Vergleich der NMR-Parameter von Phosphaalkinen und Nitrilen

Comparison of NMR Parameters of Phosphaalkynes and Nitriles
Bernd Wrackmeyer

Laboratorium für Anorganische Chemie,
Universität Bayreuth, Postfach 101251,
D-8580 Bayreuth

Z. Naturforsch. **43b**, 923–926 (1988);
eingegangen am 7. März 1988

Phosphaalkynes, Nitriles, ^{31}P NMR Spectra,
 ^{13}C NMR Spectra, ^{15}N NMR Spectra

The values $^1J(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ from ^{15}N satellites in the ^{13}C NMR spectra for two nitriles [$\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH—C}\equiv\text{N}$] have been determined and $\delta(^{15}\text{N})$ for trimethylsilylcyanide has been confirmed. This completed a set of NMR parameters in order to compare phosphaalkynes and nitriles. Linear relationships emerged for the following NMR parameters of phosphaalkynes and nitriles: $\delta(^{31}\text{P}_{\text{P}\equiv\text{C}})/\delta(^{15}\text{N}_{\text{N}\equiv\text{C}})$, $\delta(^{13}\text{C}_{\text{P}\equiv\text{C}})/\delta(^{13}\text{C}_{\text{N}\equiv\text{C}})$ and $^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})/^1J(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$. On the basis of the latter relationship a positive sign for $^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$ has been proposed. This is also corroborated by the substituent-induced changes in the magnitude of $^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ in corresponding alkynes.

Phosphaalkine (**1**) sind sowohl für die Synthese als auch für spektroskopische Untersuchungen ungemessen attraktive Verbindungen. Dementsprechend wurden auch zahlreiche neue NMR-Daten dieser interessanten Verbindungsklasse zugänglich [1]. Es gibt jedoch bisher kaum Ansätze, die NMR-Parameter [chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$, $\delta(^{13}\text{C})$ und Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$] in bestehende Konzepte einzuordnen, sieht man ab von dem Hinweis auf eine gewisse Analogie zwischen den $\delta(^{31}\text{P})$ -Werten und den $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten von Phosphaalkinen und Alkinen [2]. Wir haben kürzlich gezeigt, daß eine befriedigend lineare Beziehung zwischen $\delta(^{31}\text{P})$ - und $\delta(\text{N})$ -Werten besteht, wenn Phosphor- und Stickstoffatome in vergleichbaren Verbindungen die Koordinationszahl 2 besitzen [3]. In der vorliegenden Notiz wird über den Vergleich der NMR-Parameter [$\delta(^{31}\text{P})/\delta(\text{N})$, $\delta(^{13}\text{C}_{\text{P}\equiv\text{C}})/\delta(^{13}\text{C}_{\text{N}\equiv\text{C}})$, $^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})/^1J(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$] der Phosphaalkine (**1**) und Nitrile (**2**) berichtet.

Die relevanten NMR-Daten für vergleichbare Phosphaalkine und Nitrile sind in Tab. I zusammengestellt. Neu ermittelt wurden die Kopplungskonstanten $^1J(^{15}\text{N}^{13}\text{C})$ in Benzonitril (17,5 Hz) und in Isopropylnitril (15,4 Hz). Dies gelang über die Mes-

sung der ^{15}N -Satelliten im ^{13}C -NMR-Spektrum. Für die chemische Verschiebung $\delta(\text{N})$ von Trimethylsilylcyanid gibt es in der Literatur stark divergierende Angaben [$\delta(\text{N})$ –77,5 [4], –130,0 [5]]. Die Überprüfung (^{14}N -, ^{15}N -NMR) ergab $\delta(^{15}\text{N})$ –77,7 und $\delta(^{14}\text{N})$ –80 $\pm$ 2, in Übereinstimmung mit [4].

Aus den Daten in Tab. I ergeben sich die Beziehungen in Gl. (1), (2) und (3).

$$\delta(\text{N}_{\text{N}\equiv\text{C}}) = 0,37 \cdot \delta(^{31}\text{P}_{\text{P}\equiv\text{C}}) - 111,9 \quad (1)$$

$$\delta(^{13}\text{C}_{\text{N}\equiv\text{C}}) = 0,33 \cdot \delta(^{13}\text{C}_{\text{P}\equiv\text{C}}) + 61,6 \quad (2)$$

$$^1J(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C}) = -0,17 \cdot ^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C}) - 9,0 \quad (3)$$

Die magnetische Abschirmung des ^{31}P -Kerns spricht empfindlicher auf Substituenteneffekte an als die des ^{15}N -Kerns. Nach Pople's Modell [6] für lokale paramagnetische Beiträge zur Abschirmung würde lediglich ein Faktor von ca. 1,5 [7] auftreten [aufgrund des Verhältnisses der Radialterme $\langle r^{-3}(^{31}\text{P}) \rangle_{3p} / \langle r^{-3}(^{15}\text{N}) \rangle_{2p}$], wenn die elektronische Struktur der Verbindungspaare sehr ähnlich ist. Abweichungen hiervon lassen sich z. B. auf unterschiedliche Anregungsenergien für magnetisch aktive elektronische Übergänge zurückführen. Für lineare Systeme ist der Beitrag des paramagnetischen Terms σ^p (resultierend aus der B_0 -induzierten Circulation von Ladung um die C_∞ - oder D_∞ -Achse) zur Abschirmkonstante σ gleich null [8]. Es bleibt der Beitrag von $\sigma^\perp$ (aus der B_0 -induzierten Circulation von Ladung $\perp$ zur C_∞ - oder D_∞ -Achse). Die Größe von $\sigma^\perp$ wird besonders durch die Gegenwart freier Elektronenpaare bestimmt (vgl. z. B. die geringe Abschirmung des Stickstoffs oder des Fluors in N_2 bzw. F_2). Die Korrelation nach Gl. (1) läßt sich benutzen, um den Erwartungsbereich für $\delta(^{31}\text{P})$ für instabile Moleküle wie z. B. $\text{P}\equiv\text{N}$ oder $\text{P}\equiv\text{P}$ vorherzusagen. Da für $\text{P}\equiv\text{N}$ die Spin-Rotationskonstanten bestimmt wurden [9], kann man nach Flygare [10] den Term σ^p und σ^d berechnen. Dies liefert einen absoluten Wert $\sigma(^{31}\text{P})$, der sich in die $\delta(^{31}\text{P})$ -Skala konvertieren läßt ($\text{P}\equiv\text{N}$, $\delta(^{31}\text{P})$ 150 $\pm$ 30). Setzt man den $\delta(\text{N})$ -Wert für N_2 in Gl. (1) ein, so errechnet man für $\text{P}\equiv\text{N}$ $\delta(^{31}\text{P})$ = 122. Der $\delta(\text{N})$ -Wert für $\text{P}\equiv\text{N}$ läßt sich analog [9, 10] ermitteln ($\text{P}\equiv\text{N}$, $\delta(\text{N})$ +190 $\pm$ 30) und nach Gl. (1) folgt für das P_2 -Molekül $\delta(^{31}\text{P}) \sim +860$.

Photoelektronen-Spektren von **1** und **2** belegen, daß das HOMO vom $\text{P}\equiv\text{C}-\pi$ -Typ ist, und daß eine größere $n-\pi$ -Separierung in den Phosphaalkinen im Vergleich zu den Nitrilen vorliegt [11]. Dies ist gleichbedeutend mit einer Destabilisierung der $\text{P}\equiv\text{C}-\pi$ -, der Stabilisierung der $\text{P}\equiv\text{C}-\pi^*$ -Orbitale und z. B. einer geringeren Energiedifferenz für die π - und σ^* -Zustände als in Nitrilen. Substituenten können beträchtlichen Einfluß hierauf nehmen, so

Tab. I. NMR-Daten^a von Phosphaalkinen, R–C≡P (**1**), und Nitrilen, R–C≡N (**2**).

Nr.	R	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{15}\text{N})$	$\delta(^{13}\text{C}_{\text{P}=\text{C}})$	$\delta(^{13}\text{C}_{\text{N}=\text{C}})$	$^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$ [Hz]	$^1K(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})^*$ [Hz]	$^1J(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ [Hz]	$^1K(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})^*$ [Hz]
1a^b	H	– 32,0	–	158,0	–	54,0	4,41	–	–
2a	H	–	– 120,0 ^c	–	111,5 ^d	–	–	– 18,5 ^d	+ 6,04
1b^e	CH ₃	– 60,0	–	170,8	–	49,0	4,00	–	–
2b	CH ₃	–	– 136,0 ^f	–	117,5 ^g	–	–	– 17,5 ^h	+ 5,71
1cⁱ	(CH ₃) ₂ CH	– 64,3	–	183,4	–	41,3	3,37	–	–
2c^f	(CH ₃) ₂ CH	–	– 137,0	–	123,7	–	–	(–)15,4	(+)5,03
1d^k	(CH ₃) ₃ C	– 69,0	–	184,8	–	38,5	3,15	–	–
2d	(CH ₃) ₃ C	–	– 139,0 ^f	–	125,1 ^g	–	–	(–)15,0 ^l	(+)4,90
1e^m	C ₆ H ₅	– 32,0	–	164,9	–	48,3	3,95	–	–
2e	C ₆ H ₅	–	– 121,5 ^l	–	119,5 ^g	–	–	(–)17,5 ^f	(+)5,71
1fⁿ	(CH ₃) ₃ Si	+ 96,0	–	201,4	–	13,9	1,14	–	–
2f	(CH ₃) ₃ Si	–	– 77,7 ^{f,o}	–	127,0 ^{f,o}	–	–	(–)11,6 ^o	(+)3,79

* In SI-Einheiten: $[10^{20} \text{ kgs}^2 \text{m}^{-2} \text{A}^{-2}]$.

^a Chemische Verschiebungen gegen H₃PO₄ (85%) (extern) [$\delta(^{31}\text{P})$], CH₃NO₂ (extern) [$\delta(\text{N})$] und internes (CH₃)₄Si [$\delta(^{13}\text{C})$]; die $\delta(\text{N})$ -Werte schwanken mit Lösungsmittel und Konzentration, so daß nur Mittelwerte für C₆D₆ mit einem Bereich von ± 1 ppm angegeben wurden; ^b Lit. [1f], ca. 10% in CD₂Cl₂; der $\delta(^{13}\text{C}_{\text{P}=\text{C}})$ -Wert unterscheidet sich von Lit. [1a] (154,0); ^c C. J. Jameson, A. K. Jameson, D. Oppusunggu, S. Wille, P. M. Burrell und J. Mason, J. Chem. Phys. **74**, 81 (1981); extrapolierte $\delta(\text{N})$ -Wert für isoliertes Molekül: –116,0; in inerten Lösungsmitteln liegt $\delta(\text{N})$ je nach Konzentration zwischen –116 und –128 ppm; ^d K. J. Friesen und R. E. Wasylshen, J. Magn. Reson. **41**, 189 (1980); ^e Lit. [1f]; ^f diese Arbeit; Bruker WP 200; Messungen in 10-mm-Rohren bei 27–28 °C; reine Verbindungen mit wenig C₆D₆; ^g H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart (1984); ^h Lit. [12]; ⁱ Lit. [1c]; ^k Lit. [1b]; ^l M. Witanowski, L. Stefaniak und G. A. Webb, Annual Rep. NMR Spectrosc. **11B**, 1 (1981); G. J. Martin, M. L. Martin und J.-P. Gousnard, ¹⁵N NMR Spectroscopy, in NMR-Basic Principles and Progress (P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausg.)), Vol. 18, Springer Verlag, Berlin (1981); ^m Lit. [1c]; ⁿ Lit. [1d]; ^o Lit. [4]; in Lit. [4]: $\delta(^{15}\text{N}) = -77,5$ und $\delta(^{13}\text{C}_{\text{N}=\text{C}}) = 126,9$.

daß man größere Schwankungen des lokalen paramagnetischen Beitrags zur Abschirmung des ³¹P-Kerns in den Phosphaalkinen erwartet. Anderweitig nimmt man einen relativ konstanten Einfluß der Substituenteneffekte an, da in den Photoelektronen-Spektren eine gleichsinnige Änderung der Energie der *n*- und π -Orbitale in Phosphaalkinen und Nitrilen als Funktion verschiedener Substituenten X an der C≡P- bzw. C≡N-Bindung (X = F, H, CH₃, (CH₃)₃C [11]) beobachtet wird.

Die Argumente für die Diskussion der $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte lassen sich auch für die $\delta(^{13}\text{C}_{\text{P}=\text{C}})$ -Werte nutzen. Sie erklären (i) die geringere magnetische Abschirmung der ¹³C_{P=C}-Kerne und (ii) den größeren Bereich der ¹³C_{P=C}-Resonanzen in **1** im Vergleich zu **2** (Gl. (2)).

Die Korrelation der Kopplungskonstanten (Gl. (3)) liefert konkrete Hinweise auf das bisher unbekannte Vorzeichen von $^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$. In Nitrilen ist für $^1J(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ ein negatives Vorzeichen experimentell bestimmt worden [4, 12], das auch für das Cyanid-Anion gilt [$^1J(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C}) = -5,4$ Hz], wie sich aufgrund der pH-Abhängigkeit der Größe von

$^1J(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ ergibt [13]. Somit ist die reduzierte Kopplungskonstante $^1K(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C}) > 0$ [in der folgenden Diskussion wird ¹K verwendet, um die individuellen magnetischen Eigenschaften der beteiligten Kerne zu eliminieren (z. B. $\gamma_{15\text{N}} < 0$): $^1K(\text{AX}) = 4\pi^2/h \cdot ^1J(\text{AX}) \cdot (\gamma_{\text{A}} \cdot \gamma_{\text{B}})^{-1}$]. Da die Substituenten die elektronische Struktur der Phosphaalkine und der Nitrile gleichsinnig beeinflussen (vgl. auch die Korrelationen nach Gl. (1) und Gl. (2)), muß auch eine analoge Änderung der $^1K(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ - und $^1K(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$ -Werte erfolgen. Dies bedeutet, daß negative Beiträge zu $^1K(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ [14] sich in gleicher Richtung auf $^1K(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$ auswirken.

Ist der Fermi-Kontakt-Term für den Kopplungsmechanismus dominierend, erwartet man, daß das Verhältnis der ¹K-Werte dem Verhältnis der Valenzs-Elektronendichten entspricht [15]. Ist dies nicht der Fall [z. B. ist das Verhältnis $^1K(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})/^1K(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ für **2** und **1** sehr klein], so sind die Ursachen in der unterschiedlichen elektronischen Struktur der Verbindungen und/oder im Kopplungsmechanismus zu suchen: In den Photoelektronen-Spektren von **1** fällt die größere σ - π -Separierung im Ver-

gleich zu **2** auf [11], und ebenso wie für $^1\text{K}(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ [16] muß auch für $^1\text{K}(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$ zusätzlich zum Fermi-Kontakt-Term die Beteiligung des Orbital- und der Spin-Dipol-Terms am Kopplungsmechanismus berücksichtigt werden. Die rechnerische Separierung der verschiedenen Beiträge, einschließlich des negativen Beitrags des „freien“ Elektronenpaares zum Fermi-Kontakt-Term [14], gelingt nur sehr unvollkommen, da alle Rechenverfahren sehr empfindlich auf die zugrundeliegenden Parameter ansprechen [11, 16, 17].

Der Vergleich mit NMR-Parametern von Alkinen unterstützt den Vorschlag, daß gilt $^1\text{K}(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C}) > 0$ bzw. $^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C}) > 0$. Die Substituentenabhängigkeit der Kopplungskonstanten $^1\text{K}(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ in Alkinen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ folgt dem gleichen Muster, wie für $^1\text{K}(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ bzw. $^1\text{K}(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$ beobachtet:

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}; \text{R} =$	H [18]	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ [19]	C_6H_5 [18]	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ [20]
$^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ [Hz]	171,5	168,7	175,9	131,8
$^1\text{K}(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ [$10^{20} \text{ kg s}^2 \text{ m}^{-2} \text{ A}^{-2}$]	+22,57	(+)22,20	(+)23,15	(+)17,35

Im Fall der Alkine gibt es bereits viele $^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ -Werte für Verbindungen mit sehr polaren $\text{X}-\text{C}\equiv$ -Bindungen [20, 21]. Nimmt der elektropositive Charakter des Substituenten X zu, dann nimmt die Größe von $^1J(^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{C})$ ab [21c], und die kleinsten Werte findet man, wenn X ein freies Elektronenpaar ist. Dies ist eine exakte Parallele zur Änderung von $^1\text{K}(^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C})$ in Nitrilen (ein freies Elektronenpaar) über $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{N}$ (polare $\text{Si}-\text{C}\equiv$ -Bindung) zum Cyanid-Anion mit zwei freien Elektronenpaaren. Die Annahme analoger Änderungen von $^1\text{K}(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$ bzw. $^1J(^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C})$ als Funktion des Substituenten in Phosphaalkinen ist die logische Konsequenz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] a) S. P. Anderson, H. Goldwhite, D. Ko und A. Let-sou, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 744;
b) G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, Z. Naturforsch. **36b**, 16 (1981);
c) R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer und A. Westerhaus, Angew. Chem. **93**, 215 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 197 (1981);
d) R. Appel und A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. **1981**, 2159;
e) W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach und M. Regitz, J. Organomet. Chem. **306**, 39 (1986);
f) B. Pellerin, J.-M. Denis, R. Perrocheau und R. Carrie, Tetrahedron Lett. **1986**, 5723;
g) E. P. O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz und P. Binger, J. Organomet. Chem. **338**, 329 (1988).
- [2] a) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981);
b) E. Fluck und G. Heckmann, in J. G. Verkade und L. D. Quin (Herausg.): Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, S. 61–113, VCH Publishers, Deerfield Beach (1987).
- [3] A. Schmidpeter und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. **41b**, 553 (1986).
- [4] D. E. J. Arnold, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdock, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris und B. J. Kimber, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1981**, 1349.
- [5] F. De Sarlo, A. Brandi und A. Guarna, J. Magn. Reson. **50**, 64 (1982).
- [6] a) J. A. Pople, J. Chem. Phys. **37**, 53, 60 (1962);
b) J. A. Pople, Mol. Phys. **7**, 301 (1964).
- [7] C. J. Jameson und H. S. Gutowski, J. Chem. Phys. **40**, 1714 (1964).
- [8] Festkörper- ^{13}C -NMR-Messungen an linearen Molekülen wie $\text{HC}\equiv\text{CH}$, CO_2 , COS , CS_2 , C_3O_2 haben gezeigt, daß sich die isotrope Abschirmungskonstante σ der ^{13}C -Kerne aus einem relativ konstanten Beitrag $\sigma_{\parallel}$ und einem variablen Term $\sigma_{\perp}$ zusammensetzt; für pseudolineare Moleküle wie Propin und 2-Butin werden geringe Abweichungen hiervon gefunden, eine Folge der räumlichen Position der Protonen der Methylgruppen abweichend von der Molekülachse; A. J. Beeler, A. M. Orendt, D. M. Grant, P. W. Cutts, J. Michl, K. W. Zilm, J. W. Downing, J. C. Facelli, M. S. Schindler und W. Kutzelnigg, J. Am. Chem. Soc. **106**, 7672 (1984).
- [9] J. Raymond und W. Klemperer, J. Chem. Phys. **55**, 232 (1971).
- [10] W. H. Flygare, Molecular Structure and Dynamics, S. 39–46, 392–400, Prentice-Hall, New Jersey (1978).
- [11] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon und R. J. Suffolk, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1983**, 755; und dort zitierte Literatur.
- [12] W. McFarlane, Mol. Phys. **10**, 603 (1966).
- [13] K. J. Friesen und R. E. Wasylshen, J. Magn. Reson. **48**, 152 (1982).
- [14] Ein beträchtlicher Teil der s-Elektronendichte am Stickstoffatom in Nitrilen und ein noch größerer Teil am Phosphoratom in Phosphaalkinen ist in einem nichtbindenden MO lokalisiert. Dieses ist antibindend bezüglich der koppelnden Kerne $^{15}\text{N}\equiv^{13}\text{C}$ bzw. $^{31}\text{P}\equiv^{13}\text{C}$ und liefert deshalb innerhalb des Fermi-Kontakt-Terms einen negativen Beitrag zu ^1K ; vgl. C. J.

- Jameson, in J. G. Verkade und L. D. Quin (Herausg.): Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, S. 205–230, VCH Publishers, Deerfield Beach (1987).
- [15] J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1975**, 386.
- [16] J. M. Schulmann und T. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4701 (1976).
- [17] J. Kowalewski, Annual Rep. NMR Spectrosc. **12**, 81 (1982).
- [18] V. Wray, Progr. NMR Spectrosc. **13**, 177 (1979).
- [19] B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. **166**, 353 (1979).
- [20] K. Kamieska-Trela, Z. Biedrzycka, R. Machinek, B. Knieriem und W. Lüttke, Org. Magn. Reson. **22**, 317 (1984).
- [21] a) A. Sebald und B. Wrackmeyer, Spectrochim. Acta **37A**, 365 (1981);
b) K. Kamienska-Trela, J. Mol. Struct. **78**, 121 (1982);
c) Z. Biedrzycka und K. Kamienska-Trela, Spectrochim. Acta **42A**, 1323 (1986).