

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXVIII¹⁾

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von
Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen, VIII²⁾

C, Cr-Wanderung von SeR in $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SeR})\text{NEt}_2]$:

Kinetische, mechanistische und präparative Untersuchungen

Helmut Fischer, Ernst Otto Fischer*, Dieter Himmelreich,
Ruifang Cai, Ulrich Schubert und Klaus Ackermann

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 11. Februar 1981

Beim Erwärmen in Lösung lagern sich die [(Arylseleno)(diethylamino)carben]pentacarbonylchrom-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SeR})\text{NEt}_2]$, (**2**) [$\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ (**a**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (**b**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ (**c**), C_6H_5 (**d**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (**e**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (**f**), $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ (**g**)] unter CO-Abspaltung und C, Cr-Wanderung von SeR zu den entsprechenden *trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl(diethylaminocarbonyl)chrom-Komplexen, *trans*- $\text{RSe}(\text{CO})_4\text{CrCNEt}_2$, (**3a–g**) nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung um. Freies Kohlenmonoxid ist ohne, die Polarität des Solvens sowie die Art des Substituenten R sind nur von geringem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Aktivierungsenthalpien betragen $\Delta H^\ddagger = 101\text{–}104\text{ kJ mol}^{-1}$, die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger = 27\text{–}33\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Zusatz von PPh_3 zu Lösungen von **2d** beeinflusst zwar die Umlagerungsgeschwindigkeit nicht, man erhält jedoch *mer*-($\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SePh})\text{CrCNEt}_2$ (**4d**) als Reaktionsprodukt. Photolyse von **2d** in THF in Anwesenheit von PPh_3 liefert ebenfalls **4d**. Die Verbindungen **3a–d** und **4d** wurden analytisch und spektroskopisch gesichert, **3c** zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse.

Transition Metal Carbene Complexes, CXVIII¹⁾

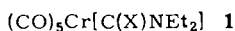
Kinetic and Mechanistic Investigations of Transition Metal Complex Reactions, VIII²⁾

C, Cr-Migration of SeR in $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SeR})\text{NEt}_2]$:

Kinetic, Mechanistic and Preparative Investigations

On heating in solution, [(arylseleno)(diethylamino)carbene]pentacarbonylchromium complexes, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SeR})\text{NEt}_2]$, (**2**) [$\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ (**a**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (**b**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ (**c**), C_6H_5 (**d**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (**e**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (**f**), $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ (**g**)] rearrange with CO-elimination and C, Cr-migration of SeR to form the corresponding *trans*-(arylseleno)tetracarbonyl(diethylaminocarbonyl)chromium complexes, *trans*- $\text{RSe}(\text{CO})_4\text{CrCNEt}_2$, (**3a–g**). The rearrangement follows a first-order rate law. Free carbon monoxide does not influence the reaction rate whereas the polarity of the solvent and the type of the substituent R only influence the rate of the reaction to a very small extent. The activation enthalpies are $\Delta H^\ddagger = 101\text{–}104\text{ kJ mol}^{-1}$, the activation entropies $\Delta S^\ddagger = 27\text{–}33\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Addition of PPh_3 to solutions of **2d** does not influence the rate of the rearrangement but leads to a different reaction product, *mer*-($\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\text{SePh})\text{CrCNEt}_2$ (**4d**). Complex **4d** is also formed by photolysis of **2d** in the presence of PPh_3 . The compounds **3a–d** and **4d** are characterized by analytical and spectroscopic means, **3c** additionally by an X-ray analysis.

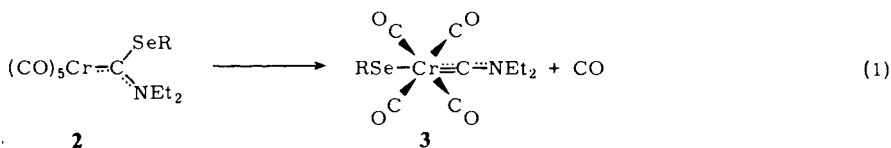
Pentacarbonyl(diethylaminocarben)chrom(0)-Komplexe **1** zeichnen sich durch eine ungewöhnliche Besonderheit aus: Während einige Vertreter von **1** ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SnPh}_3$)³⁻⁶ sich in Lösung



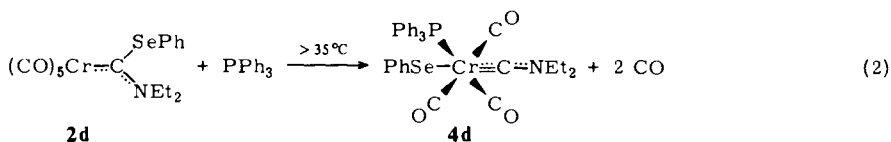
und zum Teil auch in Substanz unter CO-Abspaltung und C, Cr-Wanderung der Gruppe X zu den entsprechenden *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-Verbindungen *trans*-X(CO)₄-CrNEt₂ umlagern, konnte in anderen Fällen wiederum ($X = \text{F}, \text{CN}, \text{NCS}, \text{NCO}, \text{SiPh}_3$)^{6,7} ein entsprechendes Reaktionsverhalten bisher nicht beobachtet werden. Von besonderem Interesse für das Studium der Faktoren, die (a) das Auftreten bzw. Nichtauftreten und (b) die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaktion bestimmen, sind daher Komplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{YZ})\text{NEt}_2]$, in denen das an den Carben-Kohlenstoff gebundene Atom Y konstant gehalten wird, die elektronischen und sterischen Verhältnisse der wandernden Gruppe YZ dagegen durch unterschiedliche Wahl von Z beeinflusst werden können. Wir synthetisierten daher eine Reihe von [(Arylseleno)(diethylamino)carben]pentacarbonylchrom(0)-Komplexen (**2**) und untersuchten ihr Reaktionsverhalten bei der Thermolyse in Lösung.

Präparative Ergebnisse

Beim Erwärmen in Lösung (CH₂Cl₂ bzw. 1,1,2-Trichlorethan) auf Temperaturen über 30°C lagern sich [(Arylseleno)(diethylamino)carben]pentacarbonylchrom(0)-Komplexe (**2a-g**) spontan unter CO-Abspaltung und C, Cr-Wanderung der Arylselenogruppe zu den entsprechenden *trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-Komplexen (**3a-g**) um [Gl. (1)].



	a	b	c	d	e	f	g
R	4-C ₆ H ₄ CF ₃	4-C ₆ H ₄ Br	4-C ₆ H ₄ F	C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₄ CH ₃	4-C ₆ H ₄ OCH ₃	1-Naphthyl



Die Komplexe **3a-d** wurden isoliert, **3e-g** nur spektroskopisch nachgewiesen. Erstere sind orange Festkörper, die in unpolaren Solventien mäßig, in polaren dagegen sehr gut löslich sind. Sie sind thermolabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur auch in Substanz bereits innerhalb weniger Minuten. Ob die Umlagerung [Gl. (1)] auch im Festkörper erfolgt, konnte nicht überprüft werden, da sich die Verbindungen **3** wesentlich schneller zersetzen als **2a-g**.

Erwärmt man Lösungen von **2d** in CH_2Cl_2 bzw. 1,1,2-Trichlorethan in Anwesenheit von Triphenylphosphan, so erhält man *mer*-Tricarbonyl(diethylaminocarbin)(phenylseleno)(triphenylphosphan)chrom (**4d**) [Gl. (2)]. Bei Verwendung von PPh_3 im Überschuß läßt sich eine eventuelle intermediäre Bildung von **3d** nicht feststellen.

Entsprechend erhält man beim Erwärmen einer Lösung von **2g** in 1,1,2-Trichlorethan in Anwesenheit von PPh_3 im Überschuß den zu **4d** analogen Naphthylseleno-Komplex **4g**. **4d** wurde isoliert, **4g** spektroskopisch nachgewiesen. **4d** ist orangefarben, in polaren Lösungsmitteln gut löslich und thermisch wesentlich stabiler als **3d**.

Bei der Photolyse einer Lösung von **2d** in Tetrahydrofuran in Anwesenheit von PPh_3 (**2d**: $\text{PPh}_3 = 1:1$) bei $< -10^\circ\text{C}$ erhält man überraschenderweise ebenfalls **4d** [Gl. (3)].

Die zunächst erwartete Bildung von *cis*-Tetracarbonyl[(diethylamino)(phenylseleno)carbin](triphenylphosphan)chrom konnte nicht beobachtet werden.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Komplexe **3a–d** (Tab. 1) zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in unpolaren Solventien drei Absorptionen. In polaren Lösungsmitteln (z. B. 1,1,2-Trichlorethan) beobachtet man zusätzlich noch eine vierte als Schulter ausgebildete Bande bei ca. 2020 cm^{-1} . Die Intensitätsverteilung der Absorptionen ist derjenigen der *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)halogenchrom-Komplexe sehr ähnlich, die Lage der Banden, die von der Art des an das Selenatom gebundenen Substituenten nahezu unabhängig ist, ist jedoch um ca. 20 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben. Die Intensitätsverteilung der CO-Streckschwingungen, die sich von derjenigen der Carbin-Komplexe *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCR}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{M} = \text{Cr, W}$; $\text{R} = \text{Me, Ph}$) stark unterscheidet, läßt auf eine starke Störung der koplanaren Anordnung aller vier CO-Gruppen in Lösung schließen. Die $\nu[\text{C}(\text{Carbin})\equiv\text{N}]$ -Schwingung von **3a–d** liegt im Bereich von $1575\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$, nahezu unabhängig von der Art des Substituenten R. Sie ist gegenüber der $\nu[\text{C}(\text{Carben})\equiv\text{N}]$ in **2a–d** um ca. 60 cm^{-1} nach kürzeren Frequenzen hin verschoben, entsprechend einem hohen π -Bindungsanteil der C(Carbin)–N-Bindung.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionen der Komplexe **3a–g** in cm^{-1} in 1,1,2-Trichlorethan (T) bzw. Methylcyclohexan (M)

Komplex	Solvens	$\nu(\text{C}=\text{O})$			$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	
3d	T	2080 vw	2024 m, sh	2018 vs	1976 vs	1580
	M	2077 vw		2017 vs	1982 vs	
b	T	2078 vw	2024 m, sh	2009 vs	1976 vs	1578
	M	2073 vw		2012 vs	1981 vs	
c	T	2077 w	2020 m, sh	2006 vs	1975 vs	1580
	M	2076 vw		2014 vs	1979 vs	
d	T	2078 vw	2022 m, sh	2007 vs	1976 vs	1575
	M	2074 vw		2013 vs	1980 vs	
e	T	2077 vw	2021 m, sh	2005 vs	1974 vs	
f	T	2076 w	2021 m, sh	2006 vs	1974 vs	
g	T	2077 w	2021 m, sh	2007 vs	1975 vs	

Die Verbindungen **4d** und **4g** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich drei Absorptionen (**4d**: 2023 m, 1965 s, 1933 vs cm^{-1} ; **4g**: 2025 m, 1964 s, 1936 vs cm^{-1} , jeweils in 1,1,2-Trichlorethan). Dies steht in Einklang mit einer meridionalen Stellung der drei CO-Liganden. Eine solche Anordnung wurde bisher stets bei phosphansubstituierten Halogen-carbin-Komplexen aufgefunden^{2,8)}. Carbin- und Phosphan-Ligand sind dabei zueinander *cis*-ständig, so daß auch für **4d** und **4g** eine ähnliche Anordnung angenommen werden kann. Die $\nu[\text{C}(\text{Carbin})=\text{N}]$ -Absorptionen liegen bei 1553 (**4d**) bzw. 1552 cm^{-1} (**4g**). Der Austausch eines CO-Liganden gegen PPh_3 führt erwartungsgemäß zu einer Verschiebung der $\text{C}=\text{N}$ -Bande um ca 25 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen hin.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) weisen bei -30°C neben einem Multipllett für die Phenyl-, ein Triplet für die NCH_2CH_3 - und ein Quartett für die NCH_2CH_3 -Protonen auf, entsprechend einer Gleichwertigkeit beider $\text{N}(\text{Et})$ -Gruppen.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen von **3a–d** und **4d** bei -30°C

Komplex	$-\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{SeC}_6\text{H}_5$	$-\text{SeC}_6\text{H}_4\text{R}$	C_6H_5
3a ^{a)}	1.35 (t, 6)	3.58 (q, 4)		7.54 (m, 4)	
3b ^{a)}	1.33 (t, 6)	3.53 (q, 4)		7.48 (m, 4)	
3c ^{a)}	1.38 (t, 6)	3.60 (q, 4)		7.42 (m, 4)	
3d ^{a)}	1.40 (t, 6)	3.67 (q, 4)	7.81 (m, 5)		
4d ^{b)}	0.98 (t, 6)	2.93 (q, 4)			7.53 (m, 20)

a) $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, δ -Werte in ppm rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$. – b) $[\text{D}_2]\text{Dichlormethan}$, δ -Werte in ppm rel. CDHCl_2 .

Kinetische Untersuchungen

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Abreaktion von **2a–g** nach **3a–g** in 1,1,2-Trichlorethan sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Anwesenheit von freiem CO im Solvens beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Die Umlagerung der Komplexe **2** erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung: $-d[2]/dt = k[2]$. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k bei 40°C (Tab. 4) zeigt einen nur sehr kleinen Einfluß des Substituenten R. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den k -Werten, die zwischen $1.18 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $2.70 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ liegen, und den Hammettschen σ -Konstanten läßt sich nicht feststellen. Die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger sind entsprechend im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig von der Art des Substituenten R und vergleichbar den für die Umlagerung von Pentacarbonyl[(diethylamino)(triphenylstannyl)carben]chrom gefundenen Werten [$\Delta H^\ddagger = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]⁹⁾.

Stellvertretend für die Umlagerungen von **2a–g** wurde diejenige von **2d** sehr genau untersucht:

(a) Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur gering. Der Ersatz von Octan ($\epsilon_{20} = 1.95$) als Solvens durch das polare Nitromethan ($\epsilon_{20} = 37.5$) führt lediglich zu einer Reaktionsbeschleunigung um ca. 55% (Tab. 5). Im allgemeinen läßt sich mit ansteigender Polarität des Lösungsmittels eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen. Eine Ausnahme bildet lediglich Octan (Tab. 5).

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k der Umlagerung von **2a–g** zu **3a–g** in 1,1,2-Trichlorethan (Komplekonzentration 5 mmol/l, CO als Schutzgas)

Komplex	Temp. [°C]	$k \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	Komplex	Temp. [°C]	$k \cdot 10^3$ [s ⁻¹]
2a	30.1	0.718	2e	31.8	0.670
	35.3	1.48		40.0	2.02
	43.1	4.11		46.5	4.58
	48.5	7.79		52.5	9.86
	54.0	14.9		56.8	15.8
2b	35.7	1.12	2f	35.3	0.804
	41.5	2.43		43.1	2.25
	48.7	5.88		48.9	4.68
	54.2	11.2		54.4	8.91
2c	58.0	17.7	2g	58.1	13.7
	34.6	0.780		37.5	0.847
	40.4	1.69		44.2	2.00
	46.5	3.66		48.5	3.50
	54.0	9.23		54.3	7.00
2d	58.9	15.9	59.4	12.5 ^{b)}	
	30.4	0.668			
	37.0	1.63			
	41.9	3.03			
	47.2	5.85			
	47.2	5.88 ^{a)}			
	54.2	13.4			

a) Zusatz von 0.150 mol/l PPh₃ zur Lösung. – b) Zusatz von 0.100 mol/l PPh₃ zur Lösung.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bei 40°C und Aktivierungsparameter^{a)} der Umlagerung von **2a–g** zu **3a–g** in 1,1,2-Trichlorethan

Komplexe	$k \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	ΔH^* [kJ · mol ⁻¹]	ΔS^* [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
2a	2.70	102	31
b	1.97	102	30
c	1.60	103	30
d	2.38	101	28
e	2.01	104	33
f	1.50	103	29
g	1.18	103	27

a) Fehlergrenzen: $\Delta H^* = \pm 3$ kJ mol⁻¹, $\Delta S^* = \pm 6$ J mol⁻¹ K⁻¹.

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k der Umlagerung von **2d** zu **3d** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 41.7°C (Komplekonzentration 2.5 mmol/l)

Solvens	ϵ_{20} ^{a)}	$k \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	Solvens	ϵ_{20} ^{a)}	$k \cdot 10^3$ [s ⁻¹]
Octan	1.95	2.86	1,1,2-Trichlorethan	7.52	3.01
Dibutylether	3.08	2.27	1,2-Dichlorethan	10.6	3.20
1,2-Dibromethan	4.85	2.86	Nitromethan	37.5	4.43

a) Dielektrizitätskonstante bei 20.0°C.

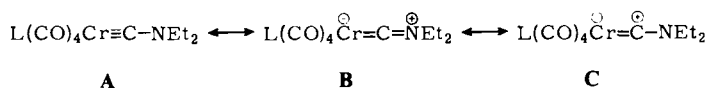
(b) Sowohl Radikalinitiatoren (Azobis(isobutyronitril)) als auch Radikalfänger (Hydrochinon) sind ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

(c) Freies CO beeinflusst die Umlagerungsgeschwindigkeit nicht. Auch unter 80 atm CO-Druck läßt sich keine signifikante Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen.

(d) Zusatz von Triphenylphosphan im Überschuß zur Reaktionslösung verändert die Geschwindigkeit der Abnahme des Ausgangskomplexes ($-d[2]/dt$) *nicht*. Man erhält jedoch als Reaktionsprodukt **4d** ohne nachweisbare Bildung von **3d**. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man bei der Umlagerung von **2g** in Anwesenheit von PPh_3 .

Röntgenstrukturanalyse von **3c**

Es liegt eine Reihe von Strukturuntersuchungen von Diethylaminocarbin-Komplexen des Chroms mit unterschiedlichen Liganden *cis* und *trans* zum Carbin-Rest vor. Diese wurden kürzlich zusammenfassend diskutiert und mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen interpretiert¹⁰. Danach sind Aminocarbin-Komplexe besser als Heterocumulene zu beschreiben, in denen der $Cr-C_{\text{Carbin}}$ -Bindungsgrad zwischen zwei und drei und der $C_{\text{Carbin}}-N$ -Bindungsgrad zwischen eins und zwei liegt.



Welcher der mesomeren Grenzformen im Einzelfall stärkeres Gewicht zukommt, hängt von der Art des Liganden L ab. Wird im $(CO)_5Cr$ -Fragment die *trans*-ständige CO-Gruppe durch einen besseren σ -Donor (etwa R_3P) oder einen π -Donor (etwa Halogen) ersetzt, erhöht sich in dieser Reihenfolge die Lage der HOMO's des $L(CO)_4Cr$ -Fragmentes. In diese MO's, die die π -Bindung zum Carbin-Liganden bewirken (e_s und e_a , die etwa d_{xz} und d_{yz} entsprechen, $Cr-Carbin = z$ -Achse), sind bei π -Donor-Liganden L dessen p-Orbitale antibindend eingemischt. Mit Anstieg der HOMO's erhöht sich auch die Fähigkeit des Fragments gegenüber dem Carbinliganden als π -Donor zu wirken und mit der Aminogruppe um die Ausbildung von π -Bindungen zum Carbin-Kohlenstoff zu konkurrieren; d. h. die mesomere Grenzform **A** erhält stärkeres Gewicht.

Der in **3c** röntgenographisch ermittelte $Cr-C_{\text{Carbin}}$ -Abstand (Tab. 7) von 175.0(12) pm und der $C_{\text{Carbin}}-N$ -Abstand von 127.8(15) pm zeigen, daß die π -Donorfähigkeit des $PhSe(CO)_4Cr$ -Fragmentes zwischen dem des $(CO)_5Cr$ - und des $Br(CO)_4Cr$ -Fragmentes liegt¹⁰, daß also zur Beschreibung von **3c** die mesomeren Grenzformen **A** und **B** etwa gleich stark herangezogen werden müssen.

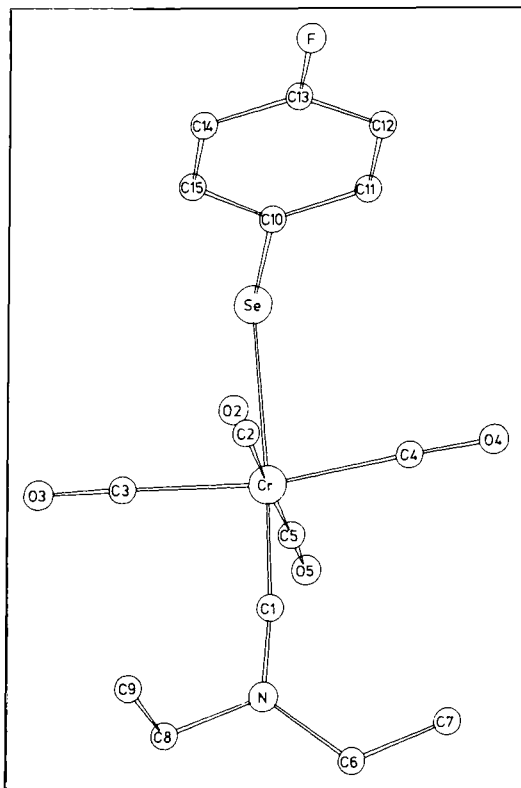
Während im $Br(CO)_4Cr$ -Fragment sowohl das e_a - als auch das e_s -MO π -Anteile des Halogens enthalten, also entartet bleiben, ist im $PhSe(CO)_4Cr$ -Fragment nur noch ein p-Orbital am Se vorhanden, das mit einem der beiden Orbitale am Metall π -wechselwirken kann. Welches der beiden Metallorbitale beeinflusst wird, läßt sich in **3c** aus der Stellung der Ebene Cr, Se, C10 (das p-Orbital an Se ist senkrecht dazu) zu den CO-Gruppen (71.4° zur Ebene C1, C3, C4, Se, Cr) leicht feststellen. Als Folge dieser

Tab. 6. Atomparameter von **3c**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Se	0.1098(2)	-0.0182(1)	0.0725(1)	H71	-0.2153	0.5486	0.2097	5.0
Cr	0.0771(3)	0.2231(2)	0.0919(1)	H61	0.0557	0.6265	0.1745	5.0
C1	0.0619(17)	0.3896(11)	0.1021(4)	H62	-0.1167	0.6483	0.1318	5.0
N	0.0638(14)	0.5124(9)	0.1064(4)	H72	-0.0771	0.4347	0.2017	5.0
C6	-0.036(2)	0.583(1)	0.149(1)	H73	-0.2495	0.4566	0.1591	5.0
C7	-0.153(2)	0.504(1)	0.182(1)	H82	0.1478	0.6826	0.0735	5.0
C8	0.183(2)	0.590(1)	0.071(1)	H81	0.1624	0.5673	0.0335	5.0
O9	0.381(3)	0.581(2)	0.087(1)	H91	0.4094	0.6134	0.1263	5.0
C2	0.326(2)	0.225(1)	0.129(1)	H92	0.4672	0.6286	0.0659	5.0
O2	0.4713(13)	0.2356(9)	0.1511(4)	H93	0.4288	0.4930	0.0892	5.0
C3	0.183(2)	0.243(1)	0.020(1)	H11	0.1564	-0.1155	0.1871	5.0
O3	0.2454(13)	0.2586(10)	-0.0203(4)	H12	0.4184	-0.1736	0.2509	5.0
C4	-0.019(2)	0.171(1)	0.161(1)	H14	0.7766	-0.1095	0.1353	5.0
O4	-0.0797(15)	0.1425(9)	0.2018(4)	H15	0.5178	-0.0403	0.0719	5.0
O5	-0.1724(19)	0.2195(12)	0.0565(5)					
O5	-0.3215(13)	0.2243(10)	0.0360(4)					
C10	0.3203(16)	-0.0694(10)	0.1247(5)					
C11	0.284(2)	-0.110(1)	0.177(1)					
C12	0.435(2)	-0.151(1)	0.214(1)					
C13	0.613(2)	-0.147(1)	0.196(1)					
F	0.7649(13)	-0.1790(9)	0.2332(4)					
C14	0.650(2)	-0.108(1)	0.145(1)					
C15	0.4984(20)	-0.0705(11)	0.1087(5)					

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Se	3.84(7)	2.31(6)	2.89(6)	0.01(6)	-0.76(5)	-0.58(5)
Cr	2.6(1)	2.2(1)	1.8(1)	-0.0(1)	-0.0(1)	-0.0(1)
C1	4.1(7)	2.3(6)	1.8(6)	0.4(6)	-0.3(5)	0.3(4)
N	3.8(5)	2.1(5)	3.7(5)	-0.0(5)	0.6(4)	-0.6(4)
C6	7.3(11)	4.0(8)	6.9(11)	0.2(8)	1.3(9)	0.2(7)
C7	8.3(10)	4.8(9)	5.1(8)	0.7(9)	1.5(7)	-2.1(7)
O8	5.8(9)	2.9(7)	6.6(10)	-1.7(7)	-0.3(8)	1.2(7)
O9	5.8(10)	6.6(11)	12.4(15)	-1.2(9)	1.6(10)	3.3(10)
O2	4.7(8)	1.7(6)	3.3(6)	0.5(6)	0.8(6)	-0.7(5)
O2	4.2(5)	5.4(6)	4.4(5)	0.3(5)	-1.5(4)	-0.5(4)
O3	2.8(7)	5.4(8)	2.9(6)	-0.8(6)	-0.8(5)	-0.4(6)
O3	4.6(5)	7.0(6)	2.6(4)	-1.2(5)	0.7(4)	-0.3(5)
C4	3.3(7)	2.9(6)	4.1(7)	-1.1(6)	0.4(6)	-1.5(6)
O4	6.2(6)	5.6(6)	2.7(5)	-0.5(5)	1.1(4)	0.3(4)
O5	3.4(7)	3.2(6)	2.4(6)	-0.2(6)	0.9(5)	0.6(5)
O5	3.8(5)	5.6(6)	4.5(5)	0.5(5)	-0.7(4)	1.1(4)
C10	2.0(6)	1.8(5)	2.3(6)	-0.2(4)	-0.3(5)	-0.2(4)
C11	2.7(6)	3.9(7)	3.4(7)	0.5(6)	-0.4(5)	-0.1(5)
C12	4.5(8)	6.7(9)	2.3(6)	1.2(7)	0.2(6)	0.1(6)
C13	4.2(8)	3.4(7)	4.8(8)	1.3(6)	-2.1(7)	-0.4(6)
F	6.2(5)	7.9(6)	6.4(5)	2.0(5)	-2.9(4)	-0.3(4)
C14	2.9(7)	2.7(6)	5.3(9)	-0.3(6)	-0.5(6)	-0.6(6)
C15	4.3(8)	2.5(6)	2.7(6)	-0.3(6)	0.6(6)	-0.4(5)

Wechselwirkung spalten die beiden Niveaus am Metall energetisch auf. Eine analoge Situation wurde bei *mer*-Br(Ph₃P)(CO)₃CrCNEt₂ durch den Einfluß des *cis*-PPh₃-Liganden gefunden¹⁰. Die Aufhebung der Entartung hat zur Folge, daß es für die Aminoebene des Carbinliganden eine Vorzugsorientierung gibt, in der das günstigere Donororbital am Metall Bestandteil des Heteroallen-Systems ist. Tatsächlich findet man bei **3c** die theoretisch vorhersagbare Geometrie vor: die Aminoebene (C1, N, C6, C8) ist mit 16.6° nur wenig gegen die Ebene C1, C3, C4, Se, Cr gedreht und steht mit 92.2° annä-

Tab. 7. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **3c**

Cr - Se	256.2(2)	O2 - O2	112(2)
Cr - C1	175.0(12)	O3 - O3	112(2)
Cr - C2	190.3(14)	O4 - O4	113(2)
Cr - C3	194.5(13)	O5 - O5	113(2)
Cr - C4	193.4(14)	Se - C10	194.3(11)
Cr - C5	189.5(13)	C1 - N	127.8(15)
C1 - Cr - Se	176.9(4)	O2 - Cr - O3	90.6(6)
C1 - Cr - O2	89.4(6)	O2 - Cr - O4	88.3(6)
C1 - Cr - O3	92.9(6)	O2 - Cr - O5	178.8(6)
C1 - Cr - C4	97.2(6)	O3 - Cr - O4	169.8(6)
C1 - Cr - C5	91.0(6)	O3 - Cr - O5	90.6(6)
Se - Cr - C2	90.1(4)	O4 - Cr - O5	90.6(6)
Se - Cr - C3	84.0(4)	Cr - C1 - N	174.5(10)
Se - Cr - C4	85.9(4)	Cr - Se - C10	103.0(3)
Se - Cr - C5	89.5(4)	C1 - N - O6	123(1)
		C1 - N - O8	120(1)

Abb.: Perspektivische Ansicht von **3c** mit Atomnummerierung. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

hernd senkrecht auf der Ebene Cr, Se, C10. Als weitere Konsequenz der Entartung der genannten Metallorbitale finden sich paarweise unterschiedliche CO-Liganden. Während die annähernd in der Aminoebene liegenden CO-Gruppen C3/O3 und C4/O4-Abstände von 194.5(13) bzw. 193.4(14) pm aufweisen und deutlich zum PhSe-Liganden hin gebogen sind ($\text{Se-Cr-C3 } 84.0(4)^\circ$, $\text{Se-Cr-C4 } 85.9(4)^\circ$), sind die dazu senkrechten Bindungen Cr-C2 und Cr-C5 mit 190.3(14) bzw. 189.5(13) pm deutlich verkürzt und die Winkel $\text{Se-Cr-C2 } 90.1(4)^\circ$ und $\text{Se-Cr-C5 } 89.5(4)^\circ$ kaum verzerrt.

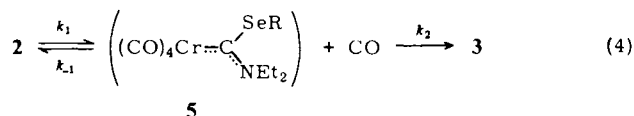
Diskussion

Mit den Komplexen **3a-d** gelang es erstmals Carbinokomplexe darzustellen, in denen ein Element der VI. Hauptgruppe *trans*-ständig zum Carbinliganden an das Zentralmetall gebunden ist. Bei früheren Versuchen, in Analogie zum Austausch von Bromid in *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCPH}$ durch $[(\text{CO})_5\text{M}]^-$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)^{11,12} oder Iodid¹² bzw. von BF_4^- in *trans*- $\text{BF}_4(\text{CO})_4\text{WCPH}$ durch SCN^- , CN^- oder PPh_3 ¹³, mittels nucleophiler

Substitution Br^- in $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{MCC}_6\text{H}_4\text{R}$ durch HO^- ($\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R} = \text{Me}$) oder EtO^- ($\text{M} = \text{W}$; $\text{R} = \text{H}$) zu ersetzen, wurden nicht die entsprechenden *trans*-Hydroxy- bzw. Ethoxyarylcargin-Komplexe isoliert, sondern ein Angriff des Nucleophils an einem der *cis*-Kohlenmonoxid-Liganden beobachtet. Die Aufarbeitung der Primärprodukte mit HCl lieferte schließlich *p*-Tolylelessigsäure bzw. Phenylelessigsäure-ethylester¹⁴⁾. Die Umsetzung von $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrPh}$ mit Thiophenolat wiederum ergab *S*-Phenyl-2-phenyl-2-(phenylthio)thioacetat¹⁵⁾, mit Selenophenolat hingegen wurden die Komplexe Pentacarbonyl(diphenyldiselenid)chrom und Bis- μ -phenylseleno-bis(tetracarbonylchrom)¹⁵⁾ erhalten. Die C,Cr-Wanderung von SeR liefert jetzt einen einfachen und mit hohen Ausbeuten verbundenen Zugang zu *trans*-Selenoaminocargin-Komplexen. Dieses Syntheseprinzip ist jedoch nur beschränkt auf andere Elemente der VI. Hauptgruppe anwendbar. So ließ sich bei $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{OEt}]$ keine analoge Reaktion feststellen, während sich beim entsprechenden (Diethylamino)(phenylthio)carben-Komplex zwar spektroskopisch noch die Bildung von Tetracarbonyl(diethylaminocargin)(phenylthio)chrom nachweisen läßt, allerdings verbunden mit einer Reihe von Nebenreaktionen¹⁶⁾.

In ihren spektroskopischen Eigenschaften und in ihrer Tendenz zur Umlagerung zu **3** sind die Komplexe **2** den Verbindungen **1** ($\text{R} = \text{Cl}$, SnPh_3) vergleichbar. Auch die Befunde der kinetischen und mechanistischen Untersuchungen der Umlagerungsreaktion sind nahezu gleich, so daß ein gleicher oder zumindest sehr ähnlicher Reaktionsablauf wahrscheinlich ist. Aufgrund der Reaktionsordnung, des geringen Lösungsmiteleinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit und der Unempfindlichkeit der Reaktion gegenüber Radikalfängern und -initiatoren scheiden sowohl ein heterolytischer als auch ein homolytischer Bruch der C(Carben)–Se-Bindung (ionischer bzw. radikalischer Mechanismus) für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus. Entsprechend konnte auch bei der Umlagerung von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Cl})\text{NEt}_2]$ keine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Cl^- -Zusatz festgestellt werden⁷⁾.

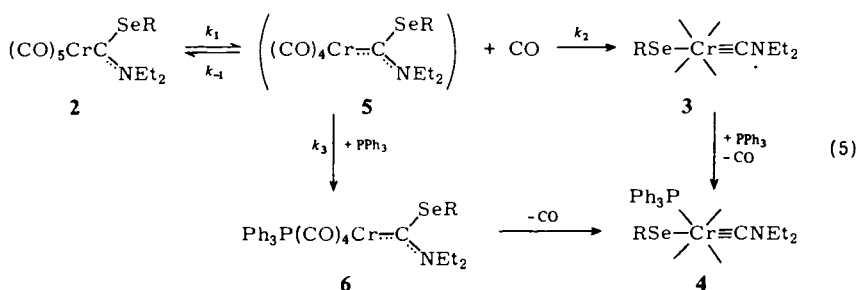
Aufgrund der kinetischen Ergebnisse kann zwischen einem intramolekularen Ablauf (C,Cr-Wanderung von SeR mit nachfolgender CO-Abspaltung) und einem Mechanismus, bei dem in der ersten Stufe ein Kohlenmonoxid-Ligand abgespalten wird (fünffach koordinierter Übergangszustand) und anschließend erst die SeR -Gruppe vom Carben-Kohlenstoffatom zum Zentralmetall wandert (Gl. 4), nicht unterschieden werden.



Letzterer Mechanismus erscheint zwar zunächst als unwahrscheinlich, da freies Kohlenmonoxid ohne Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist. Für den Fall, daß $k_2 \gg k_{-1}[\text{CO}]$ ist [Gl. (5)], ist allerdings auch bei 80 atm CO-Druck kein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

Die Umlagerung in Anwesenheit von Triphenylphosphan, bei der nicht **3**, sondern die Komplexe **4** als Reaktionsprodukte isoliert werden, liefert ebenfalls keine eindeutige Entscheidung zugunsten eines der beiden Reaktionswege. Die Entstehung der Kom-

plexe **4** über die Sequenz $2 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 4$ [Gl. (5)] kann jedoch ausgeschlossen werden, da (a) weder eine intermediäre Bildung von **6** noch (b) eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit (wie sie für die Umlagerung bei Wechsel von **2** zu **6** erfolgen sollte) nachgewiesen werden konnte. Für den Fall, daß $k_2 \gg k_3[\text{PPh}_3]$ ist, wäre dies auch nicht zu erwarten.



Die Verbindungen **4** dürften somit über die Folge $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ gebildet werden. Dies steht in Einklang mit Messungen der Substitutionsgeschwindigkeit von CO gegen PPh_3 in **3d**: bei 40°C in 1,1,2-Trichlorethan erfolgt die Substitution $3\text{d} \rightarrow 4\text{d}$ (Reaktion erster Ordnung) um den Faktor 270 *schneller* als die Umlagerung $2\text{d} \rightarrow 3\text{d}$ ¹⁷⁾. Die Bildung von **3d** kann somit unter diesen Umständen nicht nachgewiesen werden.

Der Versuch, **6d** auf photochemischem Wege durch Umsetzung von **2d** mit PPh_3 bei -10°C darzustellen (Hartshorn und Lappert¹⁸⁾ berichten über die Bildung von *cis*- $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{Cl})\text{NMe}_2]$ bei der Photolyse von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Cl})\text{NMe}_2]$ in Anwesenheit von PPh_3 bei -10°C , scheiterte: nicht **6d** sondern **4d** wurde isoliert. Für die Bildung von **6d** ergaben sich keine Hinweise, Aussagen über den Mechanismus der Reaktion von Gl. (1) lassen sich hieraus jedoch nicht treffen.

Überraschend ist zunächst der äußerst geringe Einfluß der an das Selenatom gebundenen Gruppe auf die Umlagerungsgeschwindigkeit. Da die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von **2a–g** ebenfalls nahezu substituentenunabhängig sind, drängt sich die Vermutung auf, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Cr–CO-Bindungsbruch erfolgt. In Tab. 8 sind daher die CO-Kraftkonstanten für eine Reihe analoger Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{X})\text{NEt}_2]$ (**1**) zusammengestellt. Nimmt man an, daß die zum Carbenliganden *trans*-ständige CO-Gruppe eliminiert wird, dann sollten sich die Komplexe mit den größten k_1 -Werten auch am schnellsten umlagern. In diesem Fall wird jedoch nicht verständlich, warum **8** ($k_1 = 1535 \text{ N/m}$), **12** ($k_1 = 1527 \text{ N/m}$) und **2d** ($k_1 = 1526 \text{ N/m}$) annähernd gleich schnell abreagieren, für **7** ($k_1 = 1535 \text{ N/m}$) und **9** ($k_1 = 1524 \text{ N/m}$) hingegen keinerlei Tendenz zur Umlagerung feststellbar ist. Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Bruch einer *cis*-ständigen Cr–CO-Bindung bestimmt wird, sollte sich aufgrund der k_2 -Werte folgende Abstufung für die Geschwindigkeitskonstanten k ergeben: **8** > **2d** > **12** (gefunden: **12** > **2d** > **8**). Schneller als **8** sollten dann die nicht mehr isomerisierenden Komplexe **7** und **11** abreagieren und etwa gleich schnell als **2d** das ebenfalls stabile **10**. Die Ergebnisse der IR-Untersuchungen von **1** bestätigen den aus den Spektren von **2a–g** vermuteten dissoziativen Mechanismus nicht, sondern scheinen ihm eher zu widersprechen.

Tab. 8. CO-Kraftkonstanten (in N/m) verschiedener $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{X})\text{NET}_2]$ -Komplexe^{a)}

	X	k_1	k_2
7	F	1535	1595
8	Cl	1535	1592
9	OEt	1524	1566
2d	SePh	1526	1580
10	NCO	1533	1580
11	CN	1549	1604
12	SnPh ₃	1527	1572

a) Bestimmung der IR-Spektren in Methylcyclohexan.

Die annähernde Substituentenunabhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von **2a–g** steht jedoch auch mit einem intramolekularen Ablauf des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts in Einklang, zumal $^1\text{H}\{^{77}\text{Se}\}$ -NMR-Doppelresonanzstudien einer Reihe von $\text{MeSeC}_6\text{H}_4\text{R}$ -Verbindungen¹⁹⁾ einen vergleichsweise sehr geringen Einfluß von Substituenten in *para*-Stellung auf die Lage der Selenresonanz ergaben. Damit dürften sich die elektronischen Verhältnisse des an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen Selen in den Komplexen **2** beim Gang von **2a–g** ebenfalls nur geringfügig ändern.

Die Umlagerung [Gl. (1)] sollte somit am besten durch eine intramolekulare Wanderung von SeR zum Zentralmetall im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu beschreiben sein, zweifellos verbunden mit der gleichzeitigen Aufweitung einer Metall-Carbonyl-Bindung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für eine wertvolle Sachbeihilfe sowie dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium für Herrn Ruifang Cai (Fudan Universität, Schanghai).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.063–0.2 mm, Fa. Merck) N_2 -gesättigt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren; die Werte sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

Ausgangsverbindungen: Die Komplexe **2a–g** wurden nach Literaturangaben dargestellt¹⁾. Triphenylphosphan war ein Produkt der Fa. Merck.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3a–d: 2.0 mmol **2a–d** in 30 ml CH_2Cl_2 werden im Autoklaven unter 10 atm CO-Druck 25 min (**2a, d**), 30 min (**2b**) bzw. 40 min (**2c**) auf 40°C erwärmt. Nach Abkühlung der Lösung auf –30°C wird der Überdruck aufgehoben und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisation des Rückstands aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) liefert **3a–d** als analysenreine, orangefarbene Kristallpulver.

Im Fall von **2b** wird das Rohprodukt vor der Umkristallisation an Kieselgel mit Ether/ CH_2Cl_2 (4:1) bei –30°C chromatographiert.

trans-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)[4-(trifluormethyl)phenylseleno]chrom (3a): Schmp. 38°C (Zers.), Ausb. 74% (bez. auf 2).

$C_{16}H_{14}CrF_3NO_4Se$ (472.2) Ber. C 40.69 H 2.99 Cr 11.01 F 12.06 N 2.97 Se 16.72
Gef. C 40.33 H 3.01 Cr 10.85 F 12.30 N 2.65 Se 17.20

trans-(4-Bromphenylseleno)tetracarbonyl(diethylaminocarbin)chrom (3b): Schmp. 68°C (Zers.), Ausb. 83% (bez. auf 2).

$C_{15}H_{14}BrCrNO_4Se$ (483.2) Ber. C 37.29 H 2.92 Br 16.54 Cr 10.76 N 2.90 O 13.25 Se 16.34
Gef. C 37.36 H 3.22 Br 15.30 Cr 10.59 N 2.54 O 13.14 Se 16.30

trans-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(4-fluorphenylseleno)chrom (3c): Schmp. 38°C (Zers.), Ausb. 85% (bez. auf 2).

$C_{15}H_{14}CrFNO_4Se$ (422.2) Ber. C 42.67 H 3.34 Cr 12.31 F 4.50 N 3.32 Se 18.70
Gef. C 42.49 H 3.31 Cr 12.23 F 4.60 N 3.21 Se 18.90

trans-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(phenylseleno)chrom (3d): Schmp. 55°C (Zers.), Ausb. 86% (bez. auf 2).

$C_{15}H_{15}CrNO_4Se$ (404.2) Ber. C 44.57 H 3.74 Cr 12.86 N 3.46 O 15.83 Se 19.53
Gef. C 44.39 H 3.76 Cr 12.77 N 3.39 O 16.29 Se 20.00

mer-Tricarbonyl(diethylaminocarbin)(phenylseleno)(triphenylphosphan)chrom (4d): 2.5 g (5.8 mmol) **2d** in 60 ml CH_2Cl_2 werden mit 1.44 g (5.5 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Die Lösung wird 20 min bei 40°C unter Rückfluß gerührt und anschließend sofort auf -30°C abgekühlt. Das Lösungsmittel wird bei -30°C i. Vak. entfernt, der Rückstand bei -25°C an Kieselgel mit Ether/ CH_2Cl_2 (1:1) chromatographiert. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) liefert **4d** als orangefarbenes Kristallpulver vom Schmp. 99°C (Zers.). Ausb. 1.48 g (40%, bez. auf **2d**).

$C_{32}H_{30}CrNO_3PSe$ (638.5) Ber. C 60.19 H 4.73 Cr 8.14 N 2.19 O 7.51 P 4.85 Se 12.36
Gef. C 59.64 H 4.79 Cr 8.12 N 2.17 O 7.59 P 4.71 Se 12.40

Photochemische Umsetzung von 2d mit Triphenylphosphan: Die Lösung von 5.5 g (12.7 mmol) **2d** und 3.3 g (12.7 mmol) Triphenylphosphan in 350 ml THF wird bei -30°C bis -10°C 1 h bestrahlt (Hg-Lampe, 150 W), wobei sie sich von gelb nach rotbraun verfärbt. Das Lösungsmittel wird bei 0°C i. Vak. abgezogen, der Rückstand bei -25°C an Kieselgel chromatographiert. Ein mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) abgetrennter gelber Vorlauf besteht aus unumgesetztem **2d**. Mit CH_2Cl_2 /Ether (1:1) wird eine braunrote Zone eluiert. Umfällung aus CH_2Cl_2 mit Pentan liefert ein orangefarbenes Kristallpulver, das durch IR-spektroskopischen Vergleich als **4d** identifiziert wird. Ausb. (Rohprodukt) 4.9 g (ca. 60%).

Röntgenstrukturanalyse von 3c

Zellparameter: monoklin, $a = 705.2(2)$, $b = 1038.0(4)$, $c = 2411.5(11)$ pm, $\beta = 94.49(5)^\circ$, $V = 1760 \cdot 10^6$ pm³. Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $d_{\text{ber.}} = 1.59$ gcm⁻³ (-10°C). Kristallgröße 0.3 × 0.15 × 0.2 mm.

Zellkonstanten und Raumgruppe wurden durch Präzessions-Aufnahmen bestimmt. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex P2₁-Vierkreis-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm, 3072 unabhängige Reflexe, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$). Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden teilweise nach idealer Geometrie berechnet und während der Verfeinerung konstant gehalten. Für 1721 Strukturparameter mit $F_o \geq 4.2 \sigma(F_o)$ konvergierte R_1 gegen 0.077 und R_2 gegen 0.069. In Tab. 6 sind die Atomparameter, in Tab. 7 ausgewählte Abstände und Winkel wiedergegeben.

Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden mit infrarotspektrometrischen Methoden durchgeführt. Abgewogene Proben von **2a–d** wurden in den berechneten Mengen an temperiertem Solvens (bzw. von Lösungen von PPh₃ in 1,1,2-Trichlorethan) schnell gelöst, die Lösung unmittelbar in die thermostatisierte IR-Küvette übergeführt und dann die Konzentrationsabnahmen von **2a–d** mit Hilfe der A₁-Strettschwingung der *cis*-ständigen CO-Liganden kontinuierlich über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten ermittelt.

Die bei der Umlagerung gebildeten Komplexe **3a–d** beginnen sich bereits im Verlauf der Messung wieder zu zersetzen. Nachdem sichergestellt war, daß freies Kohlenmonoxid ohne Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist, die Zersetzungsgeschwindigkeit von **3a–d** jedoch deutlich verringert, wurden CO-gesättigte Lösungsmittel und CO als Schutzgas verwendet. Die Temperatur wurde während der Umsetzungen mit vorher geeichteten Thermistoren bestimmt. Die beim Auftragen von $\log(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E_∞ = Extinktion nach Ende der Umlagerung) gegen die Zeit resultierenden Kurven waren mindestens im Bereich der ersten 80% der Umsetzung linear. Die Geschwindigkeitskonstanten waren mindestens innerhalb 5% reproduzierbar.

- 1) CXVII. Mitteil.: E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 3209 (1981), vorstehend.
- 2) VII. Mitteil.: H. Fischer, A. Motsch, U. Schubert und D. Neugebauer, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck.
- 3) H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine, Angew. Chem. **90**, 914 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 842 (1978).
- 4) E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **128**, C 49 (1977).
- 5) E. O. Fischer, R. B. A. Pardy und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **181**, 37 (1979).
- 6) E. O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R. B. A. Pardy, Angew. Chem. **91**, 929 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 871 (1979).
- 7) H. Fischer und A. Motsch, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 8) G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, Isr. J. Chem. **15**, 133 (1976/77).
- 9) H. Fischer, J. Organomet. Chem. **195**, 55 (1980).
- 10) U. Schubert, D. Neugebauer, H. Fischer, A. Motsch, P. Hofmann und B. E. R. Schilling, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 11) E. O. Fischer, G. Huttner, T. L. Lindner, A. Frank und F. R. Kreißl, Angew. Chem. **88**, 163 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 157 (1976).
- 12) E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl und P. Braunstein, Chem. Ber. **110**, 3139 (1977).
- 13) E. O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **111**, 2765 (1978).
- 14) E. O. Fischer und T. L. Lindner, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 713 (1977).
- 15) E. O. Fischer und W. Röhl, Angew. Chem. **92**, 206 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 205 (1980).
- 16) E. O. Fischer, H. Fischer und D. Wittmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17) H. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 18) A. J. Hartshorn und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 761.
- 19) W. McFarlane und R. J. Wood, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1397.

[47/81]