

METALL- π -KOMPLEXE VON BENZOLDERIVATEN

XVI *. ÜBER DIE KONFORMATIVE BEWEGLICHKEIT VON BIS(1-METHYL-4-t-BUTYL- η -BENZOL)CHROM

U. ZENNECK *

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)*

CH. ELSCHENBROICH und R. MÖCKEL

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg 1
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. April 1981)

Summary

In what appears to be, to our knowledge, the first investigation of hindered rotation about the metal–ligand bond in a bis(arene)-transition metal complex in solution, we have studied by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy the conformational interconversion of two rotamers of bis(1-methyl-4-t-butyl- η -benzene)-chromium(0).

As constants for the Arrhenius equation we obtained the values $E_a = 35.6 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\log A = 11.9 \pm 0.4$. Alternatively, the parameters of the Eyring equation were determined as $\Delta G^\ddagger = 40.4 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 34.0 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = -22 \pm 8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

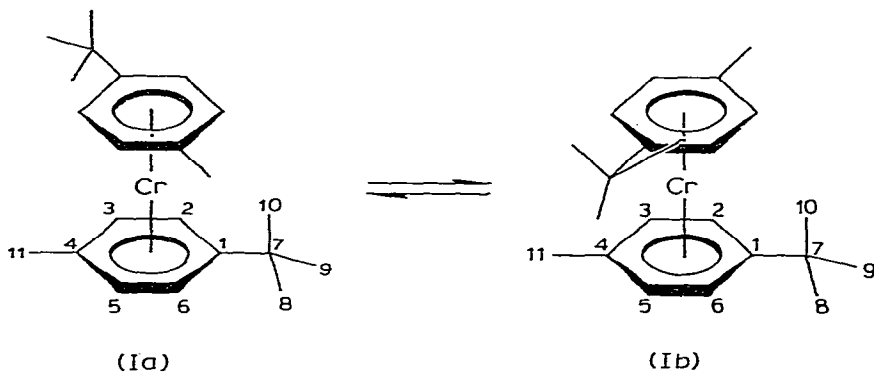
Zusammenfassung

In der unseres Wissens ersten Untersuchung der gehinderten Rotation um die Metall–Ligand Bindungsachse in einem Bis(aren)metallkomplex in Lösung studierten wir die konformative Umwandlung zweier Rotamerer des Bis(1-methyl-4-t-butyl- η -benzol)chroms(0) mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR. Als Konstanten der Arrhenius-Beziehung erhielten wir die Werte $E_a = 35.6 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\log A = 11.9 \pm 0.4$. Die Parameter der Eyring-Gleichung wurden zu $\Delta G^\ddagger = 40.4 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 34.0 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -22 \pm 8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bestimmt.

* Teil XV siehe Ref. 1.

Einleitung

Untersuchungen zur Frage einer möglichen Rotationsbarriere der Benzolringe um die Metall–Ligand Bindungsachse in Bis(η -benzol)chrom wurden bereits unmittelbar nach der ersten Darstellung dieses Moleküls angestellt. So deutete die Temperaturabhängigkeit der zweiten Momente im Festkörper- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Bis(η -benzol)chroms auf ungehinderte Ringrotation im Temperaturbereich $194\text{ K} < T < 298\text{ K}$ hin [2]. In einer neueren Arbeit wurde mit Hilfe der gepulsten $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie an festem Bis(η -benzol)chrom die Aktivierungsenergie für die Ringrotation zu $E_a = 18.6\text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt [3]. ENDOR-Messungen an magnetisch verdünnten Einkristallen von Bis(η -benzol)-vanadin in Bis(η -benzol)chrom ergaben freie Ringrotation oberhalb $T 120\text{ K}$ [4]. Auch im eng verwandten Ferrocen scheint eine äusserst geringe Rotationsbarriere vorzuliegen. Die Verfolgung der zweiten Momente lieferte für festes Ferrocen einen Wert von $E_a = 9.6\text{ kJ mol}^{-1}$ [5] im Einklang mit Ergebnissen der gepulsten $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (8.3 kJ mol^{-1} [3]) sowie theoretischen Betrachtungen [6]. Gasförmiges Ferrocen besitzt laut Elektronenbeugung eine Ringrotationsbarriere von 4 kJ mol^{-1} [7]. Ein Vergleich dieser Werte mit dem Aktivierungsparameter für die Ringrotation in festem Benzol selbst, $E_a = 14.6\text{ kJ mol}^{-1}$ [8], legt den Schluss nahe, dass die Metall–Ligand-Bindung in Sandwichkomplexen nicht wesentlich zur Ringrotationsbarriere beiträgt. Eine Einschränkung der konformativen Beweglichkeit wird jedoch durch raumbeanspruchende Substituenten in der Ringperipherie bewirkt [5]. Dieser Effekt wurde kürzlich auch an Komplexen des Bautyps ArML_3 studiert. So liegt laut dynamischer $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie in $\text{ArRu}(\text{CO})(\text{SiCl}_3)_2$ für $\text{Ar} = p\text{-Xylol}$ freie Rotation um die Ar-Ru -Achse vor, während für $\text{Ar} = p\text{-Di-}t\text{-butylbenzol}$ diese Rotation eingefroren werden kann (Koaleszenztemperatur 248 K [9]). Wir haben uns die Frage gestellt, in welchem Masse periphere Alkylsubstituenten die Ringrotation in Bis(η -aren)metall-Komplexen einschränken und berichten im folgenden über $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchungen an Bis(1-methyl-4-*t*-butyl- η -benzol)chrom(0) (I).



Die Wahl des Liganden 1-Methyl-4-*t*-butylbenzol erschien vielversprechend, da dieser in den Positionen 2,6 sowie 3,5 $^1\text{H-}$ bzw. ^{13}C -Kerne enthält, die im Falle konformativer Beweglichkeit des Komplexes und die Ligand–Metall-Bindungsachse ihre chemische Umgebung austauschen und sich daher gut als

DNMR-Sonden eignen sollten. Die Rotation der zyklischen Liganden in I relativ zueinander ist ein Prozess, der mehrere unterschiedliche Energiemaxima besitzt. Ein vereinfachtes Energieprofil, in dem interannulare Wechselwirkungen

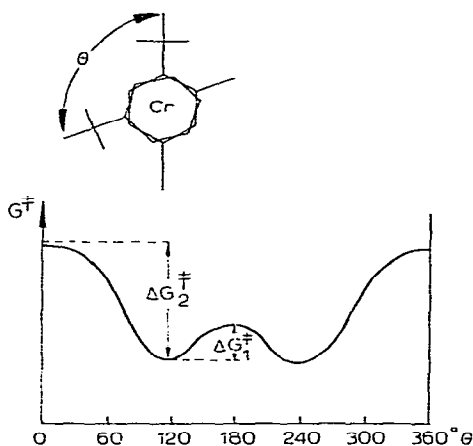


Fig. 1. Qualitatives Energieprofil der Ringrotation um die Metall—Ligand-Bindungsachse für Bis(1-methyl-4-t-butyl- η -benzol)chrom θ = Torsionswinkel; ΔG_1^\ddagger , ΔG_2^\ddagger = Rotationsbarrieren.

unter Beteiligung von Ringprotonen nicht berücksichtigt sind, ist in Fig. 1 dargestellt.

Die Energieminima bei $\theta \approx 120^\circ$ bzw. 240° entsprechen einer gauche Konformation des Komplexes I, wobei die Abweichung von einer ideal gestaffelten Konformation ($\theta = 90^\circ$ bzw. 270°) durch den unterschiedlichen Raumbedarf der Substituenten in 1,4-Stellung bedingt ist. Eine reversible Umwandlung $Ia \rightleftharpoons Ib$ kann prinzipiell über 120° -Torsionen (Barriere ΔG_1^\ddagger) oder im Gegensinne über 240° -Torsionen (Barriere ΔG_2^\ddagger) erfolgen. Letzterer Weg ist jedoch wegen der interannularen Wechselwirkung zweier t-Butylgruppen im ekliptisch konfigurierten Übergangszustand als Konkurrenzreaktion höherer Aktivierungsenergie zu betrachten und kann unberücksichtigt bleiben [10].

Ergebnisse und Diskussion

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von I besteht bei Raumtemperatur aus zwei Singulets für die Methyl- bzw. die t-Butylprotonen sowie einem Multipllett für die Arylprotonen (Fig. 2, Daten in Tab. 1). Senkung der Messtemperatur auf -100°C führt zu einer Aufspaltung des Arylprotonensignals in zwei jeweils nur andeutungsweise aufgelöste Komponenten der relativen Intensität 3/1. Gleichzeitig erfahren auch die Alkylprotonensignale eine Verbreiterung. Es erscheint plausibel, das Signal bei δ (4.33) den Ringprotonen $\text{H}^{2,5,6}$ zuzuordnen, die *ortho*-ständig eine t-Butylgruppe flankieren ($\text{H}^{2,6}$) bzw. einer solchen des gauche fixierten zweiten Ringes gegenüberstehen (H^5). Das Signal bei δ (3.90) kommt dann dem Proton H^3 zu. Die Verbreiterung der Alkylprotonensignale im Tieftemperaturspektrum kann als Hinweis auf beginnende Einschränkung der freien Rotation der Methyl- bzw. t-Butylgruppen gewertet werden. Während dem

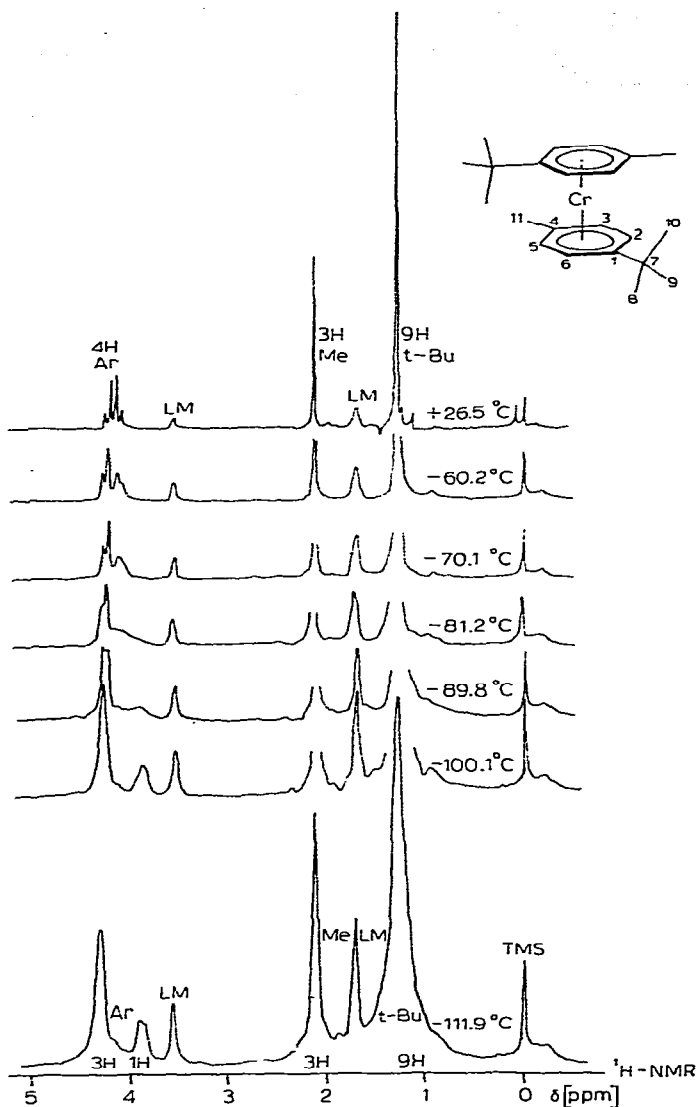


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ Spektren von I (100 MHz, THF-d_8) bei verschiedenen Temperaturen.

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR}$ DATEN FÜR DEN KOMPLEX I

Lösungsmittel: THF-d_8 , interner Standard TMS

δ (ppm) ($T +26.5^\circ\text{C}$)	δ (ppm) ($T -111.9^\circ\text{C}$)	Zuordnung ^a
4.24 } m 4 H ^b	4.33(br) 3 H	H ^{2,5,6}
4.13 } m 4 H ^b	3.90(br) 1 H	H ³
2.14s 3 H	2.14s 3 H	H ¹¹
1.30s 9 H	1.31(br) 9 H	H ^{8,9,10}

^a Rotamere Form Ib. ^b Dominante Kopplungskonstante $^3J_{AB} \approx 5.9$ Hz, alle anderen Kopplungen <1.2 Hz.

^1H -DNMR Spektrum qualitativ entnommen werden kann, dass ein Einfrieren der Ringrotation von I in einem experimentell zugänglichen Temperaturbereich auftritt, ist das Protonenresonanzspektrum für eine quantitative Untersuchung des Vorganges nicht geeignet, da die für eine vollständige Linienform-

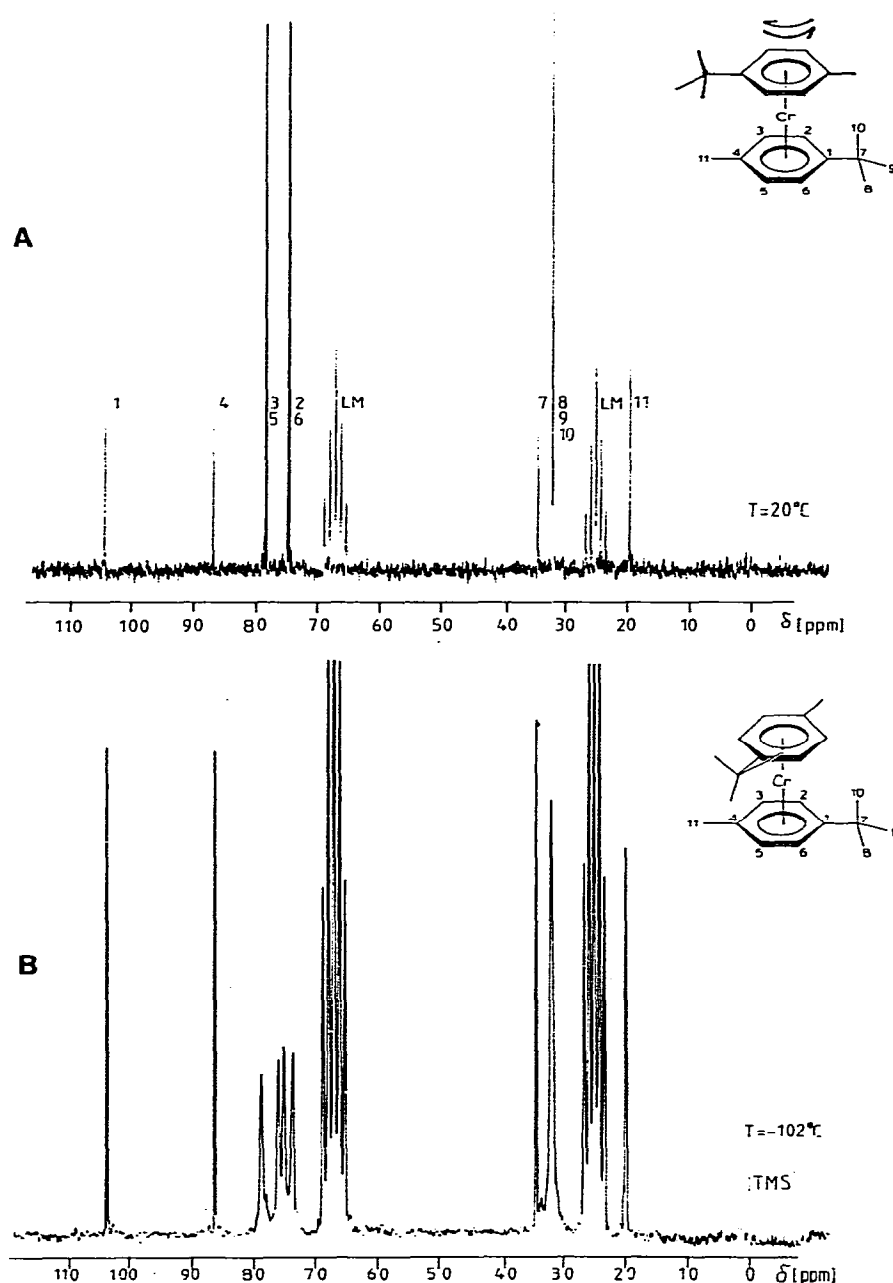


Fig. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von I (25.2 MHz, $\text{THF}-d_8$). A: Bereich des raschen Austausches, $T = 20^\circ\text{C}$; B: Bereich des langsamen Austausches, $T = -102^\circ\text{C}$.

TABELLE 2

 ^{13}C -NMR DATEN FÜR DEN KOMPLEX ILÖSUNGSMITTEL: THF- d_8 , interner Standard TMS

δ (ppm)		$^1J(\text{CH})$ (Hz)	Multiplizität	$\Delta\delta$ (ppm) ^a	Zuordnung
T 20°C	T -102°C				
104.7	104.2		s	-43.4	1
87.1	86.7		s	-47.4	4
	79.2	164	d	-50.1	3.5
78.6	76.4				
	75.5	163	d	-50.1	2.6
74.9	74.1				
34.6	34.6		s	+0.2	7
32.3	32.3	125	q	+0.9	8, 9, 10
19.8	20.2	126	q	-1.1	11

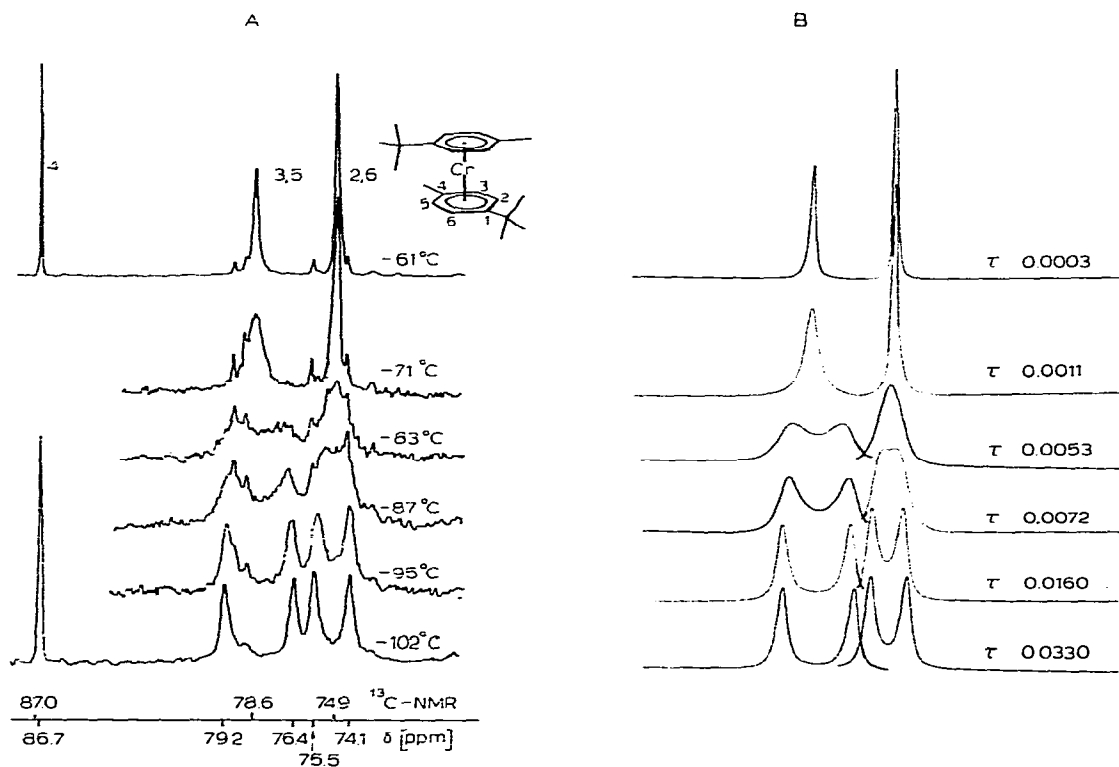
^a Koordinationsverschiebung $\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$ [11].

Fig. 4. Arenkohlenstoffbereich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von I (25.2 MHz, THF- d_8) bei verschiedenen Temperaturen. A: experimentelle Spektren; B: berechnete Spektren (Programm CLATUX [13]). Die Linienformen der beiden austauschenden AB-Systeme C^{3,5} bzw. C^{2,6} wurden unabhängig voneinander simuliert und die Teilspektren nicht aufaddiert.

analyse erforderlichen Kopplungskonstanten $J(\text{HH})$ dem Tieftemperaturspektrum nicht entnommen werden können.

¹³C-NMR Spektroskopie

Günstigere Verhältnisse für das Studium der konformativen Beweglichkeit des Komplexes I bietet dessen ¹³C-NMR Spektrum, welches in Fig. 3 als Übersichtsspektrum und in Fig. 4 in der Temperaturabhängigkeit des Arenkohlenstoffbereiches dargestellt ist (Daten: Tab. 2). Die Zuordnung der ¹³C-Signale des Spektrums bei Raumtemperatur erfolgte unter Berücksichtigung der üblichen Koordinationsverschiebung, in Analogie zu der des freien Liganden 1-Methyl-4-*t*-butylbenzol [11]. Im Tieftemperaturspektrum (−102°C) von I erscheinen für die Arenkohlenstoffatome 2 Paare von Signalen mit den Koaleszenztemperaturen von −83°C für das Paar δ (74.1, 75.5) und −71°C für das Paar δ (76.4, 79.2). Wir ordnen das Paar mit der grösseren Aufspaltung im Bereich des langsamen Austausches und der grösseren Tieffeldverschiebung den Kohlenstoffatomen C^{3,5} zu. Das Paar mit der kleineren Aufspaltung und der geringeren Verschiebung gehört dann zu den Kohlenstoffatomen C^{2,6}. Diese Zuordnung lässt sich durch den kombinierten Einfluss der jeweils *ortho*-ständigen Alkylgruppe des selben Ringes [11] sowie interannularer sterischer Wechselwirkung mit den Alkylgruppen des anderen Ringes rechtfertigen*. So erscheinen die Signale der Kerne C^{2,6}, die einer *t*-Butylgruppe benachbart sind, bei höherem Feld, sind jedoch im Tieftemperaturspektrum geringer aufgespalten, da die Inäquivalenz der Positionen C² und C⁶ durch interannulare Wechselwirkung mit einer kleinen Methylgruppe erzeugt wird. Die zu einer Methylgruppe *ortho*-ständigen Kerne C^{3,5} absorbieren hingegen bei tieferem Feld und zeigen im Bereich des langsamen Austausches grössere Inäquivalenz, die auf interannulare Wechselwirkung mit der voluminösen *t*-Butylgruppe zurückzuführen ist.

Die Ermittlung der kinetischen Parameter für die Torsionsbewegung Ia \rightleftharpoons Ib erfolgte nach üblichen Methoden [13,14] auf der Grundlage klassischer AB Austauschvorgänge für die Paare C³, C⁵ bzw. C², C⁶. Die Berechnung der Bandenform erfordert u.a. die Kenntnis der Signallagen ν sowie der Relaxationszeiten T_{2A} und T_{2B} als Funktion der Temperatur. Die nur schwach temperaturabhängigen Signallagen konnten durch lineare Extrapolation der Tieftemperaturwerte erhalten werden, wobei sich gute Übereinstimmung mit den im Bereich des raschen Austausches beobachteten Mittelwerten ergab. Die Relaxationszeiten T_2 der Kerne C^{2,3,5,6} wurden derjenigen des am Austausch nicht beteiligten Kernes C⁴ gleichgesetzt und den Spektren über die Halbwertsbreiten bei der jeweiligen Messtemperatur entnommen.

Grundlage dieser Näherung ist die Annahme, dass die Kerne C¹⁻⁶ wegen ihrer identischen Lage relativ zum Zentralmetall Cr sehr ähnliche Relaxationszeiten besitzen. In Fig. 4 sind experimentelle und berechnete Spektren einander gegenübergestellt. Ein Arrheniusdiagramm für die Temperaturabhängigkeit der

* Diese Wechselwirkung zeigt stereochemisch eine gewisse Ähnlichkeit mit der diaxialen Wechselwirkung vom γ -gauche Typ in Alkylcyclohexanen [12].

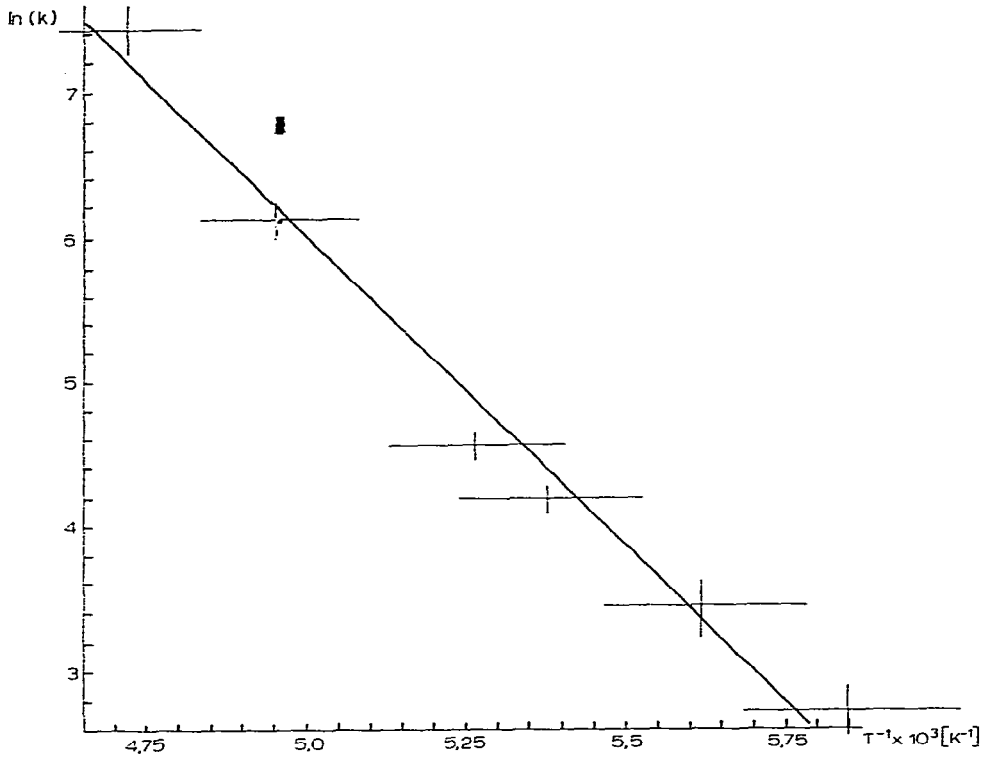


Fig. 5. Arrhenius-Diagramm für den Austauschprozess $I_a \rightleftharpoons I_b$.

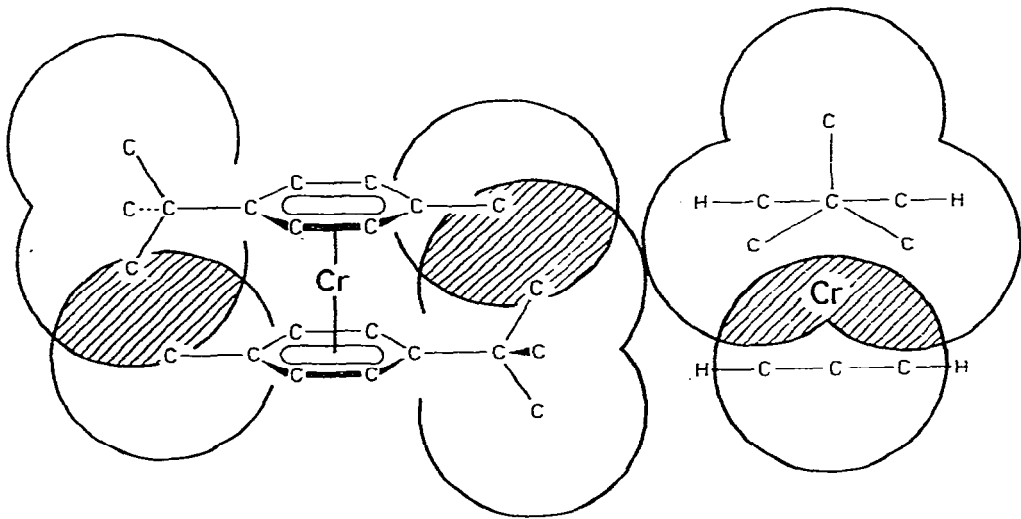


Fig. 6. Modell für den Übergangszustand I^\ddagger des Austauschvorganges $I_a \rightleftharpoons I_b$. Die Konturlinien für die Methyl- bzw. Butylgruppen stellen zweidimensionale massstabgetreue Abbildungen der Van der Waals Volumina dieser Substituenten dar.

Austauschgeschwindigkeitskonstanten ist in Fig. 5 dargestellt. Als Aktivierungsparameter bzw. als Parameter der Eyring-Gleichung lassen sich hieraus folgende Werte ermitteln **::

$$E_a = 35.6 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \log A = 11.9 \pm 0.4$$

$$\text{bzw. } \Delta G_{295}^\ddagger = 40.4 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H^\ddagger = 34.0 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S^\ddagger = -22 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Diese Grössen beziehen sich auf die konformative Umwandlung der beiden *gauche*-Formen Ia und Ib, wobei im ekliptischen Übergangszustand Methylgruppen des einen Ringes *t*-Butylgruppen des anderen Ringes gegenüberstehen (Fig. 6). Ein Ausweichen der Liganden aus der Parallelität ist in einem derartigen Übergangszustand nicht möglich, da die Drehmomente, die aus den sterischen Wechselwirkungen resultieren, *para*-ständig an den Ringen angreifen. Somit sind als Quellen für die Rotationsbarriere eine Abwinkelung der $C_{\text{Aren}} - C_{\text{Alkyl}}$ Bindungen aus der Ringebene, die Dehnung der Metall-Ligand Bindung und eventuell eine Verschiebung der Liganden aus der coaxialen Lage im Übergangszustand zu nennen. Der Befund einer negativen Aktivierungsentropie für den Austausch $Ia \rightleftharpoons Ib$ lässt sich durch die Annahme einer Verzahnung der Methyl- mit der *t*-Butylgruppe im Übergangszustand I^\ddagger deuten, die mit einem Verlust an Rotationsfreiheitsgraden verbunden ist. Aktivierungsentropien für gehinderte Rotationen von *t*-Butylgruppen um C-C Einfachbindungen sind bereits mehrfach experimentell bestimmt [16,17] und vereinzelt auch näherungsweise vorausgerechnet worden [18]. Die Abschätzung erfolgte allerdings unter der Annahme, dass im Grundzustand freie Drehbarkeit der Methylgruppen des *t*-Butylrestes vorliegt. Es ist fraglich, inwieweit diese Voraussetzung für Ia bzw. Ib erfüllt ist.

Experimentelles

Die Darstellung des Komplexes $(1\text{-CH}_3\text{-4-}t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}\eta\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{Cr}^0$ erfolgte durch Metallatom-Ligand Cokondensation [19,20]. Der Ligand 4-*t*-Butyltoluol wurde als Dampf in den Reaktor eingeschleust. Die Ausbeute betrug 30% bezogen auf verdampftes Chrom. MS: *m/e* (70 eV) 348 (*M*, 53.4%), 200 (*M* - $C_{11}H_{16}$, 100%), 148 ($C_{11}H_{16}$, 12.3%), 52 (Cr, 56.8%).

Der oxidativ (HCl, Luft) abgespaltene Ligand erwies sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie in der Kapillar-Gaschromatographie als reines 1-Methyl-4-*t*-butylbenzol (98%, 2% Isomere wie im Ausgangsmaterial).

ESR-Daten des Radikalkations I^\ddagger (Luftoxidation, Methanol, VARIAN E9)

** Die Ergebnisse der $^{13}\text{C-NMR}$ Linienformanalyse können dazu dienen, die Gültigkeit der Näherungsformel $k_c = (\pi/\sqrt{2})(\nu_A - \nu_B)$ zu überprüfen, mit Hilfe derer die Austauschgeschwindigkeitskonstante bei der Koaleszenztemperatur (k_c) in Kenntnis der Signallagen im Bereich langsamen Austausches (ν_A und ν_B) abgeschätzt werden kann [15]. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von I wird bei -81°C Koaleszenz des Signales δ (3.90 ppm) mit einer Komponente der Signalgruppe δ (4.33 ppm) beobachtet. Somit: $k_{-81^\circ\text{C}} \approx (\pi/\sqrt{2}) 43 = 95.5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ in guter Übereinstimmung mit $k_{-83^\circ\text{C}} = \frac{1}{2\tau} = 94.3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum. Als freie Aktivierungsenthalpie ergibt sich aus dem

$^1\text{H-NMR}$ Spektrum nach $k = \left(\frac{kT}{h}\right) [\exp(-\Delta G^\ddagger/RT)]$ für $T = -81^\circ\text{C}$ der Wert $\Delta G^\ddagger = 39 \text{ kJ mol}^{-1}$.

flüssige Lösung ($T = -50^\circ\text{C}$): $\langle g \rangle = 1.9863 \pm 0.0002$, $a(8\ ^1\text{H}) = 3.70 \pm 0.05\ \text{G}$, $a(^{53}\text{Cr}) = 18.0 \pm 0.2\ \text{G}$, $a(^1\text{H}_{\text{Me}})$ und $a(^1\text{H}_{\text{t-Bu}})$ nicht aufgelöst. Glasartig erstarrte Lösung ($T = -130^\circ\text{C}$): $g_{\parallel} = 2.003 \pm 0.01$, $g_{\perp} = 1.978 \pm 0.01$.

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren dienten die Geräte Varian XL100 (^1H -NMR) und Jeol JNM/FX 100 (^{13}C -NMR). Um die Linienverbreiterungen durch Elektronenaustausch mit dem Radikalkation I^+ zu unterdrücken, wurde zu dessen vollständiger Reduktion im oberen Teil des NMR-Messröhrchens ein K-Spiegel angebracht. Die Temperaturregelung erfolgte mit dem Zusatz VARIAN V6040. Die temperaturabhängigen ^{13}C -NMR Spektren wurden mit Hilfe des Programmes CLATUX [13] simuliert und durch visuellen Vergleich den experimentellen Spektren angepasst. Die Berechnung der Aktivierungsparameter erfolgte mit dem Programm ACTPAR [21] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Korrelation 0.997).

Dank

Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. S. Berger für hilfreiche Diskussionen.

Literatur

- 1 Ch. Elschenbroich, R. Möckel, W. Massa, M. Birkhahn und U. Zenneck, Chem. Ber., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 L.N. Mulay, E.G. Rochow und E.O. Fischer, J. Inorg. Nucl. Chem., 4 (1957) 231.
- 3 A.J. Campbell, C.A. Fyfe, D. Harold-Smith und K.R. Jeffrey, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 36 (1976) 1.
- 4 A. Schweiger, R. Wolf, Hs.H. Günthard, J.H. Ammeter und E. Deiss, Chem. Phys. Letters, 71 (1980) 117.
- 5 L.N. Mulay und A. Attala, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 702.
- 6 S. Carter und J.N. Murrell, J. Organometal. Chem., 192 (1980) 399.
- 7 A. Haaland und J.E. Nilsson, Acta Chem. Scand., 22 (1968) 17.
- 8 E.R. Andrew und R.G. Eades, Proc. Roy. Soc. London, A, 218 (1953) 537.
- 9 P.M. Pomeroy und D.J. Harrison, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 662.
- 10 Vergleiche hierzu auch die ähnlich gelagerte Problematik bei der Bestimmung der Rotationsbarrieren substituierter Ethane. R.A. Newmark und C.H. Soederholm, J. Chem. Phys., 43 (1965) 602.
- 11 L.F. Johnson und W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 422; L. Ernst, Tetrahedron Lett., (1974) 3079.
- 12 D.M. Grant und V.B. Cheney, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 5315.
- 13 G. Binsch, Top. Stereochem., 3 (1968) 97.
- 14 L.M. Jackman und F.A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1975, Kap. 3.
- 15 I.O. Sutherland, Ann. Rep. NMR Spectroscopy, 4 (1971) 71.
- 16 M. Oki, Angew. Chem., 88 (1976) 67; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 87.
- 17 Ref. 14, Kap. 6.
- 18 B. Nilsson, P. Martinson, K. Olsson und R.E. Carter, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 3190.
- 19 P.L. Timms und T.W. Turney, Adv. Organometal. Chem., 15 (1977) 53.
- 20 Ch. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck und D. Clack, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83 (1979) 1008.
- 21 G. Binsch, Universität München, 1977.