

## METALLOMETHANE

### VIII \*. <sup>1</sup>H- UND <sup>13</sup>C-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN QUECKSILBERMETHANEN CH<sub>4-n</sub>(HgX)<sub>n</sub> (X = Cl, Br, I UND CN)

WOLFRAM KRESS, DIETRICH K. BREITINGER \*\* und RAYMOND SENDELBECK,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. November 1982)

#### Summary

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-data of mercurimethanes CH<sub>4-n</sub>(HgX)<sub>n</sub> (1 ≤ n ≤ 4; X = Cl, Br, I and CN) are discussed comprehensively. The chemical shifts indicate increasing deshielding of all nuclei in the CH<sub>4-n</sub>Hg<sub>n</sub> groups with increasing n, and hence increasing shift of electron density towards the periphery of the molecules. The connection between the paramagnetic contributions to δ(<sup>13</sup>C) and the electronic excitation energies ΔE as a function of n is to be noted. δ(<sup>1</sup>H) and δ(<sup>13</sup>C) grow in the series CN < Cl < Br < I, and hence follow the *trans*-influence of the ligands X. The coupling constants <sup>1</sup>J(C-H), only slightly dependent upon X, grow moderately with increasing n, whereas the <sup>2</sup>J(Hg-H) values drop sharply. This effect is explained with countercurrent changes of the 2s contributions of carbon to the C-H and C-Hg bonds. The <sup>1</sup>J(Hg-C) values grow with n and in the series I < Br < Cl, affected by ΔE(n) and by the *trans*-influence. For X = CN the <sup>1</sup>J(Hg-C) values diminish with growing n, whereas the <sup>1</sup>J(Hg-CN) grow and the <sup>3</sup>J(Hg-CN) drop. The general behaviour of the NMR parameters of the cyano compounds indicates strengthening of d → π\* back-bonding in the Hg-CN bonds with increasing n.

#### Zusammenfassung

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von Mercurimethanen CH<sub>4-n</sub>(HgX)<sub>n</sub> (1 ≤ n ≤ 4; X = Cl, Br, I und CN) werden zusammenfassend diskutiert. Die chemischen Verschiebungen sprechen für wachsende Entschirmung aller Kerne in den CH<sub>4-n</sub>Hg<sub>n</sub>-Gruppen mit wachsendem n und damit für zunehmende Verschiebung von Elektronendichte zur Peripherie der Moleküle. Auf den Zusammenhang zwischen den paramagnetischen

\* VII. Mitteilung siehe Lit. 2.

\*\* Korrespondenzautor.

Beiträgen zu  $\delta(^{13}\text{C})$  und den elektronischen Anregungsenergien  $\Delta E$  als Funktion von  $n$  wird hingewiesen.  $\delta(^1\text{H})$  und  $\delta(^{13}\text{C})$  steigen in der Reihe  $\text{CN} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  und folgen daher dem *trans*-Einfluss der Liganden X. Die von X wenig abhängigen Kopplungskonstanten  $^1J(\text{C}-\text{H})$  steigen mit wachsendem  $n$  mässig an, während die  $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ -Werte stark abfallen. Dieser Effekt wird mit der gegenläufigen Änderung der 2s-Anteile von Kohlenstofforbitalen in den C-H- und C-Hg-Bindungen erklärt. Die  $^1J(\text{Hg}-\text{C})$ -Werte steigen mit  $n$  und in der Reihe  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ , wobei sich  $\Delta E(n)$  und der *trans*-Einfluss auswirken. Für  $\text{X} = \text{CN}$  sinkt  $^1J(\text{Hg}-\text{C})$  mit wachsendem  $n$ , während  $^1J(\text{Hg}-\text{CN})$  wächst und  $^3J(\text{Hg}-\text{CN})$  fällt. Das Gesamtverhalten der NMR-Parameter der Cyano-Verbindungen weist auf mit  $n$  sich verstärkende  $d \rightarrow \pi^*$ -Rückbindung in den Hg-CN-Bindungen hin.

## Einführung

Nachdem in vorausgehenden Arbeiten über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Chloroquecksilbermethane  $\text{CH}_{4-n}(\text{HgCl})_n$  allein [1] und über die  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  und  $\text{CN}$ ) [2] detailliert berichtet wurde, soll nun eine Zusammenfassung aller gemessenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten gegeben werden. Informationen über Synthesen und Eigenschaften dieser Substanzen sind in [1] und [2] zu finden. In [1] wird auch das Problem der Häufigkeitsverteilung von Nuklidkompositionen der Mercurimethane behandelt.

## Ergebnisse

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

Unter Routinebedingungen erhält man in den Protonenresonanzspektren der Mercurimethane (in  $\text{DMSO}-d_6$ , interner TMS-Standard) bekannterweise ein Hauptsignal, dem die chemische Verschiebung zu entnehmen ist, und ein Satellitenpaar für die Moleküle  $\text{CH}_{4-n}(^{199}\text{HgX})(^{200}\text{HgX})_{n-1}$ , das die  $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ -Kopplung liefert. Chemische Verschiebungen  $\delta(^1\text{H})$  und Kopplungskonstanten  $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$  sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Alle gemessenen Werte werden von den beiden unabhängigen Variablen X und  $n$  beeinflusst.  $\delta(^1\text{H})$  zeigt für die beschränkte Anzahl der verschiedenen X den gleichen Gang wie  $\delta(^{13}\text{C})$  (vgl. folgenden Abschnitt), der aber sicher nicht mit der Elektronegativität der Substituenten X erklärbar ist (siehe [3]). Der *trans*-Einfluss der Liganden X [4] bestimmt die Grösse der Kopplungskonstanten  $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ .

Mit  $n$  wachsende chemische Verschiebungen  $\delta(^1\text{H})$  gehen mit fallenden Kopplungskonstanten  $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$  einher.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Den  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lassen sich die chemischen Verschiebungen  $\delta(^{13}\text{C})$  und  $\delta(^{13}\text{CN})$ , sowie die Kopplungskonstanten  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})$ ,  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{CN})$  und auch  $^3J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{CN})$  (Satellitenpaare um die Hauptsignale wie bei Protonenspektren) entnehmen (Fig. 1).

Messschwierigkeiten ergaben sich bei den Tetrakisverbindungen trotz hoher Pulszahlen (ca. 50000) und langer Repetitionszeiten (typisch 5 s). Mit verringerten Intensitäten muss man bei der Aufnahme der nicht entkoppelten Spektren zur

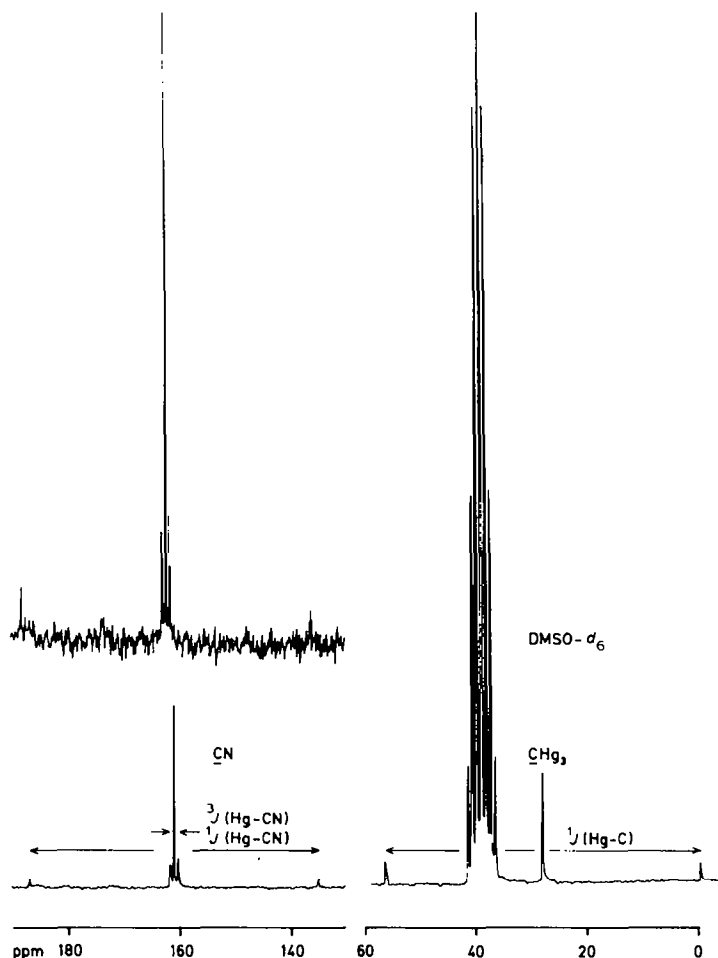


Fig. 1.  $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HC}(\text{HgCN})_3$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

Bestimmung von  $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H})$  wegen des fehlenden Nuclear Overhauser Effektes rechnen. Versuche zur Auffindung der Satelliten für Moleküle  $\text{CH}_{4-n}({}^{199}\text{HgX})_2\text{-}({}^{200}\text{HgX})_{n-2}$  wurden nicht unternommen.

Eine Korrelation von  $\delta(^{13}\text{C})$  mit Eigenschaften der Liganden X ist am ehesten noch durch die nephelauxetische Reihe gegeben [5].  $^1J(^{199}\text{Hg}\text{-}^{13}\text{C})$  sinkt mit wachsendem *trans*-Einfluss von X (parallel zu  $^2J(^{199}\text{Hg}\text{-}^1\text{H})$ ), während  $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H})$  kaum verändert wird. Mit wachsendem *n* beobachtet man zunehmende Entschirmung des Methankohlenstoffs, während  $^1J(^{199}\text{Hg}\text{-}^{13}\text{C})$  für die Halogenide ansteigt, bei CN dagegen schwach abfällt.  $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H})$  hat mit zunehmendem *n* durchweg steigende Tendenz; entsprechendes gilt auch für  $^1J(^{199}\text{Hg}\text{-}^{13}\text{CN})$ . Alle Werte sind in Tabelle 1 gesammelt.

TABELLE 1  
<sup>1</sup>H- UND <sup>13</sup>C-NMR-DATEN FÜR MERCURIMETHANE CH<sub>4-n</sub>(HgX)<sub>n</sub> (X = Cl, Br, I UND CN) IN DMSO-d<sub>6</sub>; Referenz TMS intern

X	n	c	(mol dm <sup>-3</sup> )	δ( <sup>1</sup> H) (ppm)	<sup>2</sup> J( <sup>199</sup> Hg- <sup>1</sup> H) (Hz)	δ( <sup>13</sup> C) (ppm)	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H) (Hz)	<sup>1</sup> J( <sup>199</sup> Hg- <sup>13</sup> C) (Hz)	δ( <sup>13</sup> CN) (ppm)	<sup>1</sup> J( <sup>199</sup> Hg- <sup>13</sup> CN) (Hz)	<sup>3</sup> J( <sup>199</sup> Hg- <sup>13</sup> CN) (Hz)
Cl	1	1.0		0.77	221	5.9	137	1678			
	2	0.65		1.30	172	20.2	147	1782			
	3	0.26		1.59	124	35.8	153	1827			
	4	0.10		-	-	50.9	-	1797			
Br	1	0.50		0.83	213	9.5 <sup>a</sup>	139 <sup>c</sup>	1625 <sup>a</sup>			
	2	0.50		1.55	168	27.8	146	1741			
	3	0.20		1.96	117	47.4	- <sup>d</sup>	ca. 1779(br)			
	4	0.25		-	-	(76.6) <sup>b</sup>	-	- <sup>d</sup>			
I	1	0.50		0.92	ca. 204(br)	14.9	138	1543 <sup>a</sup>			
	2	0.09		1.76	154(br)	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>			
	3	- <sup>e</sup>		- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>			
	4	- <sup>e</sup>		- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>	- <sup>e</sup>			
CN	1	1.0		0.48	180	3.5	132	1511	165.5	1208	-
	2	0.34		0.79	157	14.4	142	1488	164.7	1249	45
	3	0.23		0.95	127	28.2	165	1455	163.6	1331	37
	4	0.30		-	-	43.4	-	- <sup>d</sup>	161.7	1428	29

<sup>a</sup> Daten aus Lit. 23. <sup>b</sup> Nur in einem von mehreren, unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommenen Spektren. <sup>c</sup> Daten aus Lit. 17. <sup>d</sup> Nicht registrierbar. <sup>e</sup> Löslichkeit zu gering; br = verbreiterte Satelliten.

## Diskussion der Ergebnisse

### Chemische Verschiebungen

Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt [3], dass  $\delta(^1\text{H})$  beträchtlich lösungsmittelabhängig ist; eine vermutete Korrelation mit der Elektronegativität verschiedener Liganden am Quecksilber ist zumindest im Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) nicht mehr gegeben (optische Elektronegativitäten nach Joergensen und Gruppenelektronegativitäten für Halogenide und Pseudohalogenide in [6]). Vielmehr scheinen die Protonen Sonden für die Ladungsverhältnisse am direkt gebundenen Kohlenstoffatom zu sein, da  $\delta(^1\text{H})$  parallel läuft zu  $\delta(^{13}\text{C})$ . Insbesondere erfahren Protonen wie C-Atome mit wachsendem  $n$  zunehmende Entschirmung.

Die chemische Verschiebung von  $^{13}\text{C}$  wird bis auf eine diamagnetische Korrektur im wesentlichen vom paramagnetischen Beitrag  $\sigma_p$  zur Abschirmungskonstanten beherrscht. Er zeigt eine entsprechende Form wie für Quecksilber:  $\sigma_p = -(e^2h^2/(2m^2c^2\Delta E)) \times \langle r^{-3} \rangle_{2p} \times \Sigma Q_{CA}$  [7];  $Q_{CA}$  repräsentiert hier Terme für Ladungsdichte und Bindungsordnung zwischen Kohlenstoffatom und Atom A. Es ist daher nicht weiter verwunderlich dass  $\delta(^{199}\text{Hg})$  und  $\delta(^{13}\text{C})$  eng miteinander verknüpft sind (Fig. 2).

Zunehmende Abschirmung am Quecksilber für die verschiedenen Liganden X ist gekoppelt mit Entschirmung des zentralen Kohlenstoffs, während mit wachsendem  $n$  sowohl für Quecksilber als auch für den Methankohlenstoff eine Verschiebung zu tiefem Feld (Entschirmung) zu beobachten ist. Hier spielt für beide Atome die mittlere Triplettanregungsenergie  $\Delta E$  in  $\sigma_p$  die entscheidende Rolle. Wie schon für die  $\delta(^{199}\text{Hg})$ -Daten diskutiert [2], bewirkt zunehmender Substitutionsgrad  $n$  in den

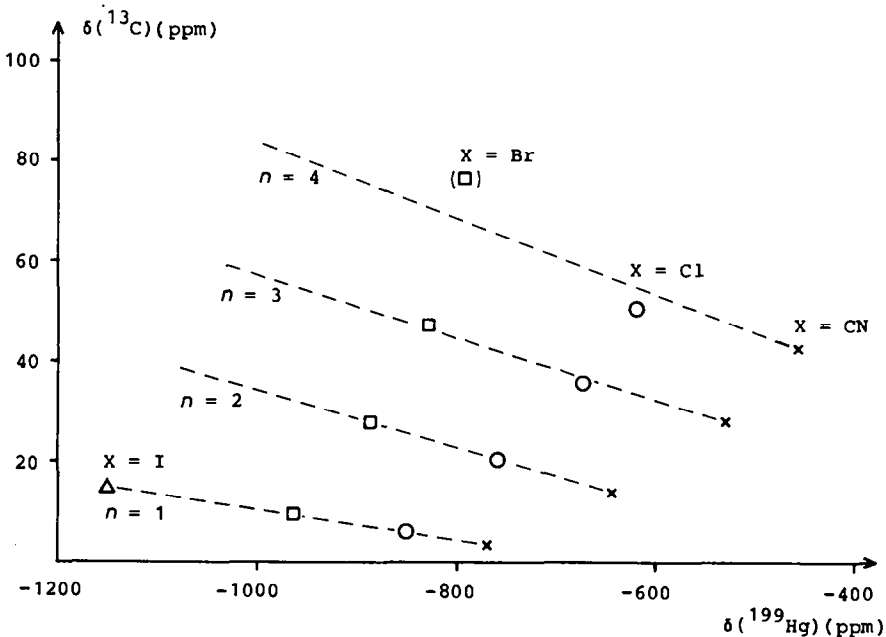


Fig. 2. Korrelation der chemischen Verschiebungen  $\delta(^{199}\text{Hg})$  (Referenz Dimethylquecksilber) und  $\delta(^{13}\text{C})$  (Referenz TMS) der Verbindungen  $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$  (X = Cl, Br, I und CN).

Verbindungen  $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$  Verschiebung der UV-Banden nach niedrigen Energien [8]. (Es handelt sich hier nicht um die in der Formel für  $\sigma_p$  implizierten Energien  $\Delta E$  von Singulett-Triplett-Übergängen, sondern um Charge-Transfer-Übergänge, die sich aber ähnlich verhalten sollten. Vergleiche auch den Zusammenhang zwischen ersten vertikalen Ionisierungspotentialen und  $\delta(^{199}\text{Hg})$  in [9].)  $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$  und  $\Sigma Q_{CA}$  beeinflussen dann im wesentlichen die Abhängigkeit der  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von X. Vielleicht können diese Einflüsse näherungsweise in der Polarisierbarkeit der C–Hg-Bindung subsumiert werden [10]. Eine Verbindung zur Stellung der Liganden in der nephelauxetischen Reihe  $\text{CN}^- \sim \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  [5], die eine zunehmende Tendenz zur Ausbildung kovalenter Bindungen widerspiegelt, scheint in diesem Zusammenhang möglich. Interessanterweise nimmt die Abschirmung des Cyanidkohlenstoffs von  $n = 1$  bis 4 geringfügig zu (Hochfeldverschiebung), was als Indiz für die Verschiebung von Elektronen in die Peripherie des Moleküls zu werten ist.

Auf das Problem der Additivität der  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte mit Inkrement  $\zeta(\text{HgX})$  für den Substituenten HgX wurde schon in [1] hingewiesen.

### Kopplungskonstanten

$^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$  und  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})$  zeigen eine mit dem *trans*-Einfluss korrelierte Abhängigkeit vom Liganden X [4,11]. Dies ist verständlich, da der Fermi-Kontakt über die gleichen Hybridorbitale erfolgt. Für  $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$  ist dieser Kopplungsmechanismus inzwischen allgemein akzeptiert [3,12]; für Kopplungen über eine Bindung hinweg ist bei Einfachbindung und Beteiligung von Atomen der ersten zwei Perioden im Periodensystem Fermi-Kontakt ebenfalls der Hauptbeitrag [13]. Manche Autoren favorisieren diesen Kopplungsmechanismus auch für  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})$  [14,15], wobei die Beträge der Kopplungskonstanten mit relativistischen Effekten erklärt werden [16]. Möglicherweise spielen aber auch magnetische Orbital-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Rolle [1,17].

Die Variation von  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  mit X ist bei den wenigen vorliegenden Werten nicht klar; sie sollte die gleiche Abhängigkeit wie  $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$  zeigen [18].

Deutlich beeinflusst der Substitutionsgrad  $n$  die Kopplungskonstanten derart, dass (für alle X) wachsendes  $n$   $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$  erniedrigt und  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  erhöht.  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  spiegelt den *s*-Charakter des an der CH-Bindung beteiligten Hybridorbitals des C-Atoms wider (streng genommen sind nur CH-Kopplungskonstanten Hybridisierungsindikatoren [19]). Demnach wächst der *s*-Anteil in der CH-Bindung mit zunehmendem  $n$ ; die Festigung dieser Bindung wird gestützt durch deutlich mit  $n$  ansteigende symmetrische CH-Valenzfrequenzen [20]. Entsprechend nimmt der  $C(2s)$ -Anteil und damit die Stärke der CHg-Bindungen mit wachsendem  $n$  ab, was auch die abnehmenden Kraftkonstanten nahelegen [21]. Diese Schwächung der CHg-Bindungen sollte den Hauptbetrag zur Absenkung des Parameters  $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$  leisten.

Unter der Annahme, dass die Kopplung durch reinen Fermi-Kontakt zustande kommt, ist die Kopplungskonstante  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C}) \propto \alpha_C^2 \times \alpha_{\text{Hg}}^2 \times |\Psi_{C(2s)}(0)| \times |\Psi_{\text{Hg}(6s)}(0)| \times \Delta E^{-1}$  [15]. Der mit wachsendem  $n$  abnehmende *s*-Charakter  $\alpha_C$  der Kohlenstoffhybridorbitale in den CHg-Bindungen (siehe oben) und die Abnahme der mittleren Anregungsenergien aus den UV-Spektren der Verbindungen [8] beeinflussen  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})$  in gegenläufiger Richtung. Bei den Halogeniden spielt der Energieterm offenbar die grössere Rolle, denn  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})$  wächst mit dem Substitutionsgrad  $n$  (Ausnahme: Übergang von  $n = 3$  nach  $n = 4$  bei  $\text{X} = \text{Cl}$ . Zur

Erklärung können Solvationseffekte herangezogen werden [1]). Bei den Cyaniden fällt  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})$  mit steigendem  $n$  schwach ab. In deren UV-Spektren [8] verschieben sich die Banden mit wachsendem  $n$  minimal, sodass hier die Abnahme von  $\alpha_{\text{C}}$  mehr ins Gewicht fällt. Zudem besitzt die Hg-CN-Bindung  $\pi$ -Anteile [22], was die Ladungsdichte am Quecksilber verringert. Bemerkenswert ist hier, dass  $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{CN})$  mit  $n$  kräftig wächst. Die Elektronendichte konzentriert sich in der Peripherie und verstärkt die Hg-CN-Bindung ( $\delta(^{13}\text{CN})$  wandert zu hohem Feld). Damit konsistent fällt  $^3J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{CN})$  mit wachsendem  $n$ , da diese Kopplung über die geschwächte Bindung am zentralen Kohlenstoff erfolgt.

## Experimentelles

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen in  $\text{DMSO-}d_6$  wurden mit den Spektrometern Jeol JNM-C-60HL und Jeol JNM-PMX-60 bei 60 MHz, sowie Jeol JNM-PS-100 bei 100 MHz mit internem TMS-Standard gemessen.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der gleichen Lösungen wurden mit einem Spektrometer Jeol JNM-PFT-100 bei 25.14 MHz registriert.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Brodersen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für Bereitstellung von Institutsmitteln und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für finanzielle Unterstützung. Für Messung von Spektren danken wir den Herren Prof. Dr. K. Geibel und Dr. E. Wilhelm, Institut für Organische Chemie, sowie Dr. D. Achatz und Dr. M. Moll, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

## Literatur

- 1 D.K. Breitinger, K. Geibel, W. Kress und R. Sendelbeck, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 7.
- 2 D.K. Breitinger, W. Kress, R. Sendelbeck und K. Ishiwada, *J. Organometal. Chem.*, 243 (1983) 245.
- 3 J.V. Hatton, W.G. Schneider und W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1330.
- 4 T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335.
- 5 H.L. Schäfer und G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1967, S.87.
- 6 *Chemie der Pseudohalogenide*, von einem Autorenkollektiv, 1. Auflage, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1979, S.414ff.
- 7 M. Karplus und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2803.
- 8 D.K. Breitinger und W. Kress, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 9 V.N. Baidin, Yu. V. Chizhov, M.M. Timoshenko, O.K. Sokolikova, Yu.K. Grishin und Yu.A. Ustynuk, *Zhur. Strukt. Khim.*, 22 (1981) 164.
- 10 A. Sebald und B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta*, 38A (1982) 163.
- 11 D. Steinborn, R. Taube, R. Radeglia und W. Höbold, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) 139.
- 12 H.F. Henneke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5945.
- 13 T.J. Venanzi, *J. Chem. Educ.*, 59 (1982) 144.
- 14 G. Singh, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 251.
- 15 A.J. Brown, O.W. Howarth und P. Moore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1589.

- 16 J. Jokisaari, K. Räsänen, J. Kuonanoja, P. Pyykkö und L. Lajunen, *Mol. Physics*, 39 (1980) 715.
- 17 Y. Kawasaki, M. Aritomi und J. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 3478.
- 18 G. Singh und G.S. Reddy, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 267.
- 19 W.A. Bingel und W. Lüttke, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 899.
- 20 D.K. Breitinger und W. Kress, in Vorbereitung.
- 21 D.K. Breitinger, W. Kress und R. Sendelbeck, 9th Intern. Conf. Organometal. Chem., Sept. 3-7, 1979, Dijon/France, Abstr. A67.
- 22 P. Burroughs, S. Evans, A. Hamnett, A.F. Orchard und N.V. Richardson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 921.
- 23 N.K. Wilson, R.D. Zehr und P.D. Ellis, *J. Magn. Resonance*, 21 (1976) 437.