Übergangsmetallbenz-in-Komplexe.

Dynamisches Verhalten von $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{Li} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9)_3]$

Transition Metal Benzyne Complexes.

Fluxional Behaviour of $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{Li} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9)_3]$

Brigitte Sarry* und Rolf Schaffernicht

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Reuter zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 1238–1243 (1981); eingegangen am 30. April 1981

Benzyne Transition Metal Complexes, ^1H NMR Spectra, ^7Li NMR Spectra, Fluxional Behaviour

Products of the reaction between MBR_5 and PhLi are proved to be benzyne complexes $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{Li} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9)_n]$, ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$). Analysis of the temperature dependent ^1H and ^7Li NMR Spectra of $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{Li} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9)_3]$ are interpreted on the basis of square antiprismatic/dodecahedral structure with facial C_6H_4 groups.

Wasserfreie Übergangsmetallhalogenide der 5. und 6. Gruppe sind in der Lage, mit Aryllithium zu σ -Arylverbindungen zu reagieren, die in der Weise stabilisiert werden, daß überschüssiges Aryllithium die Zahl der Liganden auf 6 ergänzt. Die entstehenden Verbindungen $[\text{MAR}_6(\text{Li} \cdot \text{OEt}_2)_n]$ können sowohl ohne Änderung der Oxidationsstufe ($\text{M} = \text{Cr}, n = 3$, $\text{Ar} = \text{Ph}$ [1]; $\text{M} = \text{Ta}, n = 1$, $\text{Ar} = \text{Tol}, \text{Ph}$ [2]) als auch unter Reduktion des Zentralmetalls gebildet werden ($\text{M} = \text{V}, n = 2$, $\text{Ar} = \text{Ph}$ [3]; $\text{M} = \text{Mo}, n = 3$, $\text{Ar} = \text{Ph}$ [4]). Bei 4d- und 5d-Metallen wird durch überschüssiges Aryllithium eine o -H-Abspaltung aus gebundenen Arylgruppen bewirkt, die zur Umwandlung von Liganden in o -Arylen- bzw. Aringruppen führt, ohne daß sich dabei die Zahl der Liganden ändert. Diese β -Eliminierung findet in allen bisher bekannten Fällen an zwei Ringen statt, so daß dabei Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{MAR}_4\text{Arin}_2(\text{Li} \cdot \text{OEt}_2)_n]$ entstehen ($\text{M} = \text{Mo}, n = 4$, $\text{Ar} = \text{Ph}$ [5]; $\text{M} = \text{Ta}, n = 4$, $\text{Ar} = \text{Tol}$ [6]). Zu dieser Art von Komplexen gehören, wie NMR-Spektren sowie Oxidations- und Deuterolyseversuche gezeigt haben, auch die Verbindungen von Ta, W und Nb [$\text{Ar} = \text{Ph}; n = 3$, $\text{M} = \text{Ta}$ (1); $n = 4$, $\text{M} = \text{Ta}$ (2), W (3), Nb (4)], die ursprünglich für reine Phenylverbindungen gehalten worden waren [7].

Die genannten Diarintetraarylo-Komplexe sind unseres Wissens die ersten Arin-Komplexe, die aus-

schließlich σ -Arylgruppen als weitere Liganden enthalten. Von ihnen ist das als Zwischenprodukt isolierte hell gelbgrüne Etherat des Dibenz-intri(phenyl-lithium)phenylotantals, $[\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{Li} \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_3]$ (1) die einzige nicht nur im festen Zustand, sondern auch in Lösung diamagnetische Verbindung und daher geeignet für NMR-Untersuchungen mit dem Ziel, Hinweise auf die Struktur der Verbindung zu erhalten.

Experimentelles

Voraussetzung für alle Arbeiten ist sorgfältigster Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Um die Ausbeute an schwerlöslichem $[\text{TaPh}_4\text{Bz}_2(\text{Li} \cdot \text{OEt}_2)_3]$ zu erhöhen und die Weiterreaktion zu 2 zu erschweren, wurden abweichend von der ursprünglichen Vorschrift [7b], 0,9–1,0 M Phenyllithiumlösungen eingesetzt. Selektiv teildeuterierte Komplexanaloga wurden durch Verwendung von 4-d₁-, 3,5-d₂-, 2,4,6-d₃- und 2,3,5,6-d₄-Phenyllithium zur Synthese erhalten. Die Darstellung der notwendigen Deuterohalogenbenzole erfolgte nach bekannten Vorschriften [8, 9].

Die Oxidation von LiBr-freiem Phenyllithium sowie den Komplexen von Tantal (1, 2), Wolfram (3) und Niob (4) wurde in etherischer Lösung durch Zutritt von trockener, CO_2 -freier Luft bei 153 K im Laufe von 10 Tagen erreicht [10]. Die dünnschichtchromatographisch getrennten Oxidationsprodukte wurden durch Vergleich mit authentischem Material sowie über ihre UV-Spektren identifiziert.

Schonende Deuterolyse [11] läßt sich bei Raumtemperatur in einem evakuierten System aus zwei Schlenkrohren mit Substanz in dem einen und D_2O (99,96-proz.) in dem anderen Gefäß über die Gasphase im Verlauf von mehreren Tagen durchführen; die Analyse des Deuterolysats erfolgte massenspektrometrisch.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. Sarry.

Abkürzungen: Bz = o - C_6H_4 ; S = Solvathether.

0340-5087/81/1000-1238/\$ 01.00/0

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren wurde Lösungsmittel direkt vom Molekularsieb so in ein NMR-Röhrchen kondensiert, daß es noch oberhalb der vorher eingefüllten Substanzprobe kristallisierte. Das unter Vakuum abgeschmolzene Röhrchen wurde in flüssigem N_2 aufbewahrt, die Lösung erst unmittelbar vor der Messung hergestellt. Die Aufnahme der 1H -Spektren erfolgte mit den Spektrometern Varian XL 100 und Bruker WH 270, die der 7Li -Spektren mit dem Bruker-Gerät SXP 90 (34,98 MHz). Um Lösungsmiteleinflüsse beobachten zu können, sind die chemischen Verschiebungen auf TMS ($< 1\%$ in C_6H_{12}) als externen Standard bezogen. Umrechnung nach $\delta_{int} = \delta_{ext} + \delta_{korr}$ mit δ_{korr} für $C_6D_6 + 0,41$ ppm und für $OEt_2 - 0,04$ ppm.

Ergebnisse

C_6H_4 -Gruppen. Ein Hinweis auf das Vorliegen von C_6H_4 -Gruppen in den aus MBr_5 ($M = Nb, Ta, W$) und einem Überschuß von Phenyllithium erhaltenen σ -Phenylkomplexen dieser Metalle ist dem 1H -NMR-Spektrum von **1** zu entnehmen, das eine AA'BB'-Signalgruppe aufweist. Bei tiefen Temperaturen ist dieses Teilspektrum auch in den Ta- und W-Verbindungen **2** und **3** deutlich zu erkennen, während die breiten und nicht aufgespaltenen Resonanzen für den stark paramagnetischen Nb-Komplex **4** nur über die äußere Ähnlichkeit des Spektrenmusters darauf schließen lassen, daß auch in dieser Verbindung C_6H_4 -Gruppen vorliegen.

Der chemische Nachweis dieser Gruppen wurde auf zwei Wegen geführt:

1. Langsame Oxidation etherischer Lösungen von LiBr-freiem Phenyllithium einerseits und den Komplexen andererseits mit trockenem und CO_2 -freiem Luftsauerstoff führt zu identischen Produkten: Phenol und Biphenyl neben etwas hydrolytisch gebildetem Benzol. Zusätzlich entstehen aus den Komplexen jedoch *o*-Terphenyl und Triphenylen, deren Bildung zeigt, daß *o*- C_6H_4 -Gruppen in den Komplexen enthalten sind.

2. Vorsichtige Deuterolyse der Verbindungen führt zu C_6H_5D und $C_6H_4D_2$ im Verhältnis 2:1 und liefert damit den Beweis, daß von den sechs aromatischen Ringen in den Komplexen zwei als C_6H_4 -Gruppen vorliegen.

NMR-Spektren. 60 und 100 MHz- 1H -NMR-Spektren von **1** sind bei Raumtemperatur durch vielfältige Multiplettüberlagerung sehr unübersichtlich. Im 270 MHz-Spektrum lassen sich jedoch drei nicht

miteinander koppelnde Spinsysteme erkennen: Im Aliphatenbereich Triplett und Quadruplett des Solvatethers, die im Verhältnis zu den Resonanzen von ungebundenem Ether deutlich zu höherem Feld verschoben sind; im Aromatenbereich einerseits das von den C_6H_4 -Gruppen verursachte AA'BB'-Teilspektrum sowie andererseits mehrere, einander je nach Lösungsmittel zum Teil überlappende Multipletts als Signale der Phenylprotonen. Besonders auffällig ist ein breites, bei Raumtemperatur meist nicht als Dublett zu erkennendes Signal bei sehr tiefem Feld (8,61 ppm). Durch Untersuchung der Spektren von Komplexproben, die aus unterschiedlich teildeutertem Phenyllithium dargestellt worden waren, konnten sämtliche Signale zugeordnet und mit Hilfe selektiver Spinentkopplung in Doppelresonanzexperimenten alle wechselseitigen Kopplungsbeziehungen nachgewiesen werden (s. Tab. I).

Tab. I. Chemische Verschiebungen und vicinale Kopplungskonstanten für $[TaPh_4Bz_2(Li \cdot S)_3]$ bei Raumtemperatur in Benzol und Diethylether.

Lösungsmittel		Benzol- d_6		Diethylether	
Ligand	Proton	δ [ppm]	3J [Hz]	δ [ppm]	3J [Hz]
Ph-a	H-2/H-6	8,61	7,5	8,61	7,2
	H-3/H-5	6,87	7,4	7,12	7,1
	H-4	6,74		7,07	
Ph-b	H-2/H-6	7,03	6,5	6,96	7,5
	H-3/H-5	6,63	7,1	6,65	7,3
	H-4	6,54		6,66	
Bz	H-3/H-6	7,76	6,8	7,94	7,1
	H-4	7,10	4,8 ^a	7,30	5,7 ^a
	H-5	7,10		7,30	
S	H-1	2,09 ^b	7,0		
	H-2	-0,16 ^b			

^a Durch Spinsimulation ermittelt;

^b nicht komplex gebundenes OEt_2 in C_6D_6 : $\delta(H-1) = 2,87$; $\delta(H-2) = 0,75$.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzustellen, daß bei Raumtemperatur (Meßtemperatur ~ 300 K) sowohl die drei Solvatethermolekeln S-1, S-2 und S-3 als auch die beiden C_6H_4 -Liganden Bz-1 und Bz-2 äquivalent erscheinen. Die vier C_6H_5 -Reste bilden dagegen zwei nicht äquivalente Gruppen Ph-a und Ph-b von jeweils zwei untereinander wiederum äquivalenten Liganden Ph-1 und Ph-2 sowie Ph-3 und Ph-4.

Dynamisches Verhalten: Aromatische Protonen. Bei Temperaturerhöhung (Di-*n*-propylether-Lösung)

Abb. 1. Koaleszenzen für die aromatischen Protonen von $[\text{TaPh}_4\text{Bz}_2(\text{Li}\cdot\text{S})_3]$ zwischen 327 und 173 K in Diethylether. Die Numerierung der Ph- und Bz-Liganden ist willkürlich entsprechend den Resonanzlagen von tiefem zu hohem Feld erfolgt. Die Koaleszenz für die *m*-Protonen von Ph-a und Ph-b ist erst bei 332 K in Di-*n*-propylether bei teilweiser Zersetzung des Komplexes zu beobachten. Aufspaltung des *p*-Signals von Ph-3 und Ph-4 tritt erst bei 169 K in Di-*n*-propylether ein.

werden alle vier C_6H_5 -Reste äquivalent. Beobachten läßt sich das nur für die *p*- und *m*-Protonen von Ph-a und Ph-b. Wegen Zersetzung bei höherer Temperatur ist eine Koaleszenz für die *o*-Protonen nicht mehr festzustellen. Bei Temperaturerniedrigung werden die bei Normaltemperatur vorhandenen Ringäquivalenzen aufgehoben. Sowohl alle vier C_6H_5 -Reste als auch die Protonen der C_6H_4 -Gruppen befinden sich in unterschiedlicher Umgebung. Lediglich die Rotation der Phenylringe um die Ta-C-Bindung ist bei der tiefsten Meßtemperatur (160 K; Di-*n*-propylether-Lösung) noch nicht eingefroren. Eine Aufspaltung der *o*- bzw. *m*-Signale der einzelnen Phenylringe ist nicht zu beobachten. Die verschiedenen Koaleszenzen sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Ether und Lithium. Die beiden Solvatetherresonanzen spalten in Toluol- d_8 bei tiefer Temperatur in jeweils zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 auf. Ganz entsprechend ist auch im ^7Li -Spektrum in Ether eine Aufspaltung des Resonanzsignals ($\delta = 4,29$, rel. ext. LiBr/MeOH) in zwei neue Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 zu beobachten.

Die Signalaufspaltungen $\Delta\nu$, die Koaleszenztemperaturen und die aus beiden Größen ermittelten freien Aktivierungsenergien sind in Tab. II zusammengefaßt.

Wegen der geringen Löslichkeit von **1** sowohl in Kohlenwasserstoffen als auch in Ethern konnten

von dem Komplex keine auswertbaren ^{13}C -Spektren erhalten werden.

Tab. II. Dynamisches Verhalten von $[\text{TaPh}_4\text{Bz}_2(\text{Li}\cdot\text{S})_3]$: Aufspaltungen, Koaleszenztemperaturen und freie Aktivierungsenergien.

Dynamischer Vorgang	Beobachtete Kerne	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [K]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol $^{-1}$] ^a
4 Ph				
$\updownarrow$				
2 Ph-a + 2 Ph-b	H-3/H-5	42	322 ^b	69
	H-4	33	327	
2 Ph-a	H-2/H-6	123	232	
$\updownarrow$				
Ph-1 + Ph-2	H-3/H-5	47	225	46
	H-4	38	222	
2 Ph-b	H-2/H-6	168	195	
$\updownarrow$				
Ph-3 + Ph-4	H-3/H-5	11	179	38
	H-4	3	169	
(Bz-1 u. Bz-2) ^c	H-3/H-6	26	222	
	H-4/H-5	12	208	46
3 S				
$\updownarrow$				
(S-1/S-2) + S-3	H-1	61	235	47
	H-2	6	215	
3 Li				
$\updownarrow$				
(Li-1/Li-2) + Li-3		141	265	52

^a Näherungswerte, unter Vernachlässigung der Linienbreite aus $\Delta\nu$ und T_c ermittelt [12];

^b deutliche Zersetzung;

^c die Ergebnisse lassen keine Aussage darüber zu, ob die Nichtäquivalenz zwischen den Liganden Bz-1 und Bz-2 besteht oder zwischen den Protonen H-3 und H-6 bzw. H-4 und H-5 innerhalb der einzelnen Liganden.

Diskussion

Das Auftreten von Übergangsmetallarin- bzw. -*o*-arylenkomplexen als Zwischenstufen bei der thermischen Zersetzung von Diaryltitanocenen oder -zirconocenen ist im letzten Jahrzehnt häufig postuliert und durch verschiedene Reaktionen nahegelegt worden [13]. Derartige Zwischenstufen konnten nur bei thermischen, nicht dagegen bei photochemischen Zersetzungen gefunden werden [14]. Der Versuch, aus $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ und verschiedenen Dehydrobenzolquellen einen den bekannten Platin-Acetylen-Verbindungen entsprechenden $\text{Pt}-\text{C}_6\text{H}_4$ -Komplex darzustellen, ist nicht gelungen. Doch wurde aus der Reaktionslösung Triphenylen isoliert [15].

Das erste Beispiel für einen komplex stabilisierten Arinring liegt im $[\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$ vor, in dem C_6H_4 über C-1 und C-2 an alle Osmiumatome des Metalldreierings gebunden ist [16]. Vor kurzem konnte aus $[\text{Ta}(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3(\text{C}_6\text{H}_5)]$ die Verbindung $[\text{Ta}(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$ isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden [17], die einen C_6H_4 -Ring an nur ein Übergangsmetallatom gebunden enthält. Auch dieser Komplex wird durch thermische Reaktion gebildet. Erst bei 393 K tritt die *o*-H-Abspaltung aus der Phenylgruppe und die Freisetzung von Methan ein. Im Gegensatz dazu entstehen die aryllithiumhaltigen Komplexe $[\text{MAr}_4\text{Arin}_2(\text{Li}\cdot\text{S})_n]$ bereits bei Zimmertemperatur. Die reinen Arylkomplexe $[\text{TA}\text{Ar}_6(\text{Li}\cdot\text{S})]$ ($\text{Ar} = \text{Tol}, \text{Ph}$) lassen sich nur bei tiefen Temperaturen (200 bis 220 K) und ausschließlich bei Anwendung eines Unterschusses von Aryllithium erhalten [2]. Die Tendenz zur *o*-H-Abspaltung ist so groß, daß ein Überschuß sofort zur Weiterreaktion führt, wobei bemerkenswerterweise die Zahl der Liganden erhalten bleibt:

Über die Frage, ob die C_6H_4 - oder $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ -Gruppen als Arin- oder *o*-Arylen-Liganden anzusehen sind, ist viel diskutiert worden. Die relative Lage von C_6 - und C_5 -Ring im $[\text{Ta}(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$ führt die Autoren dazu [17b], der Arin-Struktur für diese Verbindung den Vorzug zu geben. Der Unterschied zwischen beiden Bindungsformen ist jedoch sicher nicht sehr groß und mehr oder weniger formal.

Mit zwei als Arinring gebundenen C_6H_4 -Liganden wäre Tantal in **1** hexakoordiniert. Das große Dipolmoment der Verbindung von 6,46 D [18] zeigt, daß in dem Ligandenoktaeder diese beiden Ringe *cis*-ständig angeordnet sein müssen. Durch Rückbindung aus den besetzten t_{2g} -Orbitalen des Tantals in die leeren, in den Ringebenen liegenden π^* -Orbitale steht das Zentralatom in direkter Wechselwirkung mit den vier C-Atomen der beiden acetylenischen Bindungen und ist damit an insgesamt acht C-Atome gebunden. Diese Ligandenanordnung steht, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, in enger struktureller Beziehung zu einem quadratischen Antiprisma mit facial ständigen C_6H_4 -Ring, das für Oktakoordination bei Vorliegen von *o*-Phenylengruppen zu erwarten wäre und das zwanglos alle aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren erhaltenen Ergebnisse zu deuten erlaubt (s. dazu Abb. 3).

Abb. 2

Ligandenoktaeder mit zwei *cis*-ständigen Benz-in-Ringen. Der Übersichtlichkeit wegen ist die Rückbindung nur für einen Ring eingezeichnet.

Quadratisches Antiprisma mit zwei facialen *o*-Phenylengruppen

Abb. 3. Strukturvorschlag für gelöstes $[\text{TaPh}_4\text{Bz}_2(\text{Li}\cdot\text{S})_3]$ bei tiefen Temperaturen.

Ether und Lithium. Sind bei tiefer Temperatur alle intramolekularen Bewegungen der Liganden eingefroren, werden die Lithiumatome, wie es für viele Alkalimetall-Übergangsmetall-Arylverbindungen im festen Zustand festgestellt worden ist [19], über Wechselwirkung mit den C-1-Atomen zwischen jeweils zwei Phenylringen fixiert sein. Die Protonen des Solvatethers kommen dabei in den abschirmenden Bereich der aromatischen Ringströme, so daß ihre Resonanzen stark hochfeldverschoben auftreten. Dieser Effekt ist so stark, daß er die Entschirmung, die durch die Wechselwirkung des Ethersauerstoffs mit dem Lithiumatom zu erwarten ist, überkompensiert. Bei dieser Anordnung finden sich die Li·S-Gruppen 1 und 2 einerseits und die mittlere Li·S-Gruppe 3 andererseits in unterschiedlichen chemischen Umgebungen, was die in den Tieftemperaturspektren eintretenden Aufspaltungen sowohl der Lithium- als auch der Etherresonanzen im Verhältnis 2:1 erklärt.

C₆H₅-Gruppen. Zwei der vier Phenylgruppen liegen zwischen den C₆H₄-Liganden und damit im entschirmenden Bereich der aromatischen Ringströme. Eine von ihnen wird zusätzlich durch zwei Lithiumatome beeinflusst, was sich in einer weiteren Entschirmung vor allem für die o-Protonen äußert. Dieser Gruppe sind die Ph-1-Resonanzen bei tiefstem Feld [$\delta(\text{H-2}) = 9,21$] zuzuordnen. Für Ph-2, das nur mit einem Lithiumatom in Wechselwirkung steht, liegen die ¹H-Signale bei höherem Feld.

Die beiden anderen Phenylgruppen sind bei tiefen Temperaturen unter den C₆H₄-Liganden fixiert und erfahren durch die magnetische Anisotropie der beiden Ringe eine Abschirmung. Diese wird für die Protonen von Ph-3 durch den Einfluß von zwei

Lithiumatomen fast aufgehoben, so daß im Vergleich zu Ph-2 nur eine geringe Hochfeldverschiebung auftritt. Für Ph-4, das nur mit einem Lithiumatom in Wechselwirkung steht, tritt die Abschirmung dagegen deutlich in Erscheinung.

Bei Temperaturerhöhung wird ein Platzwechsel der Li·S-Gruppe zwischen den Phenylringen möglich. Dadurch tritt Äquivalenz nicht nur für die Lithiumatome und die Solvatmolekeln, sondern auch für Ph-1 und Ph-2 zu Ph-a sowie für Ph-3 und Ph-4 zu Ph-b ein. Erst mit großer Aktivierungsenergie ist bei hoher Temperatur eine Rotation der C₆H₅-Liganden um die Achse senkrecht zur Basisfläche möglich, wodurch alle vier Phenylgruppen äquivalent werden.

C₆H₄-Gruppen. Die Aufspaltung der C₆H₄-Protonensignale bei tiefen Temperaturen läßt sich durch eine Fixierung der Ringe in einer unsymmetrischen Stellung zum Molekülrest erklären. Bei Normaltemperatur werden durch eine Rotation der Ringe um die (C₁-C₂)_π→Ta-Donatorbindungen die Protonen H-3 und H-6 sowie H-4 und H-5 äquivalent. Der für diese Rotation ermittelte $\Delta G^\ddagger$ -Wert liegt im Bereich der für Übergangsmetall-Acetylen-Bindungen gefundenen Werte [20].

Die Umwandlung des Antiprismas in ein Dodekaeder, die in Lösung mit außerordentlich geringer Energieschwelle erfolgt (0,4–4 kJ mol⁻¹ [21]), ändert an den Verhältnissen nichts. Bei einer nur geringfügigen Verzerrung des Polyeders bleiben die Lagen der Liganden zueinander und damit ihr gegenseitiger Einfluß, wie er in den NMR-Spektren zum Ausdruck kommt, unverändert.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für eine Forschungsbeihilfe.

-
- [1] F. Hein u. R. Weiß, Z. Anorg. Allg. Chem. **295**, 145 (1958).
 [2] B. Sarry u. P. Velling, Z. Anorg. Allg. Chem. **426**, 107 (1976) und unveröffentlichte Versuche.
 [3] E. Kurras, Mber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin **2**, 109 (1960).
 [4] B. Heyn, Z. Chem. **8**, 426 (1968).
 [5] B. Sarry, H. Singh, B. Hahn u. R. Schaffernicht, Z. Anorg. Allg. Chem. **456**, 181 (1979).
 [6] B. Sarry u. P. Velling, unveröffentlicht.
 [7] a) B. Sarry, V. Dobrusskin u. H. Singh, J. Organomet. Chem. **13**, 1 (1968);
 b) B. Sarry u. M. Schön, J. Organomet. Chem. **13**, 9 (1968).
 [8] H. Gilman, W. Langham u. F. W. Moore, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2327 (1940); M. Schlosser u. V. Ladenberger, J. Organomet. Chem. **8**, 193 (1967).
 [9] A. P. Best u. C. L. Wilson, J. Chem. Soc. **1946**, 239.
 [10] J. Steinke, Dissertation Techn. Univ. Berlin 1968.
 [11] A.-H. Barudi, Diplomarbeit Techn. Univ. Berlin 1970.
 [12] H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970).
 [13] M. D. Rausch u. E. A. Mintz, J. Organomet. Chem.

- 190, 65 (1980) und darin angegebene Literatur;
G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **184**, 189 (1977).
- [14] M. D. Rausch, W. H. Boon u. E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **160**, 81 (1978).
- [15] T. L. Gilchrist, F. J. Graveling u. C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 977.
- [16] C. W. Bradford, R. S. Nyholm, G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland u. R. Mason, *Chem. Commun.* **1972**, 87.
- [17] a) S. J. McLain, R. R. Schrock, P. R. Sharp, M. R. Churchill u. W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 263 (1979);
b) M. R. Churchill u. W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* **18**, 1697 (1979).
- [18] G. Papanastasiu, Dissertation Techn. Univ. Berlin 1973.
- [19] K. Jonas u. C. Krüger, *Angew. Chem.* **92**, 513 (1980) und darin angegebene Literatur.
- [20] M. Herberhold, H. Alt u. C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **42**, 413 (1972).
- [21] D. G. Blight u. D. L. Kepert, *Theor. Chim. Acta* **11**, 51 (1968).