

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN

XXXIII *. 1,3,2-DITHIAPHOSPHOLANE $\overline{\text{RPSCH}_2\text{CH}_2\text{S}}$ UND $\overline{\text{RPS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}}$ (R = CH₃, CF₃) ALS LIGANDEN IN Cr(CO)_x-KOMPLEXEN (x = 4, 5)

J. GROBE *, D. LE VAN und J. SZAMEITAT

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstrasse 36, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Dezember 1984)

Summary

The coordinating properties of the dithiaphospholane ligands $\overline{\text{RPSCH}_2\text{CH}_2\text{S}}$ and $\overline{\text{RPS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}}$ (R = CH₃, CF₃) have been studied by synthesis and spectroscopic investigations (IR, NMR, MS) of their chromium complexes Cr(CO)₅L (1–4) and *cis*-Cr(CO)₄L₂ (5–8). Complexes 1–4 are obtained by indirect photochemical substitution via Cr(CO)₅THF, compounds 5–8 by replacement of norbornadiene (NBD) in Cr(CO)₄NBD. Spectroscopic data [$\nu(\text{CO})$, $\Delta\delta$] support the σ -donor/ π -acceptor model of the CrP bond and the influence of mesomeric in addition to inductive and steric effects.

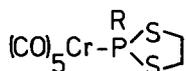
Zusammenfassung

Die Koordinationseigenschaften der Dithiaphospholan-Liganden $\overline{\text{RPSCH}_2\text{CH}_2\text{S}}$ und $\overline{\text{RPS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}}$ (R = CH₃, CF₃) werden durch Synthese und spektroskopische Untersuchungen (IR, NMR, MS) der Chromkomplexe Cr(CO)₅L (1–4) und *cis*-Cr(CO)₄L₂ (5–8) überprüft. Die Komplexe 1–4 werden durch indirekte photochemische Substitution über die Zwischenstufe Cr(CO)₅THF, die Verbindungen 5–8 durch Ersatz von Norbornadien (NBD) aus Cr(CO)₄NBD erhalten. Die spektroskopischen Daten [$\nu(\text{CO})$, $\Delta\delta$] stützen das σ -Donor/ π -Akzeptor-Modell der CrP-Bindung und den Einfluss mesomerer neben induktiven und sterischen Effekten.

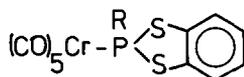
* XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

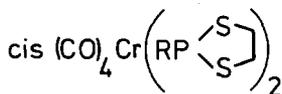
Organoelement-Element-Verbindungen des Typs $R_nEE'R_m$ ($E, E' = P, As, S, Se, Te; R = CH_3, CF_3; n, m = 1, 2$) verfügen an E und E' über einsame Elektronenpaare und eignen sich daher als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Als günstige Reaktionspartner haben sich Metallcarbonyle $M(CO)_x$ bzw. Derivate mit leicht austauschbaren Liganden, z.B. $M(CO)_5THF$ oder $M(CO)_4NBD$, erwiesen. Für eine Serie von $M(CO)_5L$ -Komplexen ($M = Cr, Mo, W; L = R_2EE'R$ und $R_2EE'_2$) haben wir vor kurzem [2] nachweisen können, dass neben induktiven auch mesomere Substituenteneffekte die Qualität der ME-Bindung (σ -Donor- und π -Akzeptoranteile) bestimmen. Diese Befunde konnten an Verbindungen des Typs $M(CO)_4L_2$ ($L = R_2PE'Me; R = CH_3, CF_3; E' = S, Se$) [3] inzwischen bestätigt werden. In jüngster Zeit haben wir Dithiaphospholan-Liganden $RP(SR')_2$ mit $R = CH_3, CF_3$ und $(SR')_2 = SCH_2CH_2S, S(o-C_6H_4)S$ in unsere Untersuchungen einbezogen, in denen zwei S-Nachbarn induktiv und mesomer auf das Donoratom Phosphor einwirken. Über die Synthese und Charakterisierung der Liganden wird im Zusammenhang mit der photoelektronenspektroskopischen Untersuchung an anderer Stelle berichtet [4]. Die vorliegende Arbeit fasst unsere Resultate über die Chromkomplexe $Cr(CO)_5L$ (1–4) und $Cr(CO)_4L_2$ (5–8) der Dithiaphospholan-Liganden zusammen.



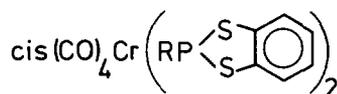
1 , 2



3 , 4



5 , 6



7 , 8

$R = CH_3 : \underline{1}, \underline{3}, \underline{5}, \underline{7}$.

$R = CF_3 : \underline{2}, \underline{4}, \underline{6}, \underline{8}$.

Darstellung der $Cr(CO)_5L$ -Komplexe ($L = RPSCH_2CH_2S, RPS(o-C_6H_4)S$)

Die Darstellung der $Cr(CO)_5L$ -Komplexe erfolgt ausschliesslich nach dem "Indirekten photochemischen Verfahren" [5] in THF als Lösungsmittel. Die abgespaltene CO-Menge wird volumetrisch bestimmt. Bei der Aufarbeitung fällt generell etwas Chromhexacarbonyl an. Nach Strohmeier und Schönauer [6] entsteht neben dem Mono- auch etwas Disubstitutionsprodukt $M(CO)_4(THF)_2$. Das Produktgemisch muss daher nach Abspaltung von einem Mol CO je Mol $M(CO)_6$ eine dem

$M(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ -Anteil entsprechende Menge $M(\text{CO})_6$ enthalten. Bei der anschließenden Umsetzung mit den Liganden $\text{RPSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ bzw. $\text{RPS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}$ werden hier jedoch keine Tetracarbonylchromderivate erhalten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Komplexes mit dem einzuführenden Liganden wird im wesentlichen durch dessen σ -Donorqualität bestimmt. So benötigen die CF_3 -substituierten Phosphane deutlich längere Reaktionszeiten (qualitativ abzuschätzen aus dem Farbumschlag von rot-orange nach hellgrün) als die entsprechenden CH_3 -Verbindungen. Ähnliche Beobachtungen werden bei der Darstellung analoger $M(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $L = \text{R}_2\text{EE}'\text{R}$ bzw. R_2EER_2 mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{E}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) gemacht [7,8]. Die nach fraktionierter Sublimation erhaltenen Komplexe 1–4 sind farblose, mässig licht- und luftempfindliche Feststoffe. Bemerkenswert ist die Flüchtigkeit der CF_3 -haltigen Derivate gegenüber den analogen CH_3 -Verbindungen. So ist 2 bei Raumtemperatur im Hochvakuum sublimierbar, während zur Sublimation der entsprechenden CH_3 -Verbindung 1 Temperaturen von 50°C notwendig sind. Ausserdem zeichnen sich die Komplexe mit CF_3P -Liganden durch ein sehr gutes Kristallisationsvermögen aus.

Darstellung der Komplexe $\text{cis-Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($L = \overline{\text{RPSCH}_2\text{CH}_2\text{S}}, \overline{\text{RPS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$)

Für die Darstellung der disubstituierten Derivate des Chromcarbonyls ist der Tetracarbonylnorbornadienchromkomplex als Ausgangsverbindung gut geeignet [9–11]. Er liegt notwendigerweise in der *cis*-Konfiguration vor, so dass eine gezielte Synthese *cis*-disubstituierter Produkte möglich ist. Umlagerungen in die *trans*-Verbindung werden durch sterisch anspruchsvolle Liganden oder Liganden mit grossem Akzeptorvermögen insbesondere bei erhöhter Reaktionstemperatur begünstigt [6]. Die Umsetzungen nach Gl. 1 werden bei Raumtemperatur unter



Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Pentan als Lösungsmittel in abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt. Der Gang der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Bildung der Verbindungen 5–8 erfolgt je nach Qualität der Liganden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. CF_3 -substituierte Liganden benötigen deutlich längere Reaktionszeiten als die entsprechenden CH_3 -Verbindungen. Die Verbindungen 5–8 fallen als hellgelbe, wenig luftempfindliche Feststoffe an und werden wie die oben beschriebenen Komplexe 1–4 analytisch (C, H) und spektroskopisch (IR, NMR, MS) charakterisiert.

Spektroskopische Untersuchungen

Die NMR- und IR-Daten dienen neben der Charakterisierung auch als Grundlage für die Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Phosphanderivaten der Metallcarbonyle. Hier sind der Einfluss der Koordination an das $\text{Cr}(\text{CO})_x$ -Fragment ($x = 4, 5$) auf chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Liganden sowie die Veränderung der CO-Valenzfrequenzen als Funktion der Liganden von Interesse.

TABELLE 1

CO-VALENZFREQUENZEN ν (cm^{-1}) UND VALENZKRAFTKONSTANTEN k (10^2 N/m) DER $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -KOMPLEXE 1–4 UND DER *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -KOMPLEXE 5–8 (Lösungsmittel: Cyclohexan)

Komplex	$\nu(A_1^2)$	$\nu(B_1)$	$\nu(A_1^1)$	$\nu(E)$	k_1	k_2	k_i	$\nu(B_1)$ (ber.)
1	2063m	1990w	1961s	1951vs	15.73	15.91	0.27	1989
2	2072m	1999vw	1975s	1966vs	15.94	16.12	0.26	2001
3	2068m	1995w	1970s	1955vs	15.88	15.97	0.27	1993
4	2079m	2005(?)	1985s	1979vs ^a	16.09	16.26	0.25	2012
	$\nu(A_1^2)$	$\nu(A_1^1)$	$\nu(B_1)$	$\nu(B_2)$	k_1	k_2	k_i	
5	2021m	1946s	1921vs	1915sh	15.15	15.58	0.34	
6	2042m	1973s	1975vs		15.76	16.02	0.26	
7	2028m	1955s	1932vs	1936sh	15.44	15.69	0.31	
					15.38	15.75	0.31	
8	2094m	1980s	1960vs	1967sh	16.02	16.30	0.39	
					15.91	16.42	0.39	

^a Entartung der *E*-Bande aufgehoben.

IR-Spektren im CO-Valenzbereich

Für die Komplexe 1–4 des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (idealisierte Symmetrie: C_{4v}) sind nach der Gruppentheorie drei IR-aktive CO-Valenzbanden zu erwarten. Durch symmetrieerlaubte Kopplung der Schwingungen A_1^1 und A_1^2 sowie infolge der durch L verursachten Verzerrung der idealen C_{4v} -Symmetrie gewinnt die an sich IR-verbotene A_1^2 -Schwingung an Intensität. Nach Orgel [12] sollte für ein $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -System der Frequenzabstand zwischen der A_1^2 -Bande (Bande geringster Intensität) und der *E*-Bande (Bande höchster Intensität) etwa $100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ betragen. Die Zuordnung wird durch die Frequenzfolge $\nu(A_1^2) > \nu(A_1^1) > \nu(E)$ und durch die Intensitätsabstufung $I(E) \gg I(A_1^1) > I(A_1^2)$ erleichtert. Die Symmetrierniedrigung durch Koordination des Liganden führt häufig auch zu einer Aufhebung der Entartung und damit zu einer Verbreiterung oder Aufspaltung der *E*-Bande. Dieser Effekt ist bei den CF_3 -haltigen Verbindungen stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden CH_3 -Derivaten. Schliesslich tritt auch die B_1 -Bande, die bei strenger C_{4v} -Symmetrie verboten ist, mit geringer Intensität auf. Sie liegt zwischen den Absorptionen der A_1^2 - und A_1^1 -Schwingungen. Die IR-Daten sind zusammen mit den nach Cotton und Kraihanzel [13] ermittelten Valenzkraftkonstanten in Tab. 1 angegeben.

In allen Fällen ist die Bedingung $k_1 < k_2$ des Cotton-Kraihanzel-Modells erfüllt und bestätigt die Richtigkeit der Zuordnung. In der Tabelle sind zusätzlich die nach $\nu(B_1) = 1/3 [\nu(A_1^2) + 2\nu(E)]$ [14] berechneten Werte für die B_1 -Bande den gemessenen Frequenzen gegenübergestellt. Figur 1 zeigt in schematischer Darstellung die Änderungen der CO-Valenzfrequenzen und der Kraftkonstanten als Funktion von L. Die Werte für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CH}_3)_3$ [15] sind zum Vergleich mitaufgeführt.

Die für die Komplexe *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (5–8) beobachteten CO-Valenzfrequenzen und die nach Cotton und Kraihanzel [13] ermittelten CO-Valenz- und Wechselwirkungskraftkonstanten sind in Tab. 1 zusammengefasst. Es liegen Drei- und Vier-Banden-Spektren vor, die die *trans*-Isomeren als Produkte ausschliessen. Die *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe sind nach dem Prinzip der lokalen Symmetrie der

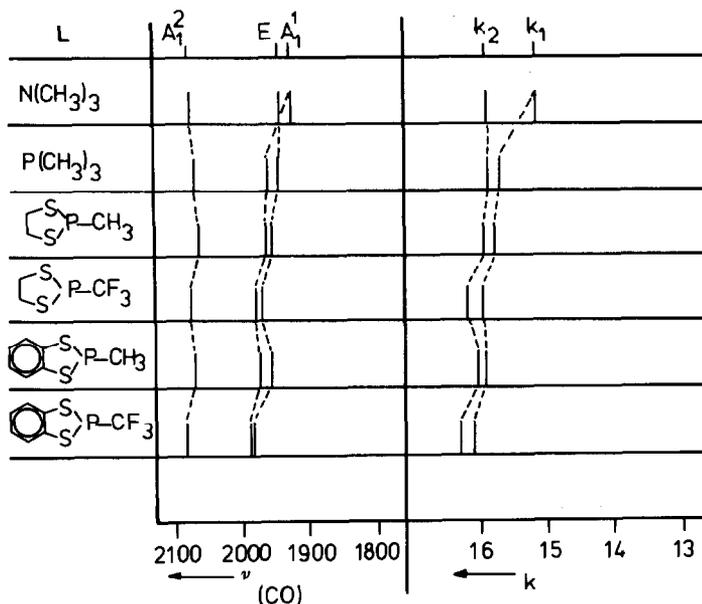


Fig. 1. Variation von $\nu(\text{CO})$ bzw. k der $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe als Funktion von L.

Punktgruppe C_{2v} zuzuordnen. Gruppentheoretische Überlegungen sagen vier IR-aktive CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1^2 , A_1^1 , B_1 und B_2 voraus.

Die intensivste Bande rührt von der B_1 -Schwingung her, da bei ihr die Dipolmomentänderung über eine Schwingungsperiode am grössten ist. Nach Orgel [12] sollte der Frequenzabstand der A_1^2 -Bande (Bande höchster Wellenzahl, geringster Intensität) und der B_1 -Bande (Bande grösster Intensität) $100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ betragen.

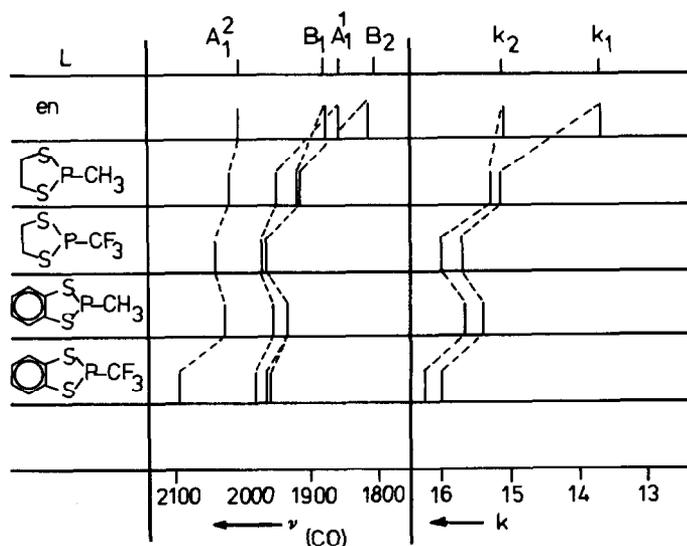


Fig. 2. Variation von $\nu(\text{CO})$ bzw. k der $\text{cis-Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe als Funktion von L.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER Cr(CO)₅L-KOMPLEXE 1-4 UND DER cis-Cr(CO)₄L₂-KOMPLEXE 5-8 IM VERGLEICH ZU DEN DATEN DER FREIEN LIGANDEN (δ in ppm; J in Hz; innerer Standard; TMS (δ(H) = 0,0 ppm))^a

Komplex	Lösungsmittel	δ(CH ₃) _L	δ(CH ₃) _K	Δδ(CH ₃)	² J(HP) _L	² J(HP) _K	Δ ² J(HP)	δ(CH ₂) _L ^b AA'/BB'	δ(CH ₂) _K AA'/BB'	Δδ(CH ₂) AA'/BB'
1	C ₆ D ₆	1.2	1.5	0.3	9.7	-3.9	-13.6	2.9	2.5	-0.4
2	CDCl ₃	-	-	-	-	-	-	3.4	3.6	0.2
3	C ₆ D ₆	1.1	1.5	0.4	10.4	-3.5	-13.9	7.2/6.7	6.8/6.5	-0.4/-0.2
4	C ₆ H ₆	-	-	-	-	-	-	7.4/7.1	6.6/6.4	-0.8/-0.7
5	C ₆ D ₆	1.2	1.9	0.7	9.7	-3.4	-13.1	2.9	3.2	0.3
6	CDCl ₃	-	-	-	-	-	-	3.4	3.6	0.2
7	C ₆ D ₆	1.1	1.8	0.7	10.4	-3.2	-13.6	7.2/6.7	6.9/6.6	-0.3/-0.1
8	C ₆ D ₆	-	-	-	-	-	-	7.4/7.1	6.6/6.4	-0.8/-0.7

^a Δδ(CH₃) = δ(CH₃)_K - δ(CH₃)_L; [δ(CH₃)_K = δ(CH₃) (Komplex); δ(CH₃)_L = δ(CH₃) (Ligand)]; Δδ(CH₂) = δ(CH₂)_K - δ(CH₂)_L; [δ(CH₂)_K = δ(CH₂) (Komplex); δ(CH₂)_L = δ(CH₂) (Ligand)]; Δ²J(HP) = ²J(HP)_K - ²J(HP)_L; ²J(HP)_K = ²J(HP) (Komplex); ²J(HP)_L = ²J(HP) (Ligand). ^b Die Bezeichnung AA'/BB' bezieht sich auf die Resonanz der aromatischen Protonen.

Die Frequenzen der A_1^1 - und B_2 -Banden, die mittlere Intensität besitzen, zeigen besonders deutliche Ligandeneffekte. In der Regel wird für cis - $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe die Bandenfolge $\nu(A_1^2) > \nu(A_1^1) > \nu(B_1) > \nu(B_2)$ beobachtet. Drei-Banden-Spektren resultieren durch zufällige Entartung der Frequenzen $\nu(B_1)$ und $\nu(B_2)$. Über die korrekte Zuordnung kann bei den Verbindungen **7** und **8** nur aufgrund der Bandenintensitäten entschieden werden, da die Forderung $k_1 < k_2$ des Cotton-Kraihanzel-Modells wegen der geringen Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ der B_1 - und B_2 -Bande für beide Folgen $\nu(B_1) > \nu(B_2)$ und $\nu(B_2) > \nu(B_1)$ erfüllt ist (s. Tab. 1).

Die Änderung der CO-Valenzfrequenzen und der Kraftkonstanten als Funktion des Liganden ist in Fig. 2 schematisch wiedergegeben. Die Werte für $\text{Cr}(\text{CO})_4$ en sind einer Publikation von Cotton entnommen [16].

Aus den Diagrammen der Fig. 1 und 2 lassen sich im Vergleich mit den früher [17] für cis - $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ - und $M(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{NH}_3, \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{CF}_3, \text{PMe}(\text{CF}_3)_2, \text{PCl}_3, \text{PF}_3$) ermittelten Daten folgende Trends ablesen:

- Beim Übergang von NH_3 , NMe_3 und Ethylendiamin, die ausschliesslich σ -Donoreigenschaften besitzen, zu Phosphanen und den hier untersuchten Phosphor-Element-Verbindungen steigen die Frequenzen der zu L transständigen CO-Liganden [$\nu(A_1^1)$ und $\nu(B_2)$ bei cis - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ bzw. $\nu(A_1^1)$ bei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$] und die zugehörigen CO-Valenzkraftkonstanten k_1 sprunghaft an. Die übrigen CO-Valenzfrequenzen und k_2 zeigen dagegen nur verhältnismässig geringe Änderungen. Dieser Effekt wird π -Bindungsanteilen in der CrP-Bindung zugeschrieben.
- Beim Ersatz eines Methylsubstituenten durch eine CF_3 -Gruppe steigen die CO-Valenzfrequenzen um etwa 30 – 40 cm^{-1} [cis - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$] bzw. 10 – 25 cm^{-1} [$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$] an. Diese Verschiebung wirkt sich auf alle Banden aus. Deshalb kann nur die etwas stärkere Anhebung der $\nu(\text{CO})$ -bzw. k_1 -Werte der zu L transständigen CO-Gruppen sinnvoll mit π -Rückbindungseffekten in Beziehung gebracht werden.
- Die für die $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe berechneten $\nu(B_1)$ -Werte stimmen mit den gemessenen gut überein. Bei Verbindung **4** ist trotz der Aufspaltung der E-Bande die B_1 -Absorption nicht sicher festzulegen. Umgekehrt zeigt **1** trotz einer relativ intensiven B_1 -Absorption keine aufgespaltene E-Bande. Solche "Anomalien" in den Spektren von Metallcarbonylderivaten wurden auch von Bigorgne [18] beobachtet.

TABELLE 3

^{19}F -NMR-DATEN der $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -KOMPLEXE **2** UND **4** SOWIE DER cis - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -KOMPLEXE **6** UND **8** IM VERGLEICH ZU DEN DATEN DER FREIEN LIGANDEN (δ in ppm; J in Hz; innerer Standard: CCl_3F)^a

Komplex	Lösungsmittel	$\delta(\text{F})_{\text{L}}$	$\delta(\text{F})_{\text{K}}$	$\Delta\delta(\text{F})$	$^2J(\text{FP})_{\text{L}}$	$^2J(\text{FP})_{\text{K}}$	$\Delta^2J(\text{FP})$
2	CDCl_3	-63.0	-67.5	-4.5	63.7	70.0	6.3
4	C_6D_6	-67.2	-69.2	-2.0	66.2	70.0	3.8
6	CDCl_3	-63.0	-66.9	-3.9	63.7	65.6	1.9
8	C_6D_6	-67.2	-69.4	-2.2	66.2	68.0	1.8

^a $\Delta\delta(\text{F}) = \delta(\text{F})_{\text{K}} - \delta(\text{F})_{\text{L}}$; $\delta(\text{F})_{\text{K}} = \delta(\text{F})(\text{Komplex})$; $\delta(\text{F})_{\text{L}} = \delta(\text{F})(\text{Ligand})$; $\Delta^2J(\text{FP}) = ^2J(\text{FP})_{\text{K}} - ^2J(\text{FP})_{\text{L}}$; $^2J(\text{FP})_{\text{K}} = ^2J(\text{FP})(\text{Komplex})$; $^2J(\text{FP})_{\text{L}} = ^2J(\text{FP})(\text{Ligand})$; $^2J(\text{PP})$ 25.6 Hz (**6**); 30.0 Hz (**8**).

Kernresonanzspektren

Die Ergebnisse der ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen bestätigen die in den Komplexen vorliegenden Gruppierungen und Verknüpfungen. Von besonderem Interesse sind die Änderungen $\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$ und $\Delta J = J_{\text{Komplex}} - J_{\text{Ligand}}$, die sich infolge der Koordination ergeben. Die Tab. 2–4 geben die ermittelten Parameter wieder.

Protonenresonanzspektren

Die Methylprotonensignale der koordinierten Dithiaphospholane $\text{MePSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ und $\text{MePS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}$ sind im Fall der *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe als Spinsysteme des Typs $\text{H}_3\text{PP}'\text{H}'_3$ zu interpretieren. Wegen der grossen PP' -Kopplung zeigen die Resonanzen Pseudotriplett-Struktur mit einem sehr breiten mittleren Peak, entsprechen also dem Grenzfall $|^2J(\text{PP}')| > |^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{P}'\text{H})|$ [19,20]. Als chemische Verschiebung wird der Signalschwerpunkt angegeben; der Abstand der beiden äusseren Linien $|J| = |^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{P}'\text{H})|$ wird als $^2J(\text{PH})$ (Komplex) erfasst [9].

In den $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen der Methylphospholan-Liganden wird als Resonanz der Methylprotonen erwartungsgemäss ein einfaches Dublett registriert. Aus den ^1H -NMR-Daten lassen sich in Übereinstimmung mit früheren Befunden [7,21] folgende Aussagen ableiten:

(a) Die Methylsignale der Komplexe zeigen gegenüber denen der Liganden eine charakteristische Tieffeldverschiebung. Dies entspricht einer wachsenden Entschirmung der CH_3 -Protonen. Die Änderung der $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten beträgt unter Berücksichtigung des Vorzeichenwechsels bei der Koordination [22] etwa 13 Hz. Ursache dürfte die Zunahme des *s*-Anteils in der P–C–H-Verknüpfung infolge der Umhybridisierung des Phosphors sein.

(b) Während man für die Ethylenprotonen der Liganden $\text{RPSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ nur ein breites Signal beobachtet, erhält man im Komplex ein kompliziertes Muster. Durch die Komplexierung wird offenbar die bekannte [23,24] Konformationsvielfalt des Hetero-Fünfringes eingeschränkt, so dass die komplexe Natur des *AA'BB'*-Spinsystems zum Ausdruck kommt. Figur 3 zeigt diesen Effekt am Beispiel von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MePSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$. Die Signale der Ethylenprotonen der Komplexe 2, 5 und 6

TABELLE 4

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -KOMPLEXE 1–4 UND DER *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -KOMPLEXE 5–8 IM VERGLEICH ZU DEN DATEN DER FREIEN LIGANDEN (δ in ppm; Lösungsmittel: C_6D_6 ; $\delta(\text{P})$ relativ zu 85%iger H_3PO_4)^a

Komplex	$\delta(\text{P})_{\text{L}}$	$\delta(\text{P})_{\text{K}}$	$\Delta\delta(\text{P})$
1	42.3	120.8	78.5
2	40.3	133.4	93.1
3	55.0	135.6	80.6
4	31.3	128.4	97.1
5	42.3	125.0	82.7
6	40.3	136.0	95.7
7	55.0	137.5	82.5
8	31.3	128.5	97.6

^a $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})_{\text{K}} - \delta(\text{P})_{\text{L}}$; $\delta(\text{P})_{\text{K}} = \delta(\text{P})$ (Komplex); $\delta(\text{P})_{\text{L}} = \delta(\text{P})$ (Ligand).

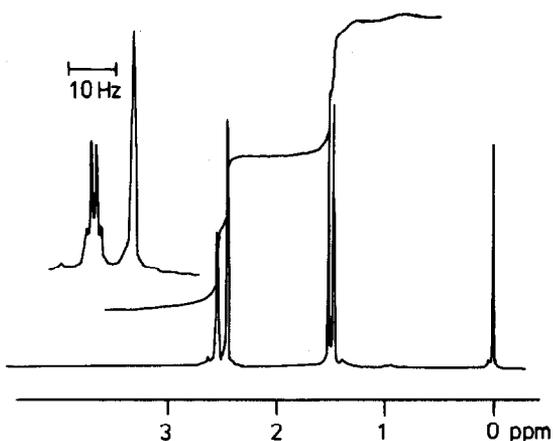


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum von 1.

sind im Vergleich zu denen der freien Liganden zu tieferem Feld verschoben. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Koordinationsverschiebungen der CH_3 -Signale bei $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $\text{L} = \text{R}_2\text{PE}'\text{Me}$ ($\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3$) [3] und ist wahrscheinlich durch die Fixierung einer Ligandenkonformation in den Komplexen bedingt.

(c) Die Resonanzsignale der Phenylenprotonen (Komplexe 3, 4, 7 und 8) sind im Vergleich zu denen der freien Liganden zu höherem Feld verschoben. Zur Deutung werden die Abnahme der Elektronenpaarwechselwirkung zwischen Phosphor und Schwefel infolge der Koordination sowie Änderungen der π -Wechselwirkungen im Ligandengerüst [25] herangezogen.

Fluorresonanzspektren

Wie die ^1H -NMR-Spektren so lassen sich auch die Fluorresonanzspektren der *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe 6 und 8 nur als Spektren höherer Ordnung des Typs $\text{F}_3\text{PP}'\text{F}_3$ interpretieren. Die Signalmuster werden durch Grösse und relatives

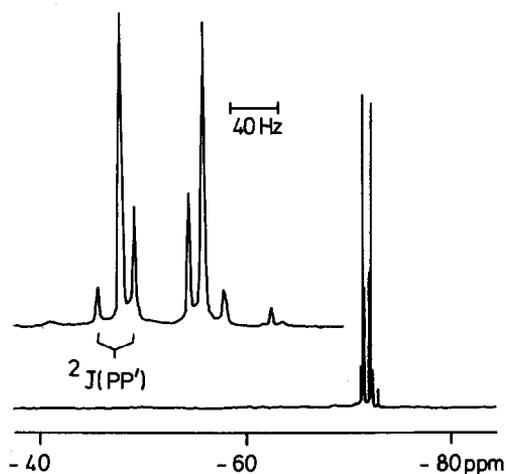


Fig. 4. ^{19}F -NMR-Spektrum von 8.

Vorzeichen der Kopplungskonstanten bestimmt. Da die Werte der ${}^2J(\text{PF})$ -Kopplungskonstanten etwa 60–100 Hz betragen, ist die Bedingung $|{}^2J(\text{PP}')| < |{}^2J(\text{PF}) + {}^4J(\text{P}'\text{F})|$ erfüllt. Der $\text{F}_3\text{F}'_3$ -Teil des Spektrums ist daher gut aufgelöst und zur Ermittlung der Kopplungsparameter geeignet. In Fig. 4 ist das ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **8** wiedergegeben. Der Wert für ${}^2J(\text{PP}')$ lässt sich dem Spektrum direkt entnehmen und steht in Einklang mit Literaturwerten [26] für *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe mit $(\text{CF}_3)_2\text{PR}$ -Liganden ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}$). Als chemische Verschiebung wird der Signalschwerpunkt, als ${}^2J(\text{PF})$ (Komplex) der Abstand der beiden intensivsten Signale angegeben.

Die ${}^{19}\text{F}$ -Signale der koordinierten PCF_3 -Gruppe sind gegenüber denen der freien Liganden zu höherem Feld verschoben. Die Kopplungskonstanten ${}^2J(\text{PF})$ ändern sich bei der Koordination um etwa 2–6 Hz. Dafür können nach Packer [27] sterische Effekte verantwortlich gemacht werden.

Phosphoresonanzspektren

Die in Tab. 4 zusammengefassten Phosphoresonanzdaten der Komplexe 1–8 liefern generell den Beweis für die Koordination des P-Donors. Die ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signale der MeP-Gruppe sind Singulets und weisen gegenüber denen der freien Liganden Tieffeldverschiebungen von 78 bis 83 ppm auf. Dagegen kommt in den protonenkoppelten ${}^{31}\text{P}$ -Spektren der koordinierten CF_3P -Liganden im Fall der *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Verbindungen die komplexe Natur des $\text{F}_3\text{PP}'\text{F}'_3$ -Spinsystems zum Ausdruck (s. Fig. 5). Ein ${}^{31}\text{P}$ -Spektrum 1. Ordnung mit Quartettsignal wird bei den $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen der CF_3 -substituierten Dithiaphospholane registriert. Die Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P})(\text{Komplex}) - \delta(\text{P})(\text{Ligand})$ fallen für die CF_3P -Liganden bei beiden Komplextypen um etwa 15 ppm grösser aus als für die Methylanaloga. Da CF_3 -Gruppen das σ -Donorvermögen des Bindungspartners reduzieren, ist die grössere Tieffeldverschiebung nach Nixon und Pidcock [28] als Hinweis auf die grosse π -Akzeptorstärke der CF_3P -Liganden zu werten. In welchem Umfang der Effekt auch mit der Koordination verbundene Winkeländerungen am Phosphor widerspiegelt, ist ohne Strukturinformationen nicht zu klären.

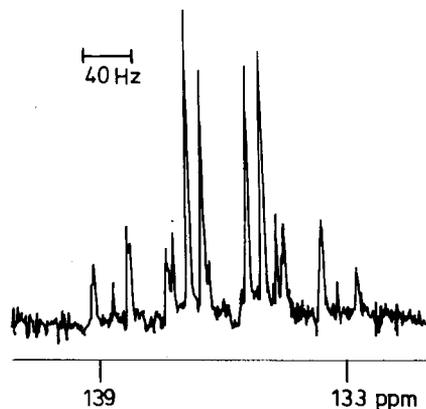


Fig. 5. ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6**.

Massenspektren

Die Massenspektren der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (1–4) und *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (5–8) zeigen generell den Molekülpeak, wenn auch mit unterschiedlicher Intensität, und lassen die für Metallcarbonylderivate charakteristische Fragmentierung unter stufenweiser Abspaltung der CO-Liganden erkennen. Es fällt auf, dass die Bruchstücke, die aus einer primären Ligandenabspaltung resultieren, bei den CF_3 -Verbindungen höhere Intensitäten besitzen als bei den entsprechenden Methylphospholan-Komplexen. In Tab. 5 sind die Intensitätsverhältnisse der Bruchstücke, die bei der stufenweisen CO-Abspaltung entstehen, wiedergegeben.

Diskussion

Die bei der Untersuchung der $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ - und *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe ($\text{L} = \text{RPSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $\text{RPS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}$; $\text{R} = \text{Me}$, CF_3) gewonnenen Daten bestätigen Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen. Von den beiden möglichen σ -Donorzentren (Phosphor oder Schwefel) ist stets der Phosphor an das Metallatom koordiniert. Das Koordinationsverhalten der CF_3 -substituierten Dithiaphospholane ist eine Stütze für das σ -Donor/ π -Akzeptor-Modell der Metall-Phosphor-Bindung. Trotz ihrer geringen σ -Donorfähigkeit bilden die $\text{F}_3\text{CP}(\text{SR}')_2$ -Liganden stabile Chrom-Phosphor-Bindungen aus. Dies wird vor allem belegt durch die im Vergleich zu den Methylphospholan-Komplexen erhöhten CO-Valenzfrequenzen und die um ca. 15 ppm grösseren Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(\text{P})$ der CF_3P -Liganden. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich der Strukturdaten zweier analoger Komplexe sowie die Frage des Umfangs induktiver und mesomerer Effekte der Phosphorsubstituenten. Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden [29].

Experimentelles

Untersuchungsmethoden; Ausgangsverbindungen

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit sowie wegen des üblen Geruches vieler Verbindungen werden sämtliche Operationen unter Stickstoff an einer Standard-Hochvakuumapparatur durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmit-

TABELLE 5

MASSENSPEKTREN (%) DER $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -KOMPLEXE 1–4 UND DER *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -KOMPLEXE 5–8

Komplex	M^+	$M^+ - \text{CO}$	$M^+ - 2\text{CO}$	$M^+ - 3\text{CO}$	$M^+ - 4\text{CO}$	$M^+ - 5\text{CO}$
1	41.7	31.9	8.8	21.4	68.7	100.0
2	72.8	31.8	37.3	42.8	88.5	100.0
3	33.6	20.0	3.1	7.7	53.4	100.0
4	60.9	10.8	12.7	10.9	73.0	91.8
5	41.4	48.4	–	28.7	100.0	–
6	15.2	5.6	–	15.9	27.1	–
7	7.3	4.6	–	–	40.4	–
8	28.0	1.0	–	0.3	31.5	–

tel werden vor Gebrauch nach üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Als Reaktionsgefäße werden Mehrarmampullen mit Zerschlagventilen und angesetztem NMR-Röhrchen verwendet. Bei grösseren Ansätzen benutzt man Schlenkkolben. Sämtliche Geräte werden vor jeder Operation unter Vakuum ausgeheizt.

IR-Spektren. Modell 683 der Firma Perkin-Elmer; Lösung in Cyclohexan (KBr-Zellen).

NMR-Spektren. ^1H - und ^{19}F mit WP80CW- und WH90-FT-NMR-Spektrometern der Firma Bruker Analytische Messtechnik; TMS bzw. CCl_3F als interne Standard-Substanzen. ^{31}P -Spektren unter ^1H -Breitband-Entkopplung mit dem WH90-Spektrometer und $\text{P}(\text{OMe})_3$ als externem Standard.

Massenspektren. CH5-Spektrometer der Firma MAT-Finnigan bei folgenden Aufnahmebedingungen: Elektronenenergie 20/70 eV; T (Ionenquelle): 200°C ; Ionenstrom: 100/300 μA ; Beschleunigungsspannung: 3000 V; SEV-Spannung: 2.0 kV.

Über die Darstellung der Liganden aus 1,2-Ethandithiol $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ bzw. 1,2-Dimercaptobenzol $\text{HS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{SH}$ und Methylchlorphosphan bzw. Trifluormethylidiodphosphan wird an anderer Stelle berichtet werden [4]. CF_3PI_2 wird nach bekannten Verfahren aus dem Produktgemisch der Umsetzung von CF_3I mit rotem Phosphor gewonnen [30]. Die Komplexvorstufen $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{NBD}$ [31] und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ [5] werden ebenfalls in Anlehnung an Literaturmethoden synthetisiert.

Darstellung der $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe 1–4

Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt nach der Methode der "indirekten photochemischen Substitution" [5]. Die Umsetzung des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Komplexes mit den Liganden lässt sich qualitativ am Farbumschlag von orangerot nach grün verfolgen. Die gewünschten Verbindungen fallen als farblose Feststoffe in wechselnden Ausbeuten an.

Arbeitsvorschrift. 2.20 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden unter Lichtschutz in 250 ml THF gelöst und die Lösung in einem mit Stickstoff gespülten "Falling Film"-Photoreaktor mit Hilfe einer Zwangsumlauführung (Normschliffgerät der Firma O. Fritz GmbH) an einer UV-Lampe (Typ TQ 150, Hanau Quarzlampen GmbH) vorbeigepumpt. Die bei der Bestrahlung freigesetzte CO-Menge wird volumetrisch gemessen. Nach etwa zwei Stunden Bestrahlung ist die äquivalente CO-Menge abgespalten. Man erhält eine orange-rote Lösung, die unter Stickstoff in einen trockenen Schlenkkolben überführt wird. Der entstandene $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Komplex wird mit 10.5 mmol des jeweiligen Dithiaphospholan-Liganden, gelöst in etwas THF, zur Reaktion gebracht. Dazu wird die Mischung bei leichtem Unterdruck unter Lichtschutz gerührt. Zur Aufarbeitung wird das THF im Vakuum abkondensiert und der erhaltene grüne Rückstand mehrmals mit 30 ml Pentan extrahiert. Man erhält eine gelblich-grüne Lösung und nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels einen hellgrünen Feststoff. Bei Raumtemperatur wird zunächst nicht umgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und im Falle der CF_3 -haltigen Verbindungen auch unumgesetzter Ligand durch Sublimation abgetrennt. Im Sublimationsrückstand fallen die gewünschten Verbindungen schon in hoher Reinheit an und lassen sich durch zweimaliges Waschen mit eiskaltem Pentan von geringen Ligandenresten befreien. Die Reinigung der Methylphosphan-Komplexe bereitet grössere Schwierigkeiten, da sich die Liganden $\text{MePSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ und $\text{MePS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}$ in ihrer Flüchtigkeit von ihren Penta-

carbonylchromkomplexen zu wenig unterscheiden. Die Ausbeuten und die Reinheit der CH_3 -haltigen Komplexe sind daher etwas schlechter.

Bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr lassen sich die Liganden jedoch zusammen mit kleinen Mengen der Komplexe abkondensieren bzw. sublimieren, so dass im Sublimationsrückstand 1 bzw. 3 in reiner Form zurückbleiben. Durch zweimaliges Auswaschen mit eiskaltem Pentan werden letzte Verunreinigungen entfernt. Abschliessend wird das Produkt im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die experimentellen und analytischen Ergebnisse sind in Tab. 6 und 7 wiedergegeben.

Darstellung der $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe 5–8

In einer Reaktionsampulle werden 1.5 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{NBD}$ unter Stickstoff mit 10 ml Pentan und abschliessend mit 3.2 mmol des jeweiligen Dithiaphospholan-Liganden versetzt. Das Reaktionsgefäss wird unter Kühlung auf -196°C (fl. N_2) evakuiert und abgeschmolzen. Anschliessend erwärmt man auf Raumtemperatur und schüttelt den Inhalt gut durch. Der Ausgangskomplex löst sich vollständig, und man erhält eine orange-farbene Lösung. Je nach Art der Liganden sind zur Erzielung brauchbarer Umsätze bei Raumtemperatur längere Reaktionszeiten erforderlich (s. Tab. 6). Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und kühlt die Lösung anschliessend im Eis/Wasserbad (eventuell mit Aceton/Trockeneis auf -20°C). Hierbei beginnen sich die gewünschten Verbindungen abzuscheiden. Die Umsetzungen erfolgen unter Lichtschutz, um photochemische Zersetzungsreaktionen auszuschliessen. Zur Aufarbeitung werden das Lösungsmittel und das freigesetzte Norbornadien im Vakuum abgezogen. Unumgesetzter Ligand wird durch Kondensation im Hochvakuum abgetrennt. Die CF_3 -haltigen Verbindungen lassen sich wegen der hohen Flüchtigkeit der Ausgangsliganden sehr gut reinigen. Da die entsprechenden CH_3 -Phosphanliganden schwerer flüchtig sind, sublimiert man in diesen Fällen bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. Der Rückstand enthält das gewünschte Disubstitutionsprodukt und wird zur Entfernung von Ligandenresten noch einmal mit

TABELLE 6

DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (1–4) UND *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (5–8); EINGESETZTE MENGEN, REAKTIONSZEITEN, PRODUKTAUSBEUTEN

Komplex		Ansatz ^a (mmol)	Reaktionszeit (h)	Ausbeute ^b (g/mmol/%)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{PSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$	(1)	10	12	0.33/1.0/10
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{PSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$	(2)	10	24	0.58/1.5/15
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{PS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}$	(3)	10	70	0.61/1.6/16
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{PS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}$	(4)	10	90	2.15/5.0/50
$\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{PSCH}_2\text{CH}_2\text{S}]_2$	(5)	2.3	12	0.41/0.92/40
$\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{CF}_3\text{PSCH}_2\text{CH}_2\text{S}]_2$	(6)	0.9	14 d	0.10/0.18/20
$\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{PS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}]_2$	(7)	1.5	4 d	0.65/1.21/81
$\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{CF}_3\text{PS}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}]_2$	(8)	1.3	50 d	0.23/0.36/28

^a Angaben beziehen sich auf die eingesetzten Mengen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{NBD}$; die Liganden wurden in 5–10%igem Überschuss zugefügt. ^b Ausbeute an Reinsubstanz.

TABELLE 7

ANALYTISCHE DATEN (C, H, M⁺) DER KOMPLEXE 1-8 IM VERGLEICH MIT BERECHNETEN WERTEN

Nr.	Summenformel	M(ber.)	m/e^a M ⁺	Gef.(ber.) (%)	
				C	H
1	C ₈ H ₇ CrO ₅ PS ₂	330.23	330	29.67 (29.09)	2.20 (2.14)
2	C ₈ H ₄ CrF ₃ O ₅ PS ₂	384.20	384	24.99 (25.01)	1.23 (1.05)
3	C ₁₂ H ₇ CrO ₅ PS ₂	378.27	378	37.35 (38.10)	2.26 (1.86)
4	C ₁₂ H ₄ CrF ₃ O ₅ PS ₂	432.24	432	33.21 (33.34)	0.97 (0.93)
5	C ₁₀ H ₁₄ CrO ₄ P ₂ S ₄	440.40	440	27.45 (27.27)	3.23 (3.20)
6	C ₁₀ H ₈ CrF ₆ O ₄ P ₂ S ₄	548.34	548	21.72 (21.90)	1.44 (1.47)
7	C ₁₈ H ₁₄ CrO ₄ P ₂ S ₄	536.49	536	39.49 (40.29)	2.79 (2.63)
8	C ₁₈ H ₈ CrF ₆ O ₄ P ₂ S ₄	644.43	644	33.60 (33.55)	1.44 (1.25)

^a Angaben beziehen sich auf ³²S.

eiskaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. In Tab. 6 sind die experimentellen, in Tab. 7 die analytischen Ergebnisse zusammengefasst.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 Mitteilung XXXII: J. Grobe und R. Haubold, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 J. Grobe und D. Le Van, Z. Anorg. Allg. Chem., 518 (1984) 36.
- 3 J. Grobe, M. Köhne-Wächter und D. Le Van, Z. Anorg. Allg. Chem., 519 (1984) 67.
- 4 J. Grobe, D. Le Van, J. Szameitat, R. Gleiter, in Vorbereitung.
- 5 W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber., 102 (1968) 3609.
- 6 W. Strohmeier und G. Schönauer, Chem. Ber., 94 (1961) 1346.
- 7 J. Grobe und D. Le Van, Z. Naturforsch. B, 34 (1978) 1653; *ibid.*, 35 (1980) 694.
- 8 J. Grobe und D. Le Van, J. Fluor. Chem., 24 (1984) 25.
- 9 J. Apel, R. Bacher, J. Grobe und D. Le Van, Z. Anorg. Allg. Chem., 453 (1979) 39.
- 10 J. Grobe, J. Hendriock und G.F. Scheuer, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 97.
- 11 K. Betka und J. Grobe, J. Organomet. Chem., 210 (1981) 193.
- 12 L.E. Orgel, Inorg. Chem., 1 (1962) 25.
- 13 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 14 C. Barbeau und J. Turcotte, Can. J. Chem., 54 (1976) 1603.
- 15 K. Betka und J. Grobe, J. Organomet. Chem., 210 (1981) 313.
- 16 C.S. Kraihanzel und F.A. Cotton, Inorg. Chem., 2 (1963) 533.

- 17 J. Apel und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 453 (1979) 53.
- 18 M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 1217.
- 19 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 20 R.K. Harris, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 701.
- 21 J. Grobe, M. Köhne-Wächter und D. Le Van, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 331.
- 22 A.R. Cullingworth, A. Pidcock und J.D. Smith, *Chem. Commun.*, (1966) 89.
- 23 M.G. Newton, H.C. Brown, C.J. Finder, J.B. Robert, J. Martin und D. Tranqui, *Chem. Commun.*, (1974) 455.
- 24 G.Y. Schultz, I. Hargittai, J. Martin und J.B. Robert, *Tetrahedron*, 30 (1974) 2365.
- 25 G.M. Gray und C.S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2959.
- 26 J.F. Nixon und J.R. Swain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1038.
- 27 K.J. Packer, *J. Chem. Soc.*, (1963) 960.
- 28 J.F. Nixon und A. Pidcock, *Annual Rev. NMR Spectroscopy*, 2 (1966) 345.
- 29 J. Grobe, J. Szameitat, B. Krebs und M. Dartmann, in Vorbereitung.
- 30 F.W. Bennett, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1565.
- 31 M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.