

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXII¹⁾Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen, XII²⁾**Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylplumblyl)carben]chrom und *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(triphenylplumblyl)chrom: Präparative Untersuchungen und Kinetik der C,Cr-Wanderung von PbPh₃***Helmut Fischer, Ernst Otto Fischer* und Ruifang Cai**Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 11. Dezember 1981

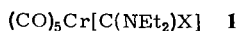
Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat, $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ (2), reagiert mit Lithium-triphenylplumbat, LiPbPh_3 (3), unter Addition des Plumbat-Anions an das Carbin-kohlenstoffatom und Bildung von Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylplumblyl)carben]chrom, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{PbPh}_3)\text{NEt}_2]$ (4). Bereits bei Raumtemperatur lagert sich der Komplex 4 unter CO-Abspaltung und C,Cr-Wanderung von PbPh_3 nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($\Delta H^\ddagger = 103 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 40 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, in 1,1,2-Trichlorethan) zu *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(triphenylplumblyl)chrom, *trans*-(Ph_3Pb)(CO)₄CrNEt₂ (5), um. Die Verbindungen 4 und 5 wurden analytisch und spektroskopisch gesichert.

Transition Metal Carbene Complexes, CXXII¹⁾**Kinetic and Mechanistic Investigations of Transition Metal Complex Reactions, XII²⁾****Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylplumblyl)carbene]chromium and *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbyne)(triphenylplumblyl)chromium: Preparative Investigations and Kinetics of the C,Cr-Migration of PbPh₃**

Pentacarbonyl(diethylaminocarbyne)chromium tetrafluoroborate, $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ (2), reacts with lithium triphenylplumbate, LiPbPh_3 (3), with addition of the plumbate anion to the carbyne carbon atom to give pentacarbonyl[diethylamino(triphenylplumblyl)carbene]chromium, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{PbPh}_3)\text{NEt}_2]$ (4). Already at room temperature, the complex 4 rearranges with CO-elimination and C,Cr-migration of PbPh_3 to give *trans*-tetracarbonyl(diethylaminocarbyne)(triphenylplumblyl)chromium, *trans*-(Ph_3Pb)(CO)₄CrNEt₂ (5). The rearrangement follows a first-order rate law ($\Delta H^\ddagger = 103 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 40 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, in 1,1,2-trichloroethane). The compounds 4 and 5 were characterized by analytical and spectroscopic means.

Einige Vertreter von Pentacarbonylcarben-Komplexen des Typs 1 zeichnen sich durch die ungewöhnliche Eigenschaft aus, sich beim Erwärmen in Lösung und zum Teil

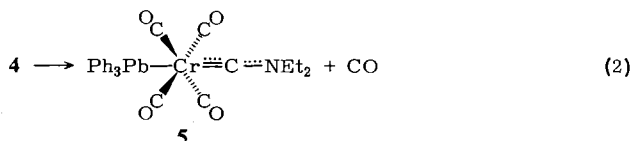
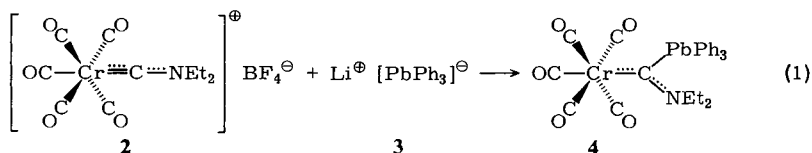
*) Ständige Adresse: Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, China.



auch in Substanz spontan unter CO-Abspaltung und C,Cr-Wanderung der Gruppe X zu den entsprechenden Carbin-Komplexen *trans*-X(CO)₄CrCNEt₂ umzulagern³⁾. Für X = Cl, Br, I nimmt dabei die Geschwindigkeit der Umlagerung mit zunehmender Ordnungszahl von X zu^{4,5)}. Zur Klärung der Frage, ob diese Tendenz – zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Ordnungszahl des wandernden, an den Carbenkohlenstoff gebundenen Atoms – auch auf Elemente aus anderen Hauptgruppen des Periodensystems übertragbar ist, versuchten wir die Synthese von Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylplumblyl)carben]chrom (**4**). Der analoge Zinn-Komplex war bereits früher dargestellt und untersucht worden^{6,7)}.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluorborat (**2**) reagiert bereits bei –40°C in THF im Verlauf von ca. zwei Stunden mit Lithium-triphenylplumbat (**3**) unter Addition des Plumbat-Anions an das Carbin-kohlenstoffatom und Bildung von Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylplumblyl)carben]chrom (**4**) [Gl. (1)].



Der gelbe Komplex **4**, der aus Dichlormethan mit einem Molekül CH₂Cl₂ kristallisiert, lagert sich bereits bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch im Festkörper innerhalb von ein bis drei Stunden spontan und quantitativ unter CO-Abspaltung zu *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(triphenylplumblyl)chrom (**5**) um [Gl. (2)].

Die Verbindungen **4** und **5** (orange, kristallin) sind in polaren Solventien sehr gut, in unpolaren nur mäßig löslich. Der Komplex **5** besitzt eine im Vergleich zu anderen Carbin-Komplexen beträchtliche thermische Stabilität: bei 55°C erfolgt auch nach drei Stunden in 1,1,2-Trichlorethan und 10fachem Überschuß von Triphenylphosphan praktisch kein CO/PPh₃-Austausch (< 2%) (da die Zersetzung der meisten Carben- und Carbin-Komplexe durch die Abspaltung einer CO-Gruppe initiiert wird, stellt die Geschwindigkeit des CO/PPh₃-Austausches ein gutes Maß für die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit und damit die relative Stabilität dieser Komplexe dar). Auch bei der Thermolyse von **4** in Gegenwart eines 10fachen Überschusses von PPh₃ erhält man nur **5** und nicht wie bei den meisten anderen Komplexen **1** (X = Cl, SeR) die Tricarbonylverbindung *mer*-X(CO)₃(PPh₃)CrCNEt₂.

Im IR-Spektrum zeigt **4** im ν(CO)-Bereich im polaren 1,1,2-Trichlorethan drei [2051 m(A₁^g), 1973 w(B₁), 1928 vs(br) cm⁻¹ (A₁^g, E)], im unpolaren Methylcyclohexan dagegen fünf Absorptionen [2053 m, 1972 w, 1939 s, 1930 vs, 1924 m(sh) cm⁻¹]. Die für C_{4v}-

Symmetrie formal IR-verbotene B_1 -Bande ist beobachtbar, die E-Schwingung ist im unpolaren Lösungsmittel aufgespalten. Das spricht für eine ungleiche Wechselwirkung der beiden sperrigen Substituenten am Carbenkohlenstoffatom ($PbPh_3$ und NEt_2) mit den *cis*-ständigen CO-Gruppen des Metallcarbonylgerüsts. Die Bandenlagen und das Intensitätsmuster sind nahezu identisch mit denjenigen der analogen Zinn-Verbindung, gegenüber anderen Komplexen des Typs **1** sind die $\nu(CO)$ -Absorptionen von **4** entsprechend einem etwas größeren σ -Donor/ π -Akzeptorvermögen des $[C(NEt_2)(PbPh_3)]$ -Liganden geringfügig nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben (für $X = SePh^3$ um $3 - 5 \text{ cm}^{-1}$, für $X = Cl^8$ um $7 - 15 \text{ cm}^{-1}$).

Beim Carbin-Komplex **5** beobachtet man in beiden Solventien jeweils vier $\nu(CO)$ -Schwingungen [2046 w, 2000 w(sh), 1982 vs, 1962 vs cm^{-1} , in 1,1,2-Trichlorethan; 2045 w, 1998 (sh), 1986 vs, 1968 vs cm^{-1} , in Methylcyclohexan]. Diese Absorptionen werden naturgemäß stärker durch die Art der Gruppe X in $X(CO)_4CrCNEt_2$ beeinflusst: im Vergleich zur analogen Zinn-Verbindung ($X = SnPh_3^6$) erscheinen die $\nu(CO)$ -Banden um $6 - 19 \text{ cm}^{-1}$ bei *höheren*, im Vergleich zum $PhSe^9$ um $14 - 32 \text{ cm}^{-1}$ und zum Br-Komplex⁵ dagegen sogar um $34 - 52 \text{ cm}^{-1}$ bei *niedrigeren* Wellenzahlen.

Aus der Lage der C(Carben)–N- bzw. C(Carbin)–N-Streckschwingung bei 1570 (**4**) bzw. 1584 cm^{-1} (**5**) (jeweils in 1,1,2-Trichlorethan) kann ein beträchtlicher π -Anteil an dieser Bindung abgeleitet werden.

In Übereinstimmung mit dem aus den IR-Spektren folgenden C(Carb)–N-Doppelbindungsanteil beobachtet man im 1H -NMR-Spektrum von **4** fünf Signale: jeweils ein Triplett und ein Quartett für die beiden nichtäquivalenten N-Ethylgruppen entsprechend ihrer E- bzw. Z-Position bezüglich der C(Carb)–N-Bindung sowie ein Multiplett für die Phenylprotonen [δ -Werte rel. i. TMS, $[D_6]Aceton$, $-30^\circ C$: 1.13 (t, 3, (Z)- NCH_2CH_3), 1.63 (t, 3, (E)- NCH_2CH_3), 4.15 (q, 2, (Z)- NCH_2CH_3), 4.64 (q, 2, (E)- NCH_2CH_3), 7.60 (m, 15, C_6H_5)]. In **5** sind beide N-Ethylgruppen magnetisch äquivalent. Man findet daher ein Triplett (1.47 ppm, NCH_2CH_3), ein Quartett (5.25 ppm, NCH_2CH_3) sowie ein Multiplett (7.5 ppm, C_6H_5) der relativen Intensität 6:4:15 (δ -Werte rel. i. TMS, $[D_6]Aceton$, Raumtemp.).

Kinetische Untersuchungen

Die Geschwindigkeitskonstanten k für die Abreaktion von **4** nach **5** sind für 1,1,2-Trichlorethan als Lösungsmittel in Tab. 1, für andere Solventien in Tab. 2 zusammengestellt. Aus den Ergebnissen folgt, daß die Umlagerungsreaktion durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann: $-d[4]/dt = k[4]$. Die Aktivierungsparameter für die Reaktion in 1,1,2-Trichlorethan betragen (95%-Vertrauensgrenzen in Klammern): $\Delta H^\ddagger = 103 (\pm 2) \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 40 (\pm 4) \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Umlagerung ist weiterhin gekennzeichnet durch folgende Beobachtungen:

(a) Die Anwesenheit von freiem Kohlenmonoxid im Solvens verändert die Geschwindigkeitskonstante nicht. Auch unter 90 atm CO-Druck läßt sich keine signifikante Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen.

(b) Sowohl Radikalinitiatoren [Azobis(isobutyronitril)] als auch Radikalfänger (Hydrochinon) beeinflussen weder die Reaktionsgeschwindigkeit noch die Art des Reaktionsprodukts (**5**).

(c) Zusatz eines 10fach molaren Überschusses von Tetrabutylammoniumbromid oder Triphenylphosphan zur Reaktionslösung verändert die Geschwindigkeit der Abnahme des Ausgangskomplexes ($-d[4]/dt$) nicht und führt auch nicht zur Bildung eines anderen Produktkomplexes als 5. [Im Gegensatz dazu erhält man bei den Komplexen 1 ($X = Cl, SeR$) in Anwesenheit eines Überschusses von PPh_3 *mer*- $X(CO)_3(PPh_3)-CrCNEt_2$.]

(d) Das Lösungsmittel ist nahezu ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Ersatz des unpolaren Methylcyclohexans ($\epsilon_{20} = 2.02$) durch polares Acetonitril bzw. Nitromethan ($\epsilon_{20} = 37.5$) führt lediglich zu einer Beschleunigung der Umlagerung

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k der Umlagerung von 4 in 5 in 1,1,2-Trichlorethan

Temp. [°C]	[4] [mmol/l]	$k \cdot 10^3$ [s ⁻¹]
21.3	5.0	0.522
29.8	5.0	1.75
36.2	3.0	4.02
	3.0	4.03 ^{a)}
	3.0	3.95 ^{b)}
	3.0	3.99 ^{c)}
	3.0	4.05 ^{d)}
	3.0	4.00 ^{e)}
37.5	2.5	4.75
	5.0	4.88
	10.0	4.86
	50.0	4.72
38.1	5.0	5.27
43.4	5.0	10.5

a) Zusatz von 30 mmol/l PPh_3 zur Lösung. — b) Zusatz von 2.5 mmol/l Hydrochinon zur Lösung. — c) Zusatz von 6.0 mmol/l Azobis(isobutyronitril) zur Lösung. — d) Zusatz von 25.5 mmol/l NBu_4Br zur Lösung. — e) Lösungsmittel CO-gesättigt, CO als Schutzgas.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k der Umlagerung von 4 zu 5 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 36.2°C (Komplekonzentration 3.0 mmol/l)

Solvens	ϵ_{20} ^{a)}	$k \cdot 10^3$ [s ⁻¹]
Methylcyclohexan	2.02	4.12
Tetrachlormethan	2.24	3.95
1,2-Dibromethan	4.85	3.40
1,1,2-Trichlorethan	7.52	4.02
1,1,2,2-Tetrachlorethan	8.20	4.13
1,2-Dichlorethan	10.6	3.81
Acetonitril	37.5	4.69
Nitromethan	37.5	5.05

a) Dielektrizitätskonstante bei 20°C.

um 14% (Acetonitril) bzw. 23% (Nitromethan). Im allgemeinen läßt sich jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Polarität des Solvens und Umlagerungsgeschwindigkeit feststellen (Tab. 2).

Diskussion

Die Darstellung des Carben-Komplexes **4** durch Addition des PbPh_3 -Anions an die kationische Verbindung **2** bestätigt erneut die breite Anwendbarkeit dieses Reaktionsprinzips, das vor allem für die Synthese von auf anderem Weg bisher nicht zugänglichen Carben-Komplexen wie z. B. **4** von Bedeutung ist. Ähnlich wie eine Reihe anderer Verbindungen des Typs **1** lagert sich auch **4** unter CO-Eliminierung zum entsprechenden Carbin-Komplex **5** um. Die für $X = \text{F, Cl, Br, I}$ innerhalb einer Gruppe des Periodensystems vorgefundene Beschleunigung der Umlagerung mit zunehmender Ordnungszahl von X bestätigt sich auch für die Verbindungen mit $X = \text{YPh}_3$: für $Y = \text{Pb}$ erfolgt die C,Cr-Wanderung schneller als für $Y = \text{Sn}$, für $Y = \text{Si}$ konnte bisher unter vergleichbaren Bedingungen keine Umlagerung mehr beobachtet werden. Die Zunahme der Umlagerungsgeschwindigkeit ist allerdings wesentlich schwächer ausgebildet als bei den Halogencarben-Komplexen: $k^{\text{Sn}}:k^{\text{Pb}} = 1:1.75$ (bei 40°C in 1,1,2-Trichlorethan) gegenüber $k^{\text{Cl}}:k^{\text{Br}} \approx 1:6400$ (bei -13.7°C in 1,1,2-Trichlorethan). Auffallend ist die gegenläufige Tendenz der thermischen Stabilität der Carben- und Carbin-Komplexe. Bei den Carben-Komplexen nimmt die Stabilität ab in der Reihe $X = \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ und $X = \text{SiPh}_3 > \text{SnPh}_3 > \text{PbPh}_3$, bei den Carbin-Verbindungen $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{CrCNET}_2$ nimmt sie hingegen in der gleichen Reihe zu . Eine besonders geringe Labilität weisen die Carbin-Komplexe mit Metall-Metall-Bindung ($\text{Sn}-\text{Cr}$ bzw. $\text{Pb}-\text{Cr}$) auf. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei $(\text{CO})_5\text{M}'-\text{M}(\text{CO})_4\text{CPh}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{M}' = \text{Mn, Re}$)¹⁰⁾ beobachtet werden. Die Umlagerungsreaktion von Gl. (2) weist in Lösung prinzipiell die gleichen Charakteristiken auf wie die C,Cr-Wanderungen in den Verbindungen **1** ($X = \text{Cl, SeR, SnPh}_3$). Die bei deren Abreaktion (im Gegensatz zu **4**) bei Anwesenheit von PPh_3 erhaltenen Verbindungen $\text{mer-X}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{-CrCNET}_2$ werden zweifellos in einer schnelleren Folgereaktion durch CO/PPh_3 -Austausch in $\text{X}(\text{CO})_4\text{CrCNET}_2$ gebildet. Bezüglich einer ausführlichen Diskussion des Reaktionsablaufs der C,Cr-Wanderung sei daher auf Lit.^{7,9)} verwiesen. Aufgrund des äü-

Tab. 3. Gegenüberstellung der Bindungsenergien D von $\text{Ph}-\text{X}$ und der Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für die C,Cr-Wanderung von X in $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{X}]$

X	$D(\text{Ph}-\text{X})$ [kJmol ⁻¹]	Lit.	ΔH^\ddagger [kJmol ⁻¹]	Lit.
Cl	394	11)	$99 \pm 3^a)$	4)
Br	313 ± 5	12)	$71 \pm 8^b)$	4)
SePh	294	13)	$102 \pm 1^a)$	9)
SiPh ₃	354 ± 10	14)	c)	
SnPh ₃	257 ± 6	14)	$102 \pm 2^a)$	7)
PbPh ₃	205 ± 15	14)	$103 \pm 2^a)$	

a) In 1,1,2-Trichlorethan. – b) In Dichlormethan. – c) Keine Umlagerung nachweisbar.

berst geringen Solvenseinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann ein ionischer Mechanismus ausgeschlossen werden, desgleichen ein radikalischer, da sowohl Radikalfänger als auch Radikalinitiatoren weder die Umlagerungsgeschwindigkeit noch die Art der Reaktionsprodukte beeinflussen. Gegen einen radikalischen Ablauf spricht auch, daß keinerlei Zusammenhang zwischen den C–X-Bindungsenergien und den Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger von verschiedenen Komplexen **1** festzustellen ist (Tab. 3).

Ein Mechanismus, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich durch den Bruch einer Cr–CO-Bindung bestimmt wird, ist aufgrund der $\nu(\text{CO})$ -Spektren der Verbindungen **1** (vgl. hierzu Lit.⁹⁾ und des fehlenden Einflusses des CO-Drucks unwahrscheinlich. Die Umlagerung von Gl. (2) dürfte daher am besten durch eine intramolekulare Wanderung von PbPh_3 zum Zentralmetall zu beschreiben sein, wahrscheinlich verbunden mit einer gleichzeitigen Aufweitung einer Cr–CO-Bindung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für eine wertvolle Sachbeihilfe, dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium für Herrn Ruifang Cai (Fudan Universität, Schanghai) sowie Herrn Dr. K. Öfele für die Mithilfe beim CO-Druck-Experiment.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.063–0.2 mm, Fa. Merck) N_2 -gesättigt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol PMX-60. – Thermostatisierung: Umwälzthermostat NB der Fa. Lauda (Temperaturkonstanz $\pm 0.01^\circ\text{C}$). – Die Verbindungen **2**¹⁵⁾ und **3**^{16,17)} wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylplumbyl)carben]chrom(0) (**4**): Eine Lösung von 2.5 g **2** (6.89 mmol) in 50 ml THF wird bei -75°C unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von **3**, dargestellt durch Umsetzung von 3.45 g Pb_2Ph_6 (3.9 mmol) mit 0.83 g Li (0.118 mol) in 30 ml THF, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei -75°C und dann noch 1 h bei -40°C gerührt. Nach Abziehen des Solvens bei -30°C i. Hochvak. wird der gelbbraune Rückstand in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -45°C an Kieselgel chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 /Pentan (3:1) wird eine gelbe, **4** enthaltende Zone eluiert. Nach Entfernen des Solvens i. Hochvak. wird der Rückstand noch einmal aus Pentan/ CH_2Cl_2 (2:1) umkristallisiert. Gelbe Kristalle, die pro Komplexmolekül noch ein Molekül CH_2Cl_2 im Kristall enthalten. Ausb. 2.5 g (45%, bez. auf **2**). Schmp.: keine Angabe möglich, da sich **4** bereits vor dem Erreichen des Schmp. in **5** umlagert.

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{CrNO}_5\text{Pb} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (799.6) Ber. C 43.56 H 3.40 Cr 6.50 N 1.75 O 10.00
Gef. C 43.65 H 3.58 Cr 6.39 N 1.76 O 10.03

trans-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(triphenylplumbyl)chrom (**5**): Bei Raumtemp. werden 1.5 g **4** (1.87 mmol), gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 , 3 h gerührt. Dabei färbt sich die Lösung tiefrot. Nach Abziehen des Solvens i. Hochvak. wird der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:2) umkristallisiert. Orangegelbe Kristalle. Ausb. 1.1 g (85%, bez. auf **4**). Schmp. 146°C (unter Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{CrNO}_4\text{Pb}$ (686.7) Ber. C 47.23 H 3.67 Cr 7.57 N 2.04 O 9.32
Gef. C 47.09 H 3.76 Cr 7.55 N 2.01 O 9.49

Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden mit infrarotspektrometrischen Methoden durchgeführt. Abgewogene Proben von **4** wurden in den berechneten Volumina an temperiertem Solvens (bzw. einer Lösung von PPh_3 in 1,1,2-Trichlorethan) schnell gelöst, die Lösung unmittelbar in die thermostatisierte IR-Küvette übergeführt und dann die Konzentrationsabnahme von **4** mit Hilfe der E -Absorption von **4** kontinuierlich über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten ermittelt. Die Temperatur wurde während der Umsetzungen mit vorher geeichten Thermistoren bestimmt. Der Zusammenhang zwischen $\lg(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E_∞ = Extinktion nach Ende der Umlagerung) und der Zeit t war mindestens im Bereich der ersten drei Halbwertszeiten linear. Der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten (mindestens innerhalb 5% reproduzierbar) wurden die ersten drei Halbwertszeiten zugrundegelegt.

- 1) CXXI. Mittel.: E. O. Fischer, W. Kleine, W. Schambeck und U. Schubert, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2) XI. Mittel.: H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl und K. H. Dötz, Chem. Ber. **115**, 1355 (1982).
- 3) Vgl. E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 3209 (1981), und dort zitierte Literatur.
- 4) H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine, Angew. Chem. **90**, 914 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Egl. **17**, 842 (1978).
- 5) E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **128**, C49 (1977).
- 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, J. Organomet. Chem. **195**, 55 (1980).
- 8) A. Motsch, Dissertation, Techn. Univ. München 1980.
- 9) H. Fischer, E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **114**, 3220 (1981).
- 10) E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl und P. Braunstein, Chem. Ber. **110**, 3139 (1977).
- 11) M. J. Krech, S. J. W. Price und W. F. Yared, Can. J. Chem. **52**, 2673 (1974).
- 12) R. J. Kominar, M. J. Krech und S. J. W. Price, Can. J. Chem. **56**, 1589 (1978).
- 13) D. S. Barnes und C. T. Mortimer, J. Chem. Thermodyn. **5**, 371 (1973).
- 14) W. V. Steele, J. Chem. Thermodyn. **10**, 445 (1978).
- 15) E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, Angew. Chem. **88**, 646 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 616 (1976).
- 16) C. Tamborski, F. E. Ford, W. L. Lehn, G. J. Moore und E. J. Soloski, J. Org. Chem. **27**, 619 (1962).
- 17) L. C. Willemsens und G. J. M. Van der Kerk, J. Organomet. Chem. **15**, 117 (1968).

[433/81]