

¹³C- und ¹⁵N-NMR-spektroskopische Untersuchungen einiger Pentacarbonylchrom-Aminophosphan-Komplexe

¹³C and ¹⁵N NMR Spectroscopic Study of Some Pentacarbonylchromium-Aminophosphane Complexes

Bernd Wrackmeyer*, Klaus Schamel und Max Herberhold

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

Z. Naturforsch. **44b**, 55–62 (1989); eingegangen am 12. September 1988

Aminophosphanes, Pentacarbonylchromium Complexes, ¹³C NMR, ¹⁵N NMR

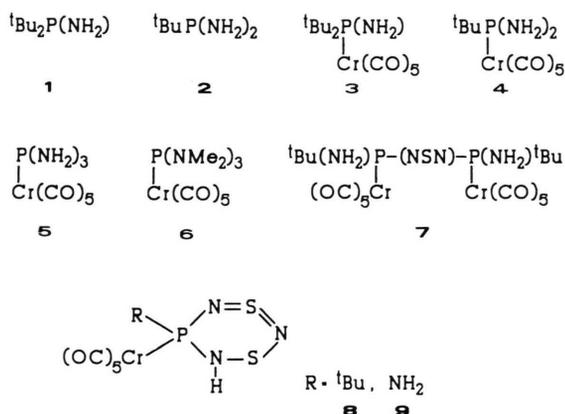
¹³C and ¹⁵N NMR data are reported for the free aminophosphanes ^tBu_{3-n}P(NH₂)_n (*n* = 1 (**1**), 2 (**2**)), for the corresponding pentacarbonylchromium complexes (OC)₅Cr–P(^tBu)_{3-n}(NH₂)_n (*n* = 1 (**3**), *n* = 2 (**4**), *n* = 3 (**5**)), and for other (OC)₅Cr-aminophosphane complexes such as (OC)₅Cr–P(NMe₂)₃ (**6**) and a binuclear complex (**7**) in which the sulfurdiiimide derivative ^tBu(NH₂)P–NSN–P(NH₂)^tBu serves as the phosphane ligand. Various techniques (*e.g.* INEPT and reverse two-dimensional (2D) ¹H{¹⁵N}-experiments) have been used for recording the ¹⁵N NMR spectra at natural abundance. In contrast to suggestions in the literature, the relationship between the ¹³C NMR parameters for the axial and equatorial CO groups and the σ -donor/ π -acceptor properties of the phosphane ligand is not straightforward. The ¹⁵N resonances of the (OC)₅Cr complexes **3**, **4**, **6** are shifted to higher frequencies with respect to those of the free ligands, and there is a regular decrease in ¹⁵N nuclear shielding in the series of **3**, **4**, **5**. The $|J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})|$ values vary between 17 and 65 Hz, the smaller values being observed for the (OC)₅Cr complexes. The lack of a regular change in the magnitude of $|J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})|$ in the series **3**, **4**, **5** indicates that this parameter is influenced by the nature of both the Cr–P and the P–N bonds as a function of the number of amino groups.

Einleitung

Die Kondensation von Aminophosphanen unter Abspaltung von Ammoniak wird unterdrückt, wenn die übrigen Substituenten stark elektronegativer (z. B. F₂P–NH₂ [**1**], (CF₃)₂P–NH₂ [**2**]) oder sehr sperrig sind. So wurde über die Synthese von ^tBu₂PNH₂ (**1**) [**3a**] und ^tBuP(NH₂)₂ (**2**) [**3b**] berichtet. Sind sterisch weniger anspruchsvolle Gruppen am Phosphor gebunden (z. B. R = Me, Ph), so können die Aminophosphane nur in Form ihrer Metallkomplexe erhalten werden [**4**, **5**]. Das Triaminophosphan P(NH₂)₃ ist in freier Form nicht beständig, sondern wird nach Ammonolyse von F₃P–BH₃ und von (OC)₅M–PCl₃ (M = Cr, Mo, W) als BH₃-Addukt [**6**] bzw. als Pentacarbonylmetall-Komplex stabilisiert [**7**, **8**]. Die Pentacarbonylchrom-Komplexe der *tert*-Butyl(amino)phosphane (**3** und **4**) sind nicht beschrieben, und es gibt nur wenige NMR-Daten für die freien Liganden (**1** und **2**) [**3**] und für (OC)₅Cr–P(NH₂)₃ (**5**) [**7**]. Bei der Synthese der (OC)₅Cr-Komplexe von bestimmten Phosphinoschwefeldiimididen werden bei der chro-

matographischen Aufarbeitung jedoch leicht Koordinationsverbindungen gebildet, in denen Phosphane mit P–NH₂- oder P–NH- neben der P–N=S=N-Einheit vorliegen [**9**].

Wir berichten deshalb in dieser Arbeit über ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Daten einiger Pentacarbonylchrom-Aminophosphan-Komplexe **3–7**, zusammen mit den entsprechenden Daten für die *tert*-Butyl(amino)phosphane **1**, **2**. In die Diskussion passen auch die Daten für die cyclischen Komplexe **8** und **9**, die wir kürzlich ermittelt haben [**10**].



Schema 1.

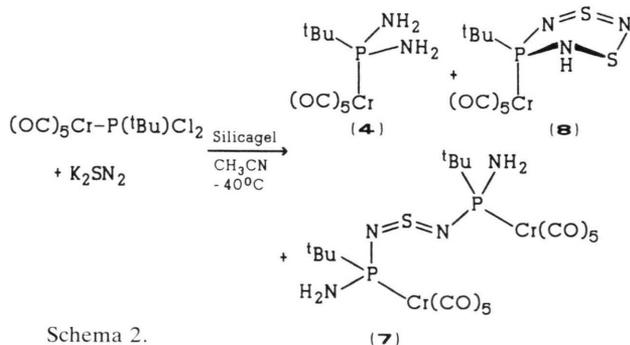
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. Wrackmeyer.

Bei präparativen Arbeiten mit Pentacarbonylchrom-Phosphan-Komplexen leistet die ^{31}P -NMR-Spektroskopie wertvolle Hilfe zur Charakterisierung der Reaktionslösungen, zur quantitativen Bestimmung von Gemischen und zur Reinheitskontrolle. Zusätzlich werden häufig ^{13}C -NMR-Daten der Carbonylgruppen von $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Phosphan-Komplexen gemessen, um das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis abzuschätzen [11–14]. Auch die ^{13}C -NMR-Parameter für die Organylgruppen des Phosphans [12, 15–17] sind von Interesse für die Diskussion der Bindungsverhältnisse. Für die Nutzung weiterer NMR-Parameter bietet sich im Fall der Phosphor–Stickstoff-Verbindungen die ^{15}N -NMR-Spektroskopie an [18]. Die heute verfügbaren Techniken zur Aufnahme von ^{15}N -NMR-Spektren in natürlicher Häufigkeit (0,37%) (^1H -Spin-Polarisations-Transfer, z. B. INEPT [19], inverse zweidimensionale (2D) $^1\text{H}\{^{15}\text{N}\}$ -Experimente [20]) ermöglichen die Messung an verdünnten Lösungen. Wir haben kürzlich gezeigt, daß diese Methoden nützlich sind, um einerseits Informationen über das $(\text{P})\text{N}=\text{S}=\text{N}(\text{P})$ -Gerüst von Phosphinoschwefeldiimidinen (INEPT unter Ausnutzung von long range ^{15}N – ^1H -Kopplungen) zu erhalten [21], und andererseits die P–NH- bzw. P–NH₂-Gruppierung in den cyclischen Derivaten **8** und **9** [10] zu untersuchen (inverse 2D $^1\text{H}\{^{15}\text{N}\}$ -Experimente). Über die Fortführung der letzten Arbeit [10] wird im folgenden berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die Verbindungen **1** und **2** erhielten wir durch Ammonolyse der entsprechenden Chlorphosphate [3]. Bei der Reaktion des Chlorphosphan-Komplexes $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{tBu})\text{Cl}_2$ mit K_2SN_2 [9] konnten –



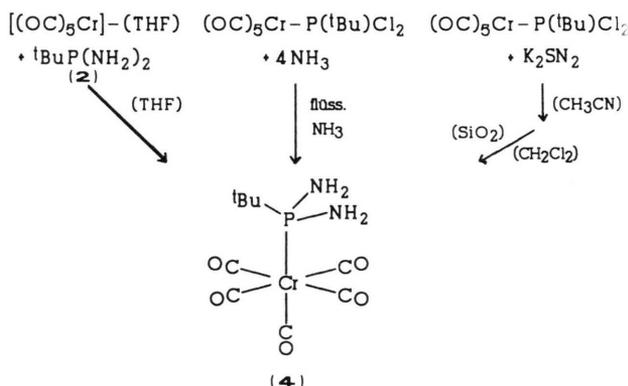
Schema 2.

nach Aufarbeitung durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) – die Verbindungen **4**, **7** und **8** in kristalliner Form erhalten werden (Schema 2).

Um den Aminophosphan-Komplex **4**, der bei obiger Umsetzung als Hydrolyseprodukt nur in etwa 5% Ausbeute erhalten wurde, eindeutig charakterisieren zu können, wurden alternative Synthesemethoden angewandt.

Der Di(amino)phosphan-Komplex $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{tBu})(\text{NH}_2)_2$ (**4**) ließ sich auf 3 Wegen erhalten (Schema 3):

1. durch Koordination des freien Di(amino)phosphans $\text{tBuP}(\text{NH}_2)_2$ (**2**) an das THF-stabilisierte 16-Elektronen-Komplexfragment $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$;
2. durch Ammonolyse des koordinierten Dichlorphosphans in $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{tBu})\text{Cl}_2$ (vgl. [7]);
3. durch Hydrolyse von Schwefeldiimid-Komplexen.



Schema 3.

Der Aminophosphan-Komplex $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{tBu})_2(\text{NH}_2)$ (**3**) konnte nur durch direkte Komplexierung des Phosphans (Synthesemethode 1) erhalten werden. Allerdings fanden sich Hinweise auf die Bildung von **3** bei der Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{tBu})_2\text{Cl}$ mit K_2SN_2 (Syntheseweg 3) im Massenspektrum des Reaktionsprodukts ($m/e = 353$ (M^+)).

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Daten (^{13}C , ^{15}N , ^{31}P) der Verbindungen **1**–**9** finden sich zusammen mit einigen Vergleichsdaten für andere Aminophosphate und $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Komplexe in Tab. I.

Verbindung Nr.	$\delta^{13}\text{C}$ R-P		CO_{axial} $\text{CO}_{\text{equatorial}}$		$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{31}\text{P}$
1	32,9 [21,3]	28,1 [15,3]	-	-	-374,4 [59,6] (74,8)	61,0
2	30,8 [<1,5]	24,3 [15,3]	-	-	-344,3 [60,4]	62,6
$^t\text{Bu}_2\text{P-NHPh}^b$	-	-	-	-	-321,6 [59,6] (80,5)	57,4
$^t\text{Bu}_2\text{P-NHSiMe}_3^c$	33,0 [23,8]	28,3 [15,5]	-	-	-362,2 [64,6]	61,4
3	39,5 [13,9]	28,6 [6,2]	221,9 [5,6]	218,7 [13,2]	-359,7 [32,4] (78,7)	121,2
4	36,7 [41,5]	24,5 [6,1]	222,3 [7,9]	218,3 [15,9]	-333,0 [37,2] (77,2)	119,5
5	-	-	222,4 [11,0]	218,1 [18,5]	-317,6 [25,0]	117,0
6	-	38,2 [5,4]	221,0 [7,3]	217,5 [17,0]	-347,6 [17,2]	158,5
7	38,0 [38,0]	24,4 [6,8]	220,2 [4,0]	215,8 [14,5]	-293,0 [41,2; 1,1] ^d (81,0)	142,8
8^c	40,4 [19,6]	23,5 [6,0]	220,0 [3,4]	215,4 [14,5]	-259,3 (NH) [60,2] (75,6)	131,7
9^c	-	-	219,3 [5,1]	214,7 [17,1]	-311,0 (NH) [54,4] (77,0) -313,0 (NH ₂) [30,4] (82,0)	105,6
$(\text{OC})_5\text{Cr-P}^f(\text{Bu})_2\text{Cl}^f$	43,7 [5,1]	28,9 [6,9]	220,5 [2,6]	216,4 [12,0]	-	207,2
$(\text{OC})_5\text{Cr-P}^f(\text{Bu})\text{Cl}_2^f$	36,9 [39,3]	24,4 [6,0]	221,2 [<1,0]	217,9 [15,3]	-	252,0
$(\text{OC})_5\text{Cr-PCl}_3^g$	-	-	217,0 [4,6]	213,5 [17,1]	-	186,0

Tab. I. ^{13}C -, ^{15}N - und ^{31}P -NMR-Daten^a der Aminophosphane **1**, **2**, der $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Aminophosphan-Komplexe **3–9** und einiger Vergleichsverbindungen.

^a **1** in C_6D_6 (ca. 25%); **2–6** in $\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$ (ca. 5–15%); **7** in D_6 -Aceton (ca. 2%). $\delta^{13}\text{C}$ gegen Me_4Si ; $\delta^{15}\text{N}$ gegen MeNO_2 (>90% in C_6D_6); $\delta^{31}\text{P}$ gegen H_3PO_4 (85%); alle Referenzen extern; in [] sind die $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ - bzw. $J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ -Werte ($\pm 0,5$ Hz) und in () die $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ -Werte ($\pm 0,2$ Hz) angegeben; ^b Ref. [35]; ^c diese Arbeit; in C_6D_6 (ca. 25%); $\delta^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)$ 1,8. $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}) = 58,8$ Hz; $\delta^{29}\text{Si}$ 6,5. $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 23,3$ Hz; ^d X-Teil eines AA'X-Spinsystems; die beste Übereinstimmung mit berechneten Spektren ergibt sich für $^1J(^{31}\text{P}^{31}\text{P}) < 3,0$ Hz; ^e Ref. [10]; ^f diese Arbeit; $^t\text{Bu}_2\text{P}^f\text{Cl}$: $\delta^{13}\text{C}$ 35,7 [40,2], 26,7 [17,1]; $\delta^{31}\text{P}$ 144,4; $^t\text{BuP}^f\text{Cl}_2$: $\delta^{13}\text{C}$ 38,7 [45,5], 23,4 [21,4]; $\delta^{31}\text{P}$ 197,2; ^g Ref. [13b].

^{13}C -NMR

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die ^tBu -Substituenten sowie für die axialen und equatorialen CO-Liganden liegen im Erwartungsbereich. Die vorgeschlagene Korrelation [12] zwischen $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{eq}})$ und der Frequenz der $\nu_{\text{A1}(2)}$ -Streckschwingungen der equatorialen CO-Gruppen wird nur ungenügend erfüllt, insbesondere bei **3–6**.

Angesichts des kleinen Bereichs der $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{eq}})$ -Werte von ca. 5 ppm sind Vergleiche dieser Art nicht sehr aussagekräftig. Dies gilt auch für die analoge Korrelation zwischen $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{ax}})$ und der Frequenz der $\nu_{\text{A1}(1)}$ -Streckschwingung der axialen CO-

Gruppe. Aus einer großen Zahl von $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Phosphan-Komplexen [13b] ergibt sich die geringste Entschirmung der $^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Kerne (relativ zu $\text{Cr}(\text{CO})_6$) sowohl in axialer als auch in equatorialer Position für den Fall des Liganden PCl_3 . Dies stützt die Annahme eines kleinen σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses für PCl_3 im Komplex $(\text{OC})_5\text{Cr-PCl}_3$. Entsprechende Aussagen können aufgrund der $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werte für die Komplexe **3–8** nicht gemacht werden.

In den Komplexen **3**, **4**, **7**, **8** sowie in $(\text{OC})_5\text{Cr-P}^f(\text{Bu})_2\text{Cl}$ und $(\text{OC})_5\text{Cr-P}^f(\text{Bu})\text{Cl}_2$ ist das Vorzeichen von $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ vermutlich positiv [15a]. Dagegen findet man für $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ in λ^3 -Phosphanen in den meisten Fällen ein negatives Vorzeichen [22]. In

2 ist $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ sehr klein ($< 1,5$ Hz), während in den beiden Chloriden $^1\text{Bu}_2\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}$ und $^1\text{BuP}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ die $|^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})|$ -Werte (40,2 und 45,5 Hz) groß sind, jedoch in Analogie zu $\text{MeP}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ [23] negatives Vorzeichen haben sollten. Der Wechsel des Vorzeichens von $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ beim Übergang von P^{III} zu P^{V} ist die Regel [22] und wird als Folge der abnehmenden negativen Beiträge zur wechselseitigen Polarisierbarkeit, Π_{PC} [24], im Fermi-Kontakt-Term interpretiert.

Die Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}(\text{CO}))$ (axial = *trans*, equatorial = *cis*) liegen mit Ausnahme von $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{trans}}$ für **5** (11,0 Hz) im Bereich literaturbekannter Daten [12, 13]. Während für die *cis*-Kopplung ein negatives Vorzeichen angenommen werden kann [15], sind im Fall der $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Phosphan-Komplexe für die *trans*-Kopplung sowohl negatives als auch positives Vorzeichen möglich [15b]. Für $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ wurde $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{trans}} > 0$ vorgeschlagen, entsprechend der Tendenz der Werte in der Reihe $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}^{\text{III}}\text{Ph}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0$, $(-)$ 6,8 Hz; $n = 1$, $(-)$ 4,9 Hz; $n = 2$, $(-)$ 1,7 Hz; $n = 3$, $(+)$ 4,6 Hz) [12]. Ähnlich ist der Verlauf der $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{trans}}$ -Werte für $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}^{\text{III}}(\text{Bu})_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0$, 4,9 Hz; $n = 1$, 2,6 Hz; $n = 2$, $< 1,0$ Hz; $n = 3$, 4,6 Hz). Andererseits könnte man aus dem Trend der $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{trans}}$ -Werte in der Reihe $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}^{\text{III}}(\text{Bu})_{3-n}(\text{NH}_2)_n$ ($n = 0$, 4,9 Hz; $n = 1$, 5,6 Hz (**3**); $n = 2$, 7,9 Hz (**4**); $n = 3$, 11,0 Hz (**5**)) ableiten, daß stets gilt $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{trans}} > 0$. Hierfür fehlen jedoch sichere Belege. Bei Annahme der Dominanz des Fermi-Kontakt-Terms werden Kopplungskonstanten generell von Elektronendichte in σ -Zuständen bestimmt, d. h. π -Bindungen spielen keine Rolle, wenn σ - und π -Zustände eindeutig separiert sind. In oktaedrischen Komplexen mit C_{4v} -Symmetrie gibt es jedoch σ - und π -Zustände mit a_1 -Symmetrie, die sich entsprechend der Energie der beteiligten Ligand-MO's und Metall-AO's mischen. Im Fall der leichten Übergangsmetalle können hieraus negative Beiträge zu $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{trans}}$ resultieren (als Funktion der $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -Rückbindung), die bei den schwereren Übergangsmetallen aufgrund der energetisch niedriger liegenden d-Zustände reduziert sind. Aus diesem Grunde findet man für $^2J(^{31}\text{P}-\text{M}-\text{X})$ -Werte, z. B. bei $\text{M} = \text{Mo}$ (vgl. [41]), W, Rh, Pt, „normale“ Änderungen in Abhängigkeit von der Elektronegativität.

^{15}N -NMR

Die Aufnahme der ^{15}N -NMR-Spektren gelang ohne Probleme mittels der INEPT-Pulssequenz [9]

für **1–5** und mittels inverser 2D $^1\text{H}\{^{15}\text{N}\}$ -Technik [20] für **7** (vgl. Abb. 1). Das ^{15}N -NMR-Spektrum von **7** erscheint als X-Teil eines AA'X-Spinsystems (wenn man den $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ -Isotopeneffekt auf die ^{31}P -Resonanz vernachlässigt). Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum ergibt sich bei einer Kopplung $|^4J(^{31}\text{P}^{31}\text{P})| < 3,0$ Hz. Für $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (**6**) versagte die INEPT-Technik, da die Kopplungskonstanten $^2J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ bzw. $^4J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ vermutlich sehr klein sind. (Eine Reihe erfolgloser Experimente wurde unter der Annahme durchgeführt, daß eine skalare Kopplung $^{15}\text{N}-^1\text{H}$ zwischen 0,4 bis 2 Hz existiert.) Mittels einfacher ^1H -Entkopplung (Annahme dominanter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen für die Relaxation des ^{15}N -Kerns) ließ sich ebenfalls kein ^{15}N -Resonanzsignal beobachten. Bei „inverse gated“ ^1H -Entkopplung (Unterdrückung des NOE) wurde nach ca. 8 h Meßzeit ein intensitätsschwaches Dublett ($\delta^{15}\text{N} = -347,6$, $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N}) = 17,2$ Hz) gefunden, das **6** zugeordnet wird.

Chemische Verschiebungen $\delta^{15}\text{N}$

Die bekannten ^{15}N -Resonanzen für Element-Amid-Verbindungen ($\text{E}-\text{NH}_2$) nehmen einen Bereich von ca. 200 ppm ein. Eine geringe Abschirmung der ^{15}N -Kerne findet man, wenn die NH_2 -Gruppe zu Systemen mit energetisch niedrig liegenden π^* -Zuständen benachbart ist [25], z. B. in Carbonsäureamiden ($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$, $\delta^{15}\text{N}$ ca. -230 bis -310), Aminoboranen ($\text{R}_2\text{B}-\text{NH}_2$, $\delta^{15}\text{N}$ ca. -270 bis -320), oder Metallhydraziden ($\text{M}=\text{N}-\text{NH}_2$, $\delta^{15}\text{N}$ ca. -170 bis -220). In primären Aminen, $\text{R}-\text{NH}_2$, wird $\delta^{15}\text{N}$ von der Struktur des Organylrestes bestimmt, ähnlich wie $\delta^{13}\text{C}$ in Alkanen (Vergleich der $\delta^{15}\text{N}$ ($\text{R}-\text{NH}_2$) mit $\delta^{13}\text{C}$ ($\text{R}-\text{CH}_3$) [26]). In Hydrazinen $\text{R}_2\text{N}-\text{NH}_2$ bedingt die Nachbarschaft der NH_2 -Gruppe zum elektronegativen Stickstoffatom der NR_2 -Gruppe einen Abschirmungsverlust gegenüber Aminen; gleiches gilt für Hydroxylamine, $\text{RO}-\text{NH}_2$. Die Natur der Reste R bestimmt den $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_2)$ -Wert analog zu $\delta^{15}\text{N}$ von Aminen, wobei die R_2N -Gruppe in den Hydrazinen einer R_2CH -Gruppe in Aminen entspricht [27] (Vergleich $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_2)$ von $\text{R}_2\text{N}-\text{NH}_2$ mit $\delta^{15}\text{N}$ von $\text{R}_2\text{CH}-\text{NH}_2$).

In Aminosulfanen, $\text{RS}-\text{NH}_2$ [28], Aminosilanen, $\text{R}_3\text{Si}-\text{NH}_2$ [29], und – wie in dieser Arbeit gezeigt – in Aminophosphanen, $\text{R}_2\text{P}-\text{NH}_2$ ($\text{R} = ^1\text{Bu}$, **1**, $\delta^{15}\text{N}$

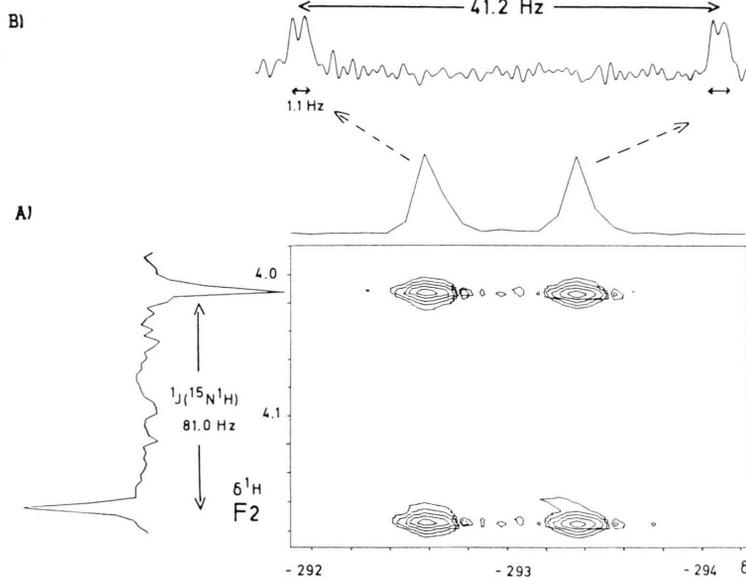


Abb. 1. Plot des inversen $2\text{D}^1\text{H}\{^{15}\text{N}\}$ -Spektrums (^1H -Meßfrequenz: 500 MHz) des zweikernigen Komplexes **7** in D_6 -Aceton (ca. 2%). Die Projektion auf die F_2 -Achse zeigt den Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum für die $^{15}\text{N}\text{NH}_2$ -Gruppen (vollständige Unterdrückung der Signale für $\text{P}-^{14}\text{NH}_2$!) mit $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ ($^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) < 1 \text{ Hz}$), und in der F_1 -Achse findet sich das ^{15}N -NMR-Spektrum mit $^nJ(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ ($n = 1$ bzw. 5). Für die Aufnahme wurde die MQC (Multiple Quantum Coherence)-Methode [20 c] verwendet, mit der Pulsfolge $[\pi/2(^1\text{H})-\Delta-\pi/2(^{15}\text{N})-t_1/2-\pi(^1\text{H})-t_1/2-\pi(^{15}\text{N})-t_2(\text{FID}-^1\text{H})]$ mit $\Delta = 1/2 \cdot J(^{15}\text{N}^1\text{H})$, und 256 t_1 -Inkrementen für einen 4000-Hz-Bereich der ^{15}N -Resonanzen. Diese geringe digitale Auflösung genügt für das rasche Auffinden der ^{15}N -Resonanzen (A).

(B) Ergebnis der Wiederholung des gleichen Experiments zur Verbesserung der digitalen Auflösung ($\pm 0.5 \text{ Hz}$) in der F_1 -Achse (exakte Bestimmung von $\delta^{15}\text{N}$ und von $^nJ(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$).

Meßzeit: Für die Experimente in (A) und (B) jeweils ca. 1 h.

–374,4), findet man die ^{15}N -Resonanzen bei niedrigen Frequenzen, wenig verschieden von NH_3 ($\delta^{15}\text{N}$ (NH_3 -flüssig, 300 °K) –380,4 [30]). Dies steht im Einklang mit einer starken $\text{PN}-\sigma$ -Bindung und geringen $\text{PN}-\pi$ -Wechselwirkungen. Mit zunehmender Zahl elektronegativer Substituenten (vgl. z. B. $\delta^{15}\text{N}$ für $^t\text{BuP}(\text{NH}_2)_2$, **2**, –344,3, und für $\text{F}_2\text{P}-\text{NH}_2$, –316,4 [2b]) wird die ^{15}N -Abschirmung geringer, was teilweise auf die Absenkung der Energie der $3\text{d}(^{31}\text{P})$ -Zustände zurückzuführen ist [31]. Die *tert*-Butyl-Gruppen wirken zusätzlich abschirmend, wie etwa der Vergleich der $\delta^{13}\text{C}(\text{P}-\text{Me})$ -Werte für Me_3P (14,3) und $^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{Me}$ (4,5) [16] belegt.

Beim Übergang von P^{III} zu P^{V} beobachtet man im Fall der Tris(dimethylamino)phosphan-Derivate $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}-\text{X}$, daß die $^{15}\text{N}(\text{NMe}_2)$ -Abschirmung zunimmt, wenn $\text{X} = \text{O}$ ($\delta^{15}\text{N}$ –357,1) [32] und $\text{X} = \text{NEt}$ ($\delta^{15}\text{N}$ –360,9) [33]. Andernfalls ändert sich die ^{15}N -Abschirmung nur wenig oder ist sogar geringer als für $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ($\delta^{15}\text{N}$ –350,9 [18b]) (z. B. $\text{X} = \text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$ –333,1 [18b]; Se, –346,8; Te, –345,5; BH_3 , –346,1 [34]; $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**6**) –347,6). Hieraus folgt, daß der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert für **5** anzeigt, in welchem Bereich $\delta^{15}\text{N}$ des in freier Form nicht beständigen Liganden, $\text{P}(\text{NH}_2)_3$, zu suchen ist. Ein $\delta^{15}\text{N}$ -Wert für $\text{P}(\text{NH}_2)_3$

im Bereich von ca. -318 ± 15 würde den Trend der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert für **1** (–374,4) und **2** (–344,3) fortsetzen. Je mehr Amino-Gruppen am Phosphor gebunden sind, um so geringer ist die Änderung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte bei der Komplexbildung mit dem $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Fragment ($\Delta^{15}\text{N}(\mathbf{3}/\mathbf{1}) = 14,7$; $\Delta^{15}\text{N}(\mathbf{4}/\mathbf{2}) = 11,3$ und $\Delta^{15}\text{N}(\mathbf{5}/\text{P}(\text{NH}_2)_3) =$ vermutlich < 10). Die verschiedene Auswirkung der Quaternisierung des Phosphors in Aminophosphanen auf die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte hängt mit der Stabilisierung der σ -Zustände relativ zu σ^* - bzw. $3\text{d}(^{31}\text{P})$ -Zuständen zusammen. Stark elektronegative Gruppen wie $\text{X} = \text{O}$ oder $\text{X} = \text{NET}$ können die $^{15}\text{N}(\text{NMe}_2)$ -Abschirmung erhöhen, was als Folge der größeren Stabilisierung der σ - im Vergleich zu den 3d -Zuständen zu deuten ist. Dagegen halten sich bei elektropositiven Gruppen die Effekte die Waage, und es kann sogar eine Destabilisierung von σ - gegenüber σ^* - und/oder $3\text{d}(^{31}\text{P})$ -Zuständen auftreten, so daß die ^{15}N -Abschirmung abnimmt. In ähnlicher Weise lassen sich auch die Änderungen der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte verstehen, wenn man von den $\delta^{31}\text{P}$ -Werten der freien Aminophosphate ausgeht (vgl. $\delta^{31}\text{P}$ 122,0, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$; 23,4, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$; 21,5, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NEt}$; 81,4, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{S}$; 84,1 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{Se}$; 106,0, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}-\text{BH}_3$ [34] und 158,5, **6**).

Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ in $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{NH}_2$ [1b], $\text{F}_2\text{P}-\text{NH}_2$ [2b], $\text{MeN}(\text{PCl}_2)_2$ [35], $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ [32] sowie in $\text{Me}_2\text{P}-\text{NHPH}$ und $^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{NHPH}$ [36] besitzen positives Vorzeichen, d. h. die reduzierten Kopplungskonstanten $^1K(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ [$^1K(^{31}\text{P}^{15}\text{N}) = 4\pi^2 \cdot ^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})/h\gamma_{^{31}\text{P}}\gamma_{^{15}\text{N}}$] sind negativ. Der vorhandene Datensatz [18, 37, 38] stützt die Annahme, daß dies für alle λ^3 -Phosphor-Stickstoff-Verbindungen gilt. Die negativen Beiträge zu $^1K(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ sind den freien Elektronenpaaren am Phosphor- und am Stickstoffatom sowie der Polarität der P–N-Bindung zuzuschreiben. Aufgrund der beiden letzten Beiträge hat die Quaternisierung des Phosphors nicht unbedingt die Umkehr des Vorzeichens von $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ zur Folge [35, 36], so daß keine strikte Analogie zum Verlauf der $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -Werte (siehe oben) besteht (z. B. ändert sich das Vorzeichen von $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}-\text{X}$ gegenüber $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ nur für $\text{X} = \text{NEt}$, O , S , nicht jedoch für $\text{X} = \text{Se}$, Te , BH_3 [34] und vermutlich auch nicht für $\text{X} = (\text{OC})_5\text{Cr}$ (6)). Wohl aber nehmen die negativen Beiträge zu $^1K(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ ab, so daß die $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ -Werte numerisch kleiner werden. Der Bereich der $|^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})|$ -Werte in den $(\text{OC})_5\text{Cr}$ -Komplexen reicht von 17,2 Hz (6) bis 41,2 Hz (7). Es besteht keine regelmäßige Abstufung zwischen 3 (32,4 Hz), 4 (37,2 Hz) und 5 (25,0 Hz). Daraus ist zu schließen, daß sich in dieser Reihe nicht nur die Natur der P–N-Bindung, sondern auch die der Cr–P-Bindung merklich ändert.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit Geräten Jeol FX 90Q (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR), Bruker AC 300 (^{13}C -, ^{15}N -NMR, INEPT) und Varian VXR 500 (inverse 2D $^1\text{H}\{^{15}\text{N}\}$ -Experimente) aufgenommen. Details sind in Tab. I und Abb. 1 angegeben. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G, Massenspektren: Finnigan MAT 8500.

Die Synthesen wurden unter Argon als Schutzgas in gut getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten:

$^t\text{Bu}_3\text{P}(\text{NH}_2)$ (1) [3a], $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ (2) [3b], $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{NH}_2)_3$ (5) [7], $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (6) [39], $(\text{OC})_5\text{Cr}-^t\text{BuP}(\text{Cl})_2$ [40].

Bei der Darstellung von 2 konnte im Gegensatz zu den Literaturangaben [3b] kein reines Produkt durch Ammonolyse von $^t\text{BuP}(\text{Cl})_2$ erhalten werden. 2 fällt im Gemisch zu ca. 70% an, kann so NMR-spektrosko-

pisch untersucht werden und läßt sich in Form des Komplexes 4 aus diesem Gemisch isolieren. Nach Abtrennung des Ammoniumchlorids und weitgehender Entfernung des Lösungsmittels Ether nimmt im Rückstand der Anteil von 2 ab. Es entstehen weiße Feststoffe, die noch nicht weiter charakterisiert wurden.

Der Komplex $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})_2\text{Cl}$ wurde in Anlehnung an die Literatur [40] durch Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ mit einer photolysierten THF-Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dargestellt. Es wurden 1,10 g (5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 300 ml THF bestrahlt und die Lösung nach Zugabe von 4 mmol $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ über Nacht gerührt. Das Produkt ließ sich aus Pentan kristallisieren.

$(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})_2\text{Cl}$, hellgelbe Kristalle, Schmp. 82–85 °C, Ausbeute 1,05 g (71%). IR: $\nu(\text{CO})$ (Pentan): 2067 m, 1955 s, 1943 vs cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1,42$ d [$^3J(\text{P},\text{H}) = 14,9$ Hz]; ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten vgl. Tab. I.

Die Verbindungen $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})(\text{NH}_2)_2$ (3), $\text{S}\{\text{NP}(^t\text{Bu})(\text{NH}_2)[\text{Cr}(\text{CO})_5]\}_2$ (7) und $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})\text{NSNSNH}$ (8) wurden bei der Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ mit K_2SN_2 erhalten (vgl. Ref. [9]).

Darstellung der Aminophosphan-Komplexe 3 und 4

1. Durch Koordination des freien Aminophosphans (1, 2) an $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente

Zu einer Lösung von 3 mmol $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cl})_2$ (1) bzw. $^t\text{BuP}(\text{Cl})_2$ (2) in 20 ml Ether wurden bei –78 °C jeweils 100 ml flüssiges Ammoniak kondensiert. Nach Entfernung des Kühlbades konnte die Lösung im Laufe von 5 Stunden auftauen und NH_3 langsam entweichen. Die farblose Etherlösung wurde über wasserfreies Na_2SO_4 von unlöslichem NH_4Cl abfiltriert und anschließend zu einer photolysierten THF-Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (880 mg (4 mmol)) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei R.T. gerührt, dann zur Trockene gebracht und bei 10^{-2} Torr von verbliebenem Ausgangsmaterial $\text{Cr}(\text{CO})_6$ befreit.

Der Rückstand wurde mit 50 ml Pentan eluiert und die auf 15 ml eingengte Pentanlösung zur Kristallisation auf –30 °C gekühlt.

$(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})_2\text{NH}_2$ (3): hellgelbe Kristalle, Schmp. 110 °C (Zers.), Ausbeute: 770 mg (72,7%).

$(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})(\text{NH}_2)_2$ (4): gelbe Kristalle, Schmp. 68 °C (Zers.), Ausbeute: 570 mg (61%).

2. Durch Ammonolyse von $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})\text{Cl}_2$

Auf eine Lösung von 1,05 g (3 mmol) $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{P}(^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ in 20 ml THF wurden bei

-78 °C 150 ml NH_3 kondensiert. Nach dem Auftauen und Entweichen des Ammoniaks über Nacht wurde das unlösliche NH_4Cl über wasserfreies Na_2SO_4 abfiltriert, die gelbe THF-Lösung wurde zur Trockene gebracht und der Rückstand mit Pentan eluiert. Durch Kristallisation bei -30 °C wurden gelbe Kristalle erhalten.

$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{tBu})(\text{NH}_2)_2$ (**4**): gelbe Kristalle, Ausbeute: 710 mg (75,9%).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Dr. G. A. Gray (Fa. Varian) danken wir für die Unterstützung bei der Durchführung der inversen 2D-NMR-Experimente.

- [1] a) G. S. Harris, *J. Chem. Soc.* **1958**, 512;
b) A. H. Cowley, J. R. Schweiger und S. L. Manatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1491.
- [2] a) D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 783;
b) D. W. W. Anderson, J. E. Bentham und D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1215.
- [3] a) O. J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.* **101**, 4184 (1968);
b) O. J. Scherer und P. Klusmann, *Angew. Chem.* **80**, 560 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 75 (1968).
- [4] C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, *J. Organomet. Chem.* **43**, 343 (1972).
- [5] G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.* **108**, 1259 (1975).
- [6] a) G. Kodama und R. W. Parry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 125 (1961);
b) C. E. Nordman, *Acta Crystallogr.* **13**, 535 (1960).
- [7] a) H. Nöth, H. Reith und V. Thorn, *J. Organomet. Chem.* **159**, 165 (1978);
b) V. Thorn, Dissertation, Universität München (1980).
- [8] H. Maisch, *Z. Naturforsch.* **34b**, 784 (1979).
- [9] A. Gieren, F. C. Ruiz-Pérez, T. Hübner, M. Herberhold, K. Schamel und K. Guldner, *J. Organomet. Chem.* (1989), im Druck.
- [10] B. Wrackmeyer, K. Schamel, K. Guldner und M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **42b**, 703 (1987).
- [11] a) O. A. Gansow und B. Y. Kimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1621;
b) O. A. Gansow, B. Y. Kimura, G. R. Dobson und R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5922 (1971).
- [12] M. F. Guns, E. G. Claeys und G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **53**, 45 (1979).
- [13] a) G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **14**, 2694 (1975);
b) G. M. Bodner, M. P. May und L. E. McKinney, *Inorg. Chem.* **19**, 1951 (1980);
c) vgl. auch die Messungen von Photoelektronenspektren der $(\text{OC})_5\text{M}$ -Phosphan-Komplexe (M = Cr, Mo, W): L. W. Yarbrough und M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **17**, 2269 (1978).
- [14] a) E. Vincent, L. Verdonck und G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **65**, 239 (1980);
b) L. Verdonck, E. Vincent und G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **117**, 257 (1984);
c) E. Vincent, L. Verdonck, D. F. van der Vondel und G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **112**, 119 (1984).
- [15] a) I. J. Colquhoun, S. O. Grim, W. McFarlane, J. D. Mitchell und P. H. Smith, *Inorg. Chem.* **20**, 2516 (1981);
b) G. T. Andrews, I. J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron* **2**, 783 (1983).
- [16] C. D. Rithmer und C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7833 (1985).
- [17] W. Wolfsberger, *J. Organomet. Chem.* **317**, 167 (1986).
- [18] a) M. Witanowski, L. Stefaniak und G. A. Webb, *Annual Rep. NMR Spectrosc.*, Herausg. G. A. Webb, **18**, 1-761 (1986);
b) G. J. Martin, M. L. Martin und J. P. Gouesnard, ^{15}N NMR Spectroscopy, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Herausg. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Vol. 18, S. 171, 310, Springer Verlag, Berlin (1981).
- [19] a) G. A. Morris und R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 760 (1979);
b) G. A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 428 (1980);
c) G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41**, 185 (1980);
d) D. P. Burum und R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39**, 163 (1980).
- [20] a) G. Bodenhausen und D. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **69**, 185 (1980);
b) A. G. Redfield, *Chem. Phys. Lett.* **96**, 537 (1983);
c) A. Bax, R. H. Griffey und B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **55**, 301 (1983);
d) S. K. Sarkar, J. D. Glickson und A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6814 (1986).
- [21] M. Herberhold, S. Frank und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **43b**, 985 (1988).
- [22] a) W. McFarlane, *Proc. Roy. Soc. A* **306**, 185 (1968);
b) C. J. Jameson, in *Multinuclear NMR*, Herausg. J. Mason, S. 89-131, Plenum Press, London (1987).
- [23] J. P. Albrand und D. Gagnaire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 874.
- [24] J. A. Pople und D. P. Santry, *Mol. Phys.* **8**, 1 (1964).
- [25] J. Mason, *Chem. Rev.* **81**, 205 (1981).
- [26] R. L. Lichter und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2495 (1972).
- [27] B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [28] A. Haas und M. Willert-Poroda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **545**, 24 (1987).
- [29] B. Wrackmeyer, C. Stader und H. Zhou, in Vorbereitung.
- [30] C. J. Jameson, A. K. Jameson, D. Oppusunggu, S. Wille, P. M. Burrell und J. Mason, *J. Chem. Phys.* **74**, 81 (1981).
- [31] Vgl. einige experimentelle und theoretische Arbeiten über die P-N-Bindung und die Struktur von Aminophosphanen:
a) R. Mathis, F. Mathis, N. Ayed, A. E. Borge und B.-G. Baccar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 614;
b) L. V. Vilkov, L. S. Khaikin und V. V. Evodokimov, *Zh. Strukt. Khim.* **10**, 1101 (1969); **13**, 7 (1972);
c) D. Gonbeau, M. Sanchez und G. Pfister-Guillouzo, *Inorg. Chem.* **20**, 1966 (1981);

- d) S. D. Worley, J. H. Hargis, L. Chang, G. A. Mattson und W. B. Jennings, *Inorg. Chem.* **20**, 2339 (1981);
- e) A. H. Cowley, J. E. Davis, M. Lattman, M. McKee und K. Ramadma, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5090 (1979);
- f) C. Romming und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **32A**, 689 (1978); **33A**, 187 (1978);
- g) J. A. Cowley, R. E. Davis, M. Lattman, M. McKee und K. Ramadma, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5090 (1979).
- [32] G. A. Gray und T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3857 (1976).
- [33] G. J. Martin, M. Sanchez und M.-R. Marre, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 4989.
- [34] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **39b**, 533 (1984).
- [35] I. J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **73**, 722 (1977).
- [36] W. McFarlane und B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2351.
- [37] B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta* **40A**, 963 (1984).
- [38] J.-P. Gouesnard, J. Dorie und G. J. Martin, *Can. J. Chem.* **58**, 1295 (1980).
- [39] R. B. King und T. F. Korenowski, *Inorg. Chem.* **10**, 1188 (1971).
- [40] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.* **118**, 574 (1985).
- [41] G. M. Gray und C. S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.* **241**, 201 (1983).