

Carbonyl-Monoolefin-Derivate des Chroms, Molybdäns und Wolframs, III<sup>1)</sup>

## Darstellung und Reaktivität von Tricarbonyl-Chelatphosphan-Olefin-Komplexen

*Wolf Dieter A. Schenk\** und *Helmut Müller*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 5. März 1982

Monoolefin-Komplexe  $M(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{ol})$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{ol} =$  Maleinsäureanhydrid, Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Methylacrylat, Ethylen, Styrol, Norbornen) sind photochemisch aus den Tetracarbonyl-Chelatphosphan-Derivaten zugänglich. Es entstehen zunächst faciale Komplexe, die sich zum Teil rasch intramolekular in die meridionalen Isomeren umlagern. Die Substitution des Olefins verläuft nach einem dissoziativen Mechanismus, der Spaltung der Metall-Olefin-Bindung geht bei den meridionalen Derivaten die intramolekulare meridional-facial-Isomerisierung voraus.

### Carbonyl Monoolefin Derivatives of the Group VI Transition Metals, III<sup>1)</sup>

#### Preparation and Reactivity of Tricarbonyl Chelate Phosphane Olefin Derivatives

Monoolefin complexes  $M(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)(\text{ol})$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{ol} =$  maleic anhydride, dimethyl fumarate, dimethyl maleate, methyl acrylate, ethylene, styrene, norbornene) are obtained photochemically from the tetracarbonyl chelate phosphane derivatives. Facial complexes are formed primarily, some of which rearrange intramolecularly to the meridional isomers. The substitution of the olefin proceeds via a dissociative mechanism, the meridional isomers rearrange back to the facial ones prior to the rupture of the metal-olefin bond.

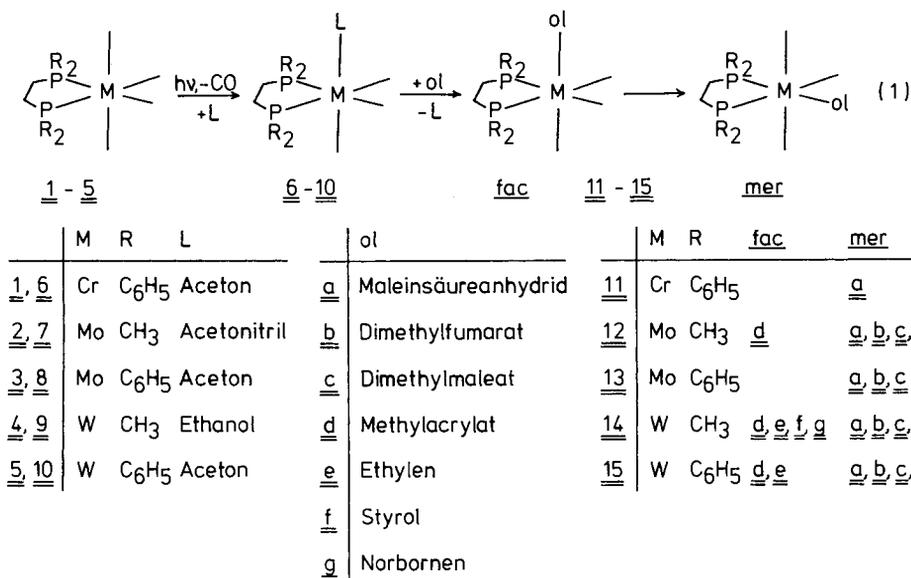
Zur Stabilität eines Übergangsmetall-Olefin-Komplexes trägt die Wechselwirkung zwischen gefüllten d-Orbitalen des Metalls und leeren  $\pi^*$ -Orbitalen des Olefins in entscheidendem Maße bei<sup>2)</sup>. Für ein bestimmtes Metall/Olefin-Paar sollte daher die Festigkeit der Metall-Olefin-Bindung mit zunehmender Donorstärke der übrigen Liganden ansteigen. Innerhalb der Reihe  $M(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n(\text{ol})$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $\text{L}_n = n$  einzählige Donoren oder  $n$ -zähliger Chelatligand) ist dies durch zahlreiche Beispiele qualitativ belegt<sup>3)</sup>. Eine detaillierte Kenntnis aller Faktoren, die die Reaktivität eines Olefin-Komplexes bestimmen, ist besonders im Hinblick auf den potentiellen Einsatz dieser Verbindungen in der homogenen Katalyse bedeutsam.

Unsere Untersuchungen zur Kinetik der Ligandensubstitution an oktaedrischen Olefin-Komplexen haben gezeigt, daß für  $n = 1$  nur Derivate der Malein- und Fumarsäure, die als ausgesprochen gute Akzeptorolefine einzustufen sind, hinreichend stabile Komplexe bilden<sup>1)</sup>. Tetracarbonyl-Ethylenderivate des Wolframs lassen sich zwar isolieren<sup>3,4)</sup>, die Substitution des Olefins verläuft jedoch für die Messung mit konven-

tionellen Methoden zu rasch. Die Einführung weiterer Donorgruppen am Metall, zweckmäßigerweise in Form der Chelatphosphane  $(\text{CH}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (dmpe) oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (dppe) sollte zu einer weiteren Stabilisierung der Metall-Olefin-Bindung beitragen. Zudem erwarteten wir hier die Möglichkeit, den Einfluß von Isomerisierungsvorgängen auf die Reaktivität von Olefinkomplexen zu studieren.

### Präparative Ergebnisse

Aus den Tetracarbonyl-Chelatphosphan-Derivaten **1** – **5** entstehen bei Bestrahlung die facialen Substitutionsprodukte **6** – **10**, die ohne weitere Reinigung mit Olefinen umgesetzt werden. Die Olefinkomplexe **11** – **15** fallen teils als faciale, teils als meridionale Isomere an, von den Acrylesterderivaten **12d**, **14d** und **15d** konnten beide Formen isoliert werden. **14b** und **14c** waren auf einem ähnlichen Wege bereits von *Koemm* dargestellt worden<sup>9)</sup>.



Die neuen Carbonyl-Phosphan-Olefin-Komplexe bilden gelbe bis orangefarbene Kristalle. Ihre Stabilität nimmt wie in der Tetracarbonylreihe<sup>3)</sup> mit steigender Ordnungszahl des Metalls und steigendem Akzeptorvermögen des Olefins zu. Während das Norbornenderivat **14g** sich nicht mehr in reiner Form isolieren ließ, erwiesen sich z. B. die Maleinsäureanhydrid-Komplexe **11a** – **15a** auch unter drastischen Bedingungen als stabil.

### Spektroskopische Befunde

Die *IR-Spektren* im CO-Valenzschwingungsbereich sind für Metallcarbonylkomplexe eines der leistungsfähigsten Instrumente zur Strukturermittlung<sup>6)</sup>. In oktaedrischen Tricarbonylderivaten läßt sich anhand der Absorptionsintensitäten leicht zwischen fa-

cialer und meridionaler Geometrie unterscheiden: Während faciale Komplexe je nach Symmetrie Anlaß zu zwei ( $C_{3v}$ ) oder drei ( $C_s$ ) etwa gleich intensiven Banden geben, findet man bei meridionalen Derivaten stets drei Banden mit der typischen Intensitätsverteilung schwach-mittel-stark<sup>7)</sup> (Tab. 1). Die CO-Valenzschwingungsdaten weisen darüberhinaus auf das von **a** nach **g** hin abnehmende Akzeptorvermögen der Olefine hin. Die Phosphanliganden unterscheiden sich dagegen nicht nennenswert in ihrem elektronischen Verhalten.

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen der Carbonyl-Chelatphosphan-Olefin-Komplexe

Nr.	Konfiguration	$\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Intensität)			Lösungsmittel
11a	<i>mer</i>	2000 (s)	1937 (m)	1892 (st)	THF
12a	<i>mer</i>	2009 (s)	1947 (m)	1889 (st)	THF
12b	<i>mer</i>	2000 (s)	1931 (m)	1884 (st)	THF
12c	<i>mer</i>	2000 (s)	1931 (m)	1875 (st)	THF
12d	<i>mer</i>	1986 (s)	1907 (m)	1866 (st)	THF
12d	<i>fac</i>	1966 (st)	1892 (st)	1867 (st)	Dichlorethan
13a	<i>mer</i>	2016 (s)	1954 (m)	1901 (st)	THF
13b	<i>mer</i>	2008 (s)	1938 (m)	1899 (st)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
13c	<i>mer</i>	2008 (s)	1937 (m)	1891 (st)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
14a	<i>mer</i>	2007 (s)	1940 (m)	1897 (st)	THF
14b	<i>mer</i>	1998 (s)	1926 (m)	1874 (st)	THF
14c	<i>mer</i>	1997 (s)	1925 (m)	1865 (st)	THF
14d	<i>mer</i>	1983 (s)	1903 (m)	1855 (st)	THF
14d	<i>fac</i>	1965 (st)	1885 (st)	$\approx 1860$ (st) <sup>a)</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
14e	<i>fac</i>	1948 (st)	1870 (st)	1843 (st)	THF
14f	<i>fac</i>	1947 (st)	1872 (st)	1847 (st)	THF
14g	<i>fac</i>	1937 (st)	1851 (st)	1824 (st)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
15a	<i>mer</i>	2016 (s)	1951 (m)	1890 (st)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
15b	<i>mer</i>	2006 (s)	1934 (m)	1887 (st)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
15c	<i>mer</i>	2002 (s)	1932 (m)	1880 (st)	Hexan
15d	<i>mer</i>	1993 (s)	1910 (m)	1867 (st)	THF
15e	<i>fac</i>	1950 (st)	1873 (st)	1844 (st)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

<sup>a)</sup> Teilweise verdeckt von rasch entstehendem *mer*-**14d**.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnten trotz z.T. erheblicher Löslichkeitsprobleme von den meisten Verbindungen erhalten werden. Diese zeigen die Signale für die Phosphan- und Olefinliganden im erwarteten Intensitätsverhältnis (Tab. 2). Auf eine Analyse der sehr linienreichen Spektren der meridionalen Acrylesterkomplexe **12d** und **14d** – die olefinischen Protonen bilden zusammen mit den Phosphorkernen ein ABCXY-Spin-System – haben wir verzichtet. An den übrigen Verbindungen fällt insbesondere die für Komplexe dieser Art typische<sup>3-5)</sup> Hochfeldverschiebung der Signale für die olefinischen Protonen sowie deren Aufspaltung durch die Kopplung mit den Phosphorkernen zu Triplets (faciale Komplexe) bzw. Dubletts (meridionale Komplexe) auf.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Carbonyl-Chelatphosphan-Olefin-Komplexe. Chemische Verschiebungen in ppm gegen int. TMS, Kopplungskonstanten in Hz

Nr.	Konfiguration	Olefinligand $\delta(\text{C-H})$	$J(\text{P-H})$	$\delta(\text{OCH}_3)$	Phosphanligand $\delta(\text{CH}_3^a), \text{C}_6\text{H}_5$	$\delta(\text{CH}_2)^b$	Lösungsmittel
12a	<i>mer</i>	3.76 (d)	2.6		1.72 (d)	2.03	$\text{CDCl}_3$
12b	<i>mer</i>	3.56 (br)		3.66 (s)	1.2–1.9 (br)		$\text{CDCl}_3$
12c	<i>mer</i>	3.30 (d)	1.8	3.72 (s)	1.65 (d), 1.58 (d)	1.92	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
12d	<i>mer</i>	2.2–3.3 (m)		3.63 (s)	1.73 (d), 1.42 (d) <sup>e</sup> 1.65 (d), 1.58 (d) <sup>d</sup>		$\text{CDCl}_3$
13a	<i>mer</i>	3.57 (d)	2.8		7.47 (m)	2.85	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$
13b	<i>mer</i>	3.46 (d)	1.2	3.23 (s)	7.37 (m)	2.50	$\text{CCl}_4$
13c	<i>mer</i>	3.13 (d)	2.1	3.27 (s)	7.42 (m)	2.65	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$
14a	<i>mer</i>	3.65 (d)	2.4		1.80 (d), 1.77 (d)	2.17	$\text{CDCl}_3$
14b	<i>mer</i>	3.39 (d)	1.3	3.63 (s)	1.93 (d), 1.42 (d) <sup>e</sup> 1.81 (d), 1.70 (d) <sup>d</sup>	2.03	$\text{CDCl}_3$
14c	<i>mer</i>	3.18 (br)		3.68 (s)	1.77 (d), 1.63 (d)		$\text{CDCl}_3$
14d	<i>mer</i>	2.0–3.3 (m)		3.67 (s)	1.88 (d), 1.55 (d) <sup>e</sup> 1.85 (d), 1.77 (d) <sup>d</sup>		$\text{CDCl}_3$
14e	<i>fac</i>	2.60 (t)	3.6		1.48 (d), 1.18 (d)		$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
14f	<i>fac</i>	<sup>e</sup>		7.30 (m) <sup>f</sup>	1.80 (d), 1.04 (d) <sup>e</sup> 1.62 (d), 1.52 (d) <sup>d</sup>		$\text{CDCl}_3$
15a	<i>mer</i>	3.51 (d)	2.6		7.53 (m)	2.73	$\text{CDCl}_3$
15b	<i>mer</i>	3.48 (d)	0.8	3.30 (s)	7.40 (m)	2.56	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
15c	<i>mer</i>	3.13 (d)	1.8	3.38 (s)	7.42 (m)	2.60	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$

a)  $^2J(\text{P-H}) = 7-9$  Hz. — b) Pseudo-Dublett,  $N = 18-20$  Hz. — c) Methylgruppen an  $\text{P}_a$ . — d) Methylgruppen an  $\text{P}_b$ . — e) Nicht beobachtet. — f) Phenylprotonen.

Die Substitution einer CO-Gruppe an den Tetracarbylen **1–5** führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie des Komplexes von  $C_{2v}$  auf  $C_s$  und damit mindestens zu einer Verdoppelung der Signale des Phosphanliganden. Aus Abb. 1 ist zu entnehmen, daß sowohl in den facialen als auch in den meridionalen  $dmppe$ -Derivaten jeweils zwei Sätze von Methyl- und Methylenprotonen auftreten. Die Methylenprotonen bilden ein Spinsystem höherer Ordnung, das sich im Spektrum als „aufgefülltes Dublett“ mit einem Linienabstand  $N = 18–20$  Hz zu erkennen gibt. Die Komplexe von Fumarsäureester (**12b**, **14b**), Acrylester (**12d**, **14d**) und Styrol (**14f**) schließlich besitzen auch bei rascher Rotation des olefinischen Liganden kein Symmetrieelement mehr, man beobachtet daher für die Methylprotonen vier Dubletts, die bei  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung zu Singulett zusammenfallen. Die Zuordnung erfolgte durch selektive Entkopplung der Phosphorkerne  $\text{P}_a$  bzw.  $\text{P}_b$ . Das Teilspektrum der Methylenprotonen wird gleichzeitig so linienreich, daß es nur noch als unstrukturierter Untergrund unter den Resonanzen der Methylprotonen auszumachen ist.

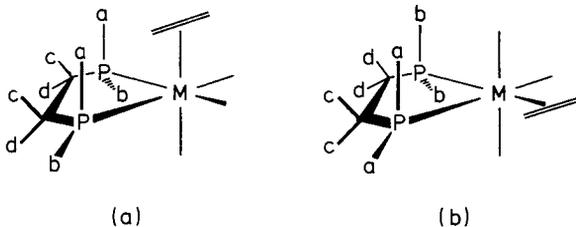


Abb. 1. Paarweise Nichtäquivalenz der Methyl- und Methylen-Protonen in facialen (a) und meridionalen (b) Komplexen

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren einiger repräsentativer Vertreter untermauern die schwingungsspektroskopisch getroffene Strukturzuordnung. Wie erwartet findet man z. B. für den facialen Ethylenkomplex **14e** ein Singulett, während meridionale Derivate sich durch ein AB- oder AX-System zu erkennen geben (Tab. 3). Da Olefine sich in ihrem *cis*- bzw. *trans*-Einfluß gegenüber Wolfram(0) nur wenig von Kohlenstoffmonoxid unterscheiden<sup>8)</sup>, findet man für  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$  ebenso wie im Tetracarbyl **4** Werte um 200–210 Hz.

Tab. 3.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten einiger Carbonyl-Chelatphosphan-Olefin-Komplexe. Chemische Verschiebungen in ppm gegen ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Kopplungskonstanten in Hz

Nr.	Konfiguration	$\delta$	$^1J(\text{W-P})$	$^2J(\text{P-P})$	Lösungsmittel
<b>12c</b>	<i>mer</i>	37.78		22	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
		37.50			
<b>14a</b>	<i>mer</i>	15.97 <sup>a)</sup>	206	14	$\text{CDCl}_3$
		12.85 <sup>b)</sup>	197		
<b>14b</b>	<i>mer</i>	17.83 <sup>a)</sup>	212	13	$\text{CDCl}_3$
		14.46 <sup>b)</sup>	207		
<b>14e</b>	<i>fac</i>	7.80	211		$\text{CDCl}_3$

a)  $\text{P}_a$ , – b)  $\text{P}_b$ .

### Kinetische Untersuchungen

Die Substitution des olefinischen Liganden läßt sich infrarotspektroskopisch bequem verfolgen. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten umfassen einen weiten Bereich von  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bis  $7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , das entspricht Halbwertszeiten zwischen 4 h und 10 s (bei 25 °C). In allen Fällen ist die Substitutionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des eintretenden Liganden und, wie Parallelversuche mit Triisopropylphosphit und Triphenylphosphit zeigten, auch von dessen Natur. Wo die Reaktivität der Verbindungen dies erlaubte, wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Aktivierungsdaten berechnet (Tab. 4).

Tab. 4. Kinetik der Substitution des Olefins durch Pyridin in 1,2-Dichlorethan

Nr.	Konfiguration	$T$ [°C]	[py] [mol l <sup>-1</sup> ]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
12d	<i>fac</i>	25.0	0.5	315		
			1.0	301		
13c	<i>mer</i>	25.0	0.5	1.25		
			1.0	1.26		
		35.0	0.5	3.42		
			1.0	3.40		
		45.0	0.5	9.6		
			1.0	10.1		
14e	<i>fac</i>	24.9	0.5	0.59	80 ± 5	-55 ± 20
			1.0	0.60		
		35.0	0.5	2.63		
			1.0	10.4		
		45.0	0.5	11.0		
			1.0	11.0		
14f	<i>fac</i>	55.0	0.5	34.3	110 ± 5	45 ± 15
			24.9	0.5		
		24.9	1.0	39.2		
			0.5	154		
		35.0	1.0	158		
			0.5	495		
14g	<i>fac</i>	45.0	1.0	533	100 ± 5	45 ± 15
			0.5	193		
		24.9	0.5	630		
			1.0	690		
		35.0	0.5	690		
			1.0	690		
15c	<i>mer</i>	25.0	0.5	0.13 <sup>a)</sup>	90 ± 5	25 ± 15
			35.0	0.25		
		35.0	0.5	0.63		
			0.25	2.98		
		45.0	0.5	2.91		
			0.25	6.03		
15d	<i>mer</i>	50.0	0.5	5.89	120 ± 5	70 ± 15
			0.25	6.03		
		25.0	1.0	0.55		
			0.5	2.22		
		35.0	1.0	2.16		
			0.5	8.0		
15e	<i>fac</i>	45.0	1.0	8.6	105 ± 5	25 ± 15
			0.5	17.4		
		25.0	1.0	8.6		
			0.5	17.4		
		25.0	1.0	8.6		
			0.5	17.4		

a) Extrapolierter Wert.

Da von den Acrylester-Komplexen **12d**, **14d** und **15d** beide Isomere isoliert werden konnten, bot sich die Gelegenheit, die *fac-mer*-Isomerisierung kinetisch zu verfolgen. Das Molybdän-Derivat **12d** lagert sich etwa um den Faktor 10 langsamer um als die beiden Wolframkomplexe, so daß hier auch die Aktivierungsdaten bestimmt werden konnten (Tab. 5). Parallelversuche zeigten, daß die Geschwindigkeit der Isomerisierung nicht von einem Zusatz an freiem Acrylester zur Reaktionslösung abhängt.

Tab. 5. Kinetik der *fac-mer*-Isomerisierung in 1,2-Dichlorethan

Nr.	$T$ [°C]	$10^4 k$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
<b>12d</b>	25.0	2.54	55 ± 5	-135 ± 20
	35.0	4.92		
	45.0	10.3		
<b>14d</b>	25.0	30.4		
<b>15d</b>	25.0	33.8		

## Diskussion

Zur Darstellung der z. T. recht thermolabilen Olefinkomplexe werden Ausgangssubstanzen hoher Reaktivität benötigt. Besonders bewährt haben sich auch hier Komplexe mit Sauerstoff-Donatoren als Abgangsgruppe, die photochemisch leicht aus den Chelatphosphan-Komplexen **1–5** durch CO-Abspaltung zugänglich sind. Aus den facialen Vorstufen **6–10** entstehen zunächst die facialen Olefinkomplexe. Diese lagern sich jedoch, wenn das Olefin wenigstens eine elektronenziehende funktionelle Gruppe trägt, in die dann thermodynamisch stabileren meridionalen Isomeren um. Die Präferenz guter Akzeptorliganden für eine Position *trans* zu einem Donorliganden wird allgemein beobachtet, z. B. auch bei SO<sub>2</sub>-, CS<sub>2</sub><sup>9)</sup>- und CS<sup>10)</sup>-Komplexen. In dieser Position kann das Olefin- $\pi^*$ -Orbital mit dem energetisch höchsten t<sub>2g</sub>-Orbital des Metalls in Wechselwirkung treten. Zwischen facialer und meridionaler Geometrie kann aufgrund der spektroskopischen Daten (IR, <sup>31</sup>P-NMR) zuverlässig unterschieden werden. Zusätzliche Hinweise liefern die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: In den facialen Komplexen sind die Signale der olefinischen Protonen durch Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphorkernen zu Triplets aufgespalten, in den meridionalen Komplexen wird dagegen nur noch die Kopplung zum *cis*-ständigen Phosphor aufgelöst.

Einen detaillierten Einblick in die Natur der Metall-Olefin-Bindung liefert die Untersuchung der Kinetik der Olefinsubstitution. Der Ligandenaustausch erfolgt in allen Fällen nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung,

$$-\frac{d}{dt}[\text{Olefinkomplex}] = k_1 [\text{Olefinkomplex}]$$

wobei  $k_1$  unabhängig ist von der Art und Konzentration des eintretenden Liganden. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist offensichtlich die Dissoziation der Metall-Olefin-Bindung. Die positiven Werte für die Aktivierungsentropie sind ebenfalls als deutliches Indiz für einen dissoziativen Mechanismus zu werten<sup>11)</sup>, wie er im übrigen auch an den entsprechenden Tetracarbonylderivaten M(CO)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)(ol)<sup>1)</sup> sowie für

Monoolefinkomplexe des Mangans und Eisens<sup>12)</sup> gefunden wurde. Bemerkenswert ist dagegen die negative Aktivierungsentropie für die Substitution des Maleinsäureesters am meridionalen Komplex **13c**, die sich jedoch im Zusammenhang mit dem Mechanismus der facial-meridional-Isomerisierung zwanglos verstehen läßt.

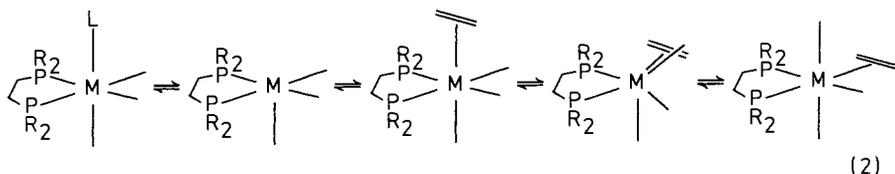
Anhand der Daten in Tab. 4 lassen sich einige interessante Vergleiche ziehen. Während  $k_1$  für die Substitution des Ethylens an *cis*-W(CO)<sub>4</sub>(iPr<sub>3</sub>P)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) bei 25 °C noch in der Größenordnung von 1 s<sup>-1</sup> liegt<sup>1)</sup>, findet man an **14e** und **15e** um 3–4 Zehnerpotenzen kleinere Werte. Dies verdeutlicht den stabilisierenden Effekt zusätzlicher Donorfunktionen am Komplex. In der Reihe der Tetracarbonylderivate bringt ein Wechsel des Metalls von Wolfram zu Molybdän einen Anstieg der Reaktivität um den Faktor 1000<sup>1)</sup>. Ein ähnlicher Vergleich ist an den hier vorliegenden Daten für die Tricarbonylverbindungen weniger leicht zu ziehen. Berücksichtigt man jedoch den stabilisierenden Einfluß von Estergruppen an der olefinischen Doppelbindung, so läßt sich voraussagen, daß der Ethylenkomplex *fac*-Mo(CO)<sub>3</sub>(dmpe)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), dessen Existenz wir nur spektroskopisch nachweisen konnten, mit Sicherheit wesentlich reaktiver ist als das entsprechende faciale Acrylesterderivat **12d**, das seinerseits den Olefinliganden 500mal rascher abspaltet als der Wolfram-Ethylen-Komplex **14e**. Auch in der Reihe der facialen Tricarbonyle besteht somit ein ähnlich großer Reaktivitätsunterschied zwischen Molybdän- und Wolfram-Verbindungen. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe der Wolfram-Derivate **14e**, **14f**, **14g** zeigt den destabilisierenden Einfluß von Alkyl- und Arylsubstituenten an der Doppelbindung, der sowohl auf sterische als auch auf elektronische Einflüsse zurückzuführen ist.

Innerhalb der Reihe der meridionalen Komplexe fällt besonders der unerwartet geringe Reaktivitätsunterschied zwischen dem Molybdän-Maleinsäureester-Derivat **13c** und der analogen Wolfram-Verbindung **15c** auf. Der Unterschied in den Aktivierungsdaten – positives  $\Delta S^\ddagger$  für **15c**, negatives  $\Delta S^\ddagger$  für **13c** – ist ein deutliches Indiz dafür, daß hier gravierende Differenzen im Reaktionsmechanismus bestehen. Betrachten wir zunächst die facial-meridional-Isomerisierung, deren kinetische Daten in Tab. 5 zusammengefaßt sind. Die häufig gemachte Beobachtung, daß oktaedrische Molybdän-carbonylkomplexe langsamer isomerisieren als entsprechende Wolfram-Verbindungen, wird hier erstmals zahlenmäßig belegt. Daß die Isomerisierung intramolekular ohne Öffnung einer Bindung verläuft, geht aus zahlreichen Indizien hervor. So isomerisieren gerade die Derivate der Akzeptorolefine, die die stabilsten Metall-Olefin-Bindungen bilden, am schnellsten. Der Reaktionslösung zugesetztes freies Olefin hat keinen Einfluß auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit. Die früher stillschweigend gemachte Annahme, der intramolekularen Umlagerung in oktaedrischen Komplexen stünde eine sehr hohe Aktivierungsbarriere entgegen<sup>13)</sup>, wurde in jüngerer Zeit durch zahlreiche Gegenbeispiele widerlegt. So verläuft die *cis-trans*-Isomerisierung von Carbenkomplexen der VIA-Metalle eindeutig intramolekular<sup>14)</sup>. Analoge Beobachtungen wurden an Ru(CO)<sub>4</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Os(CO)<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>15)</sup>, Mn(Ph)(CO)<sub>4</sub>(P(OPh)<sub>3</sub>)<sup>16)</sup>, Mo(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>17)</sup> und unsymmetrischen Wolframkomplexen W(CO)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)(PR'<sub>3</sub>)<sup>18)</sup> gemacht. Sterische Spannungen zwischen den Liganden als Triebkraft für intramolekulare Umlagerungen spielen eine viel geringere Rolle als erwartet. So findet in den stereospezifisch isotopenmarkierten Pentacarbonylderivaten *cis*-W(CO)<sub>4</sub>(C<sup>18</sup>O)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sup>19)</sup> und *cis*-Cr(CO)<sub>4</sub>-

$(^{13}\text{CO})(\text{PPh}_3)^{20}$ ) ein intramolekulares „scrambling“ schon bei Temperaturen unterhalb von  $80^\circ\text{C}$  statt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Hydridokomplexes  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{H}]^-$  sind sogar axiale und äquatoriale CO-Gruppen bei  $20^\circ\text{C}$  austauschäquivalent<sup>21)</sup>.

Die Aktivierungsentropie für die *fac-mer*-Isomerisierung von **12d** ist bemerkenswert negativ, für die *cis-trans*-Umwandlung der oben erwähnten Tetracarbonylkomplexe wurden Beträge zwischen  $+10$  und  $-50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  gefunden. In Tricarbonylkomplexen muß jedoch bei einer Isomerisierung nach dem Bailar-Twist-Mechanismus<sup>13)</sup> der Olefinligand an einem Ende des Chelatphosphans vorbeigedreht werden. Durch die gegenseitige Behinderung der beiden raumerfüllenden Gruppen kommt es damit im trigonal-prismatischen Übergangszustand zu einem erheblich größeren Verlust an internen Freiheitsgraden. Die Bildung der meridionalen Tricarbonyl-Chelatphosphan-Olefin-Komplexe verläuft somit über folgende Stufen: Dissoziation des labilen Liganden, Anlagerung des Olefins an die Koordinationslücke in *cis*-Stellung zu den beiden Phosphoratomen und intramolekulare *fac-mer*-Umlagerung.

Die Bevorzugung einer quadratisch-pyramidalen Struktur für fünffach koordinierte  $d^6$ -Komplexfragmente mit den Donorliganden in basaler Position wurde mehrfach theoretisch begründet<sup>22,23)</sup> und sowohl durch Matrix-Isolierung<sup>24)</sup> als auch durch Abfangversuche<sup>25)</sup> experimentell belegt. Auch bei der Olefinsubstitution an den meridionalen Komplexen **13c**, **15c** und **15d** in Gegenwart von Phosphiten entstehen nur faciale Phosphit-Derivate, obwohl die entsprechenden meridionalen Produkte sogar thermodynamisch stabiler sind<sup>26)</sup>. Dies belegt, daß auch bei Substitution eines meridionalen Liganden das gleiche fünffach koordinierte Teilchen durchlaufen wird. Folglich muß, nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, der Dissoziation des Olefins die intramolekulare meridional-facial-Isomerisierung vorausgehen (Gleichung (2)).



Die gemessenen Aktivierungsdaten bestätigen diesen Befund in eindrucksvoller Weise. In Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß Wolframkomplexe rasch isomerisieren, aber langsam dissoziieren, findet man für die Substitution des Olefins an **15c** und **15d** eine positive Aktivierungsentropie: geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Dissoziation der Metall-Olefin-Bindung im *fac*-Isomeren. Bei Molybdänverbindungen liegen die Verhältnisse umgekehrt: langsame Isomerisierung, aber rasche Dissoziation. Damit ist für die Substitution des Maleinsäureesters am Molybdänkomplex **13c** die intramolekulare *mer-fac*-Isomerisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, im Einklang mit der gefundenen negativen Aktivierungsentropie.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

## Experimenteller Teil

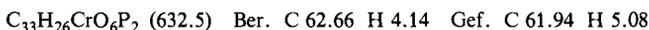
Infrarotspektren: Perkin-Elmer 283, kalibriert mit Gasspektren von CO und H<sub>2</sub>O. – NMR-Spektren: Varian T 60 und XL 100 (<sup>1</sup>H) bzw. Bruker WH 90 (<sup>31</sup>P).

Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren gereinigt und mit Stickstoff gesättigt, alle Versuche wurden unter Inertgas ausgeführt. 1,2-Dichlorethan diente als Solvens für die kinetischen Untersuchungen. Rasche Reaktionen ( $t(1/2) < 10$  min) wurden in einer thermostatisierbaren IR-Küvette durchgeführt, langsame in thermostatisierten Schlenk-Rohren unter Luft- und Lichtausschluß. Die Auswertung erfolgte infrarotspektroskopisch durch Auftragung von  $\ln(A_t - A_\infty)$  gegen  $t$ . Jede Eintragung in Tab. 4 und 5 ist der Mittelwert von wenigstens zwei Messungen, die um weniger als 5% voneinander abwichen. Die angegebenen Fehlerbreiten von  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  berücksichtigen auch mögliche systematische Fehler.

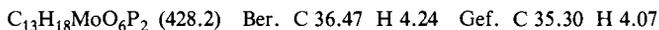
1. *Tetracarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan]molybdän (2)*: Zu einer Lösung von 1.50 g (5.00 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän<sup>27)</sup> in 100 ml Hexan werden bei 0°C 0.75 g (5.00 mmol) dmpe<sup>28)</sup> gegeben. Nach 30 min filtriert man das Produkt ab und kristallisiert aus THF/Hexan um. Ausb. 1.63 g (91%). – IR (Hexan):  $\nu(\text{CO})$  2016 (m), 1928 (m), 1910 (s), 1904  $\text{cm}^{-1}$  (vs); Lit.<sup>29)</sup> 2020 (m), 1929 (m), 1909 (s), 1903  $\text{cm}^{-1}$  (vs).

2. *Tetracarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan]wolfram (4)*: 4.66 g (10.0 mmol) Tetracarbonyl(dipiperidin)wolfram<sup>30)</sup> werden mit 1.50 g (10.0 mmol) dmpe<sup>28)</sup> in 150 ml Dichlormethan 2 h zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von 100 ml Hexan und Einengen auf 100 ml fällt das Produkt aus. Man filtriert, wäscht mit Hexan und trocknet i. Vak. Ausb. 4.28 g (96%). – IR (Hexan):  $\nu(\text{CO})$  2013 (m), 1921 (m), 1901 (s), 1896  $\text{cm}^{-1}$  (vs); Lit.<sup>29)</sup> 2017 (m), 1922 (m), 1902 (s), 1897  $\text{cm}^{-1}$  (vs).

3. *mer-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](maleinsäureanhydrid)chrom (11a)*: Eine Lösung von 0.56 g (1.00 mmol) **1**<sup>31)</sup> in 350 ml Aceton wird bei –20°C bis zur vollständigen Umsetzung zu **6** (IR-Kontrolle) bestrahlt (125-W-Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81). Anschließend gibt man 0.10 g (1.00 mmol) Maleinsäureanhydrid zu, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/Hexan um. Ausb. 0.30 g (48%). Orangefarbenes Kristallpulver, Zers.-P. 107°C.



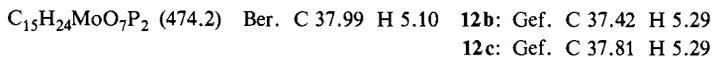
4. *mer-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](maleinsäureanhydrid)molybdän (12a)*: Eine Lösung von 1.07 g (3.00 mmol) **2** in 150 ml Acetonitril wird bei 0°C bis zur vollständigen Umsetzung zu **7** bestrahlt. Anschließend wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit einer Lösung von 0.39 g (4.00 mmol) Maleinsäureanhydrid in 30 ml Dichlormethan versetzt. Nach 15 min entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und ersetzt es durch frisches, nach weiteren 15 min engt man z. Trockne ein und chromatographiert den Rückstand mit Dichlormethan über Kieselgel. Die tiefgelbe Produktfraktion wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.39 g (30%). Orangefarbene Kristalle, Zers.-P. 150°C.



Analog wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

5. *mer-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](dimethylfumarat)molybdän (12b)*: Ausb. 0.38 g (27%). Tiefgelbe Kristalle, Schmp. 124–126°C.

6. *mer-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](dimethylmaleat)molybdän (12c)*: Ausb. 0.33 g (23%). Gelbe Kristalle, Schmp. 86–88°C.



7. *mer*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](methylacrylat)molybdän (*mer*-12d): Ausb. 0.42 g (33%). Gelbe Kristalle, Schmp. 91–93°C (Zers.).

8. *fac*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](methylacrylat)molybdän (*fac*-12d): 0.36 g (1.00 mmol) **2** werden in 180 ml Ethanol bis zur Abspaltung von 1 mol CO bei 0°C bestrahlt. Man gibt 0.17 g (2.00 mmol) Methylacrylat zu, entfernt das Lösungsmittel bei 0°C i. Vak. und kristallisiert den Rückstand bei –70°C aus Dichlormethan/Hexan um. Ausb. 0.19 g (45%). Gelbe Kristalle.

$C_{13}H_{22}MoO_3P_2$  (416.2) Ber. C 37.52 H 5.33 *mer*-12d: Gef. C 36.98 H 5.02  
*fac*-12d: Gef. C 36.86 H 4.96

9. *mer*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](maleinsäureanhydrid)molybdän (**13a**): Die Darstellung erfolgt wie für das analoge Chrom-Derivat **11a** beschrieben. Ausb. 0.39 g (58%). Orangefarbenes Pulver, Zers.-P. 152°C.

$C_{33}H_{26}MoO_6P_2$  (676.4) Ber. C 58.59 H 3.87 Gef. C 58.14 H 4.19

Analog wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

10. *mer*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](dimethylfumarat)molybdän (**13b**): Ausb. 0.20 g (28%). Gelbes Pulver, Zers.-P. 83°C.

11. *mer*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](dimethylmaleat)molybdän (**13c**): Ausb. 0.17 g (23%). Gelbe Kristalle, Schmp. 64–66°C.

$C_{35}H_{32}MoO_7P_2$  (722.5) Ber. C 58.18 H 4.46 **13b**: Gef. C 58.18 H 4.41  
**13c**: Gef. C 58.58 H 5.12

12. *mer*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](maleinsäureanhydrid)wolfram (**14a**): Eine Lösung von 0.45 g (1.00 mmol) **4** in 100 ml Ethanol wird bei 0°C bis zur vollständigen Umsetzung zu **9** (IR-Kontrolle) bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. bei 0°C entfernt und der Rückstand sofort mit einer Lösung von 0.15 g (1.50 mmol) Maleinsäureanhydrid in 20 ml Dichlormethan versetzt. Nach 5 min bei 0°C wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert. Die tiefgelbe Produktfraktion wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.26 g (50%). Orangefarbene Kristalle, Schmp. 190–193°C (Zers.).

$C_{13}H_{18}O_6P_2W$  (516.1) Ber. C 30.26 H 3.52 Gef. C 30.31 H 3.55

Analog wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

13. *mer*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](dimethylfumarat)wolfram (**14b**): Ausb. 0.29 g (52%). Tiefgelbe Kristalle, Schmp. 141–143°C.

14. *mer*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](dimethylmaleat)wolfram (**14c**): Ausb. 0.31 g (55%). Gelbe Kristalle, Schmp. 111–113°C.

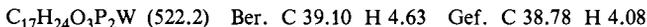
$C_{15}H_{24}O_7P_2W$  (562.2) Ber. C 32.05 H 4.30 **14b**: Gef. C 32.25 H 4.62  
**14c**: Gef. C 32.00 H 4.55

15. *mer*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](methylacrylat)wolfram (*mer*-14d): Ausb. 0.29 g (57%). Gelbe Kristalle, Schmp. 106°C.

$C_{13}H_{22}O_3P_2W$  (504.1) Ber. C 30.97 H 4.40 Gef. C 30.62 H 4.17

16. *fac*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](methylacrylat)wolfram (*fac*-14d): Man engt die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand bei –70°C aus Dichlormethan/Hexan um. Ausb. 0.08 g (16%). Gelbe Kristalle. Bei Raumtemp. rasche Umwandlung in *mer*-14d.

17. *fac*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](styrol)wolfram (**14f**): Darstellung wie *fac*-**14d**. Ausb. 0.36 g (66%). Orangefarbene Kristalle, Zers.-P. 75°C.

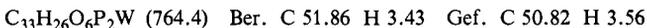


18. *fac*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](norbornen)wolfram (**14g**): Der frisch hergestellte Ethanol-Komplex **9** (siehe **14a**) wird mit einer Lösung von 0.10 g (1.06 mmol) Norbornen in 10 ml Dichlorethan bei 0°C versetzt. Die so erhaltene Lösung von **14g** wird unmittelbar für die kinetischen Versuche verwendet.

19. *fac*-Tricarbonyl[bis(dimethylphosphino)ethan](ethylen)wolfram (**14e**): Der frisch hergestellte Ethanol-Komplex **9** (siehe **14a**) wird unter Ethylen-Atmosphäre bei 0°C in 20 ml Ethylen-gesättigtem Dichlormethan gelöst. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **14a** beschrieben. Ausb. 0.22 g (49%). Gelbe Kristalle, Zers.-P. 90°C.



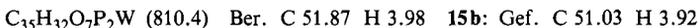
20. *mer*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](maleinsäureanhydrid)wolfram (**15a**): Eine Lösung von 0.70 g (1.00 mmol) **5<sup>31</sup>** in 350 ml Aceton wird bei 0°C bis zur vollständigen Umsetzung zu **10** (IR-Kontrolle) bestrahlt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., versetzt den Rückstand bei 0°C mit einer Lösung von 0.10 g (1.0 mmol) Maleinsäureanhydrid in 15 ml Dichlormethan und gibt die Lösung nach 10 min auf eine Kieselgelsäule. Mit Dichlormethan wird zunächst eine hellgelbe Zone (**5**) und danach mit Chloroform das Produkt eluiert. Man entfernt das Solvens i. Vak. und kristallisiert aus Dichlormethan/Hexan um. Ausb. 0.36 g (47%). Orangefarbenes Pulver. Schmp. 176°C (Zers.).



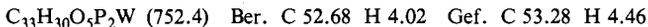
Analog wurden die folgenden Verbindungen erhalten:

21. *mer*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](dimethylfumarat)wolfram (**15b**): Ausb. 0.37 g (45%). Tiefgelbes Kristallpulver. Schmp. 113–116°C.

22. *mer*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](dimethylmaleat)wolfram (**15c**): Ausb. 0.28 g (35%). Gelbes Kristallpulver. Zers.-P. 95°C.



23. *mer*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](methylacrylat)wolfram (*mer*-**15d**): Ausb. 0.34 g (45%). Gelbe Kristalle, Zers.-P. 66°C.



24. *fac*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](methylacrylat)wolfram (*fac*-**15d**): Man engt die Reaktionslösung i. Vak. auf 3 ml ein und fällt mit Hexan bei –70°C. Das ausfallende gelbe Pulver wird abfiltriert und ohne weitere Reinigung für die kinetischen Versuche verwendet.

25. *fac*-Tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)ethan](ethylen)wolfram (**15e**): Der frisch hergestellte Aceton-Komplex **10** wird unter Ethylen-Atmosphäre bei 0°C in 10 ml Ethylen-gesättigtem Dichlormethan gelöst. Nach 5 min wird das Solvens i. Vak. entfernt und durch frisches ersetzt. Sättigen mit Ethylen und Kühlen auf –70°C läßt das Produkt ausfallen. Man filtriert ab und trocknet kurz i. Vak. Ausb. 0.19 g (25%). Gelbes Pulver, das sich bei Raumtemp. rasch zersetzt.



- 1) II. Mitteil.: *W. A. Schenk* und *H. Müller*, *Inorg. Chem.* **20**, 6 (1981).
- 2) *M. J. S. Dewar*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **18**, C 17 (1951); *J. Chatt* und *L. A. Duncanson*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- 3) *W. A. Schenk* und *H. Müller*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 205 (1981), und dort zitierte Literatur.
- 4) *C. G. Kreiter* und *H. Strack*, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 748 (1975); *U. Koemm*, *C. G. Kreiter* und *H. Strack*, *J. Organomet. Chem.* **148**, 179 (1978).
- 5) *U. Koemm*, Dissertation, Techn. Univ. München 1979.
- 6) *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1980.
- 7) *P. S. Braterman*, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, New York 1975.
- 8) *W. A. Schenk* und *W. Buchner*, Manuskript in Vorbereitung.
- 9) *W. A. Schenk* und *F. E. Baumann*, *Chem. Ber.* **115**, 2615 (1982). *W. A. Schenk*, *T. Schwietzke* und *H. Müller*, *J. Organomet. Chem.* **232**, C 41 (1982).
- 10) *B. D. Dombek* und *R. J. Angelici*, *Inorg. Chem.* **15**, 1089 (1976).
- 11) *W. Strohmeier*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **10**, 306 (1968); *R. J. Angelici*, *Organomet. Chem. Rev.* **3**, 173 (1968); *H. Werner*, *Angew. Chem.* **80**, 1017 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 930 (1968); *H. Werner*, *J. Organomet. Chem.* **94**, 285 (1975); *G. R. Dobson*, *Acc. Chem. Res.* **9**, 300 (1976).
- 12) *R. J. Angelici* und *W. Loewen*, *Inorg. Chem.* **6**, 682 (1967); *G. Cardaci*, *J. Organomet. Chem.* **76**, 385 (1974); *Inorg. Chem.* **13**, 368 (1974).
- 13) *E. L. Muetterties*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5097 (1968).
- 14) *H. Fischer*, *E. O. Fischer* und *H. Werner*, *J. Organomet. Chem.* **73**, 331 (1974); *K. Öfele*, *E. Roos* und *M. Herberhold*, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1070 (1976).
- 15) *R. K. Pomeroy* und *W. A. G. Graham*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 274 (1972).
- 16) *R. P. Stewart*, *Inorg. Chem.* **18**, 2083 (1979).
- 17) *D. J. Darensbourg*, *Inorg. Chem.* **18**, 14 (1979).
- 18) *W. A. Schenk*, *J. Organomet. Chem.* **184**, 195 (1980).
- 19) *D. J. Darensbourg* und *B. J. Baldwin*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6447 (1979).
- 20) *D. J. Darensbourg*, *R. Kudarowski* und *W. A. Schenk*, *Inorg. Chem.* **21**, 2488 (1982).
- 21) *M. Y. Darensbourg* und *S. Slater*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5914 (1981).
- 22) *J. D. Atwood* und *T. L. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3160 (1976).
- 23) *A. R. Rossi* und *R. Hoffmann*, *Inorg. Chem.* **14**, 365 (1975); *J. K. Burdett*, ebenda **15**, 212 (1976); *J. K. Burdett*, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **21**, 113 (1978); *D. L. Lichtenberger* und *T. L. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 366 (1978); *R. J. McKinney* und *D. A. Pensak*, *Inorg. Chem.* **18**, 3413 (1979).
- 24) *G. Boxhoorn*, *D. J. Stufkens* und *A. Oskam*, *Inorg. Chim. Acta* **33**, 215 (1979); *G. Boxhoorn*, *G. C. Schoemaker*, *D. J. Stufkens* und *A. Oskam*, ebenda **42**, 241 (1980); *G. Boxhoorn*, *A. Oskam*, *T. M. McHugh* und *A. J. Rest*, ebenda **44**, L 1 (1980); *G. Boxhoorn*, *G. C. Schoemaker*, *D. J. Stufkens*, *A. Oskam*, *A. J. Rest* und *D. J. Darensbourg*, *Inorg. Chem.* **19**, 3455 (1980); *G. Boxhoorn*, *D. J. Stufkens* und *A. Oskam*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1328.
- 25) *W. J. Knebel*, *R. J. Angelici*, *O. A. Gansow* und *D. J. Darensbourg*, *J. Organomet. Chem.* **66**, C 11 (1974); *M. A. Cohen* und *T. L. Brown*, *Inorg. Chem.* **15**, 1417 (1976); *B. D. Dombek* und *R. J. Angelici*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4110 (1976); *D. J. Darensbourg*, *L. J. Todd* und *J. P. Hickey*, *J. Organomet. Chem.* **137**, C 1 (1977); *D. J. Darensbourg* und *R. L. Kump*, *J. Organomet. Chem.* **140**, C 29 (1977); *D. J. Darensbourg* und *A. Salzer*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4119 (1978); *D. J. Darensbourg*, *Inorg. Chem.* **18**, 2821 (1979); *G. R. Dobson* und *K. J. Asali*, ebenda **20**, 3563 (1981).
- 26) *J. C. Rousche* und *G. R. Dobson*, *Inorg. Chim. Acta* **28**, L 139 (1978); *S. O. Grim*, *D. A. Wheatland* und *P. R. McAllister*, *Inorg. Chem.* **7**, 161 (1968).
- 27) *H. Werner* und *R. Prinz*, *Chem. Ber.* **100**, 265 (1967).
- 28) *S. A. Butter* und *J. Chatt*, *Inorg. Synth.* **15**, 185 (1974); *G. W. Parshall*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 291 (1960).
- 29) *J. A. Connor*, *J. P. Day*, *E. M. Jones* und *G. K. McEwen*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 347.
- 30) *D. J. Darensbourg* und *R. L. Kump*, *Inorg. Chem.* **17**, 2680 (1978).
- 31) *J. Chatt*, *G. L. Leigh* und *N. Thankarajan*, *J. Organomet. Chem.* **29**, 105 (1971).