text{Rh}[\text{trans}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$  (VI) in Toluol- $\text{d}_8$  bei  $30^\circ\text{C}$ . ( $\text{S}^x$  = Solvens)

Aus den temperaturabhängigen Linienformen folgen die in Tabelle 2 angegebenen Freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  der Austauschbewegung. Auch bei Komplex IV erscheint bei höherer Temperatur nur ein Methylsignal, jedoch ist beim Aufwärmen nur ein kontinuierliches Zusammenrücken der beiden Methylsignale, nicht aber eine eindeutige Austauschverbreiterung festzustellen.

### Diskussion

Die Art der Koordination methoxy-substituierter Äthylene an das Zentralmetall Rhodium und insbesondere die Einstellung der Olefinliganden nach dem Einfrieren aller Rotationsbewegungen wird offenbar durch folgende 2 Tendenzen kontrolliert:

1. Generell werden Methoxy-Substituenten bevorzugt nach "innen" gedreht. Die Ursache hierfür dürfte in der elektrostatischen Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome zu suchen sein, die am 2,4-Pentandionat-Liganden einerseits und an "äußeren" Methoxygruppen andererseits vorhanden sind; sterische Hinderungen sollten (aufgrund von Molekülmodellen) keine Rolle spielen. Für die ebenfalls in Betracht gezogene [2] Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom einer "innenständigen" Methoxygruppe und dem olefinischen Proton  $H^i$  des Nachbarolefins konnten keine Hinweise gefunden werden; die Rotationsbarrieren (Tabelle 2) zeigen keine Anomalien, die auf zusätzliche Bindungskräfte hinweisen würden. Die bevorzugte "innere" Position der Methoxy-Substituenten bewirkt zum Beispiel, daß  $(acac)Rh(C_2H_4)[\text{cis}-(CH_3O)HC=CH(OCH_3)]$  (III) bei tiefer Temperatur ausschließlich als Stereoisomeres III-i vorliegt, und daß  $(acac)Rh[H_2C=CH(OCH_3)]_2$  (VII) offenbar bevorzugt als Enantiomergemisch VII-RiRi/VII-SiSi eingefroren wird.

2. Wenn beide Olefinliganden Methoxy-Substituenten tragen (Komplexe V-VII), wird die bevorzugte "innere" Stellung der Methoxy-Gruppen nur insoweit verwirklicht, als dadurch keine unerträglichen sterischen Behinderungen im "inneren" Raum auftreten. Molekülmodelle zeigen, daß Stereoisomere wie V-ii, VI-RS oder VII-RiSi (vgl. Abb.1) eine erhebliche sterische Wechselwirkung zwischen den innenständigen Methoxy-Gruppen aufweisen würden;

gleichzeitig muß auch mit einer starken elektrostatischen Abstoßung der freien Elektronenpaare an den Äther-Sauerstoffatomen gerechnet werden. Stereoisomere dieser Art werden offenbar nicht gebildet. Mit derselben Argumentation läßt sich erklären, daß alle Versuche zur Darstellung von Acetylacetonat-bis-(tetramethoxyäthylen)-rhodium bisher fehlgeschlagen sind.

Die beiden erwähnten Regeln zusammen können in allen Fällen plausibel machen, warum nur ganz bestimmte Stereoisomere den Tieftemperatur-Grenzspektren zugrunde liegen. Insbesondere wird die Bevorzugung der Rotameren III-i bzw. V-ai und die Koordination zweier Olefinliganden mit gleicher Chiralität in VI-RR/VI-SS bzw. VII-RiRi/VII-SiSi verständlich.

Daß die Linienform der Signale der Olefinliganden in den Komplexen I-VII temperaturabhängig ist, läßt sich wie bei den entsprechenden Cyclopentadienyl-rhodium-Verbindungen  $\text{CpRh}(\text{olefin})_2$  [3-6] auf eine gehinderte Rotation der Olefinliganden um die Rhodium-Olefin-Bindung zurückführen. In Abwesenheit freien Olefins kann ein intermolekularer Olefinaustausch sicher ausgeschlossen werden, nachdem auch bei hohen Temperaturen und schneller Ligandrotation die  $^{103}\text{Rh}-^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplung im NMR-Spektrum zu beobachten ist. Allerdings reagiert  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I) mit freiem Äthylen in Lösung rasch unter Äthylenaustausch [vgl. 3, 31]. Im Tetramethoxyäthylen-Komplex II wird bei höherer Temperatur zwar Tetramethoxyäthylen abgespalten; intermolekulare Austauschprozesse zwischen freiem und koordiniertem Tetramethoxyäthylen können aber keine dominierende Rolle spielen, da das Methoxy-Signal des freien Tetramethoxyäthylens scharf, das des komplex gebundenen verbreitert ist.

Die Freien Aktivierungsenthalpien der Olefinrotation,  $\Delta G_{(T)}^\ddagger$ ,

sind für den Äthylenliganden deutlich kleiner als für methoxy-substituierte Äthylenliganden (Tabelle 2). Substitution eines Äthylens in  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I) durch cis-Dimethoxyäthylen führt zu einer Erniedrigung der Rotationsschwelle des verbleibenden Äthylenliganden, während trans-Dimethoxyäthylen und Tetramethoxyäthylen seine Rotationsbarriere erhöhen. Es ist überraschend, daß sich cis- und trans-Dimethoxyäthylen in den Komplexen III und IV so unterschiedlich verhalten. Der Anstieg der Rotationsbarriere des Äthylenliganden kann sowohl elektronisch - durch eine elektronenschiebende Wirkung der Olefine trans-Dimethoxyäthylen und Tetramethoxyäthylen im Vergleich zu unsubstituiertem Äthylen - als auch sterisch - durch zunehmende Behinderung der Rotationsbewegung - erklärt werden. Dasselbe gilt für die Zunahme der Rotationsbarriere des trans-Dimethoxyäthylens beim Übergang von IV zu VI.

Die Rotationsbarrieren von cis-Dimethoxyäthylen in III und von Methylvinyläther in VII konnten nicht bestimmt werden, weil die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale dieser Liganden sich nur geringfügig mit der Temperatur ändern. Wenn für  $(\text{acac})\text{Rh}[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$  (VII) bei  $0^\circ\text{C}$ , der Temperatur deutlicher Linienverbreiterungen, Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 50 und  $500 \text{ sec}^{-1}$  angenommen werden, so ergeben sich Freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_{273}^\ddagger$  zwischen 13.8 und 12.6 kcal/Mol.

Die Austauschverbreiterung und Koaleszenz der Methylsignale des Acetylacetonat-Liganden in II und V deutet auf eine intramolekulare Bewegung des Chelatliganden relativ zu den beiden Olefinliganden hin. Zwar ist für  $(\text{acac})\text{Rh}[\text{cis}-(\text{CH}_3\text{O})\text{HC}=\text{CH}(\text{OCH}_3)]_2$  (V) auch bei immer rascher werdender Rotation der beiden cis-Dimethoxyäthylen-Liganden

eine gleichartige Signaländerung zu erwarten, jedoch ist die beobachtete Energiebarriere für den Methylgruppen-Austausch deutlich kleiner als für die Olefinrotation; die beiden Bewegungen sind also voneinander nicht direkt abhängig. Bei  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2]_2$  (II) müssen die Methylgruppen des 2,4-Pentandionat-Liganden auch bei rascher Rotation beider Olefinliganden stets verschieden bleiben. Alle 3 Liganden von II zeigen in Lösung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbare Bewegungen, die in der Reihenfolge Acetylacetonat  $\sim$  Äthylen  $\sim$  Tetramethoxyäthylen weitgehend unabhängig voneinander angeregt werden können.

Die Austauschverbreiterung der Acetylacetonat-Methylsignale in II und V kann mit einer Ligandbewegung erklärt werden, die über einen tetraedrisch koordinierten Übergangszustand verläuft. Ob auch in den anderen, hier untersuchten Komplexen des Typs  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{olefin})_2$  eine gehinderte Bewegung des Acetylacetonat-Liganden möglich ist, läßt sich anhand der beobachteten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht entscheiden. Gehinderte Ligandbewegungen ähnlicher Art sind in der Literatur durchaus bekannt [32]. Es ist besonders bemerkenswert, daß in trigonal-bipyramidal gebauten Monoolefin-Komplexen wie  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefin})$  [13,14] oder  $(\text{dtc})\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{N-R})_2(\text{olefin})$  [18] (dtc = Dimethyldithiocarbamat,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2^-$ ) die Rotation des Olefinliganden gleichzeitig mit einer "Berry'schen Pseudorotation" abläuft.

### Experimenteller Teil

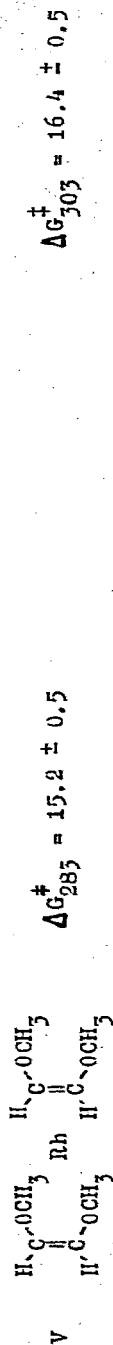
Über die Darstellung der Komplexe II-VII durch Olefinaustausch an  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I) wurde bereits berichtet [2].

TABELLE 2

MEBIE AKTIVIERUNGSENTHALPIEN GEHINDERTER LIGANDKOMBINATIONEN IN KOMPLEXEN DES TYPES  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{olefin})_2$  (I-VII)  
IN TOLUOL- $d_8$  (in kcal/Mol)

No	Komplex	Acetylacetonat-Ligand	Äthylen-Ligand	Methoxyäthylen-Ligand
	Einstellung der Olefinliganden bei tiefer Temp.	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-n}(\text{OCH}_3)_n$
I	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{H} \quad \text{H}_2\text{C}=\text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Rh} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{H} \quad \text{H}_2\text{C}=\text{H} \end{array}$			$\Delta G_{250}^\ddagger = 12.26 \pm 0.05$ a,b)
II	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{H} \quad \text{CH}_3\text{O}-\text{C} \quad \text{OCH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{Rh} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{H} \quad \text{CH}_3\text{O}-\text{C} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	$\Delta G_{265}^\ddagger = 13.9 \pm 0.5$		$\Delta G_{253}^\ddagger = 14.8 \pm 0.5$ $\Delta G_{255}^\ddagger = 18.5 \pm 0.5$
III	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{H} \quad \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Rh} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{H} \quad \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{H} \end{array}$			$\Delta G_{255}^\ddagger = 11.7 \pm 0.5$
IV	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{H} \quad \text{H}_2\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Rh} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{H} \quad \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{H} \end{array}$			$\Delta G_{255}^\ddagger = 12.9 \pm 0.5$ $\Delta G_{253}^\ddagger = 16.2 \pm 0.5$





$$\Delta G_{303}^\ddagger = 16.4 \pm 0.5$$



a Bei der Simulation der temperaturabhängigen Spektren von I konnte die  $^{105}\text{Rh}$ - $^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplung nicht berücksichtigt werden. Dies dürfte die Aktivierungsparameter jedoch nur wenig beeinflussen.

b Für  $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (I) wurden folgende Aktivierungsparameter bestimmt:  $\Delta H^\ddagger = 10.52 \pm 0.03$  kcal/Mol,  $\Delta S^\ddagger = -6.97 \pm 1.0$  cal/grad·Mol;  $E_1 = 11.02 \pm 0.03$  kcal/Mol,  $\log A = 11.6 \pm 0.02$ .

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an den beiden Geräten Varian A60 und Jeol C 60 HL in Toluol- $d_6$  aufgenommen. Die Meßtemperaturen wurden mit Hilfe einer in die Meßprobe eingebrachten Thermometer-Substanz (Methanol bzw. Äthylenglykol) kontrolliert.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

#### Literatur

1. M.Djazayeri, C.G.Kreiter, H.M.Kurz, M.Lang und S.Özkar, Z.Naturforsch. B, im Druck.
2. M.Herberhold und G.O.Wiedersatz, Chem.Ber.109(1976), im Druck.
3. R.Cramer, J.Amer.Chem.Soc.86(1964)217.
4. R.Cramer, J.B.Kline und J.D.Rolerts, J.Amer.Chem.Soc.91(1969)2519.
5. R.Cramer und J.J.Mrowca, Inorg.Chim.Acta 5(1971)528.
6. R.Cramer und G.S.Reddy, Inorg.Chem.12(1973)346.
7. K.Moseley, J.W.Kang und P.M.Maitlis, J.Chem.Soc.A,(1970)2875.
8. C.E.Holloway, G.Hulley, B.F.G.Johnson und J.Lewis, J.Chem.Soc.A,(1969)55 und (1970)1653.
9. J.Ashley-Smith, I.Douek, B.F.G.Johnson und J.Lewis, J.Chem.Soc.Dalton,(1972)1776.

10. J. Ashley-Smith, Z. Douek, B.F.G. Johnson und J. Lewis,  
J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 128.
11. J. Križ und K. Bouchal, J. Organometal. Chem. 64(1974) 255.
12. H.L.M. van Gaal und A. van der Ent, Inorg. Chim. Acta 7(1973) 653.
13. L. Kruczynski, L.K.K. Li Shing Man und J. Takats,  
J. Amer. Chem. Soc. 96(1974) 4006.
14. S.T. Wilson, N.J. Coville, J.R. Shapely und J.A. Osborn,  
J. Amer. Chem. Soc. 96(1974) 4038.
15. A.L. Onderdelinden und A. van der Ent, Inorg. Chim. Acta 6(1972) 420.
16. K. van Putte und A. van der Ent, Inorg. Chim. Acta 7(1973) 497.
17. T. Kaneshima, K. Kawakami und T. Tanaka, Inorg. Chim. Acta 15(1975) 161.
18. T. Kaneshima, Y. Yumoto, K. Kawakami und T. Tanaka,  
Inorg. Chim. Acta 18(1976) 29.
19. B.F.G. Johnson und J.A. Segal, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1972) 1312;  
J.A. Segal und B.F.G. Johnson, J. Chem. Soc. Dalton, (1975) 677.
20. C.G. Kreiter und H. Strack, Z. Naturforsch. 30b(1975) 748.
21. H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack,  
J. Organometal. Chem. 77(1974) 353.
22. H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack,  
J. Organometal. Chem. 102(1975) 491.
23. M. Herberhold, C.G. Kreiter, S. Stüber und G.O. Wiedersatz,  
J. Organometal. Chem. 96(1975) 89.
24. M. Herberhold, G.O. Wiedersatz und C.G. Kreiter,  
J. Organometal. Chem. 104(1976) 209.
25. J.W. Faller und B.V. Johnson, J. Organometal. Chem. 88(1975) 101.
26. J.A. Evans und D.R. Russel, Chem. Commun., (1971) 197.

27. L.F.Dahl und K.A.Klanderma, persönliche Mitteilung;  
vgl. K.A.Klanderma, Dissertation Abstr.25(1965)6253.
28. G.Paiaro, P.Corradini, R.Palumbo und A.Panunzi,  
Makromol.Chem.71(1964)184.
29. G.Paiaro und A.Panunzi, J.Amer.Chem.Soc.86(1964)5148.
30. D.A.Kleier, G.Binsch, A.Steigel und J.Sauer,  
J.Amer.Chem.Soc.92(1970)3787.
31. R.Cramer, J.Amer.Chem.Soc.89(1967)4621.
32. R.H.Holm, in "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy"  
S.320-330,  
Herausgeber: L.M.Jackman und F.A.Cotton,  
Academic Press, New York - San Francisco - London, 1975.