

Journal of Organometallic Chemistry, 111 (1976) 215–223
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KOMPLEXKATALYSE

VI *. IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER REAKTION VON NITROSYLMOLYBDÄNKOMPLEXEN MIT $C_2H_5AlCl_2$, $(C_2H_5)_3Al$, $AlCl_3$ UND KOHLENMONOXID, EIN BEITRAG ZUR KLARUNG DER STRUKTUR DES KATALYTISCH AKTIVEN KOMPLEXES FÜR DIE OLEFINMETATHESE

RUDOLF TAUBE * und KARL SEYFERTH

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Sektion Verfahrenchemie, 42 Merseburg (D.D.R.)

LAJOS BENCZE und LASZLO MARKÓ

Universität für die Chemische Industrie, Institut für Organische Chemie, Veszprém (VR Ungarn)

(Eingegangen den 11. November 1975)

Summary

The reaction of di- and mono-nitrosylmolybdenum complexes with $C_2H_5-AlCl_2$, $AlCl_3$ and $Al(C_2H_5)_3$ under argon and CO was followed IR-spectroscopically. Some conclusions were reached concerning the nature of the catalytic activity of the complex in olefin metathesis.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Di- und Mono-nitrosylmolybdän-Komplexen mit $C_2H_5-AlCl_2$, $AlCl_3$ und $Al(C_2H_5)_3$ wurde IR-spektroskopisch unter Argon und CO verfolgt. Es ergaben sich einige Schlüsse betreffs der Natur des katalytisch aktiven Komplexes für die Olefin-Metathese.

Einführung

Von den zahlreichen bekannten insbesondere molybdän- und wolframhaltigen Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Olefin-Metathese [1,2] eignen sich die von Zuech gefundenen Systeme [3] $MoCl_2(NO)_2L_2$ ($L = \text{Pyridin (Py)}, P(C_6H_5)_3$,

* V. Mitteilung vgl. Ref. 17.

OP(C₆H₅)₃ u.a.)/Alkylaluminiumhalogenid (z.B. C₂H₅AlCl₂) auf Grund der charakteristischen $\nu(\text{NO})$ -Banden besonders für eine IR-spektroskopische Verfolgung der Katalysatorbildungsreaktion. Wie entsprechende Untersuchungen [4,5] gezeigt haben, reagieren sowohl die Dichlorodinitrosylmolybdän(0)- als auch die katalytisch noch aktiveren Trichloromononitrosylmolybdän(II)-Komplexe [6] mit C₂H₅AlCl₂ zunächst unter Komplexbildung am Chloridion und dann am Sauerstoffatom des NO-Liganden. Anschliessend erfolgt mit weiterem C₂H₅AlCl₂, wahrscheinlich unter Organylierung des Stickstoffatoms, eine Abspaltung der NO-Liganden und die Bildung des katalytisch aktiven Komplexes. Bei diesem handelt es sich nach allem um einen sehr reaktionsfähigen Molybdän(II)-Komplex, der in Anlehnung an einen von Lappert [7] für die komplexkatalysierte Metathese elektronenreicher Olefine formulierten Mechanismus über die Bildung eines Dicarbenkomplexes unter Dichotomie eines Olefins und Ausbildung eines instabilen Metallacyclobutanringes durch Reaktion mit einem zweiten Olefin die Metathese katalysieren könnte [8]. In der vorliegenden Mitteilung wird über weitere IR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion von Di- und Mono-nitrosylmolybdän-Komplexen mit C₂H₅AlCl₂, AlCl₃ und Al(C₂H₅)₃ sowie der Umsetzung der Katalysatorlösungen mit Kohlenmonoxid berichtet, die die entwickelten Vorstellungen von der Katalysatorbildung wesentlich stützen.

Ergebnisse und Diskussion

Dichlorodinitrosylmolybdän-Komplexe des Typs MoCl₂(NO)₂L₂ reagieren mit C₂H₅AlCl₂ in Abhängigkeit vom Liganden L mit unterschiedlicher Geschwindigkeit unter Abspaltung der NO-Gruppen zum katalytisch aktiven Komplex. Beispielsweise nimmt unter gleichen Reaktionsbedingungen ([Mo] = 1 × 10⁻² mol/l, Mo : Al = 1 : 6, CH₂Cl₂ als Lösungsmittel) beim MoCl₂(NO)₂(HMPT)₂ (HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid) die Intensität der beiden $\nu(\text{NO})$ -Banden deutlich rascher ab, als beim MoCl₂(NO)₂Py₂ (vgl. Fig. 1).

Mit AlCl₃ erfolgt dagegen keine Abspaltung der NO-Liganden, sondern nur eine Komplexbildung über die Chloridionen, die für die Katalysatorbildung nicht ausreicht. So reagiert MoCl₂(NO)₂(PPh₃)₂ mit AlCl₃ zu dem in Substanz isolierten gelbgrünen katalytisch inaktiven Biskomplex MoCl₂(NO)₂(PPh₃)₂ · 2AlCl₃ [9], während sich MoCl₃(NO)(OPPh₃)₂ in CH₂Cl₂ mit AlCl₃ (Mo : Al = 1 : 1 bis 1 : 4) sukzessive ebenfalls unter Komplexbildung umsetzt, erkenntlich an einer Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1717 cm⁻¹ um 20–40 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen (vgl. Fig. 2). Die resultierende braune Lösung ist katalytisch inaktiv. Auch mit einem grossen Überschuss an AlCl₃ (Mo : Al = 1 : 10) und längeren Reaktionszeiten (~24 h) erfolgt weder eine Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ -Bande nach niederen Wellenzahlen noch eine Intensitätsabnahme, wie sie mit C₂H₅AlCl₂ gefunden worden ist [5].

Andererseits reagieren die Nitrosylkomplexe MoCl₃(NO)(OPPh₃)₂ und MoCl₂(NO)₂Py₂ in CH₂Cl₂ oder Chlorbenzol mit Al(C₂H₅)₃ (Mo : Al = 1 : 6 bis 1 : 10) innerhalb weniger Sekunden zu dunkelbraunen homogenen Lösungen, die keine $\nu(\text{NO})$ -Bande mehr zeigen, aber ebenfalls katalytisch inaktiv sind. Die Reaktion wurde beim MoCl₂(NO)₂Py₂ unter Variation des Mo : Al-Verhältnisses verfolgt (vgl. Fig. 3). Mit steigender Al(C₂H₅)₃-Zugabe verlieren die $\nu(\text{NO})$ -Ban-

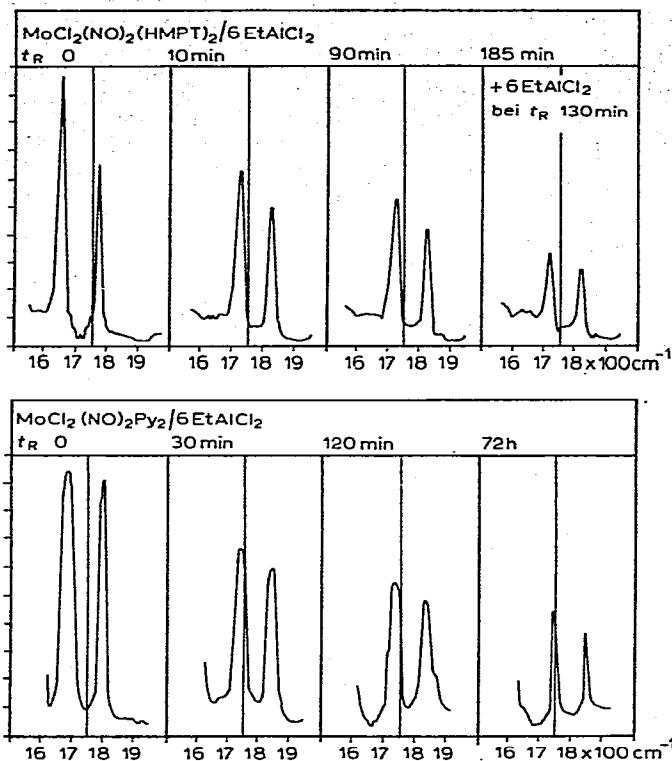


Fig. 1. IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{HMPT})_2$ und $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ in Methylchlorid in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t_R , $[\text{Mo}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

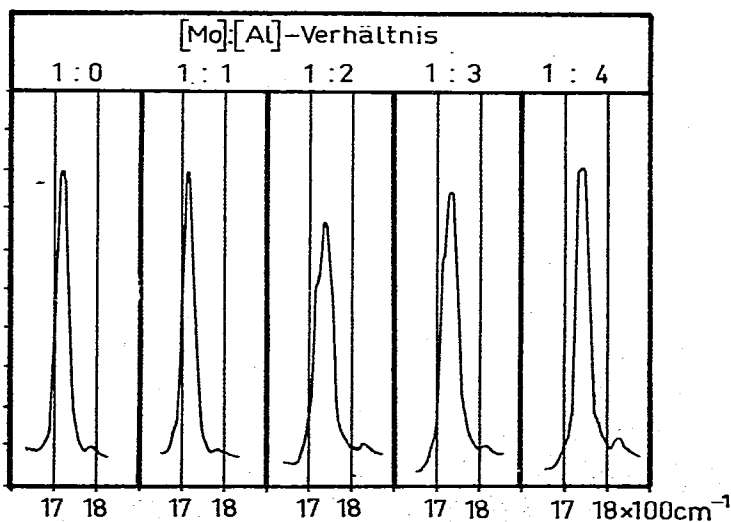


Fig. 2. IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ mit AlCl_3 in Abhängigkeit vom Mo : Al-Molverhältnis in Methylchlorid, $[\text{Mo}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

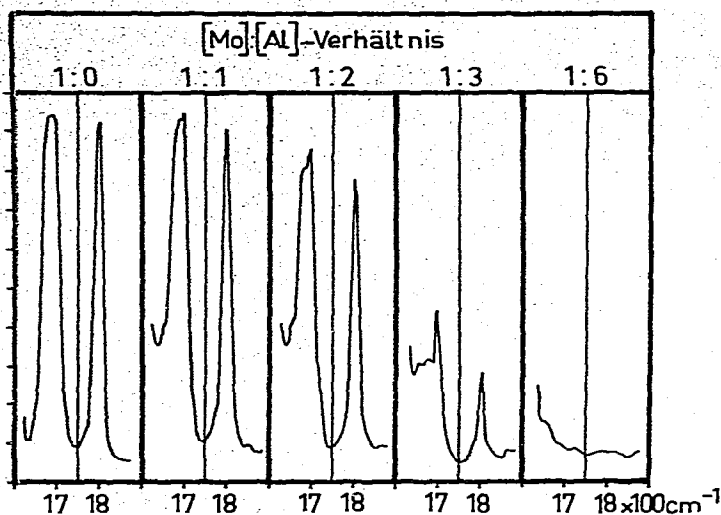


Fig. 3. IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2$ mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Abhängigkeit vom Mo : Al-Molverhältnis in Methylenchlorid, $[\text{Mo}] = 1 \times 10^{-2}$ mol/l.

den zunehmend an Intensität und verschwinden bei einem Molverhältnis Mo : Al = 1 : 6 vollständig. Eine Bandenverschiebung wie beim $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ ist nicht zu beobachten. Demnach erfolgt mit der schwächeren Lewis-Säure $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ keine Komplexbildung, sondern nur die rasche Abspaltung der NO-Gruppen. Das bestätigt die bereits erkannte Notwendigkeit einer kombinierten Lewis-aciden und organylierenden Funktion des Kokatalysators für die Bildung des katalytisch aktiven Komplexes aus den Nitrosylmolybdän-Verbindungen [5].

Zur näheren Charakterisierung des katalytisch aktiven Komplexes wurde die Umsetzung mit Kohlenmonoxid [5] genauer untersucht. Die dunkelbraunen Lösungen der Katalysatorsysteme $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ und $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (jeweils Mo : Al = 1 : 10) nehmen in Chlorbenzol ohne merkliche Änderung der Lösungsfarbe mit unterschiedlicher Geschwindigkeit Kohlenmonoxid auf (vgl. Tab. 1). Die IR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzungen in CH_2Cl_2 ergab, dass im Fall der Mononitrosyl-Verbindung unab-

TABELLE 1

UMSETZUNG VON $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ UND $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ MIT CO. LÖSUNGSMITTEL CHLORBENZOL, Mo : Al = 1 : 10.

Reaktionszeit	Aufgenommene Menge CO in mol/mol Komplex	
	$\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$	$\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2$
5 min	0.5	0.1
15 min	0.9	0.2
60 min	1.9	0.3
120 min	2.7	0.6
4 h	3.4	1.0
24 h	5.1	3.3

hängig von der Vorbereitungszeit für die Katalysatorbildung die $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1717 cm^{-1} verschwindet und stattdessen in diesem Bereich drei neue intensive Banden bei 1755 , 1990 und 2090 cm^{-1} entstehen (vgl. Fig. 4). Dinitrosyl-Komplexe, es wurden $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2$ eingesetzt, zeigen im Prinzip den gleichen Reaktionsverlauf, nur dass entsprechend der unter den gewählten Reaktionsbedingungen stets beobachteten unvollständigen NO-Abspaltung (vgl. Fig. 1) die beiden $\nu(\text{NO})$ -Banden nicht vollständig verschwinden. Die drei neuen Absorptionsbanden sind bei 1785 , 1990 und 2076 cm^{-1} bzw. bei $1775(\text{sh})$, 1990 und 2090 cm^{-1} zu finden (vgl. Fig. 5). In allen Fällen entspricht die Bande bei 1990 cm^{-1} der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung des $\text{Mo}(\text{CO})_6$, das auch präparativ isoliert wurde (vgl. Tab. 2). Dabei betrug jedoch selbst im Fall der relativ reaktionsfähigen $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ -Kombination unter Anwendung von 100 atm CO die Ausbeute nicht mehr als 25%.

Die Bande im Bereich $2070\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$ lässt sich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung eines Chlorocarbonylmolybdän(II)-Komplexes zuordnen, der möglicherweise durch Addition von AlCl_3 soweit stabilisiert ist, dass keine Reaktion mehr mit überschüssigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ erfolgt. Für eine derartige Komplexbildung spricht die im Vergleich zu bekannten Dichlorodicarbonylmolybdän(II)-Verbindungen ungewöhnlich kurzwellige Lage der CO-Bande. Diese liegt z.B. beim $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2\text{Py}_2$ bei 1940 und 2025 cm^{-1} [10]. Noch unklar bleibt die Herkunft der dritten Bande bei $1760\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$. Denkbar wäre in diesem Bereich die Absorption einer Acylgruppe, die durch Alkylierung eines CO-Liganden des Molybdän-Komplexes entstehen könnte.

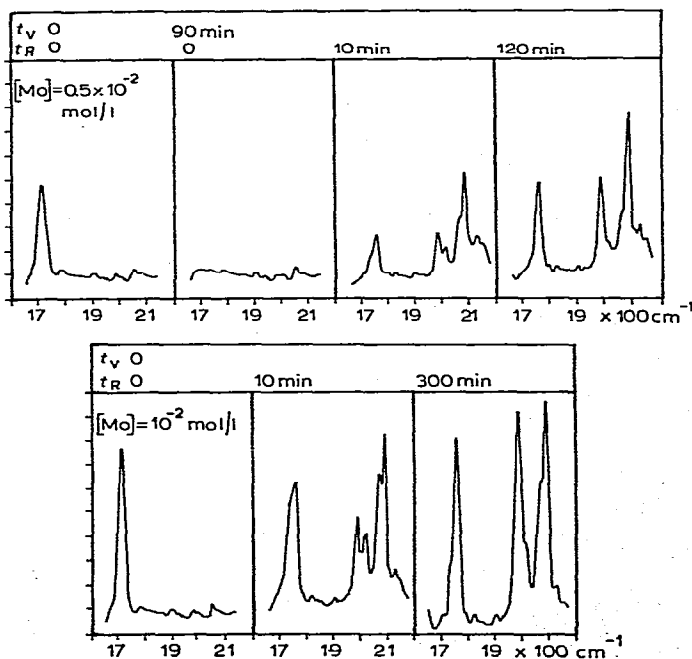


Fig. 4. IR-spektroskopische Untersuchung des Einflusses der Katalysatorvorbereitungszeit t_v (unter Argon) auf die Carbonylierung von $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2$ unter Zusatz von $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ bei Variation der Reaktionszeit t_R (unter CO), Molverhältnis Mo : Al = 1 : 10, Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

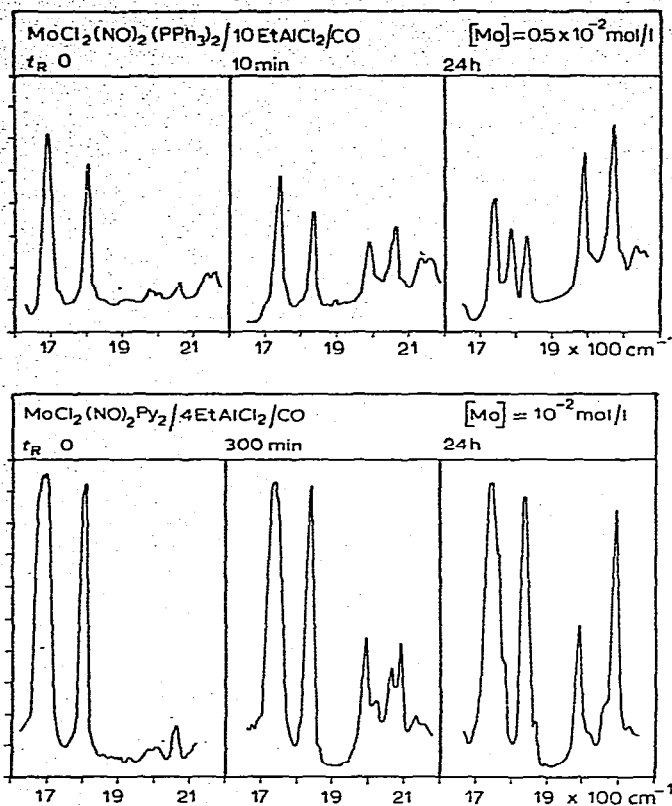


Fig. 5. IR-spektroskopische Verfolgung der Carbonylierung von $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2$ unter Zusatz von $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t_R , Lösungsmittel CH_2Cl_2 .

Die Lage der Banden bei $1760\text{--}1790$ und $2070\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$ verändert sich mit dem Liganden L. Das spricht für einen Verbleib der Liganden im katalytisch aktiven Komplex. Eine Abspaltung erfolgt offenbar nur teilweise im Zusammenhang mit der $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Bildung.

Hydrolysiert man die braunen Lösungen der Carbonylierungsprodukte mit Wasser unter Argon, so nehmen diese eine hellgelbe Farbe an und im IR-Spektrum findet man neben der $\nu(\text{CO})$ -Bande des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei 1990 cm^{-1} noch zwei weitere Banden, die im Fall des Systems $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ bei 1952 und 2040 cm^{-1} erscheinen und das Vorliegen eines Molybdän(II)-Komplexes

TABELLE 2

AUSBEUTE AN $\text{Mo}(\text{CO})_6$ BEI DER CARBONYLIERUNG DES SYSTEMS $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ ($\text{Mo} : \text{Al} = 1 : 10$). ISOLATION VON $\text{Mo}(\text{CO})_6$ DURCH WASSERDAMPFDESTILLATION

Lösungsmittel	CO atm	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (%)
CH_2Cl_2	1	15
CH_2Cl_2	100	25
Benzol	100	18

bestätigen (vgl. die oben angeführte, nur geringfügig abweichende Lage der $\nu(\text{CO})$ beim $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2\text{Py}_2$ [10]).

Ein völlig anderes Verhalten zeigen die Nitrosylmolybdän-Verbindungen gegenüber CO nach der Umsetzung mit AlCl_3 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Während die Kombination $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{AlCl}_3$ überhaupt nicht mit CO reagiert, erfolgt bei den Systemen $\text{MoCl}_3(\text{NO})(\text{OPPh}_3)_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ jeweils eine rasche CO-Aufnahme, ohne dass sich dabei die Lösungs-farbe merklich ändert. Im IR-Spektrum erscheinen ausser der relativ intensiven $\nu(\text{CO})$ -Bande des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei 1990 cm^{-1} noch zwei weitere Banden, die im Fall des Systems $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei 1950 und 2040 cm^{-1} liegen (vgl. Fig. 6). Die mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ beobachteten Absorptionen bei 1750 – 1790 und 2070 – 2090 cm^{-1} treten nicht auf. Danach wird mit dem stärker organylierend und reduzierend wirkenden $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ offenbar in grösserer Menge $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gebildet, das aus dem System $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{Mo} : \text{Al} = 1 : 10$) in CH_2Cl_2 unter einem CO-Druck von 1 atm auch in 36%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Die beiden Banden bei 1950 und 2040 cm^{-1} verändern sich bei der Hydrolyse der Lösung nicht, so dass daraus auf die Bildung von $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2\text{Py}_2$ bereits in der nicht hydrolysierten Reaktionsmischung geschlossen werden kann.

Wie aus den IR-spektroskopisch nachgewiesenen identischen Reaktionsprodukten bei der Umsetzung der Katalysatorlösungen mit CO hervorgeht, bilden Mono- und Di-nitrosylmolybdän-Komplexe mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ offenbar einen chemisch gleichartigen Komplexkatalysator. Danach müssen die NO-Liganden als NO^+ bzw. NO abgespalten werden und könnten entsprechend der bekannten Reaktion von NOCl und NO mit aluminiumorganischen Verbindungen zu *N,N*-Dialkyl- bzw. *N*-Nitrosoalkylhydroxylamin-Derivaten reagieren [11,12]. Der katalytisch aktive Komplex, dessen genaue Struktur noch ungeklärt bleibt, ist offenbar ein sehr reaktionsfähiger Molybdän(II)-Komplex. Die Annahme eines Molybdän(0)-Komplexes scheidet aus, da mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, das die $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -

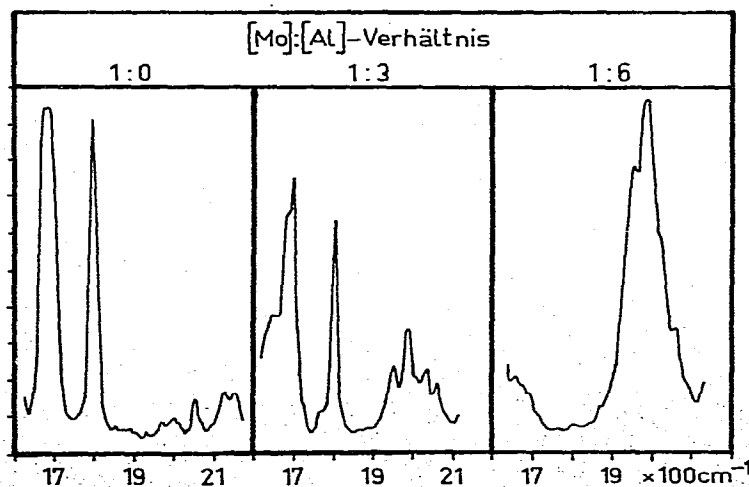


Fig. 6. IR-spektroskopische Verfolgung der Carbonylierung von $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{Py}_2$ unter Zusatz von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei Variation des Mo : Al-Molverhältnisses in Methylenchlorid; $t_R = 2\text{ h}$, $[\text{Mo}] = 1 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$.

Ausbeute wesentlich erhöht, keine katalytische Aktivität resultiert.

Es ist anzunehmen, dass von den vier zur Katalysatorbildung benötigten Äquivalenten $C_2H_5AlCl_2$ [6,13] wenigstens zwei für die Abspaltung der NO-Liganden erforderlich sind und die anderen zwei für eine Komplexbildung mit dem $MoCl_2L_2$ -Fragment zur Verfügung stehen. Bei der Einwirkung von Kohlenmonoxid erfolgt dann teilweise eine Reduktion des Molybdäns zum $Mo(CO)_6$, während der andere Teil in einen durch Wechselwirkung mit gebildetem $AlCl_3$ gegen Reduktion stabilisierten Chlorocarbonylmolybdän(II)-Komplex noch unbekannter Struktur übergehen könnte. Die unterschiedliche katalytische Aktivität der Mono- und Di-nitrosylmolybdän-Verbindungen folgt zwanglos aus der geringeren Umsetzungsgeschwindigkeit der Dinitrosyl-Komplexe mit $C_2H_5AlCl_2$, ergibt sich möglicherweise aber auch noch aus einer kleineren Ausbeute an katalytisch aktivem Komplex, infolge der andersartigen Bildungsreaktion.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter reinstem Argon bzw. Kohlenmonoxid und in sorgfältig getrockneten Apparaturen ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren luft- und feuchtigkeitsfrei. CH_2Cl_2 , Chlorbenzol und Benzol wurden mehrere Stunden mit P_2O_5 am Rückfluss gekocht und unter Argon destilliert. $C_2H_5AlCl_2$ und $Al(C_2H_5)_3$ wurden vor ihrer Verwendung destilliert und das $AlCl_3$ frisch sublimiert. Die Dinitrosylmolybdän-Komplexe des Typs $MoCl_2(NO)_2L_2$ mit $L = Py, PPh_3$ sowie HMPT wurden durch nitrosylierende Reduktion von $MoCl_5$ zu $MoCl_2(NO)_2$ und anschließende Komplexbildung mit den entsprechenden Donatorliganden L erhalten [14].

$MoCl_3(NO)(OPPh_3)_2$ wurde nach der von Davies et al. beschriebenen Methode dargestellt [15], lässt sich jedoch vorteilhafter durch nitrosylierende Reduktion von $MoCl_5$ zu $MoCl_3(NO)$ und nachfolgende Umsetzung mit $OPPh_3$ gewinnen [16] *.

Zur Herstellung der Katalysatorlösungen für die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden 0.1 bzw. 0.05 mmol der Molybdänverbindung, 10 ml des Lösungsmittels (CH_2Cl_2 bzw. Chlorbenzol) und die entsprechende Menge des Kokatalysators unter Rühren in einer Argon- bzw. CO-Atmosphäre zur Reaktion gebracht. Für präparative Versuche wurden 1 g des Nitrosylmolybdän-Komplexes in 20 ml CH_2Cl_2 bzw. Benzol mit dem Kokatalysator (Molverhältnis $Mo : Al = 1 : 10$) 24 Stunden bei 1 atm CO unter Rühren im Schlenkgefäß bzw. 100 atm CO in einem 100 ml-Stahlautoklaven umgesetzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch im Eisbad mit Methanol vorsichtig hydrolysiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels das gebildete $Mo(CO)_6$ durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Die IR-Spektren wurden mit dem Infrarotspektralphotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena unter Verwendung einer KBr-Flüssigkeitsküvette (Schichtdicke 1 mm) aufgenommen. Die Kompensation des Lösungsmittels erfolgte mit einer entsprechenden Vergleichsküvette.

* Publikation in Vorbereitung.

Literatur

- 1 W.B. Hughes, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1972) 341.
- 2 N. Calderon, *Accounts Chem. Res.*, 5 (1972) 127.
- 3 E.A. Zuech, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1182.
- 4 W.B. Hughes, *Advan. Chem. Ser.*, Nr. 132 (1974) 192.
- 5 R. Taube und K. Seyferth, *Z. Chem.*, 14 (1974) 410.
- 6 R. Taube und K. Seyferth, *Z. Chem.*, 14 (1974) 284.
- 7 D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.J. Doyle und M.F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.*, 2 (1973) 99.
- 8 R. Taube und K. Seyferth, *Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg*, 17 (1975) 350–363.
- 9 L. Bencze und L. Markó, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) C19.
- 10 R. Colten und C.J. Rix, *Austr. J. Chem.*, 21 (1968) 1155.
- 11 E.B. Baker und H.H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5193.
- 12 M.H. Abraham, J.H.W. Garland, J.A. Hill und L.F. Larkworthy, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1615.
- 13 W.B. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 532.
- 14 R. Taube und K. Seyferth, *Z. Chem.*, 13 (1973) 300.
- 15 R. Davies, B.F.G. Johnson und K.H. Al'Obaidi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 508.
- 16 K. Seyferth, *Dissertation 1975*, Techn. Hochschule "C. Schorlemmer" Leuna-Merseburg.
- 17 R. Taube, *Z. Chem.*, 15 (1975) 426.