

Chem. Ber. 115, 1355–1362 (1982)

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von
Übergangsmetallkomplex-Reaktionen, XI¹⁾
Reaktionen von Komplexliganden, XXII²⁾

Kinetik und Mechanismus der Bildung von Tricarbonyl-(naphthol)chrom-Komplexen aus Pentacarbonyl-[(methoxy)(phenyl)carben]chrom(0) und Alkinen

Helmut Fischer*, Jochen Mühlemeier, Robert Märkl und Karl Heinz Dötz

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

Eingegangen am 10. August 1981

Pentacarbonyl[(methoxy)(phenyl)carben]chrom(0), $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}]$ (**1**), reagiert mit den Arylalkinen $p\text{-R}^1\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H, Me; R}^2 = \text{Ph, 4-C}_6\text{H}_4\text{Me, 4-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3, \text{Me}$) (**2a–e**) unter CO-Abspaltung zu substituierten Tricarbonyl(1-naphthol)chrom-Komplexen (**3a–e, 4a–d**) in Dibutylether nach folgendem Geschwindigkeitsgesetz: $-\text{d}[\mathbf{1}]/\text{d}t = \{k_1 k_2 [\mathbf{2}] / (k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\mathbf{2}])\} [\mathbf{1}]$. Die Aktivierungsparameter für die CO-Abspaltung sind: $\Delta H^\ddagger = 108 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 26 \pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Mit steigender Elektronendichte in der Dreifachbindung von **2a–e** nimmt die Geschwindigkeit der Umsetzung zu. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage eines dissoziativen Mechanismus diskutiert.

Kinetic and Mechanistic Investigations of Transition Metal Complex Reactions, XI¹⁾ Reactions of Complex Ligands, XXII²⁾

Kinetic and Mechanism of the Formation of Tricarbonyl(naphthol)chromium Complexes from Pentacarbonyl[(methoxy)(phenyl)carbene]chromium(0) and Alkynes

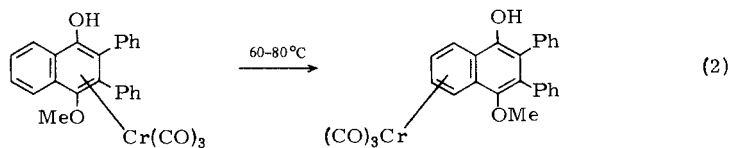
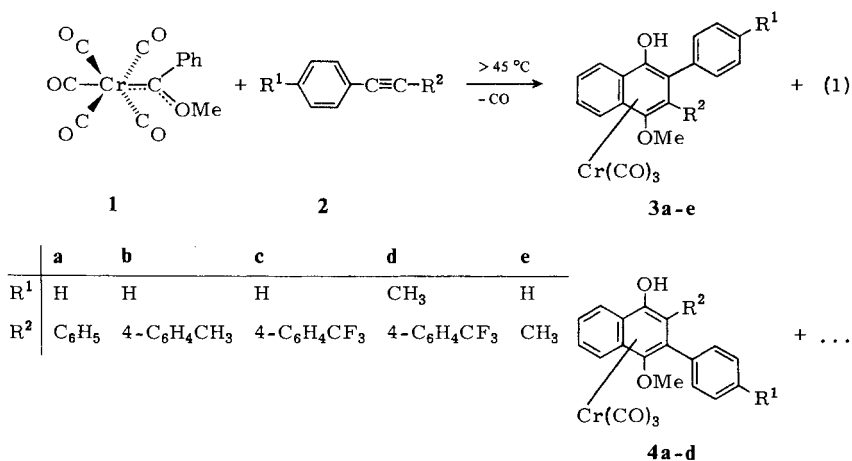
Pentacarbonyl[(methoxy)(phenyl)carbene]chromium(0), $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}]$ (**1**), reacts with arylalkynes $p\text{-R}^1\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H, Me; R}^2 = \text{Ph, 4-C}_6\text{H}_4\text{Me, 4-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3, \text{Me}$) (**2a–e**) with elimination of CO to give substituted tricarbonyl(1-naphthol)chromium complexes (**3a–e, 4a–d**) in dibutyl ether by the following rate law: $-\text{d}[\mathbf{1}]/\text{d}t = \{k_1 k_2 [\mathbf{2}] / (k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\mathbf{2}])\} [\mathbf{1}]$. The activation parameters for the CO-elimination reaction are: $\Delta H^\ddagger = 108 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 26 \pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The reaction rate increases with increasing electron density within the triple bond of **2a–e**. The results are discussed on the basis of a dissociative mechanism.

Pentacarbonyl[(methoxy)(phenyl)carben]chrom(0) (**1**) reagiert mit Aminoacetylenen unter Einschlebung der Mehrfachbindung in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und Bildung neuer Aminocarben-Komplexe³⁾. Aus den Ergebnissen der kinetischen Untersuchung dieser Reaktion wurde ein assoziativer Mechanismus mit einem Angriff des Inamins am Carbenkohlenstoff im ersten Reaktionsschritt abgeleitet⁴⁾. Bei der Umsetzung von **1** mit Diaryl-, Dialkyl- oder Alkylacetylenen hingegen erhält man unter CO-Abspaltung substituierte Tricarbonyl(naphthol)chrom(0)-Komplexe⁵⁾. Zur Klä-

zung des Ablaufs dieser Reaktion und zum besseren Verständnis der Faktoren, die die Produktbildung bestimmen, führten wir eine kinetische Untersuchung durch.

Präparative Ergebnisse

Pentacarbonyl[(methoxy)(phenyl)carben]chrom(0) (**1**) reagiert mit den Bisarylalkinen **2a–d** in *tert*-Butylmethyl- bzw. Dibutylether oberhalb von 45 °C unter CO-Abspaltung zu einem Stereoisomerengemisch der Komplexe **3a–d** und **4a–d** (**3a = 4a**). Bei Verwendung von Methylphenylacetylen (**2e**) hingegen erhält man regiospezifisch das Isomere **3e**. Mit den Alkinen **2** im Überschuß erfolgt die Reaktion praktisch quantitativ, wobei jedoch bei den Umsetzungen mit **2c** und **2d** noch geringe Mengen Hexacarbonylchrom gebildet werden [Gl. (1)].



Die Zuordnung des Produkts der Reaktion von **1** mit **2e** stützt sich auf den Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums des Naphthol-Komplexes mit den Spektren von **3a/4a** und den analogen 4-Methoxy-2,3-dimethyl (bzw. 2,3-ethyl,methyl)-1-naphthol-Komplexen^{5b,c}.

Bei den Verbindungen **3d/4d** beträgt das ¹H-NMR-spektroskopisch aus den relativen Intensitäten der Resonanzsignale der ringständigen Methoxy- und Methylsubstituenten bestimmte Isomerenverhältnis **3d:4d** = 54:46 (± 3). Die Struktur von **3d** konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse⁶ des durch Ligandenabspaltung (Erwärmen unter CO-Druck⁷) und mehrfache Umkristallisation aus *tert*-Butylmethylether/Cyclohexan isomerenrein erhaltenen Naphthol-Derivats festgelegt werden. Für die durch Umsetzung von **1** mit **2b** bzw. **2c** gebildeten Tricarbonyl(naphthol)chrom-

Komplexe betragen die Isomerenverhältnisse 45:55 bzw. 55:45 (jeweils ± 3). Eine zweifelsfreie Strukturzuordnung ist jedoch im Augenblick noch nicht möglich.

Beim Erwärmen in Lösung auf 60–80°C lagern sich die Komplexe 3/4 zu den 5–10- η^6 -Bindungsisomeren um; z. B. Gl. (2).

Die Isomerisierung der Verbindungen 3/4 verläuft jedoch deutlich langsamer als deren Bildung.

Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen erfolgten mit infrarotspektrometrischen Methoden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung ($2:1 \geq 10$) in Dibutylether. Da die Umsetzungen einerseits in der verschlossenen IR-Küvette nach nur geringem Umsatz in einem Gleichgewichtszustand endeten und andererseits im abgeschlossenen Reaktionsgefäß kein linearer Zusammenhang zwischen $\lg(E_t - E_\infty)$ und der Zeit beobachtet werden konnte, wurden alle Messungen unter zwei Grenzbedingungen durchgeführt: (a) $[\text{CO}] \approx 0$ mit Hilfe eines kontinuierlichen Stickstoffstroms durch die Reaktionslösung und (b) $[\text{CO}] =$ Sättigungskonzentration mit Hilfe eines konstanten CO-Stroms durch die Reaktionslösung. In beiden Fällen ergab sich dann Linearität zwischen $\lg(E_t - E_\infty)$ und der Zeit t .

(a) $[\text{CO}] \approx 0$: Wie die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung $k_{\text{ps}}^{\text{NN}}$ (Tab. 3) zeigen, ist die Geschwindigkeit der Umsetzung von **1** mit den Alkinen **2** in N_2 -durchströmten Lösungen unabhängig von der Art sowie der Konzentration des Alkins. Die Reaktion läßt sich somit durch ein Gesetz erster Ordnung beschreiben (mit $k_{\text{ps}}^{\text{NN}} = k_1$):

$$-d[1]/dt = k_1[1] \quad (3)$$

Für die am Beispiel der Reaktion von **1** mit **2a** bestimmten Aktivierungsparameter ergaben sich:

$$\Delta H^\ddagger = 108 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 26 \pm 6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Sie liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der nach einem dissoziativen Mechanismus ablaufenden Substitution von CO durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ in $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$ ($\Delta H^\ddagger = 116 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, in Decan)⁸⁾.

(b) $[\text{CO}] =$ Sättigungskonzentration: Die unter der zweiten Grenzbedingung (Lösung CO-durchströmt) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung $k_{\text{ps}}^{\text{CO}}$ (Tab. 3) sind weder unabhängig von der Alkinkonzentration noch beobachtet man einen linearen Zusammenhang zwischen $k_{\text{ps}}^{\text{CO}}$ und $[\mathbf{2}]$. Auftragen von $1/k_{\text{ps}}^{\text{CO}}$ gegen $1/[\mathbf{2}]$ hingegen liefert eine Gerade, die die Ordinate nicht im Nullpunkt schneidet:

$$\frac{1}{k_{\text{ps}}^{\text{CO}}} = \frac{x}{[\mathbf{2}]} + y \quad (4)$$

Die Größe y ist praktisch unabhängig von der Art des Alkins **2**. Die Steigung der Geraden (x) dagegen hängt von den Substituenten in **2** ab (Abb.) und nimmt in der Rei-

henfolge $2e < 2b < 2a < 2c$ zu. Bei 56.8°C erhält man für x folgende Werte: 338 (2e), 1610 (2b), 1900 (2a) und 2100 (2c) (jeweils in $\text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$).

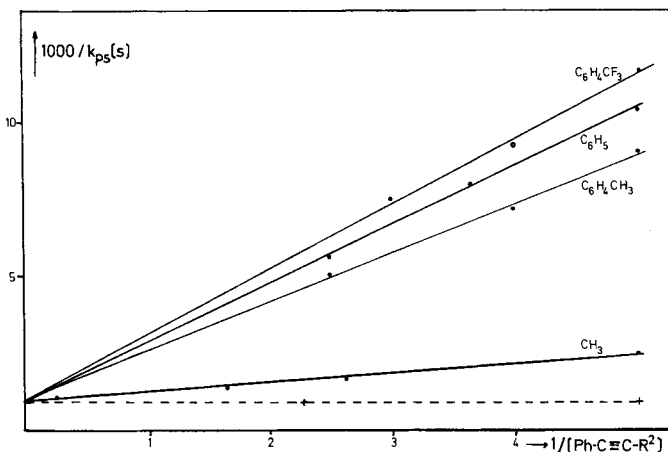
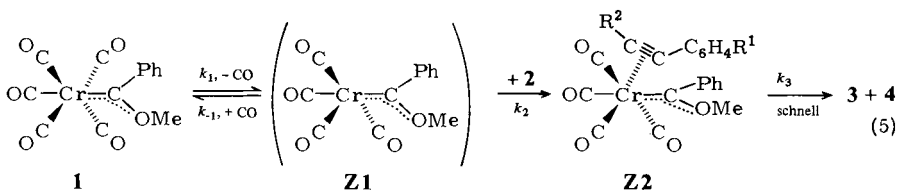


Abb.: Abhängigkeit von $1/k_{\text{ps}}^{\text{NN}}$ (gestrichelte Linie) bzw. $1/k_{\text{ps}}^{\text{CO}}$ (ausgezogene Linien) vom Reziprokwert der Alkinkonzentration, $1/[\text{Alkin}]$

Diskussion

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen deuten auf folgenden Reaktionsablauf hin:



Unter Verwendung der *Bodenstein*-Näherung erhält man hierfür das Geschwindigkeitsgesetz von Gl. (6), das sich für den Fall $k_{-1}[\text{CO}] \ll k_2[\mathbf{2}]$ (z. B. sehr geringe CO-Konzentration) zu einem Gesetz 1. Ordnung vereinfacht: $v = k_1[\mathbf{1}]$ [vgl. Gl. (3)].

$$v = -d[\mathbf{1}]/dt = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{2}]}{k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\mathbf{2}]} \cdot [\mathbf{1}] \quad (6)$$

Für den Fall, daß $k_{-1}[\text{CO}]$ und $k_2[\mathbf{2}]$ annähernd gleich groß sind, erhält man unter Bedingungen pseudoerster Ordnung und $[\text{CO}] = \text{konstant}$ (Sättigungskonzentration):

$$k_{\text{ps}} = k_1 k_2 [\mathbf{2}] / (k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\mathbf{2}])$$

und somit:

$$\frac{1}{k_{\text{ps}}} = \frac{k_{-1} [\text{CO}]}{k_1 k_2 [\mathbf{2}]} + \frac{1}{k_1} \quad (7)$$

Die Größen x und y in Gl. (4) entsprechen somit $x = k_{-1}[\text{CO}]/k_1k_2$ und $y = 1/k_1$. Die nach Gl. (7) ermittelten Werte von k_1 stimmen mit den nach Gl. (3) erhaltenen sehr gut überein (siehe auch Abb.). Aus x , k_1 und der errechneten Sättigungskonzentration von Kohlenmonoxid in Dibutylether (0.010 mol/l)⁹⁾ ergeben sich für die Umsetzung von **1** mit **2** folgende k_{-1}/k_2 -Werte: 200 (**2a**), 180 (**2b**), 230 (**2c**) und 39 (**2e**). Das Fragment **Z1** reagiert also bei gleicher Konzentration von CO und **2a** 200 mal schneller mit CO zum Ausgangskomplex **1** zurück als mit **2a** zur Zwischenstufe **Z2**. Da k_{-1} von der Art des Alkins unabhängig ist, spiegelt k_2/k_{-1} die relative Geschwindigkeit der Addition von **2** an **Z1** wider: **2c**:**2a**:**2b**:**2e** = 1:1.1:1.3:5.9. Die Reihenfolge deckt sich mit der Zunahme der Elektronendichte in der Dreifachbindung der Alkine.

Die Beobachtung, daß die Isomeren **3** und **4** bei Verwendung der unsymmetrisch substituierten Tolane **2b–d** in nahezu gleichen Anteilen gebildet werden, deutet darauf hin, daß die Polarität der Dreifachbindung für die Stereoselektivität des Alkineinbaus nur eine untergeordnete Rolle spielt. Erst bei dem Alkin **2e**, in dem zwei sowohl elektronisch als auch sterisch unterschiedliche Substituenten (Me, Ph) vorhanden sind, erfolgt eine eindeutige Bevorzugung eines Isomeren (**3e**). Während somit die Geschwindigkeit der Reaktion hauptsächlich durch elektronische Faktoren bestimmt wird, dürften für die Stereochemie der Produktkomplexe vorwiegend sterische Gründe ausschlaggebend sein.

Ob die Verknüpfung (**Z2** → **3** + **4**) von C(**2**) mit C(Carben), von C(**2**) mit C(CO) und von C(CO) mit *o*-C(Carbenphenyl) sowie die „Wanderung“ des *ortho*-Wasserstoffs zur CO-Gruppe synchron oder in mehreren Stufen (möglicherweise unter Durchlaufen eines Vinylketen-Komplexes) erfolgt, läßt sich aus den kinetischen Ergebnissen nicht ableiten. Für den letzteren Weg spricht zwar, daß sich bei der Umsetzung von **1** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen Vinylketen-Komplexe isolieren lassen¹⁰⁾, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese und die Verbindungen **3** bzw. **4** aus einer analogen Zwischenstufe heraus nach verschiedenen Wegen gebildet werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz ausgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na/K bzw. P₂O₅) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, Fa. Merck) mit N₂ gesättigt. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580. – Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Ausgangsverbindungen: **1**¹¹⁾, **2b**¹²⁾ und **2c**¹³⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. **2a** und **2e** waren Produkte der Fa. Fluka bzw. Fa. Aldrich.

4-Methyl-4'-(trifluormethyl)tolan (2d): Darstellung wie in Lit.¹³⁾ für **2c** beschrieben. Farblose Kristalle, Schmp. 144.5 °C. – ¹H-NMR (CCl₄, int. TMS): δ = 2.32 (s; 3), 7.15 (m; 4), 7.48 (s; 4).

C₁₆H₁₁F₃ (260.3) Ber. C 73.84 H 4.26 Gef. C 73.85 H 4.26 Molmasse 260 (MS)

Reaktionsprodukte: Der Komplex **3a** wurde bereits früher beschrieben^{5a)}. Analysenwerte, Schmelzpunkte und Ausbeuten der neu synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 1, die spektroskopischen Daten in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 1. Analytische Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Komplexe 3/4

	Name	Schmp. [°C]	Ausb. [%] ^{c)}	Summenformel Molmasse	Analyse		
					C	H	Cr
3b/4b	Tricarbonyl- [1-4:9,10- η^6 - [4-methoxy-2,3- (4-methylphenyl, phenyl)-1-naph- thol]}chrom(0)	129–130	52	C ₂₇ H ₂₀ CrO ₅ Ber. 476.4 Gef. 476 ^{b)}	68.06 68.10	4.23 4.38	10.91 10.81
3c/4c	Tricarbonyl- [1-4:9,10- η^6 - (4-methoxy-2,3- [phenyl, 4-(trifluor- methyl)phenyl]- 1-naphthol]}- chrom(0)	a)	66	C ₂₇ H ₁₇ CrF ₃ O ₅ Ber. 530.4 Gef. 530 ^{b)}	a)		
3d/4d	Tricarbonyl- [1-4:9,10- η^6 - (4-methoxy-2,3- [4-methylphenyl, 4-(trifluormethyl)- phenyl]-1-naph- thol]}chrom(0)	a)	62	C ₂₈ H ₁₉ CrF ₃ O ₅ Ber. 544.4 Gef. 544 ^{b)}	a)		
3e	Tricarbonyl- [1-4:9,10- η^6 - (4-methoxy-3- methyl-2-phenyl- 1-naphthol)]- chrom(0)	162–164	73	C ₂₁ H ₁₆ CrO ₅ Ber. 400.4 Gef. 400 ^{b)}	63.00 63.06	4.03 4.05	12.99 12.65

a) Konnte nicht kristallin und lösungsmittelfrei erhalten werden. – b) Massenspektrometrisch. – c) Bezogen auf **1**.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Komplexe 3/4

IR ^{a)}		$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{b)}$				
3a/4a	1971 m	1964 vs	1911 m	1902 s	1882 s, br	
3b/4b	1970 sh, m	1963 vs	1911 m	1901 s	1881 s, br	
3c/4c	1973 sh, s	1967 vs	1918 m	1907 vs	1884 s, br	
3d/4d	1973 s	1966 vs	1916 vs	1906 vs	1884 s, br	
3e	1972 s	1965 vs	1910 m	1900 vs	1886 s, br	
¹ H-NMR ^{c)}	5-, 8-H	6-, 7-H	C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄	OH	OCH ₃	CH ₃
3a/4a	8.18 m	7.57 m	7.11 m	4.71 br	3.24 s	–
3b/4b	7.95 m	7.36 m	6.88 m	4.67 br	3.20 s 3.16 s	1.91 s 1.88 s
3c/4c	8.13–7.45 m		6.99 m	5.14 br	3.07 s 2.97 s	–
3d	7.94 m	7.44 m	6.97 m	4.72 br ^{d)}	3.17 s	1.88 s
4d				4.31 br ^{d)}	3.02 s	1.88 s
3e	8.04–7.27 m		6.90 m	4.36 br	3.49 s	1.92 s

a) In cm⁻¹. – b) In *n*-Hexan. – c) δ -Werte, int. TMS, [D₆]Benzol, Raumtemp. – d) Zuordnung zu **3d** oder **4d** war nicht möglich.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für die Umsetzung von **1** mit den Alkinen **2** in N₂-durchgastem (k_{ps}^{NN} , [CO] ≈ 0 mol/l) bzw. CO-durchgastem Dibutylether (k_{ps}^{CO} , [CO] = Sättigungskonzentration) (Komplekonzentration 5.0 mmol/l)

Alkin	Temp. [°C]	[2] [mmol/l]	$k_{ps}^{NN} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	$k_{ps}^{CO} \cdot 10^3$ [s ⁻¹]
2a	45.4	50	0.255	
		100	0.259	
		200	0.264	
		400	0.258	
	49.0	50	0.395	
		100	0.397	
		200	0.398	
		400	0.390	
	56.8	50	1.07	
		100	1.06	
		200	1.09	0.0959
		275		0.126
		400	1.06	0.179
	64.0	50		0.226
		100	2.55	
		200	2.62	0.223
		300		0.330
		400	2.58	0.399
	69.3	500		0.486
		100	4.63	0.235
160			0.349	
200		4.72	0.429	
300			0.598	
73.1 ^{a)}	400	4.62	0.740	
	500	4.78	0.900	
	200		0.689	
	250		0.864	
	375		1.23	
2b	56.8	500		1.52
		750		2.03
		200	1.10	0.109
		250	1.18	0.144
2c	56.8	400	1.11	0.202
		500	1.14	0.238
		333	1.10	0.135
2d^{b)}	56.8	200	1.11	0.0861
		250	1.10	0.110
		333	1.10	0.135
2e	56.8	50	1.09	
		100	1.12	
		150	1.16	
2e	56.8	100	1.17	0.245
		200	1.16	0.420
		400	1.17	0.640
		600	1.11	0.776

^{a)} In einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß und CO als Schutzgas (1 atm); [I] = 25.0 mmol/l. –

^{b)} Wegen starker Zersetzung von **3d** und **4d** im Verlauf der Reaktion in der CO-durchgasteten Lösung war keine Bestimmung von k_{ps}^{CO} möglich.

Als typisches Beispiel wird die Darstellung von **3b/4b** geschildert:

Tricarbonyl[1 – 4:9,10- η^6 -[4-methoxy-2,3-(4-methylphenyl,phenyl)-1-naphthol]}chrom(0) (**3b/4b**): Eine Lösung von 1.61 g (5.16 mmol) **1** und 1.20 g (6.25 mmol) **2b** in 20 ml *tert*-Butylmethylether wird 6 h auf 45°C erwärmt, wobei man das entwickelte CO entweichen läßt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und bei –20°C an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan (1 : 1) chromatographiert. Nach einer roten Zone von unumgesetztem **1** eluiert man eine orangerote Zone, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. 1.28 g **3b/4b** als orangeroten Feststoff erhält.

Bestimmung der Isomerenverhältnisse: Das Verhältnis der Naphthol-Isomeren wurde ¹H-NMR-spektroskopisch sowohl auf der Stufe der Tricarbonylchrom-Komplexe **3** und **4** als auch bei den daraus durch Ligandensubstitution unter CO-Druck⁷⁾ erhaltenen Naphthol-Derivaten bestimmt und erwies sich anhand von mindestens je 3 Messungen als innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen reproduzierbar.

Kinetische Messungen (Tab. 3): Alle Umsetzungen wurden in einem thermostatisierten und – um photochemische Reaktionen zu verhindern – abgedunkelten Gefäß durchgeführt. Das die Reaktionslösung durchströmende Gas (CO bzw. N₂) wurde vor dem Passieren der Lösung durch zwei mit Dibutylether gefüllte, thermostatisierte Waschflaschen geleitet und auf diese Weise temperiert und solvensgesättigt.

Frisch bereitete Lösungen der Alkine **2** in Dibutylether wurden im Reaktionsgefäß im N₂- bzw. CO-Strom ca. 40 min thermostatisiert und dann mit den berechneten Mengen von **1** in N₂- bzw. CO-gesättigtem Dibutylether versetzt. Bedingt durch den Gasstrom erfolgte sehr schnell eine vollständige Durchmischung der Reaktionslösung und die Einstellung des Temperaturgleichgewichts (innerhalb ca. 1 min). In definierten Zeitabständen wurden dann Proben entnommen, schnell abgekühlt und IR-spektroskopisch im Bereich von 2150 – 2000 cm⁻¹ vermessen. Die Reaktionen wurden jeweils über einen Zeitraum von vier bis fünf Halbwertszeiten verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Abnahme der Konzentration von **1** (berechnet mit Hilfe der Extinktion der A₁-Streckschwingung der *cis*-ständigen CO-Liganden bei 2061 cm⁻¹) bestimmt. Die beim Auftragen von lg(*E*_t – *E*_∞) (*E*_t = Extinktion zum Zeitpunkt *t*, *E*_∞ = Extinktion nach Ende der Umsetzung) gegen die Zeit *t* resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens drei Halbwertszeiten linear. Die Geschwindigkeitskonstanten waren mindestens innerhalb 6% reproduzierbar.

¹⁾ X. Mitteil.: H. Fischer, J. Organomet. Chem., im Druck.

²⁾ XXI. Mitteil.: K. H. Dötz und I. Pruskil, Chem. Ber. **114**, 1980 (1981).

³⁾ K. H. Dötz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **99**, 309 (1975). K. H. Dötz, Chem. Ber. **110**, 78 (1977).

⁴⁾ H. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. **113**, 193 (1980).

⁵⁾ ^{5a)} K. H. Dötz, Angew. Chem. **87**, 672 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 644 (1975).

– ^{5b)} K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, Chem. Ber. **109**, 2033 (1976). – ^{5c)} K. H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber. **110**, 1555 (1977).

⁶⁾ H. Schubert und O. Orama, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁷⁾ K. H. Dötz, J. Organomet. Chem. **140**, 177 (1977).

⁸⁾ H. Werner und H. Rascher, Helv. Chim. Acta **51**, 1765 (1968).

⁹⁾ ^{9a)} J. Chr. Gjaldbaek und E. K. Andersen, Acta Chem. Scand. **8**, 1398 (1954). – ^{9b)} J. M. Prausnitz und F. H. Shair, AIChE J. **7**, 682 (1961) [Chem. Abstr. **56**, 8519i (1962)].

¹⁰⁾ K. H. Dötz, Angew. Chem. **91**, 1021 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 954 (1979).

¹¹⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P29 (1969).

¹²⁾ R. E. Sioda, D. O. Cowan und W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc. **89**, 230 (1967).

¹³⁾ C. S. Rooney und A. N. Bourns, Can. J. Chem. **33**, 1633 (1955).