

Die Koordination von Ni^{2+} und Co^{2+} in Lösung von *N,N*-Dimethylacetamid

Von

V. Gutmann, W. Kerber und R. Beran

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Wien, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 22. März 1973)

*Coordination of Ni^{2+} and Co^{2+} in Solution of *N,N*-Dimethyl-
acetamide*

PMR spectra were obtained from "bulk" solvent molecules in anhydrous solutions of $[\text{M}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) in *N,N*-dimethylacetamid (*DMA*). The free enthalpy of activation ΔG_c^* increases with increasing amount of M^{2+} as a result of the coordination of the cations *via* the oxygen atom resulting in a decrease of the C—N bond length. Cobalt(II) acts as a weaker electron pair acceptor than nickel(II). The oxygen coordination is also shown by the different line broadening of the C-methyl protons as compared to that of the N-methyl protons.

Einleitung

Seit den ersten Untersuchungen über die Kinetik der Rotationsbehinderung der C—N-Bindung in Amiden mit Hilfe hochauflösender Kernresonanzspektroskopie^{1, 2} sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit dem Einfluß des Lösungsmittels und der am Stickstoff gebundenen Substituenten auf die Rotationsbehinderung befassen^{3–6}. Des weiteren wurde auch durch die Wechselwirkung zwischen Amidmolekülen und Metallionen eine merkliche Beeinflussung der Rotationsbarriere festgestellt^{7–9}. Da noch keine Arbeiten mit 3d-Metallionen vorlagen, untersuchten wir die Änderungen der Aktivierungsenthalpie der Rotationsbarriere von *N,N*-Dimethylacetamid (*DMA*) als Funktion der Konzentration von gelöstem $\text{Co}(\text{II})$ - und $\text{Ni}(\text{II})$ -*DMA*-Hexasolvat. Zusätzliche Informationen sollten aus Linienbreitenmessungen erhalten werden und die chemische Funktionslehre¹⁰ zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen werden.

Experimenteller Teil

DMA der Fa. Merck wurde nach bewährter Methode gereinigt¹¹. Es war polarographisch rein und sein Wassergehalt (nach *Karl Fischer*) kleiner als 10^{-3} Mol/l. Die Herstellung der kristallinen Solvate $[\text{Co}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$ wurde, wie früher beschrieben¹², durchgeführt.

$[\text{Co}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$: Ber. C 36,93, H 6,97, N 10,77. Gef. (Perkin-Elmer Analysenautomat Modell 240): C 37,03, H 6,88, N 11,69.

$[\text{Ni}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$: Ber. C 36,94, H 6,92, N 10,77. Gef. (Perkin-Elmer Analysenautomat Modell 240): C 36,80, H 6,88, N 11,73.

Sämtliche Operationen, wie Präparation der Probelösungen, Abfüllen der Kernresonanzröhrchen etc., erfolgten in einer Vac Dri-Lab, Dri-Train Trockenkammer; Wassergehalt der N_2 -Atmosphäre < 10 ppm. Vor dem Abschmelzen wurden die 5-mm-Kernresonanzröhrchen in der Trockenkammer verschlossen, herausgenommen und eingefroren. Sowohl bei $\text{Co}(\text{II})$ als auch bei $\text{Ni}(\text{II})$ wurden je vier verschiedene Konzentrationen untersucht. Die jeweils größte Konzentration entsprach der Sättigungskonzentration bei der tiefsten gemessenen Temperatur.

Die 100-MHz-Protonenspektren wurden im Temperaturintervall von 10 bis 170 °C an einem Varian XL-100-15-Spektrometer unter Verwendung der eingebauten Temperatureinheit aufgenommen; weitere Messungen erfolgten an einem Jeol PS-100-Spektrometer mit der variablen Temperatureinheit JNM-VT-3B. Die Temperaturregler wurden entsprechend der jeweiligen Gebrauchsanweisung unter Verwendung von Standardproben geeicht^{13, 14}. Wie sich zeigte, war es erforderlich, die Eichung bei nicht unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen (etwa 24 Stdn. später) zu wiederholen. Dadurch konnte eine Reproduzierbarkeit der eingestellten Temp. von etwa ± 1 °C an jedem Regler erreicht werden. Bei Änderung der Setztemp. in 1- bis 2-Grad-Schritten war die relative Genauigkeit der Temperaturen zueinander jedoch wesentlich größer (etwa $\pm 0,3$ °C bei einem Temperaturintervall von max. 20 °C).

Wie ein Vergleich der an den einzelnen Geräten ermittelten Spektren zeigt, sind die „absoluten“ Temperaturwerte unterschiedlich. Diese apparativen Temperaturdifferenzen bleiben zum Teil auch dann erhalten, wenn dieselbe Kalibrierungssubstanz (Äthylenglykol) und dieselbe Eichkurve nach *van Geet*¹⁵ zur Umrechnung der gemessenen chemischen Verschiebung in Temperaturwerte verwendet wird.

Bei der Messung der einzelnen Konzentrationen wurde so vorgegangen, daß jeweils eine Konzentration im gesamten Temperaturintervall untersucht wurde, wobei im Koaleszenzbereich (s. u.) 8 bis 15 verschiedene Temperaturwerte eingestellt wurden. Da die einzelnen Meßreihen oft in größeren zeitlichen Intervallen aufgenommen wurden, war es infolge von Schwankungen in der Langzeit-Temperaturstabilität notwendig, die einzelnen Meßreihen untereinander bezüglich der Temperatur zu kontrollieren. Bei konstanter vorgegebener Temperatur (70 bzw. 80 °C nach *van Geet*) wurde am selben Gerät die chemische Verbindungsdifferenz der N-Methylprotonenresonanzen $\delta \nu_e$ der einzelnen Konzentrationen unmittelbar nacheinander gemessen. Dabei wurde darauf geachtet, daß sich die Proben im thermischen Gleichgewicht befinden. Die so ermittelten Werte lagen innerhalb der Fehlergrenze im Vergleich zu jenen Werten, die bei den oben erwähnten Meßserien an jeweils einer Konzentration erhalten wurden.

Ergebnisse

Die Kernresonanzspektren von reinem *DMA* und in *DMA* gelösten Co(II)- und Ni(II)-*DMA*-Hexasolvaten zeigen bei Raumtemperatur deutlich die geometrische und magnetische Nichtäquivalenz der N-Methylprotonen (Abb. 1). Wie zahlreiche Untersuchungen¹⁶⁻¹⁸ zeigen,

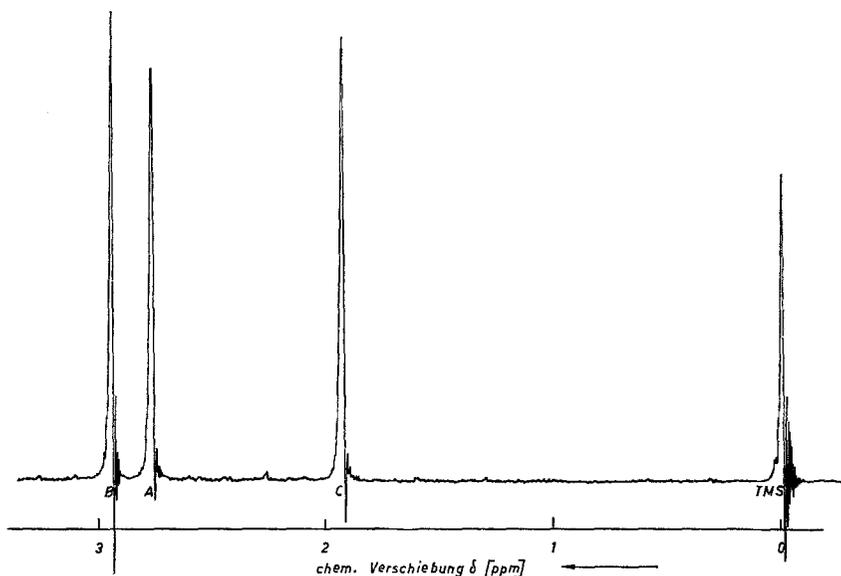
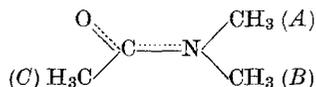


Abb. 1. 100-MHz-Protonenspektrum von N,N-Dimethylacetamid

entsprechen die Linien *A*, *B* und *C* im Spektrum der Abb. 1 folgendermaßen den Protonen im *DMA*-Molekül:



Im *DMA*-Spektrum ist keine Aufspaltung der einzelnen Linien zu beobachten, obwohl Kopplungen der Protonengruppen *A* mit *C* und *B* mit *C* zu erwarten wären und die Singulett *A* und *B* in Quartette aufgespalten sein sollten. Bei optimaler Feldhomogenität (die volle Linienbreite in halber Höhe des Acetaldehydquartetts betrug 0,25 Hz) ist die auftretende Kopplung so gering, daß die Quartette apparativ nicht mehr aufgelöst werden konnten. Die Kopplungskonstanten J_{AC} und J_{BC} werden in der Literatur mit $<$ als 0,2 Hz angegeben ($J_{AB} = 0$)¹⁶. Für die Spektrenauswertung trafen wir die Annahme $J_{AB} = J_{AC} = J_{BC} = 0$.

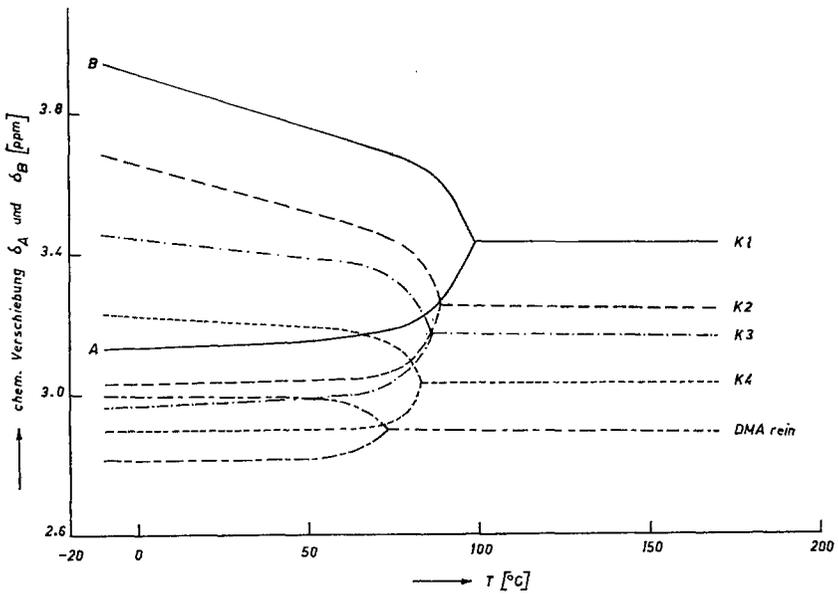


Abb. 2. Chemische Verschiebung der N-Methylprotonen von reinem *DMA* und den Co(II)-Solvatlösungen gegen *TMS* als Funktion der Temperatur

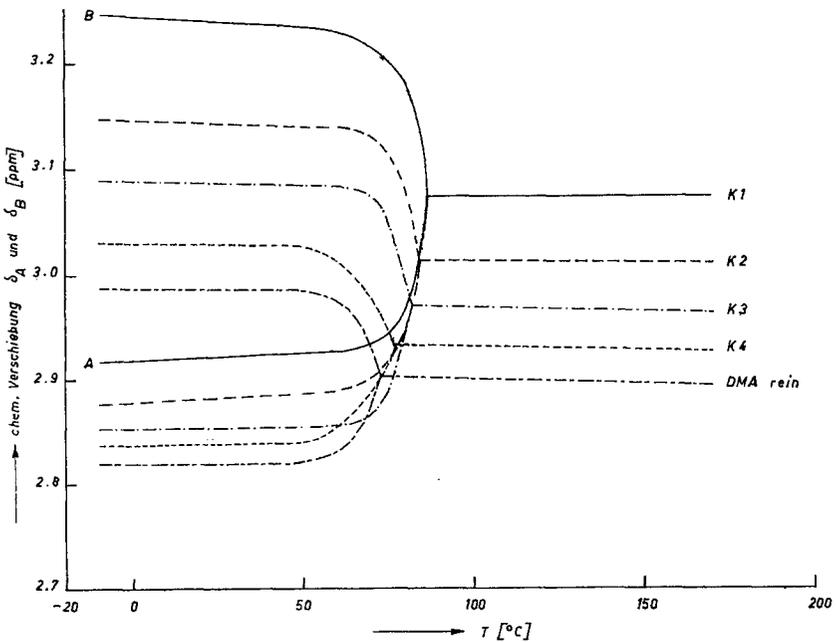


Abb. 3. Chemische Verschiebung der N-Methylprotonen von reinem *DMA* und den Ni(II)-Solvatlösungen gegen *TMS* als Funktion der Temperatur

Den Kernresonanzspektren der untersuchten Lösungen wurden die chemische Verschiebung δ_A bzw. δ_B der Linien *A* und *B* gegen Tetramethylsilan (*TMS*) sowie die Differenz $\delta \nu_e = \delta_A - \delta_B$, ausgedrückt in ppm, als experimentell bestimmbare Parameter entnommen.

In Abb. 2 und 3 ist die Verschiebung der N-Methylprotonen gegen *TMS* dargestellt. Mit zunehmender Konzentration wird die Koaleszenz-

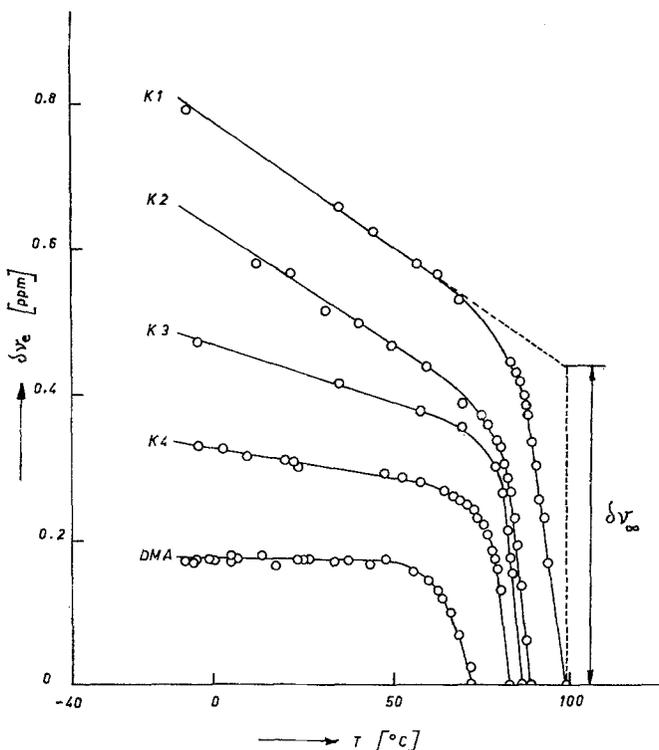


Abb. 4. Der Abstand $\delta \nu_e$ der N-Methylgruppen als Funktion von Temperatur und Konzentration an gelösten $[\text{Co}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$

temperatur T_c (jene Temperatur, bei der die beiden Linien *A* und *B* zu einer Linie maximaler Breite verschmelzen, $\delta \nu_e = 0$)² höher und die beiden Resonanzlinien werden gegen niedrigere Feldstärken („down field shift“) verschoben. Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebung ist bei der Linie *B* wesentlich größer als bei der Linie *A*, welche unterhalb der Koaleszenztemperatur bei jeder Konzentration fast temperaturunabhängig ist. Die verschmolzenen Linien (bei $T > T_c$) weisen einen geringen negativen Temperaturkoeffizienten auf.

Abb. 4 und 5 zeigen den Einfluß von Temperatur und Konzentration

der Solvate auf die Shiftdifferenz $\delta \nu_e$, welche bei tiefen Temperaturen (kein Austausch) keineswegs einem Grenzwert zustrebt. Im Gegenteil ist ein kontinuierlicher Anstieg festzustellen, dessen Betrag von der Natur und Konzentration des Kations abhängt. Je größer die Konzentration, desto höher ist die Koaleszenztemperatur und desto größer die Temperaturabhängigkeit von $\delta \nu_e$. Bei vergleichbaren Konzentrationen sind

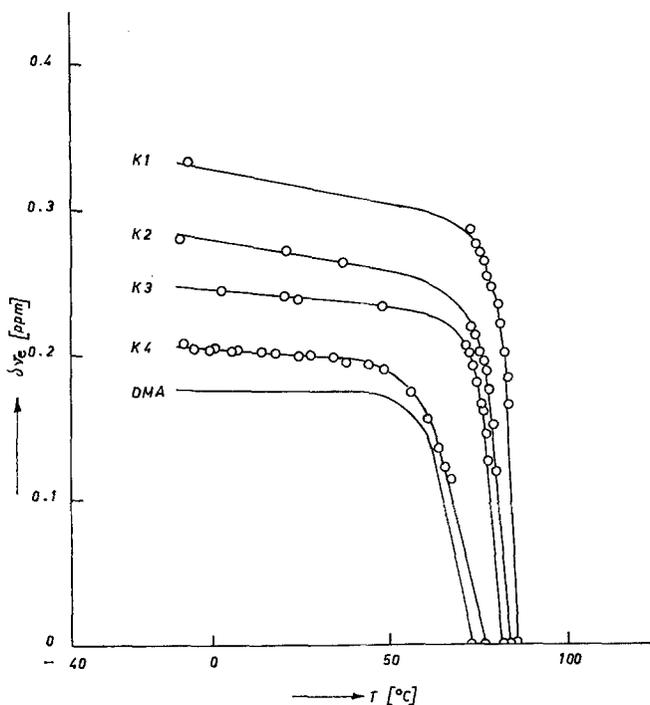


Abb. 5. Der Abstand $\delta \nu_e$ der N-Methylgruppen als Funktion von Temperatur und Konzentration an gelösten $[\text{Ni}(\text{DMA})_6](\text{ClO}_4)_2$

Absolutbetrag und Temperaturkoeffizient von $\delta \nu_e$ bei Co(II) größer als bei Ni(II). Bei der Koaleszenztemperatur wurde die Austauschgeschwindigkeitskonstante k_c der N-Methylgruppen bestimmt. Es gilt für den ungekoppelten AB-Fall¹⁹:

$$k_c = \pi \delta \nu_\infty / \sqrt{2}.$$

Die experimentell zugängliche Größe $\delta \nu_\infty$ wurde den Abb. 4 und 5 entnommen⁷. In Tab. 1 sind für die einzelnen Lösungen die Werte für T_c , $\delta \nu_\infty$, k_c und ΔG_c^* , der freien Aktivierungsenthalpie bei T_c , zusammen-

gestellt. Letztere wurde aus k_c und T_c nach der *Eyring*-Gleichung²⁰

$$k_c = \frac{k \cdot T_c}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT_c}\right) \quad \begin{array}{l} k = \text{Boltzmannkonstante} \\ h = \text{Plancksches Wirkungs-} \\ \text{quantum} \end{array}$$

$$\text{bzw. } \Delta G_c^* = 4,57 \cdot T_c \left(10,32 + \log \frac{T_c}{k_c}\right) \quad R = \text{Gaskonstante}$$

berechnet. Weiters sind die am freien Lösungsmittel oberhalb der Koaleszenztemperatur gemessenen Linienbreiten $\Delta \nu_{AB}$ und $\Delta \nu_C$ (für die koaleszierte Linie *AB* bzw. für die Linie *C*) angegeben.

Tabelle 1. Aktivierungsparameter und Linienbreiten der untersuchten Lösungen. Die Linienbreiten wurden zwischen 144 und 180 °C gemessen

Verbindung	Konzentration [mol/kg]	$\delta \nu_\infty$ [Hz]	T_c [°C]	k_c [sec ⁻¹]	ΔG_c^* [kcal/mol]	$\Delta \nu_{AB}$ [Hz]	$\Delta \nu_C$ [Hz]
<i>DMA</i> rein	—	17,3	73	38,43	17,83	1,42	1,15
Co(II)/ <i>DMA</i> K 1	0,4820	44,0	99	97,74	18,54	2,57	4,61
Co(II)/ <i>DMA</i> K 2	0,2848	35,0	89	77,75	18,19	—	—
Co(II)/ <i>DMA</i> K 3	0,0875	33,5	87	74,42	18,11	1,40	2,60
Co(II)/ <i>DMA</i> K 4	0,0529	26,5	83	58,87	18,07	1,62	1,90
Ni(II)/ <i>DMA</i> K 1	0,1380	28,3	86	62,87	18,18	1,80	4,55
Ni(II)/ <i>DMA</i> K 2	0,0849	24,0	84	53,31	18,19	2,10	3,55
Ni(II)/ <i>DMA</i> K 3	0,0599	22,0	82	48,87	18,15	2,60	2,67
Ni(II)/ <i>DMA</i> K 4	0,0211	19,0	77	42,21	17,98	2,40	2,70

Diskussion

Infrarot-Untersuchungen an verschiedenen Kationenkomplexen von *DMA* — darunter auch Co(II), Ni(II) und Ag(I) — zeigen eindeutig, daß in festem Zustand die Koordination des Kations am Sauerstoff erfolgt^{21,22}. In Lösung kann aus der Linienbreite $\Delta \nu$ der aus der 1. Koordinations-sphäre des paramagnetischen Kations stammenden Protonenresonanzen auf das Koordinationszentrum geschlossen werden. Trotz zahlreicher Versuche unter den verschiedensten Bedingungen gelang es nicht, die NMR-Signale von *DMA* aus der Solvathülle zu finden. Zur Ermittlung des Koordinationszentrums standen uns daher nur die Linienbreiten der *A*-, *B*- und *C*-Linie der freien Lösungsmittelmoleküle und die Änderung der Aktivierungsparameter der Rotationsbarriere mit der Konzentration zur Verfügung.

Die Linienverbreiterung von Resonanzsignalen, die sich außerhalb der Koordinations-sphäre des Kations (freie Lösungsmittelmoleküle) befinden, wird im gesamten Temperaturintervall durch die transversale

Relaxationszeit T_{2p} beschrieben^{23, 24}. Bei hohen Temperaturen und sehr raschem Austausch von freien Lösungsmittelmolekülen mit jenen aus der ersten Koordinationssphäre ist $T_{2p}^{-1} = C \cdot T_{2m}^{-1}$. Die Konstante C beinhaltet u. a. die Konzentration, und T_{2m} bedeutet die Spin—Spin-Relaxationszeit der Protonen in der Koordinationssphäre. Dieser T_{2m} -Relaxationsmechanismus tritt im allgemeinen bei hohen Temperaturen auf und ist unter den vorliegenden Bedingungen²⁵ überwiegend durch die Dipol—Dipol-Wechselwirkung der Protonen des Lösungsmittels mit den ungepaarten Elektronen des paramagnetischen Kations bestimmt. Auf Grund der r^{-6} -Abhängigkeit dieses Terms (r = Abstand zwischen den Protonen des *DMA*-Moleküls und dem paramagnetischem Ion) kann aus der Linienverbreiterung der freien Lösungsmittelmoleküle auf die Anordnung des *DMA* in der Koordinationssphäre geschlossen werden. Die Protonengruppe, die der Koordinationsstelle am nächsten ist, muß das breiteste Resonanzsignal haben, hingegen muß die entfernteste Protonengruppe die kleinste Linienbreite aufweisen. Wie Tab. 1 zeigt, sind bei den untersuchten Co(II)- und Ni(II)-Lösungen die Linienbreiten der Linie *C* stets größer als die der koaleszierten *AB*-Linie. Daraus ergibt sich Koordination am Sauerstoff. Bei dem homologen Dimethylformamid (*DMF*) wurde ebenfalls Koordination des Kobalt am Sauerstoff durch unterschiedliche Linienbreiten der koordinierten Signale direkt nachgewiesen²⁶. Unterhalb des Koaleszenzbereiches hat die Linie *C* bei den Lösungen eine größere Breite als Linie *A*, die wieder breiter ist als *B*. Allerdings ist bei diesen Temperaturen ein anderer Relaxationsmechanismus denkbar²⁵.

Unabhängig von Linienbreitenmessungen geben Änderungen der Aktivierungsparameter der Rotation Aufschluß über die Geometrie der Solvathülle. Aus Abb. 6 ist zu entnehmen, daß die freie Aktivierungsenthalpie als Funktion der Metallionenkonzentration bei Co(II) und bei Ni(II) zunimmt. Es war trotz vorhandener Daten^{2, 16, 27, 28} notwendig, reines *DMA* unter den gleichen Bedingungen wie die einzelnen Solvatlösungen zu untersuchen, da sich die von verschiedenen Arbeitsgruppen ermittelten Werte nicht vergleichen lassen. Einerseits sind die besonders mit Näherungsmethoden ermittelten Aktivierungsgrößen mit relativ großen Fehlern behaftet¹⁹, andererseits konnte der von *Binsch*²⁹ vermutete Einfluß der verschiedenen Temperaturregelsysteme auf die Meßergebnisse von uns nachgewiesen werden. So findet man in der Literatur bei dem wohl am häufigsten durch NMR-Analyse untersuchten *DMF*-Werte für die Aktivierungsenergie E_a von 7 bis 28,2 kcal/Mol³⁰. Die bei den Koaleszenztemperaturen ermittelten Werte für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^* weichen jedoch nur um weniger als 1 kcal/mol ab^{2, 16, 31}. Wir verzichteten daher auf die physikalisch exakten, aber numerisch zweifelhaften E_a - bzw. ΔH^* -Werte und berechneten nur ΔG_c^* . Dies ist

vor allem dann unproblematisch, wenn man ähnliche Substanztypen untereinander vergleicht³². Die Fehlerbereiche in Abb. 6 ergeben sich bei geschätzten Fehlern $\Delta T_c = \pm 2^\circ\text{C}$ und $\Delta \delta \nu_\infty = \pm 2\text{ Hz}$, wobei ΔT_c lediglich den Fehler des Auswerteverfahrens und die Reproduzier-

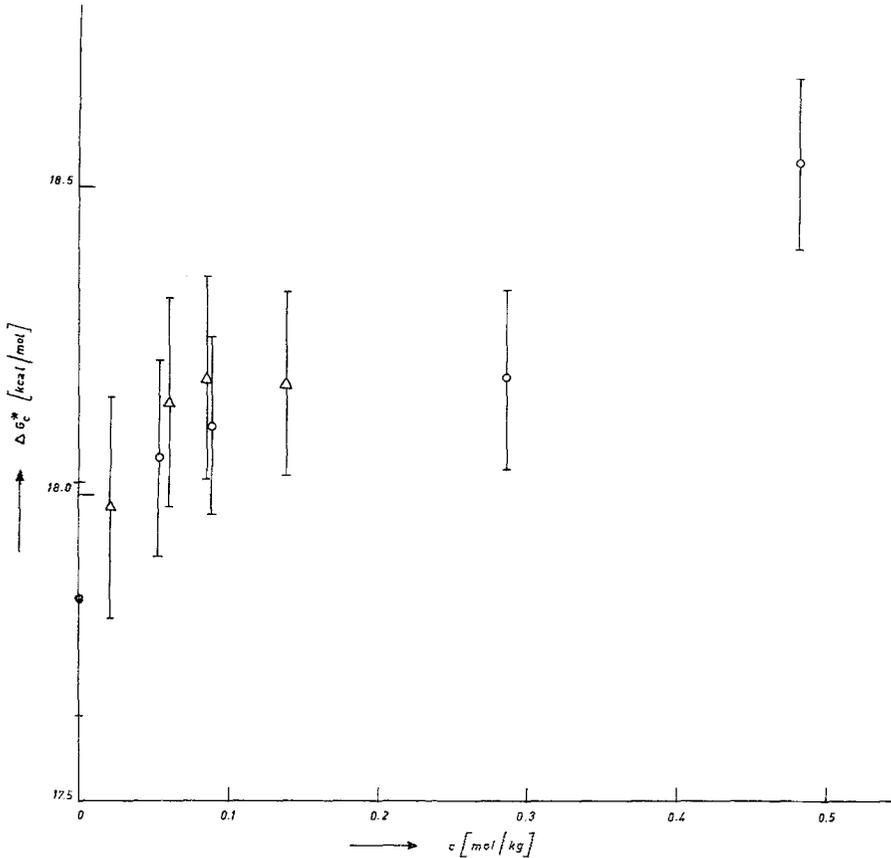
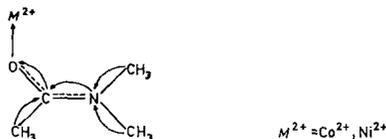


Abb. 6. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^* als Funktion der Konzentration der Solvatlösungen. \circ Werte der Co(II)-Lösungen, \triangle Werte der Ni(II)-Lösungen, \bullet reines DMA

barkeit der Meßreihe berücksichtigt. Über die Exaktheit der „absoluten“ Temperaturangabe kann keine Aussage getroffen werden. Die Unsicherheit in $\delta \nu_\infty$ ist als obere Grenze anzusehen. Die Fehlerrechnung zeigt, daß bei reinem DMA, wo $\delta \nu_\infty$ und T_c als unabhängig voneinander angenommen wurden, die beiden Fehler ΔT_c und $\Delta \delta \nu_\infty$ etwa gleich viel zum Fehler $\Delta (\Delta G_c^*)$ beitragen. Bei den Lösungen ist die Ermittlung von $\delta \nu_\infty$ von T_c selbst abhängig. Berücksichtigt man dies, so sind die

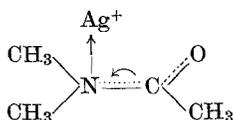
Fehler geringfügig kleiner als unter der Annahme, daß T_c und $\delta \nu_\infty$ voneinander unabhängig sind.

Bei Anwendung der chemischen Funktionslehre¹⁰ wird die Zunahme der ΔG_c^* -Werte mit steigender Konzentration der Solvatlösungen folgendermaßen erklärt: Die Koordination des Kations am Amidsauerstoff bedingt einen Elektronenzug, welcher die Verkürzung der C—N-Bindung und damit erhöhte Rotationsbehinderung zur Folge hat.



Die Verstärkung des partiellen π -Bindungscharakters zwischen Stickstoff und Kohlenstoff wird um so stärker sein, je größer die *EPA*-Stärke des Metallions ist. Die ΔG_c^* -Werte der Kobalt(II)-Lösungen werden bei vergleichbaren Konzentrationen kleiner gefunden als die ΔG_c^* -Werte der Nickel(II)-Lösungen. Demnach fungiert Nickel(II) gegenüber *DMA* als stärkerer Elektronenpaaracceptor als Kobalt(II), wie auch die Hydratationsenthalpie von Nickel(II) größer ist als die von Kobalt(II)³³.

Erfolgt hingegen die Koordination des Kations am Stickstoff, so muß der Bindungsabstand zwischen Kohlenstoff und Stickstoff größer und damit die Rotation um die Bindungsachse begünstigt werden. Dies ist bei Ag^+ in wäßrigem *DMA-d*₃ der Fall⁸.



Demnach reagieren die Rotationsbarrieren in organischen Molekülen sehr empfindlich auf die Koordination von Elektronenpaaracceptoren. Unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von ΔG_c^* und der durch Koordination ausgelösten elektronischen Veränderungen kann daher indirekt die Koordinationsstelle im gelösten Molekül bestimmt werden. Des weiteren kann aus dem Vergleich der ΔG_c^* -Werte die relative *EPA*-Stärke der einzelnen Kationen bezüglich der Lösungsmittelmoleküle festgelegt werden.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- ¹ *W. D. Phillips*, *J. Chem. Physics* **23**, 1363 (1955).
- ² *H. S. Gutowsky* und *C. H. Holm*, *J. Chem. Physics* **25**, 1228 (1956).
- ³ *J. V. Hatton* und *W. G. Schneider*, *Canad. J. Chem.* **40**, 1285 (1962).
- ⁴ *M. L. Blanchard*, *A. Chevallier* und *G. J. Martin*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 5057.
- ⁵ *R. C. Neumann* und *L. B. Young*, *J. Physic. Chem.* **69**, 2570 (1965).
- ⁶ *W. E. Stewart* und *T. H. Siddall III*, *Chem. Rev.* **70**, 517 (1970).
- ⁷ *H. N. Cheng* und *H. S. Gutowsky*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5505 (1972).
- ⁸ *P. A. Temussi*, *T. Tancredi* und *F. Quadrioglio*, *J. Physic. Chem.* **73**, 4227 (1969).
- ⁹ *G. E. Matsubayashi* und *T. Tanaka*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1963 (1969).
- ¹⁰ *V. Gutmann*, *Chemische Funktionslehre*. Wien-New York: Springer. 1971.
- ¹¹ *V. Gutmann*, *M. Michlmayr* und *G. Peychal-Heiling*, *Anal. Chem.* **40**, 619 (1968).
- ¹² *V. Gutmann*, *R. Beran* und *W. Kerber*, *Mh. Chem.* **103**, 764 (1972).
- ¹³ Jeol Instructions JNM-VT-3B, Temperature Controller.
- ¹⁴ Varian Technical Information, pers. Mitteilung.
- ¹⁵ *A. L. van Geet*, *Anal. Chem.* **40**, 2227 (1968); **42**, 679 (1970).
- ¹⁶ *M. T. Rogers* und *J. C. Woodbrey*, *J. Physic. Chem.* **66**, 5406 (1962).
- ¹⁷ *B. B. Wayland*, *R. S. Drago* und *H. F. Henneke*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2455 (1966).
- ¹⁸ *R. C. Neumann* und *L. B. Young*, *J. Physic. Chem.* **69**, 1777 (1965).
- ¹⁹ *A. Allerhand*, *H. S. Gutowsky*, *J. Jonas* und *R. A. Meinzer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3185 (1966).
- ²⁰ *A. Frost* und *R. Pearson*, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*. Weinheim: Verlag Chemie. 1967.
- ²¹ *W. E. Bull*, *S. K. Madan* und *J. E. Willis*, *Inorg. Chem.* **2**, 303 (1963).
- ²² *J. Bello* und *H. R. Bello*, *Nature* **194**, 681 (1962).
- ²³ *T. J. Swift* und *R. E. Connick*, *J. Chem. Physics* **37**, 307 (1962).
- ²⁴ *Z. Luz* und *S. Meiboom*, *J. Chem. Physics* **40**, 2686 (1964).
- ²⁵ *W. Kerber*, *R. Beran* und *V. Gutmann*, unveröffentlicht.
- ²⁶ *N. Matviyoff*, *Inorg. Chem.* **5**, 787 (1966).
- ²⁷ *C. W. Fryer*, *F. Conti* und *C. Franconi*, *Ric. Sci., Rend. A* **8**, 788 (1965).
- ²⁸ *D. G. Gehring* und *W. A. Mosher*, *J. Org. Chem.* **31**, 3436 (1966).
- ²⁹ *G. Binsch*, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 3, S. 119. New York: Interscience. 1968.
- ³⁰ *G. Binsch*, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 3, S. 133. New York: Interscience. 1968.
- ³¹ *A. G. Whittaker* und *S. Siegel*, *J. Chem. Physics* **42**, 3320 (1965).
- ³² *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970).
- ³³ *F. Basolo* und *R. G. Pearson*, *Mechanism of Inorganic Reactions*, S. 81. New York: Wiley. 1967.