

²⁹Si-NMR ALS ANALYTISCHE SONDE IN ÜBERGANGSMETALL—CARBIN- UND —CARBEN-KOMPLEXEN

FRANK HERWIG KÖHLER *, HELMUT HOLLFELDER und ERNST OTTO FISCHER
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*
 (Eingegangen den 4. September 1978)

Summary

Thirteen carbene complexes $L^1_n L^2_m M \equiv \overset{\text{Y}}{\text{C}} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{SiR}_3$, seven carbyne complexes

$L^1_n L^2_m M \equiv \text{C} - \text{SiR}_3$ and $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ have been investigated by ²⁹Si NMR. The $\delta(^{29}\text{Si})$ data allow to distinguish whether SiR_3 is bound directly to a carbene carbon or via a hetero atom. Variation of R produces $\delta(^{29}\text{Si})$ trends showing that metal carbene and carbyne fragments behave as vinyl groups. While $\delta(^{29}\text{Si})$ are not markedly different for carbyne and carbene complexes they allow the study of the electron-releasing power of substituents Y. Surprisingly $\delta(^{29}\text{Si})$ goes through a minimum at molybdenum if $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$. This reveals a π -interaction between transition metals and silicon transmitted by hyperconjugation or silicon *d*-orbitals. The formerly unknown $J(^{183}\text{W} - ^{29}\text{Si})$ are found to be about 1.6 times bigger than corresponding $J(^{183}\text{W} - ^{13}\text{C})$.

Zusammenfassung

Dreizehn Carbenkomplexe $L^1_n L^2_m M \equiv \overset{\text{Y}}{\text{C}} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{SiR}_3$ und sieben Carbinkomplexe

$L^1_n L^2_m M \equiv \text{C} - \text{SiR}_3$ sowie $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurden im ²⁹Si-NMR untersucht. Die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Daten erlauben zu unterscheiden, ob SiR_3 direkt oder über ein Heteroatom an einen Carben-Kohlenstoff gebunden ist. Änderung von R ergibt $\delta(^{29}\text{Si})$ -Trends, die zeigen, dass sich Carben- und Carbinfragmente wie Vinylgruppen verhalten. Während die $\delta(^{29}\text{Si})$ für Carbin- und Carbenkomplexe nicht deutlich verschieden sind, erlauben sie, den Elektronendruck von Substituenten zu untersuchen. Überraschenderweise gehen die $\delta(^{29}\text{Si})$ bei Molybdän durch ein Minimum, wenn $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$. Dies offenbart eine π -Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallen und Silicium, die durch Hyperkonjugation

bzw. Silicium-*d*-Orbitale übertragen wird. Die bisher unbekanntenen $J(^{183}\text{W}-^{29}\text{Si})$ erweisen sich als etwa 1.6 mal grösser als entsprechende $J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$.

Einleitung

Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie findet als Mittel der instrumentellen Analyse derzeit rasche Verbreitung. Dabei wird sie vor allem auf Verbindungen angewandt, in denen Hauptgruppenelemente an Silicium gebunden sind; einen besonders breiten Raum nehmen siliciumorganische Verbindungen ein [1]. Systematische Untersuchungen von Molekülen, die zugleich Übergangsmetalle enthalten, stehen jedoch offenbar noch aus. Solche Verbindungen versprechen im Zusammenhang mit ^{29}Si -NMR wichtige Informationen. Einerseits sollte es möglich sein, verschiedene Bindungsarten von Silicium in Komplexen zu unterscheiden und elektronische Einflüsse wie etwa Ladungsverschiebungen zu sondieren. Andererseits kann eine mögliche Abhängigkeit der ^{29}Si -Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ vom Übergangsmetall helfen, das Zustandekommen von $\delta(^{29}\text{Si})$ besser zu verstehen. Das hat uns veranlasst, eine Reihe von unlängst synthetisierten Silylcarben- und Silylcarbinkomplexen [2a–2e] sowie $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeSi}(\text{CH}_3)_3$ [2f] zu untersuchen.

Zum Wesen der ^{29}Si -Verschiebungen

Die Interpretation chemischer Verschiebungen erfolgt in der Regel über die Kernabschirmung. Frühere Arbeiten [3–5] zeigen auf unterschiedliche Weise, dass die paramagnetische Abschirmung σ_p ausreicht, um $\delta(^{29}\text{Si})$ zu verstehen. Zurückgehend auf Gutowskys Arbeiten [3] besteht die Proportionalität (Gl. 1)

$$\sigma_p \sim -\Delta E_{av}^{-1} (\langle r^{-3} \rangle_p P^{\text{Si}} + \langle r^{-3} \rangle_d D^{\text{Si}}) \quad (1)$$

wobei ΔE_{av} die mittlere Anregungsenergie, $\langle r^{-3} \rangle_{p,d}$ die mittleren inversen Kuben der beteiligten *p*- oder *d*-Orbitalradien und P^{Si} bzw. D^{Si} die Hybridisierung und Besetzung der beteiligten *p*- und *d*-Orbitale bedeuten. Für die Abschirmung von ^{29}Si bzw. $\delta(^{29}\text{Si})$ ergeben sich damit die folgenden Abhängigkeiten:

(a) Bei gegebener, meist tetraedrischer Konfiguration am Silicium wird P^{Si} ein Mass für die Polarität von Si–X-Bindungen und damit für die Ladung, die am Silicium erzeugt wird. In der Reihe $\text{R}_{4-n}\text{SiX}_n$ [4] sinkt mit steigender Elektronegativität von X und mit wachsendem *n* die Ladung am Silicium, P^{Si} wird verringert, σ_p wird grösser und das ^{29}Si -Signal wandert nach hohem Feld.

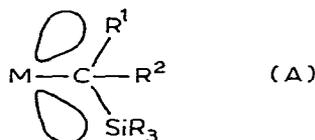
(b) Sinkende Ladung am Silicium verringert zugleich die radiale Ausdehnung der *p*-Orbitale. Über $\langle r^{-3} \rangle_p$ wird dadurch σ_p kleiner, und das ^{29}Si -Signal wandert nach niederem Feld. Zwar sind die Einflüsse von $\langle r^{-3} \rangle_p$ und P^{Si} gegenläufig, es dominiert jedoch $\langle r^{-3} \rangle_p$; in der Praxis sinkt $\delta(^{29}\text{Si})$ in der Reihe $\text{R}_{4-n}\text{SiX}_n$, wenn *n* grösser wird, bei *n* = 1 oder 2 tritt gelegentlich ein Maximum auf [4].

(c) ΔE_{av} hat einen wesentlich geringeren Einfluss auf σ_p . Qualitativ kann die Abschirmung von ^{29}Si richtig gedeutet werden, wenn in der Reihe $\text{R}_{4-n}\text{SiX}_n$ ΔE_{av} als konstant angenommen wird. Für genauere Berechnungen muss jedoch auch auch ΔE_{av} variiert werden [6].

(d) Der in der Siliciumchemie häufig untersuchten π -Wechselwirkung mit

d -Orbitalen kann mit $\langle r^{-3} \rangle_d$ und D^{Si} Rechnung getragen werden. CNDO/2-Untersuchungen an einfachen Silanen $(CH_3)_{4-n}SiX_n$ ergeben eine bessere Übereinstimmung mit $\delta(^{29}Si)$, wenn d -Orbitale nicht einbezogen werden [7]. Weiter unten werden wir jedoch zeigen, dass benachbarte Übergangsmetalle eine erhebliche π -Wechselwirkung mit Silicium-Orbitalen eingehen.

(e) Alternativ zu d lässt sich eine π -Wechselwirkung zum Silicium als Hyperkonjugation verstehen. Denn im Fragment A ist zwischen dem Orbital an M und



der Si—C-Bindung eine Wechselwirkung denkbar. Diese ist wie üblich winkelabhängig. Für den Einfluss der Hyperkonjugation auf Eigenschaften von Siliciumverbindungen gibt es zahlreiche Indizien [8].

Ergebnisse

Die ^{29}Si -NMR-Untersuchung der Silylcarben- und Silylcarbinkomplexe sowie von $C_5H_5(CO)_2FeSi(CH_3)_3$ erfolgte in Form konzentrierter Lösungen mit einem Bruker HX 90 Spektrometer in Messrohren von 10 mm Durchmesser bei einer Arbeitsfrequenz von 17.88 MHz. In allen Fällen wurde Chrom(III)acetylacetonat als Relaxationshilfe zugesetzt. Nach 1024 Akkumulationen wurde ein Signal-Rausch-Verhältnis erzielt, das zwischen 5 und 25 lag; für die Untersuchung der ^{183}W — ^{29}Si -Kopplungen war die achtfache Messzeit nötig. Tab. 1 enthält die ausgewerteten Daten.

Diskussion

(a) Einfluss der Substituenten am Silicium auf $\delta(^{29}Si)$

Die Lage eines ^{29}Si -Signals hängt erwartungsgemäss besonders von den Atomen ab, die dem Silicium unmittelbar benachbart sind. Deswegen finden sich in Tab. 1 die $\delta(^{29}Si)$ für I und II [9] zum Vergleich mit den übrigen Silylcarben- und Silylcarbinkomplexen. Letztere haben Verschiebungen hochfeld von TMS, ein Bereich, der typisch für Tetraorgano-Silicium-Verbindungen ist [10]. Neben der direkten Verknüpfung von Silylresten mit Carben-C-Atomen kommt der Einbau eines Sauerstoffs wie in II in Frage. Hier liegt $\delta(^{29}Si)$ bei tiefem Feld, was typisch für Siloxy-Verbindungen ist [10]. Falls die Synthese verschiedene Verknüpfungen nicht ausschliesst, kann auf diese Weise bequem zwischen Silyl- und Siloxycarbinkomplexen unterschieden werden. Beispielsweise bestehen bei der Bildung von silylierten Carbenkomplexen nach dem Schema 1 zwei Reaktionsmöglich-

SCHEMA 1

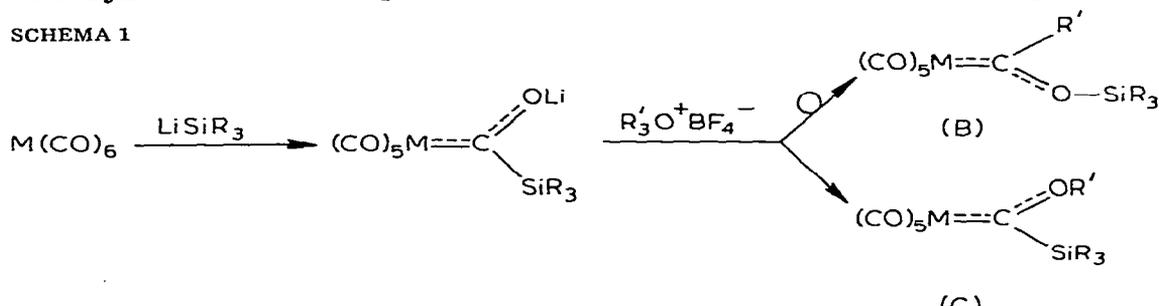


TABELLE 1

²⁹Si-NMR-DATEN VON CARBEN- UND CARBINKOMPLEXEN ^a

	Verbindung	Messtemp. (°C)	δ(²⁹ Si) ^b	² J(¹⁸³ W— ²⁹ Si) ^c
I	C ₅ H ₅ (CO) ₂ FeSi(CH ₃) ₃	+32	+40.8	
II ^d	(CO) ₅ Cr—C ₂ (C ₄ H ₉ O) O-Si[Si(CH ₃) ₃] ₃	±0	+31.4 (0 Si) -13.3 (2 Si) -23.5 (1 Si)	
III	(CO) ₅ Cr—C ₂ (OCH ₃) Si(C ₆ H ₅) ₃	-10	-24.2	
IV	(CO) ₅ Cr—C ₂ (N(CH ₃) ₂) Si(C ₆ H ₅) ₃	+1	-23.9	
V	(CO) ₅ Mo—C ₂ (OCH ₃) Si(C ₆ H ₅) ₃	-20	-30.3	
VI	(CO) ₅ Mo—C ₂ (OC ₂ H ₅) Si(C ₆ H ₅) ₃	-20	-24.8	
VII	(CO) ₅ Mo—C ₂ (N(CH ₃) ₂) Si(C ₆ H ₅) ₃	-20	-25.6	
VIII	(CO) ₅ W—C ₂ (OCH ₃) Si(C ₆ H ₅) ₃	+32	-18.3	12.5
IX	(CO) ₅ W—C ₂ (OCH ₃) Si(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	-10	-10.2	
X	(CO) ₅ W—C ₂ (OCH ₃) Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	-20	-1.5	11.8
XI	(CO) ₅ W—C ₂ (N(CH ₃) ₂) Si(C ₆ H ₅) ₃	+32	-22.1	
XII	(CO) ₅ W—C ₂ (N(CH ₃) ₂) Si(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	-20	-15.1	
XIII	(CO) ₅ W—C ₂ (N(CH ₃) ₂) Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	-10	-8.8	
XIV	C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mn—C ₂ (OCH ₃) Si(C ₆ H ₅) ₃	-20	-28.0	
XV	Br(CO) ₄ Cr≡C-Si(C ₆ H ₅) ₃	-30	-27.3	
XVI	C ₅ H ₅ (CO) ₂ W≡C-Si(C ₆ H ₅) ₃	-20	-26.7	
XVII	C ₅ H ₅ (CO) ₂ W≡C-Si(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	-30	-20.7	55.9
XVIII	Br(CO) ₄ W≡C-Si(C ₆ H ₅) ₃	-30	-23.4	44.1
XIX	Br(CO) ₄ W≡C-Si(C ₆ H ₅) ₂ CH ₃	-30	-17.8	
XX	Br(CO) ₄ W≡C-Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	-30	-10.6	
XXI	I(CO) ₄ W≡C-Si(C ₆ H ₅) ₃	-30	-23.4	

^a Gelöst in Aceton-*d*₆, ausser XIV in THF-*d*₈ und XV–XXI in Methylenchlorid-*d*₂. ^b Berechnet relativ TMS; gemessen relativ zu internem (Me₃Si)₂O mit δ(²⁹Si) -6.9 ppm; Genauigkeit 0.08 ppm/Adresse.

^c In Hz; Genauigkeit 1.47 Hz/Adresse. ^d Lit. [9].

keiten. Entweder es entsteht bei der Alkylierung wie gewöhnlich [2a,b,d] die Verbindung vom Typ C oder nach einer Umlagerung in Analogie zu den Silylcarbinolen in Gegenwart von Basen [11] der Typ B. Neben anderen Hinweisen spricht $\delta(^{29}\text{Si})$ eindeutig für Typ C.

Der andere Fall, dass die Silylgruppe im Verlaufe von Reaktionen an das Metall wandert, kann mit ^{29}Si -NMR derzeit noch nicht genau belegt werden. Zwar absorbiert I bei wesentlich niedrigerem Feld als alle anderen Verbindungen, erst die Untersuchung einer Reihe von TriorganylsiliciumMetall-Verbindungen kann jedoch Klarheit schaffen.

Die Durchsicht von Tab. 1 zeigt, dass $\delta(^{29}\text{Si})$ am stärksten von den Substituenten R des SiR_3 -Restes abhängt. So verschiebt der Ersatz von Methyl- durch Phenylgruppen das Signal nach höherem Feld. Wie oben (Gl. 1) wird demnach die ^{29}Si -Abschirmung vom Einfluss der Ladung am Silicium auf $\langle r^{-3} \rangle_p$ bestimmt. Wie Fig. 1 zeigt, folgen Carben- und Carbinkomplexe dabei dem Verhalten von Phenyl- und Vinylsilanen. Vergleicht man weiterhin in Fig. 1 die Triphenylsilylkomplexe ($n = 3$) mit Triphenyl- und Trivinylsilanen ($n = 2$), so zeigen die $\delta(^{29}\text{Si})$ zusammen mit den Kurventrends, dass sich die Fragmente

$(\text{CO})_5\text{M}=\overset{\text{Y}}{\text{C}}$ und $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{C}-$ ähnlich wie α,β -ungesättigte organische Substituenten verhalten. Eine Unterscheidung von Carbin- und Carbenkomplexen mittels $\delta(^{29}\text{Si})$ gelingt jedoch selbst dann nicht, wenn gleiche Silylreste vorliegen (vgl. die Reihe der Triphenylsilylverbindungen in Tab. 1). Ein ähnliches Versagen der $\delta(^{13}\text{C})$ haben wir schon früher festgestellt [14].

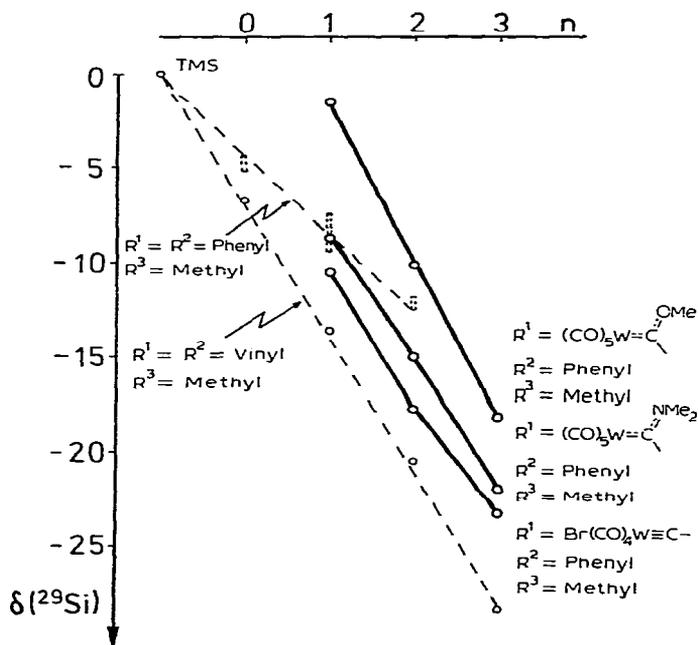


Fig. 1. $\delta(^{29}\text{Si})$ -Trends in Verbindungen des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{-nSi}$ [12a,b]. Vergleich silylierter Carben- und Carbinkomplexe mit Phenyl- und Vinylsilanen [13a-13c].

(b) Einfluss entfernter Substituenten auf $\delta(^{29}\text{Si})$

Für die Strukturaufklärung von Interesse sind der Einfluss organischer Gruppen am Carben-C-Atom, der Einfluss der Metalle sowie der Einfluss von Substituenten an den Metallen. Letzterer kann derzeit nur an Carbinkomplexen überprüft werden. Er ist erwartungsgemäss klein, da das Silicium weit entfernt ist. So hat der Halogenaustausch (XVIII und XXI) praktisch keinen Einfluss auf $\delta(^{29}\text{Si})$, wohl aber die Änderung der Koordination am Metall (XVIII und XVI). Es lässt sich ableiten, dass auch die Koordination von Phosphinliganden an das Metall nur wenig wirksam sein sollte.

Stärker beeinflusst wird $\delta(^{29}\text{Si})$ von den Bindungspartnern am Carbin- oder Carben-C-Atom. Dabei sind die Änderungen der Verschiebung durch Metalle einerseits und durch organische Reste am Carben-C-Atom andererseits ähnlich gross. Verwendet man das einfache Bild vom Einfluss der Ladung am Silicium (vgl. oben), dann folgt aus den $\delta(^{29}\text{Si})$ in Fig. 1, dass der Elektronensog des Carbin-C-Atoms besonders gross ist. Entlastung wird im analogen Carben-C-Atom durch die elektronenabgebende Gruppe $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und stärker noch $-\text{OCH}_3$ geschaffen; dementsprechend liegen analoge ^{29}Si -Signale bei tieferem Feld. Für Aussagen über organische Reste müssen noch weitere Daten gesammelt werden; zudem gibt es in der Literatur bisher keine Vergleichswerte, etwa von *ortho*-substituierten Phenylsilanen oder von α -substituierten Vinylsilanen.

(c) Der Einfluss von π -Wechselwirkungen auf $\delta(^{29}\text{Si})$

Eine besondere Rolle unter den vom Silicium weiter entfernten Substituenten nehmen die Metalle ein. Wie Fig. 2 zeigt, tritt für $\delta(^{29}\text{Si})$ in den Reihen strukturgleicher Carbenkomplexe bei Wolfram eine Abweichung auf. Ähnliche Unregelmässigkeiten finden sich bei den Metall-Kohlenstoff-Abständen sowie den $\nu(\text{CO})$ der IR-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_6$, und King [15] hat bereits darauf hingewiesen, dass die Lanthanidenkontraktion hier eine Rolle spielt. Wenn Wolframkomplexe also von Trend abweichen (vgl. Fig. 2), dann ist das auf die besonders gute Rückbindung der Wolfram- $5d$ -Orbitale zum Silicium zurückzu-

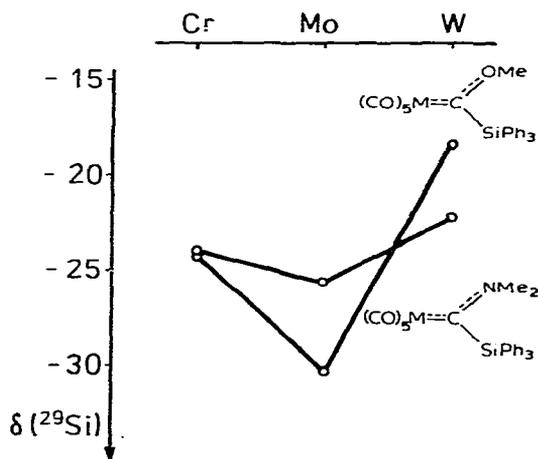


Fig. 2. Einfluss des Metalls auf $\delta(^{29}\text{Si})$ in Silylcarbenkomplexen.

führen. Zwar wächst die radiale Ausdehnung der d -Orbitale vom Chrom zum Wolfram, anders als bei P^{Si} und $\langle r^{-3} \rangle_p$, dominiert jetzt aber D^{Si} gegenüber $\langle r^{-3} \rangle_d$, weil in der Rückbindung dem Silicium verstärkt Elektronen zugeführt werden.

Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob die π -Wechselwirkung besser durch eine Beteiligung von Silicium- d -Orbitalen oder durch Hyperkonjugation zu beschreiben ist.

(d) Die Wolfram–Silicium-Kopplung

Nach dem erfolgreichen Einsatz von $J(^{183}W-^{13}C)$ in der Strukturaufklärung von Organometallverbindungen [14,16] war die Aufnahme der bisher unbekanntenen Kopplungen zwischen Wolfram und Silicium eine reizvolle Aufgabe. Da es sich bei den untersuchten Komplexen jedoch stets um Kopplungen über zwei Bindungen handelt, waren nur kleine Beträge und dementsprechend Schwierigkeiten zu erwarten. Die bisherigen Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgenommen. Was die Grössenordnung der ${}^2J(^{183}W-^{29}Si)$ angeht, so lassen sich aufschlussreiche Vergleiche anstellen. Bereits früher hatten sich gleiche Trends für $J(^{183}W-^{13}C)$ und $J(^{13}C-^1H)$ ergeben [14]. Ähnliches Verhalten kann für $J(^{183}W-^{29}Si)$ und $J(^{29}Si-^1H)$ erwartet werden. Die Verbindungen MH_nX_{4-n} ($M = Si, C; X = F, Cl, Br, I$) zeigen, dass ${}^1J(^{29}Si-^1H)$ [17] im Mittel um den Faktor 1.6 grösser sind als die analogen ${}^1J(^{13}C-^1H)$ [18–20]. Bedenkt man, dass in $X(CO)_4WCCH_3$ ${}^2J(^{183}W-^{13}C)$ 34.2 Hz [14] beträgt, dann ist mit dem Faktor 1.6 in $X(CO)_4WCSiR_3$ ${}^2J(^{183}W-^{29}Si) \approx 55$ Hz zu erwarten. Dies steht angesichts der Messgenauigkeit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (Verbindung XVII und XVIII in Tab. 1). Vor allem wegen des geringen s -Orbitalanteils im Hybrid des Carben- verglichen mit dem Carbin-C-Atom ist ${}^2J(^{183}W-^{29}Si)$ in Carbenkomplexen kleiner (vgl. Tab. 1). Eine analoge ${}^2J(^{183}W-^{13}C)$ konnte bisher nicht beobachtet werden [14]. Gemäss der obigen Abschätzung sollten sich für diese Kopplung Werte von ca. 7 Hz ergeben.

Dank

Für die Überlassung von Verbindung I danken wir Herrn Dr. H. Alt, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg für die Bereitstellung des Kernresonanzgerätes.

Literatur

- 1 J. Schraml und J.M. Bellama in F.C. Nachod, J.J. Zuckermann und E.W. Randall (Eds.), *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Vol. 6, Academic Press, New York, 1976 S. 203.
- 2 (a) E.O. Fischer, H. Hollfelder, F.R. Kreissl und W. Uedelhoven, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) C31; (b) E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467; (c) E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 401; (d) E.O. Fischer, H. Hollfelder und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung; (e) E.O. Fischer und H. Hollfelder, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung; (f) T.S. Piper, D. Lemal und G. Wilkinson, *Naturwiss.*, 43 (1956) 129.
- 3 C.J. Jameson und H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1714.
- 4 G. Engelhardt, R. Radeglia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Mägi, *Org. Magn. Res.*, 5 (1973) 516.
- 5 C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell und D.L. Wilhite, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5375.
- 6 R. Wolff und R. Radeglia, *Org. Magn. Res.*, 9 (1977) 64.
- 7 R. Wolff und R. Radeglia, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 258 (1977) 145.
- 8 C.G. Pitt, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 49.

- 9 U. Schubert, M. Wiener und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 P.C. Lauterbur in F.C. Nachod und W.D. Philips (Eds.) *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1962, Kapitel 2.
- 11 A.G. Brook, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 77.
- 12 (a) R.L. Scholl, G.E. Maciel und W.K. Musker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6376; (b) H.C. Marsmann, *Chem. Z.*, 97 (1973) 128.
- 13 (a) G. Engelhardt, R. Radeaglia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Mägi, *Org. Magn. Res.*, 5 (1973) 561; (b) G. Engelhardt, M. Mägi und E. Lippmaa, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 115; (c) R.K. Harris und B.J. Kimber, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 174; (d) B.K. Hunter und L.W. Reeves, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1399; (e) Nguyen-Duc-Chuy, V. Chvalovsky, J. Schraml, M. Mägi und E. Lippmaa, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 40 (1975) 875.
- 14 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 11.
- 15 R.B. King, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 905.
- 16 W. Beck, H. Brix und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 211.
- 17 E.A.V. Ebsworth und J.J. Turner, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 2628.
- 18 V.S. Watts, G. Loemker und J.H. Goldstein, *J. Mol. Spectr.*, 17 (1965) 348.
- 19 V.S. Watts und J.H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3887.
- 20 S.G. Frankiss, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 752.