

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER REAKTIONEN VON METALL-KOMPLEXEN

XVI*. SUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON METALLCARBONYL-KOMPLEXEN DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS; EINIGE NEUE KINETISCHE UND MECHANISTISCHE ASPEKTE**

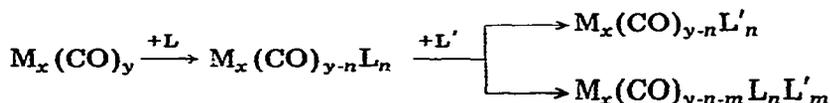
H. WERNER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Switzerland)

Summary

Metal carbonyls today are classical representatives of coordination compounds, thanks primarily to the pioneering work of Walter Hieber and his school. One of their most characteristic properties is that they undergo substitution reactions with a great number of Lewis bases L. In these reactions, either one or several CO ligands (in very rare cases all CO ligands) are replaced.

Substitution reactions of the type:



are known for practically all metal carbonyls. Detailed studies have been made particularly on the reactions of chromium, molybdenum and tungsten carbonyl compounds, including kinetic and mechanistic investigations. The present review is concerned with recent results in this area with special emphasis on carbene carbonyl complexes. The point is made that the reaction possibilities shown by the compounds of general composition $M(CO)_6$, $M(CO)_5L$, $M(CO)_4LL'$, $M(CO)_4(L-L)$ and $M(CO)_3(L-L-L)$ ($M = Cr, Mo, W$; L (or L') = unidentate, $L-L$ = bidentate, $L-L-L$ = tridentate ligand) are important not only for synthetic purposes, but also exhibit interesting mechanistic characteristics.

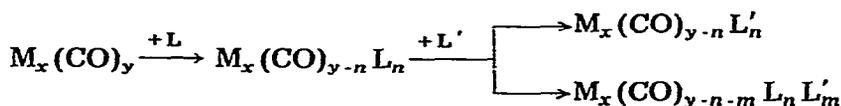
* Für XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Plenarvortrag am "Symposium on Metal Carbonyl Chemistry" Herrn Professor Walter Hieber gewidmet, Ettal (B.R.D.), 21.-27. Juli 1974.

Zusammenfassung

Metallcarbonyle gehören, vor allem aufgrund der bahnbrechenden Arbeiten von Walter Hieber und seiner Schule, heute zu den klassischen Vertretern auf dem Gebiet der Koordinationsverbindungen. Zu ihren Charakteristika zählt, dass sie mit einer Vielzahl von Lewis-Basen L reagieren; dabei können eine oder mehrere CO-Gruppen (in den seltensten Fällen alle CO-Gruppen) durch die entsprechenden Liganden L substituiert werden.

Substitutionsreaktionen der Art:



sind praktisch für alle Metallcarbonyle bekannt. Sie sind besonders eingehend, auch vom Standpunkt der Kinetik und des Reaktionsmechanismus, für die Carbonylverbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs studiert worden [2-5]. Die vorliegende Übersicht ist neueren Ergebnissen auf diesem Gebiet (unter besonderer Berücksichtigung der Carben-carbonyl-Komplexe) gewidmet. Es wird gezeigt, dass die Reaktionsmöglichkeiten, die die Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M(CO)_6$, $M(CO)_5L$, $M(CO)_4LL'$, $M(CO)_4(L-L)$ und $M(CO)_3(L-L-L)$ ($M = Cr, Mo, W$; L (bzw. L') = einzähniger, $L-L$ = zwei-zähniger, $L-L-L$ = dreizähniger Ligand) bieten, nicht nur erhebliche synthetische Bedeutung besitzen, sondern dass hiermit auch interessante mechanistische Problemstellungen verknüpft sind.

1. Reaktionen der Metallhexacarbonyle

Bereits 1935 hatten W. Hieber und Mitarbeiter gezeigt [6,7], dass die Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Aminen unter CO-Substitution reagieren. Der erste Schritt dieses Vorgangs, d.h. die Bildung der Pentacarbonylverbindungen $M(CO)_5L$ (siehe Gl. 1), war vor ca. 10 Jahren Gegenstand eingehender kinetischer Untersuchungen [8,9]. Es resultiert allgemein ein additives Geschwindigkeitsgesetz mit einem Term 1. und einem Term 2. Ordnung (Gl. 2). Bei gleicher Temperatur und bei gleichem Liganden L nimmt das Verhältnis k_2/k_1 (d.h. die Bedeutung des Terms 2. Ordnung) mit steigender Ordnungszahl des Metallatoms zu [9]. Für $M = Cr$ ist eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration von L nur bei sehr hohen Ligandkonzentrationen nachweisbar.



$$-\frac{d[M(CO)_6]}{dt} = k_1 [M(CO)_6] + k_2 [M(CO)_6] [L] \quad (2)$$

Die Interpretation des Terms 1. Ordnung scheint klar: Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die Dissoziation einer Metall-CO-Bindung ("dissociative path"); es entsteht eine (möglicherweise solvens-stabilisierte) Zwischenverbindung $M(CO)_5$, die mit L sehr rasch zu dem Monosubstitutionsprodukt $M(CO)_5L$ reagiert.

Der Term 2. Ordnung weist zweifellos auf einen assoziativen Vorgang, d.h. auf eine direkte Wechselwirkung von $M(\text{CO})_6$ und L im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Die entscheidende Frage lautet jedoch, wo der Angriff der Lewis-Base (hier in erster Linie als Nucleophil betrachtet) stattfindet. 2 Möglichkeiten kommen in Betracht: es kann entweder ein Angriff von L am Metall oder ein Angriff an dem (positiv polarisierten) Kohlenstoffatom einer CO-Gruppe erfolgen.

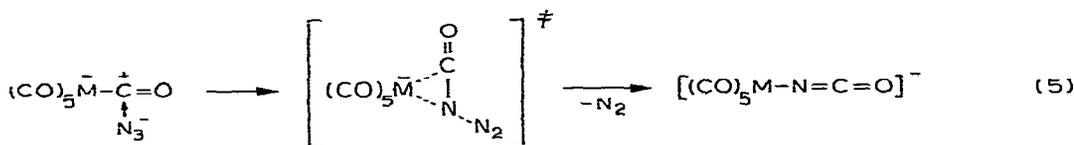
Die an sich, aus der Sicht der "klassischen" Koordinationschemie, nahe- liegendere Erklärung, dass der Angriff von L auf das Metallatom gerichtet sei, wird vor allem damit begründet, dass die Bedeutung des Terms 2. Ordnung in der Reihe Cr, Mo, W zunimmt. In gleicher Weise steigt auch der Atomradius des Metalls, so dass aus sterischen Gründen eine Wechselwirkung von M und L am ehesten im Fall des Wolframhexacarbonyls möglich sein sollte. Ist dieses Argument aber wirklich überzeugend genug?

Wir haben vor einiger Zeit gezeigt [10], dass die Reaktionen der Metallhexacarbonyle mit dem Azidion (Gl. 3) nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung verlaufen (Gl. 4). Der Mechanismus wurde so interpretiert, dass im ge-



$$-\frac{d[M(\text{CO})_6]}{dt} = k_2 [M(\text{CO})_6] [\text{N}_3^-] \quad (4)$$

schwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Angriff des Azidions auf das C-Atom einer CO-Gruppe erfolgt und sich ein Übergangszustand ausbildet, wie er analog auch bei dem Säureazidabbau nach Curtius formuliert wird (Gl. 5).



Als eine Stütze für diese Vorstellung sind die in jüngster Zeit publizierten Resultate von Brower und Chen [11] über die Grösse des Aktivierungsvolumens ΔV^\ddagger der Reaktionen der Hexacarbonyle mit PR_3 und N_3^- anzusehen (siehe Tab. 1). Im Fall eines eindeutig dissoziativen Prozesses (Beispiel: $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{PPh}_3$) sollte ΔV^\ddagger grösser als Null, im Fall eines eindeutig assoziativen Prozesses (Beispiel: $\text{W}(\text{CO})_6 + \text{PBu}_3$) kleiner als Null sein. Für die Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$

TABELLE 1

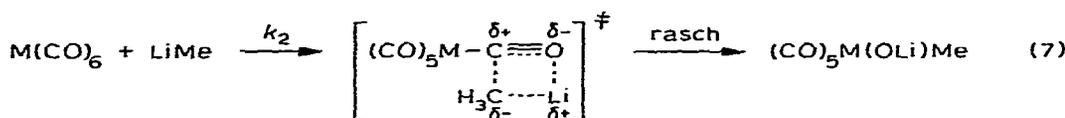
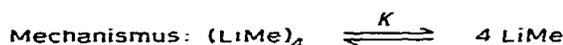
AKTIVIERUNGSVOLUMINA VON SUBSTITUTIONSREAKTIONEN DER METALLHEXACARBONYLE [11]

| Ausgangskomplex | Ligand | Reaktionsordnung | Solvens | T (°C) | ΔV^\ddagger (ml/mol) |
|--------------------------|----------------|------------------|------------|-----------|---------------------------------|
| $\text{Mo}(\text{CO})_6$ | PPh_3 | eins | "Isooctan" | 103 | 10 ± 1 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_6$ | PPh_3 | eins | Cyclohexan | 124 | 15 ± 1 |
| $\text{W}(\text{CO})_6$ | PBu_3 | zwei | Cyclohexan | 120 | -10 ± 2 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_6$ | N_3^- | zwei | Aceton | 24 | 0 ± 1 |

und N_3^- ist $\Delta V^\ddagger \approx 0$, was darauf hinweist, dass im Übergangszustand sowohl eine Bindungsbildung (M–N) als auch eine Bindungsspaltung (M–C und N–N) stattfindet. Offensichtlich liegt eine gute "Balance" zwischen diesen beiden Prozessen vor.

Ein Angriff des (anionischen) Nucleophils auf das C-Atom einer CO-Gruppe ist auch bei der Hieber'schen "Basenreaktion" anzunehmen [12] und dürfte mit Sicherheit bei der von Fischer und Mitarbeitern eingehend untersuchten (und zur Synthese der ersten Carben-carbonyl-Komplexe genutzten) Umsetzung von $M(CO)_6$ und Organolithium-Verbindungen erfolgen [13]. Paxson und Dobson [14] haben die Kinetik der Reaktionen der Hexacarbonyle mit Methyllithium (das in fester Form tetramer vorliegt) untersucht und das in Gl. 6 angegebene Geschwindigkeitsgesetz ermittelt. Sie schlagen, ähnlich wie im Fall $M(CO)_6 + N_3^-$ (siehe Gl. 5), einen cyclischen Übergangszustand vor.

$$-\frac{d[M(CO)_6]}{dt} = k_{\text{obs}} [M(CO)_6] [(LiMe)_4]^{1/4} \quad (k_{\text{obs}} = k \cdot k_2) \quad (6)$$



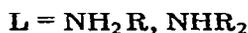
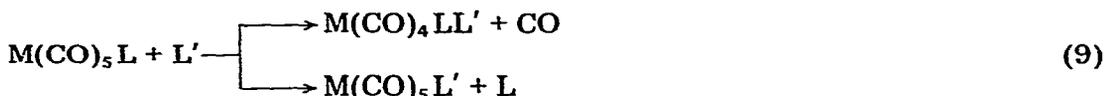
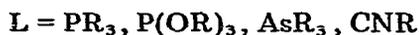
Das Resultat, dass die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} bei gleicher Temperatur in der Reihe Cr, Mo, W zunehmen, werten die Autoren als Beleg für den nucleophilen Angriff der carbanionischen Methylgruppe am Kohlenstoff und nicht am Metall. Sie schliessen andererseits, dass der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Reaktion von $M(CO)_6$ und L gemäss $Cr \ll W < Mo$ für eine Attacke von L am Metall spricht [14].

Hier erscheint insgesamt doch etwas Vorsicht geboten. Die Ergebnisse, die bis jetzt vorliegen, scheinen in der Tat die Auffassung, dass bei den Substitutionsreaktionen von $M(CO)_6$ und L die neutrale Lewis-Base L am Metall angreift, zu stützen. Edgell und Bulkin [15] haben jedoch gezeigt, dass die Umsetzungen von $Fe(CO)_5$ mit Stickstoff-Basen, wie z.B. n-Butylamin oder Pyrrolidon, wahrscheinlich über einen primären Angriff der Base am C-Atom einer CO-Gruppe verlaufen. Die Möglichkeit ist nicht auszuschliessen, dass ein solcher Primärschritt auch bei einer Reaktion von $M(CO)_6$ und L eintritt. Im Gang befindliche ^{13}C -NMR-Untersuchungen in verschiedenen Systemen $M(CO)_6/L$ und $M(CO)_{6-n}L_n/L'$ bei variabler Temperatur sollen helfen, dieses Problem zu klären.

2. Reaktionen von Metallpentacarbonyl-Verbindungen

Der Verlauf, aber auch die Kinetik, der Reaktionen der Verbindungen $M(CO)_5L$ mit neutralen Lewis-Basen L' wird vor allem von der Art des Liganden L bestimmt. Ist L ein tertiäres Phosphin, Phosphit, Arsin oder ein Isonitril, so findet bevorzugt CO-Substitution statt (Gl. 8). Die Bildung der Disubstitutionsprodukte $M(CO)_4LL'$ erfolgt dann vorwiegend nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, wobei die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungs-

parameter (ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger) für ein bestimmtes M mit denen der entsprechenden Reaktion von $M(\text{CO})_6$ und L' vergleichbar sind. Falls L ein Amin wie z.B. Cyclohexylamin, Anilin oder Piperidin ist (Gl. 9), gewinnt der Ligandenaustausch L gegen L' gegenüber der CO-Substitution zunehmend mehr an Gewicht; in einigen Fällen ist $M(\text{CO})_5L'$ das einzige Reaktionsprodukt.



Neben dem stöchiometrischen Verlauf und der Kinetik (die Bildung von $M(\text{CO})_5L'$ aus $M(\text{CO})_5L$ und L' erfolgt nach einem additiven Geschwindigkeitsgesetz mit einem Term 1. und einem Term 2. Ordnung [16,17]) unterscheiden sich die Reaktionen z.B. von $M(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ und $M(\text{CO})_5\text{PR}_3$ mit PR_3 auch sehr deutlich hinsichtlich der für sie notwendigen Bedingungen. Während die Aminkomplexe schon bei 30-50°C z.B. mit Triphenylphosphin reagieren [16,17], sind für die Umsetzungen der Phosphinverbindungen (z.B. $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$) mit PPh_3 wesentlich höhere Temperaturen notwendig [3]. Angelici hat vorgeschlagen [4], aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der Substitutionsprodukte $M(\text{CO})_5L$ und $M(\text{CO})_4(L-L)$ die Liganden L (bzw. L-L) in "labilisierende" und "nicht-labilisierende" zu unterteilen und er hat in diesem Zusammenhang auch auf das HSAB-Konzept ("Hard and Soft Acids and Bases") [18] hingewiesen. Obwohl einige der "labilisierenden" Liganden zweifellos "harte" Basen und einige der "nicht-labilisierenden" Liganden entsprechend "weiche" Basen sind, muss vor einer Verallgemeinerung dieser Beziehung doch gewarnt werden.

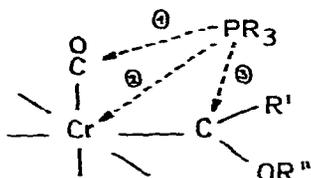
Eine Gruppe von Liganden, die nicht in das Schema (labilisierend = hart; nicht labilisierend = weich) passt, sind Carbene, z.B. von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}(\text{OR})\text{R}'$. In diesen Teilchen ist das Donor-Kohlenstoffatom leicht polarisierbar, was Anlass geben sollte, die Carbene zu den weichen (nicht labilisierenden) Liganden zu zählen. Eine Stütze für diese Einstufung könnte man eventuell darin sehen, dass die Lage der CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren, z.B. von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ (Phosphine sind typisch weiche Basen), sehr ähnlich ist [19], was auf vergleichbare Donor-Akzeptor-Eigenschaften von $\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ und PPh_3 gegenüber der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppierung schliessen lässt.

Der Einfluss der Liganden $\text{C}(\text{OR})\text{R}'$ auf die Geschwindigkeit der Substitution einer CO-Gruppe in Verbindungen des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OR})\text{R}'$ entspricht jedoch nicht demjenigen eines Phosphins sondern demjenigen einesamins, d.h. demjenigen einer harten Base. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ reagiert z.B. mit PPh_3 , $\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$, PPh_2Et , PPhEt_2 oder $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ in Lösungsmitteln wie Decan, Cyclohexan, Dioxan oder Di-n-butyläther bereits bei 40-60°C unter praktisch quantitativer Ausbeute zu $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ [19-21]. Mit stärker basischen Phosphinen wie z.B. Triäthyl- oder Tributylphosphin entstehen neben den Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ (R = Et, Bu) auch die Phosphin-chrom-

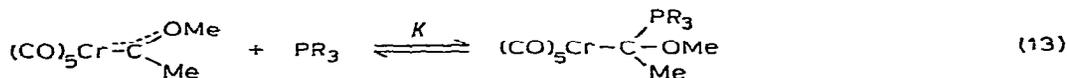
$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = \frac{k_{12}k_{23}[\text{I}][\text{PR}_3]}{k_{21}[\text{CO}] + k_{23}[\text{PR}_3]} \quad (12)$$

Den labilisierenden Einfluss der Carben-Liganden C(OMe)Me und C(OMe)Ph auf die Dissoziation einer Cr—CO-Bindung macht auch ein Vergleich der entsprechenden Aktivierungsenthalpien sehr deutlich. Während ΔH_1^\ddagger für die Reaktion von Cr(CO)₆ und P(C₆H₁₁)₃ zu Cr(CO)₅P(C₆H₁₁)₃ 38.7 und für die Reaktion von Cr(CO)₅P(C₆H₁₁)₃ und P(C₆H₁₁)₃ zu Cr(CO)₄[P(C₆H₁₁)₃]₂ 40.4 kcal/mol beträgt, wird für die Bildung von Cr(CO)₄[P(C₆H₁₁)₃]C(OMe)Me (siehe Tab. 2) und Cr(CO)₄[P(C₆H₁₁)₃]C(OMe)Ph ($\Delta H_1^\ddagger = 27.0$ kcal/mol) ein um mehr als 10 kcal/mol kleinerer Wert gefunden [22]. Wir interpretieren dieses Ergebnis so, dass die Alkoxy-carbene in der Lage sind, z.B. durch eine zusätzliche Wechselwirkung des Sauerstoffatoms der OMe-Gruppe mit dem Metall, den Übergangszustand des Dissoziationsvorgangs zu stabilisieren und damit die Bildung der disubstituierten Verbindungen (z.B. III) bei relativ milden Bedingungen zu ermöglichen.

Für die Interpretation des Terms 2. Ordnung von Gl. 10 müssen mehrere Möglichkeiten bezüglich des nucleophilen Angriffs von PR₃ in Betracht gezogen werden. Nach dem bereits oben Gesagten könnte sich dieser Angriff (1) auf das C-Atom einer CO-Gruppe, (2) auf das Metall und (3) aber auch auf das δ+ polarisierte [23,24] Carben-Kohlenstoffatom richten. Da Cr(CO)₆ sowie die phosphin-substituierten Chrompentacarbonyle vorwiegend nach einem D-Mechanismus* reagieren (d.h. ein assoziativer Vorgang offensichtlich wenig begünstigt ist), hatten wir bereits bei der Diskussion unserer kinetischen Ergebnisse die Möglichkeit (3) als die wahrscheinlichste angesehen.



Den Beweis für die Richtigkeit dieses Vorschlags erbrachten kürzlich publizierte Arbeiten von E.O. Fischer und Mitarbeitern [25], in denen über die Isolierung der Ylid-Komplexe, z.B. Cr(CO)₅C(PEt₃)(OMe)Ph und W(CO)₅C(PMe₃)(OMe)Me, berichtet wurde. Diese relativ thermolabilen Verbindungen reagieren bereitwillig zu den entsprechenden Tetracarbonylen M(CO)₄(PR₃)C(OMe)R' [26]. In einigen Fällen ist es uns gelungen, die Gleichgewichtskonstante *K* des Assoziations—Dissoziationsvorgangs (Gl. 13) auf der Grundlage von ¹H-NMR-Messungen zu bestimmen [27]. Für PR₃ = Tributylphosphin ist *K* = 30.2

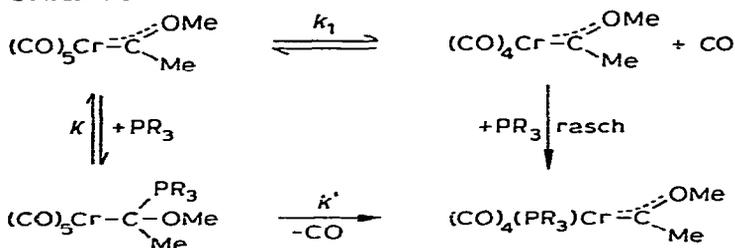


l/mol bei +10°C und 0.7 l/mol bei +45°C; bei Temperaturen unterhalb 0°C liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Ylid-Komplexes. Für PR₃ = Phenyldiäthylphosphin ist *K* dagegen wesentlich kleiner: bei +10°C wird ein Wert von 0.2 und bei +45°C ein solcher von $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ gefunden (alle diese Angaben gelten für Toluol als Lösungsmittel).

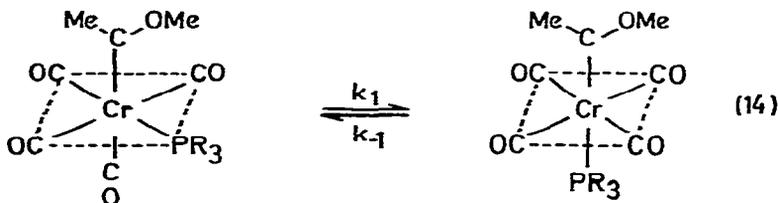
* Nomenklatur nach Ref. 53.

Diese Ergebnisse machen verständlich, warum der Term 2. Ordnung in Gl. 10 nur für die Trialkylphosphine deutlich von Null verschieden ist. Da die Einstellung des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichts sehr rasch erfolgt, die Reaktion des Ylid-Komplexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{PR}_3)(\text{OMe})\text{Me}$ zu dem Disubstitutionsprodukt $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ jedoch wesentlich langsamer ist, kann die Geschwindigkeitskonstante k_2 in guter Näherung als das Produkt einer Gleichgewichtskonstante K und einer Geschwindigkeitskonstante k' (siehe Schema 2) angesehen werden. K ist bei 50-70°C (d.h. bei dem für die kinetischen Untersuchungen gewählten Temperaturbereich) nicht nur für PPhEt_2 sondern auch für PPh_3 , $\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$, PPh_2Et und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ sehr klein, so dass auch ein sehr kleiner Wert für k_2 resultiert [22]. Die Geschwindigkeit der Bildung der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ mit den angeführten Phosphinen wird somit fast ausschliesslich durch den Term 1. Ordnung (Geschwindigkeitskonstante k_1) bestimmt.

SCHEMA 2



Die Frage nach der Stereochemie der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$, für die sowohl eine *cis*- als auch eine *trans*-Konfiguration möglich ist, bot ein interessantes Problem. Wie E.O. Fischer und H. Fischer [21] gezeigt haben, können für eine Reihe von Phosphinen beide Isomere isoliert werden. In Lösung isomerisiert jede dieser Verbindungen bis zu einem Gleichgewichtszustand (Gl. 14).



Nach der Aussage unserer kinetischen Untersuchungen [1] resultiert sowohl für die Reaktion von links nach rechts (k_1) als auch für den umgekehrten Vorgang (k_{-1}) ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (Gl. 15), wobei die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für die beiden Prozesse nur wenig verschieden sind.

$$-\frac{d[\text{trans}]}{dt} = k_1[\text{cis}] - k_{-1}[\text{trans}] \quad (15)$$

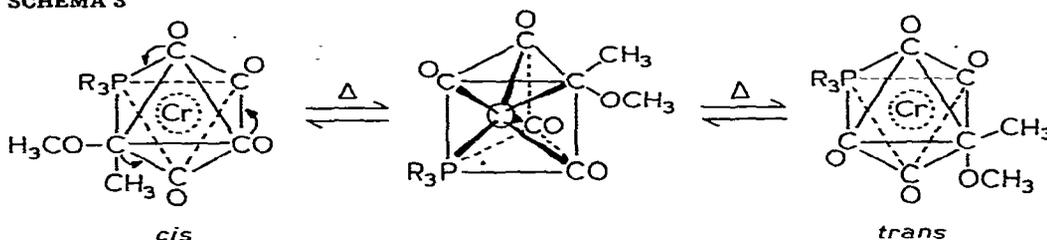
$$\text{cis} \rightarrow \text{trans}: \Delta H^\ddagger = 21 - 24 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger = -6 - +3 \text{ e.u.}$$

$$\text{trans} \rightarrow \text{cis}: \Delta H^\ddagger = 22 - 26 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger = -3 - +5 \text{ e.u.}$$

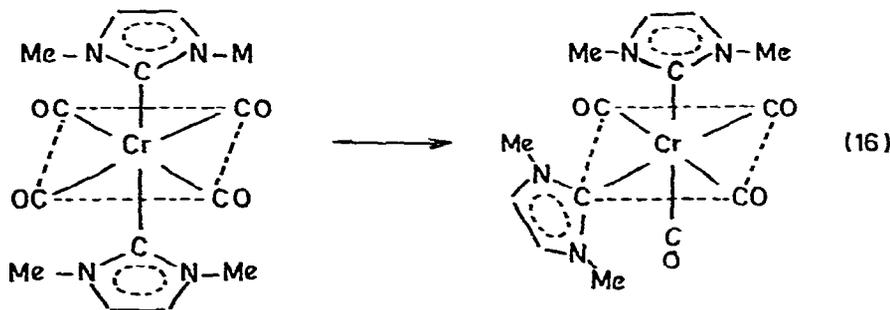
(für R = Et, C_6H_{11} ; in Methylcyclohexan und Toluol)

In bezug auf den Mechanismus der Isomerisierung ist vor allem von Bedeutung, dass die Geschwindigkeit weder durch einen Überschuss an freiem Phosphin noch an CO nachweisbar beeinflusst wird. Unter den Bedingungen der Isomerisierung von *cis*- oder *trans*-Cr(CO)₄[P(C₆H₁₁)₃]C(OMe)Me findet in Gegenwart von Tributylphosphin auch kein Austausch von C(OMe)Me gegen P Bu₃ statt [1]. Wir interpretieren diese Ergebnisse in dem Sinne, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt keine Dissoziation (einer Cr—CO-, der Cr—PR₃- oder der Cr—Carben-Bindung) erfolgt. Bei der Isomerisierung dürfte es sich damit um einen intramolekularen Prozess handeln, bei dem keine der Bindungen der sechs Liganden zum Metall vollständig gelöst oder neu geknüpft wird. Der Platzwechsel könnte gemäss einem Twist-Mechanismus verlaufen (siehe als Beispiel Schema 3), wobei im Übergangszustand das Metall trigonal-prismatisch koordiniert wäre. Die Tatsache, dass die Werte der Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger nur wenig von Null verschieden sind, würde mit einem solchen Vorschlag übereinstimmen.

SCHEMA 3



Beispiele für intramolekulare Umlagerungen oktaedrischer Verbindungen mit ausschliesslich einzähnigen Liganden sind bisher nur sehr wenige bekannt. Pomeroy und Graham [28] haben kürzlich gefunden, dass die Tetracarbonyl-Komplexe $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{L} = \text{SiMe}_3, \text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_3, \text{Si}(\text{CHCl}_2)_3$) beim Erhitzen auf $\sim 70\text{--}100^\circ\text{C}$ isomerisieren und dass in Gegenwart von ^{13}CO kein Austausch der koordinativ gebundenen, nicht markierten CO-Liganden gegen ^{13}CO stattfindet. Für die Reaktion von *cis*- zu *trans*-Os(CO)₄(SiMe₃)₂ wurde ein ΔS^\ddagger -Wert von 1.6 ± 1.7 e.u. ermittelt. Ein intramolekularer Mechanismus scheint auch für die thermische *trans*—*cis*-Isomerisierung von Tetracarbonyl-bis-(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-chrom, -molybdän und -wolfram (Gl. 16) vorzuliegen, während die entsprechende photochemische *cis*—*trans*-Isomerisierung unter Abspaltung und Wiederanlagerung eines CO-Liganden, d.h. über eine fünffach koordinierte Zwischenverbindung, verläuft [29].



Die schon mehrfach getroffene Feststellung (siehe z.B. Ref. 30), dass intra-

molekulare Isomerisierungsreaktionen oktaedrischer Komplexe allgemein wenig begünstigte Prozesse seien, trifft wahrscheinlich auf die Mehrzahl der bisher vorwiegend untersuchten Umsetzungen von *cis*- oder *trans*-konfigurierten Chelatkomplexen zu, dürfte jedoch für Verbindungen mit ausschliesslich einzähnigen Liganden nicht im gleichen Masse Gültigkeit besitzen. Unsere Resultate wie auch diejenigen von Pomeroy und Graham sowie Oefele und Herberhold deuten zumindest an, dass im Hinblick auf verallgemeinernde Aussagen Vorsicht geboten erscheint.

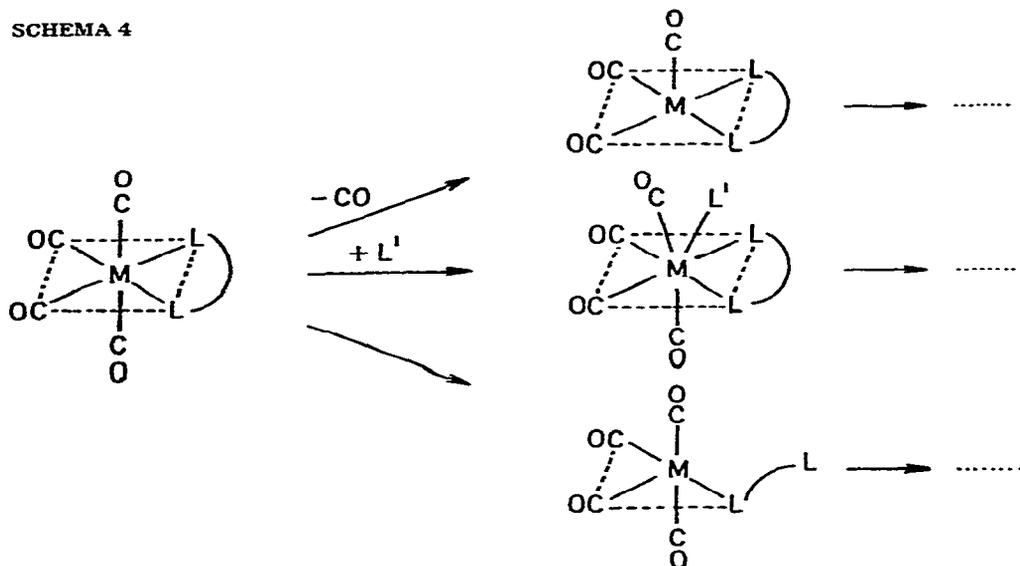
3. Reaktionen von Metalltetracarbonyl-Verbindungen

Wie die Pentacarbonyl-Komplexe $M(CO)_5L$ können auch die Tetracarbonyl-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M(CO)_4L_2$ oder $M(CO)_4(L-L)$ mit Lewis-Basen L' auf verschiedene Art und Weise reagieren. In Abhängigkeit von M , von L bzw. $L-L$ und von L' kann eine Substitution von CO oder von L bzw. $L-L$ stattfinden; z.B.:



Während über Reaktionen, wie sie in Gl. 17-19 formuliert sind, nur wenige kinetische Daten vorliegen [31,32], sind die Umsetzungen der Chelatkomplexe $M(CO)_4(L-L)$ mit L' von mehreren Arbeitskreisen, in jüngster Zeit insbesondere von Angelici et al. [33] sowie von Dobson et al. [34], eingehend untersucht worden. Dabei hat sich gezeigt (siehe Schema 4), dass, wiederum in Abhängigkeit von M , $L-L$ und L' , 3 verschiedene primäre und zugleich geschwindigkeitsbestimmende Schritte in Betracht kommen: (1) Dissoziation einer $M-CO$ -Bindung, (2) nucleophiler Angriff von L' am Metall, und (3) partielle Spaltung der Metall-

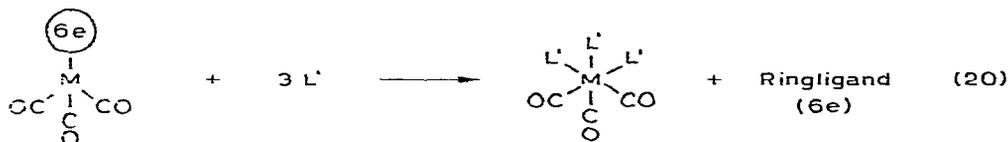
SCHEMA 4



Chelat-Bindung. Sowohl für L-L = Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien [35] als auch für L-L = 2,2'-Dipyridyl [34] und P-N-Chelatliganden (wie z.B. Ph₂PCH₂CH₂-NR₂ [33]) ist die zuletzt genannte Möglichkeit energetisch bevorzugt. Als Reaktionsprodukte können Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung M(CO)₃(L-L)L', M(CO)₃L'₃, M(CO)₄L'₂ oder M(CO)₄(L-L)L' entstehen.

4. Reaktionen von Metalltricarbonyl-Verbindungen

Bei den Reaktionen der Metalltricarbonyl-Verbindungen M(CO)₃L₃ oder M(CO)₃(L-L-L) mit Lewis-Basen L' dominiert ganz eindeutig die Substitution der Nicht-CO-Liganden. Als Ausgangssubstanzen für die Synthese zahlreicher neuer Metallcarbonylderivative, aber auch für kinetische Untersuchungen sind vor allem die Komplexe, in denen L-L-L ein formal dreizähliger Ringligand (wie z.B. ein Aromat, ein Triolefin oder ein Borazin) ist, verwendet worden. Sie reagieren mit L' in den meisten Fällen unter Bildung von *fac*-M(CO)₃L'₃ (Gl. 20).



$$\frac{d[(6e)\text{M}(\text{CO})_3]}{dt} = k_2[(6e)\text{M}(\text{CO})_3][\text{L}'] \quad (21)$$

Wie die in Tab. 3 zusammengefassten Daten belegen, wird, mit Ausnahme der Reaktion von C₇H₈M(CO)₃ und Acetonitril, stets ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung (Gl. 21) gefunden. Für analoge Komplexe mit dem gleichen Ringliganden zeigt sich, dass die Molybdän-Verbindungen wesentlich schneller als die Wolfram- und Chrom-Verbindungen reagieren. Der z.B. ausgeprägt inerte Charakter von C₆H₃Me₃Cr(CO)₃ und C₆H₃Me₃W(CO)₃, verglichen mit C₆H₃Me₃-Mo(CO)₃ (Tab. 3), hat bisher die Festlegung genauer kinetischer Daten für die Reaktionen dieser Komplexe mit L' verhindert.

TABELLE 3

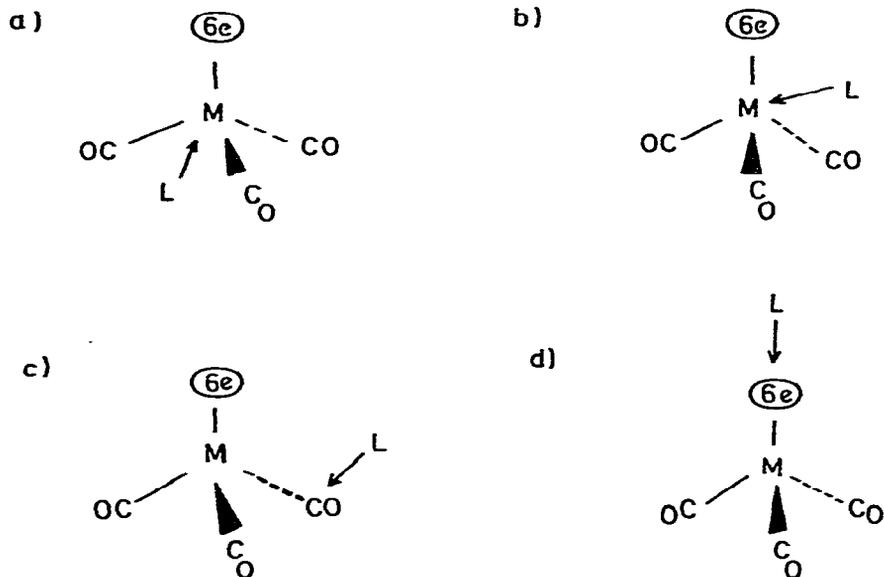
KINETISCHE DATEN DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON METALLTRICARBONYL-KOMPLEXEN (siehe Gl.20)

| Ausgangs-komplex | L' | Reaktions- ordnung | Solvens ^a | ΔH [‡] (kcal/mol) | ΔS [‡] (e.u.) | Verh. von k ₂ | Ref. |
|---|---------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|------|
| C ₇ H ₈ Cr(CO) ₃ | P(OMe) ₃ | zwei | MCH | 15.9 | -25 | 1 ^b | 38 |
| C ₇ H ₈ Mo(CO) ₃ | P(OMe) ₃ | zwei | MCH | 9.2 | -30 | 3130 ^b | 38 |
| C ₇ H ₈ W(CO) ₃ | P(OMe) ₃ | zwei | MCH | 10.7 | -29 | 435 ^b | 38 |
| C ₇ H ₈ Mo(CO) ₃ | CH ₃ CN | drei | DCE | | | 890 ^c | 39 |
| C ₆ H ₃ Me ₃ Mo(CO) ₃ | CH ₃ CN | zwei | DCE | 14.9 | | 125 ^c | 39 |
| [C ₇ H ₇ Mo(CO) ₃] | CH ₃ CN | zwei | DCE | 10.5 | -40 | 1 ^c | 40 |
| C ₆ H ₃ Me ₃ Mo(CO) ₃ | P(OMe) ₃ | zwei | DCE | 16.7 | -18 | | 41 |
| B ₃ N ₃ Me ₆ Cr(CO) ₃ | P(OEt) ₃ | zwei | DCE | 8.3 | -34 | | 42 |
| B ₃ N ₃ Me ₆ Cr(CO) ₃ | P(OEt) ₃ | zwei | CH | 5.4 | -41 | 40 ^d | 42 |
| B ₃ N ₃ Et ₆ Cr(CO) ₃ | P(OEt) ₃ | zwei | CH | 10.2 | -34 | 1 ^d | 43 |

^a MCH = Methylcyclohexan, DCE = 1,2-Dichloräthan, CH = Cyclohexan. ^b Bei 40°C. ^c Bei 16.4°C. ^d Bei 20°C.

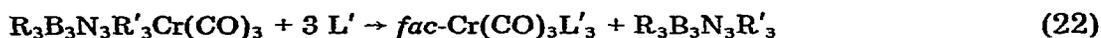
Die Gegenüberstellung der Metalltricarbonyl-Verbindungen des gleichen Metalls macht deutlich, dass die Cycloheptatrien-Komplexe reaktiver als die Aromaten- und diese wiederum reaktiver als die kationischen Tropylium-Komplexe sind. Noch ausgeprägter als der Unterschied z.B. zwischen $C_7H_8Mo(CO)_3$ und (Aromat) $Mo(CO)_3$ ist jedoch derjenige zwischen (Aromat) $Cr(CO)_3$ und (Borazin) $Cr(CO)_3$. Unsere Arbeiten zur Synthese der zuletzt genannten Verbindungen hatten bereits gezeigt [36], dass der durch die Bezeichnung "anorganisches Benzol" für den B_3N_3 -Heterocyclus implizierte Vergleich zwischen C_6H_6 und $B_3N_3H_6$ (bzw. C_6R_6 und $B_3N_3R_6$; R z.B. Alkyl) in bezug auf die chemischen Eigenschaften der entsprechenden Komplexe nur sehr bedingt zutrifft. Die kinetischen Studien haben dies nachdrücklich bestätigt. Neben den stark negativen Werten für die Aktivierungsentropie fallen auch die erstaunlich niedrigen Werte für die Aktivierungsenthalpie der in Gl. 22 allgemein formulierten Reaktion ins Auge. Die naheliegende Vermutung, dass dieser Befund eine geringere Bindungsenergie der Borazin-Metall- gegenüber der Aromat-Metall-Bindung reflektiert, steht mit den Ergebnissen thermochemischer Messungen [37] in vollem Einklang.

Die mechanistische Interpretation der Substitutionsreaktionen der Komplexe (Ringligand) $M(CO)_3$ (siehe Gl. 20) stützt sich auf das in Gl. 21 formulierte Geschwindigkeitsgesetz. Unter der Annahme, dass der Primärschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, stehen in bezug auf den Ort des Angriffs von L' , ähnlich wie im Fall der Carbenmetall-pentacarbonyl, mehrere Möglichkeiten zur Diskussion: er kann am Metall, "von unten" (a) oder "seitlich" (b), am C-Atom einer CO-Gruppe (c) oder am Ringliganden (d) erfolgen.

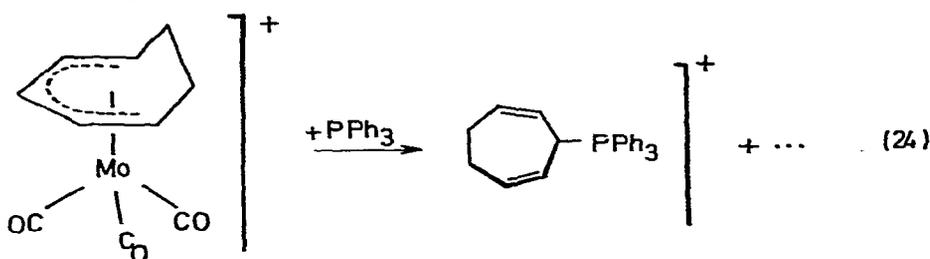
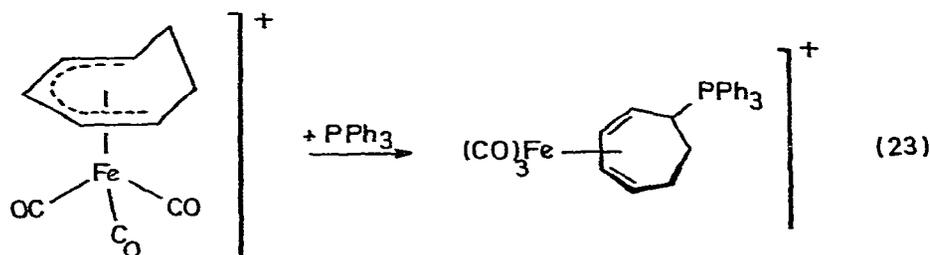


Obwohl die Mehrzahl der Autoren bisher die Möglichkeit (b) als die weitaus wahrscheinlichste angesehen hat, möchten wir auch hier vor einer zu definitiven Aussage warnen. Gerade unsere Untersuchungen über den Einfluss sterischer Faktoren (d.h. der Raumerfüllung der Substituenten R und R') auf

die Geschwindigkeit der Reaktionen der Borazin-Komplexe (Gl. 22) schliessen eine primäre Wechselwirkung von L' mit dem Ringligand nicht aus. Da der Borazinring nach dem Ergebnis von Dipolmessungen eine positive Partialladung besitzt, sollten die Komplexe $R_3B_3N_3R'_3Cr(CO)_3$ in einem solchen Fall, siehe (d), mit stärker nucleophilen Lewis-Basen bereitwilliger als mit schwächer nucleophilen Lewis-Basen reagieren. Die Ergebnisse unserer Arbeiten haben dies bestätigt. Wir halten es für denkbar, dass die Wechselwirkung von L' mit dem Ring zu einer deutlichen Schwächung der Borazin-Metall-Bindung führt und dass dadurch der nachfolgende Angriff eines zweiten Moleküls L' am Metall erleichtert wird. Der Primärschritt wäre dann geschwindigkeitsbestimmend und alle folgenden Schritte würden wesentlich rascher ablaufen.



Dass bei Umsetzungen zumindest von kationischen Metalltricarbyl-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{Ringligand})M(\text{CO})_3]^+$ mit Lewis-Basen L' tatsächlich eine Attacke von L' an dem Ringliganden erfolgen kann, haben erst kürzlich abgeschlossene Arbeiten von Lewis et al. [44] und uns [45] gezeigt. Triphenylphosphin reagiert sowohl mit $[C_7H_9Fe(CO)_3]^+$ (Gl. 23) als auch mit dem entsprechenden (allerdings formal koordinativ ungesättigten) Cycloheptadienyl-Molybdän-Komplex (Gl. 24) unter Bildung eines Cycloheptadienyltriphenylphosphoniumions, das im ersten Fall in komplexgebundener, im zweiten Fall in freier Form isoliert werden kann.



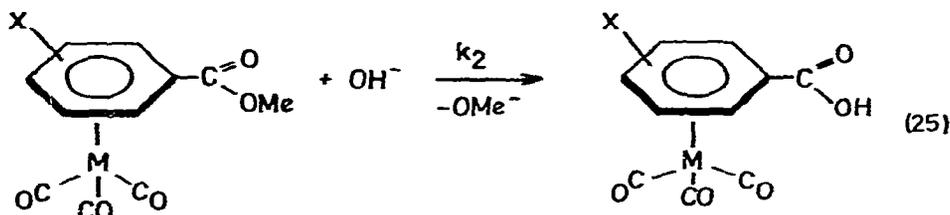
Bemerkenswerterweise führt die Reaktion von dem zu $[C_7H_9Mo(CO)_3]^+$ homologen Wolfram-Komplex $[C_7H_9W(CO)_3]^+$ mit PPh_3 ausschliesslich zu $[C_7H_9W(CO)_3PPh_3]^+$ [46]; auch bei Einwirkung eines Überschusses von Triphenylphosphin auf dieses Kation wird nicht die Bildung von $[C_7H_9PPh_3]^+$ beobachtet.

5. Substitutionsreaktionen an Nicht-CO-Liganden in Metallcarbonyl-Verbindungen

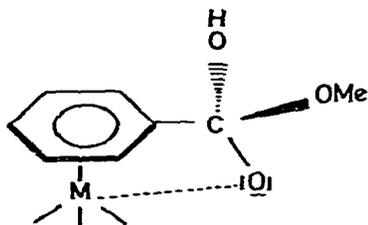
Der Angriff eines Nucleophils an einer Metallcarbonyl-Verbindung, hier speziell des Chroms, Molybdäns oder Wolframs, kann nicht nur zur Verdrängung

eines oder mehrerer Liganden (CO oder L; siehe z.B. Gl. 17-19) führen, sondern er kann auch eine Substitution am Liganden (ohne dass die betreffende Metall-Ligand-Bindung gespalten wird) bewirken. Zahlreiche Beispiele für diesen Reaktionstyp sind aus der Chemie der Aromatenchromtricarbylyle bekannt.

Wir hatten uns vor einiger Zeit [47] für die Frage interessiert, welchen Einfluss die Art des Metalls auf die Reaktivität des aromatischen Liganden in Komplexen des Typs (Aromat)M(CO)₃ besitzt, und wie sich die kinetischen Daten z.B. der Reaktion nach Gl. 25 von denen der entsprechenden Reaktionen der freien Benzoesäureester XC₆H₄COOMe unterscheiden.



In Tab. 4 sind einige unserer Ergebnisse zusammengefasst. Von ihnen sei festgehalten, dass (a) die Hydrolysegeschwindigkeit der Benzoesäureester-chromtricarbylyle wesentlich grösser als die der freien Ester ist (siehe auch Ref. 48), (b) die erhöhte Reaktivität der Komplexe in erster Linie auf einer deutlichen Erhöhung (ausgedrückt in kleiner negativen Werten) der Aktivierungsentropie beruht, und (c) die Wolframtricarbylyle mindestens um einen Faktor 100 schneller als die entsprechenden Chromtricarbylyle reagieren. Die unter (b) und (c) genannten Befunde könnten plausibel mit einem Übergangszustand, wie er nachfolgend skizziert ist, erklärt werden [47].



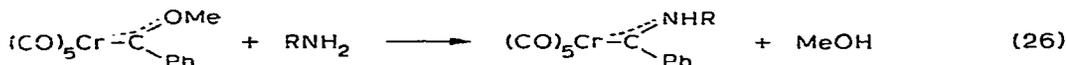
Ein sehr typisches Beispiel für die Reaktion einer neutralen Lewis-Base

TABELLE 4

KINETISCHE DATEN DER ALKALISCHEN HYDROLYSE VON XC₆H₄COOMe UND (XC₆H₄COOMe)-M(CO)₃ IN 56% ACETON/WASSER

| Ausgangsverbindung | k_2 ($M^{-1} s^{-1}$) bei 25°C | ΔH^\ddagger (kcal/mol) | ΔS^\ddagger (e.u.) |
|--|---------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| <i>p</i> -MeC ₆ H ₄ COOMe | 5.2×10^{-3} | 10 | -36 |
| <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ COOMe | 2.6×10^{-3} | 13 | -29 |
| (<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ COOMe)Cr(CO) ₃ | 0.15 | 11 | -26 |
| (<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ COOMe)Cr(CO) ₃ | 0.8 | 13 | -17 |
| (<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ COOMe)Cr(CO) ₃ | 0.47 | 15 | -11 |
| (<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ COOMe)Cr(CO) ₃ | 0.4 | 14 | -17 |
| (<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ COOMe)W(CO) ₃ | $\sim 10^2$ | | |

mit einem Liganden (bei der es ebenfalls nicht zur Dissoziation einer Metall-Ligand-Bindung kommt) ist die Aminolyse der Alkoxy-carbenmetallcarbonyle. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ reagiert z.B. mit einer Reihe primärer Amine RNH_2 ($\text{R} = \text{Bu}$, CH_2Ph , Ph , C_6H_{11}) in praktisch quantitativer Ausbeute zu den in Gl.26 angegebenen Aminophenylcarben-Komplexen [49].



Unsere kinetischen Untersuchungen erbrachten ein überraschendes Ergebnis [50]. In *n*-Decan resultiert für die Aminolysereaktion ein Geschwindigkeitsgesetz 4. Ordnung (!), d.h. erster Ordnung in Komplex- und dritter Ordnung in Amin-Konzentration (Gl. 27). In Dioxan wird ein Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung (Gl. 28), in Methanol oder in einem 1/1-Gemisch von Methanol und Dioxan ein additives Gesetz (Gl. 29) gefunden. Die Angaben in Tab. 5 belegen, dass kein direkter Zusammenhang zwischen der Basenstärke der verwendeten Amine und der Geschwindigkeit der Aminolysereaktion besteht.

$$\text{Decan:} \quad -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_3 [\text{A}] [\text{RNH}_2]^3 \quad (27)$$

$$\text{Dioxan:} \quad -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_2 [\text{A}] [\text{RNH}_2]^2 \quad (28)$$

$$\text{Methanol:} \quad -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1 [\text{A}] [\text{RNH}_2] + k_2 [\text{A}] [\text{RNH}_2]^2 \quad (29)$$

Bezüglich des Reaktionsmechanismus gehen wir davon aus (siehe Schema 5), dass dem eigentlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein sich sehr rasch einstellendes Gleichgewicht vorgelagert ist. Dabei kommt es zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Aminproton und dem Sauerstoffatom der Alkoxygruppe, was eine Reduktion des Doppelbindungsanteils der C-OMe-Bindung und damit zugleich eine Erhöhung der positiven Partialladung am Carbenkohlenstoff bewirkt. Die Existenz von Wasserstoffbrücken zwischen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ und Amin wie auch zwischen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ und MeOH steht aufgrund von NMR-Messungen ausser Zweifel [50].

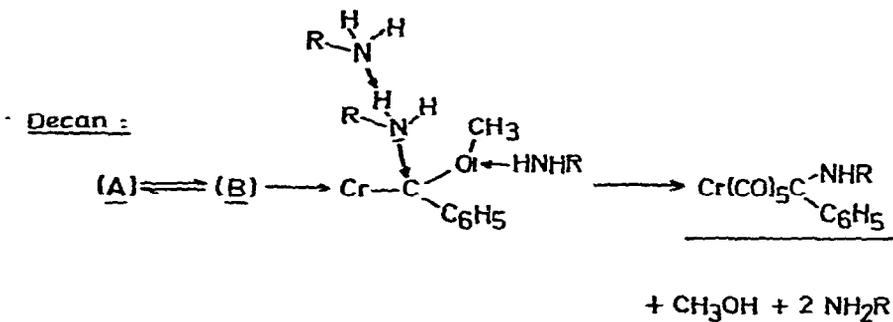
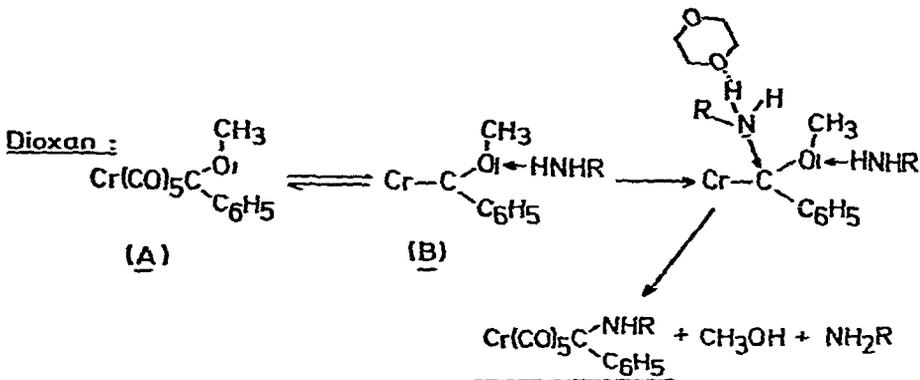
Wie Schema 5 verdeutlicht, ist das am Carben-C-Atom von B angreifende

TABELLE 5

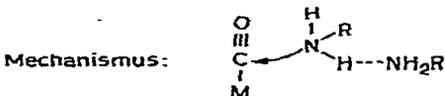
GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER REAKTION VON $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ (A) UND RNH_2 IN VERSCHIEDENEN SOLVENZIEN BEI 32,5°C

| Amin | pK _b | Solvens | k ₃ (M ⁻³ s ⁻¹) | k ₂ (M ⁻² s ⁻¹) | k ₁ (M ⁻¹ s ⁻¹) |
|---|-----------------|-----------------|--|--|--|
| C ₄ H ₉ NH ₂ | 3.63 | Decan | 820 | | |
| C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂ | 4.63 | Decan | 170 | | |
| C ₆ H ₁₁ NH ₂ | 3.39 | Decan | 2.75 | | |
| C ₄ H ₉ NH ₂ | | Dioxan | | 570 | |
| C ₆ H ₁₁ NH ₂ | | Dioxan | | 2.05 | |
| C ₆ H ₁₁ NH ₂ | | Methanol | | 520 | 0.1 |
| C ₆ H ₁₁ NH ₂ | | Methanol/Dioxan | | 31 | 0.11 |

SCHEMA 5



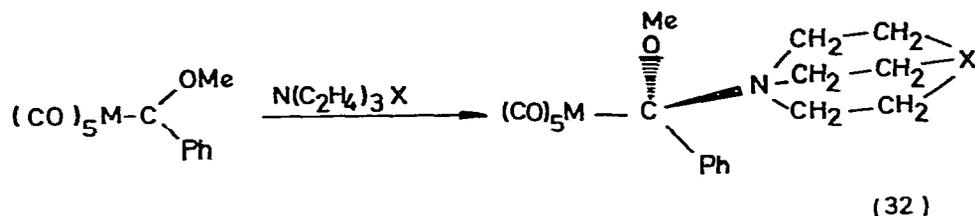
Amin in Decan durch ein zweites Amin, in Dioxan durch ein Solvensmolekül "aktiviert"; eine Wechselwirkung kann dadurch leichter eintreten. Angelici und Brink [51] haben kürzlich gezeigt, dass ein ähnlich basenkatalysierter nucleophiler Angriff eines Aminmoleküls am Kohlenstoffatom einer CO-Gruppe wahrscheinlich auch bei der Reaktion der kationischen Mangan- und Rhenium-tetracarbonyl-Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ erfolgt (Gl. 30); in diesem Fall wird ein Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung (Gl. 31) gefunden.



$$-\frac{d[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2^+]}{dt} = k[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2^+][\text{RNH}_2]^2 \quad (31)$$

Eine nachhaltige Stütze für unsere Vorstellung, dass bei den Reaktionen der Alkoxy-carben-Komplexe mit RNH_2 tatsächlich ein nucleophiler Angriff

des Amins am Carbenkohlenstoff stattfindet, sehen wir darin, dass es Kreissl und Fischer [52] gelungen ist, ausgehend von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ bzw. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{CH}$ (d.h. relativ "starren" tertiären Aminen) 1/1-Addukte in Substanz zu isolieren (Gl. 32). In ihnen liegt, wie IR- und NMR-Messungen gezeigt haben, eine Bindung des Aminstickstoffs an das Carbenkohlenstoffatom vor. Im Fall primärer und sekundärer Amine hat die sehr rasch eintretende Eliminierung von MeOH die Charakterisierung entsprechender, intermediär gebildeter Ylid-Komplexe bisher verhindert.



(M = Cr, W ; X = N, CH)

Dank

Mein herzlicher Dank gilt nicht nur den an den eigenen Untersuchungen beteiligten Mitarbeitern sondern vor allem auch Herrn Professor E.O. Fischer und seiner Gruppe in München, mit der zusammen die Arbeiten über die Reaktionen der Carben-metallcarbonyl-Komplexe durchgeführt wurden. Dem Schweizerischen Nationalfonds für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung bin ich für grosszügige finanzielle Unterstützung ebenfalls sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 H. Fischer, E.O. Fischer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 331.
- 2 D.A. Brown, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1 (1967) 35.
- 3 H. Werner, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 930.
- 4 R.J. Angelici, *Organometal. Chem. Rev.*, 3 (1968) 173.
- 5 W. Strohmeier, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 10 (1968) 306.
- 6 W. Hieber und F. Mühlbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 337.
- 7 W. Hieber und E. Romberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 349.
- 8 H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 100; H. Werner und R. Prinz, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3582.
- 9 J.R. Graham und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2082.
- 10 W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H.S. Smedal, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2143; H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 331.
- 11 K.R. Brower und T. Chen, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2198.
- 12 T. Kruck, M. Höfler und M. Noack, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1153.
- 13 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445; E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 24 (1970) 407.
- 14 J.R. Paxson und G.R. Dobson, *J. Coord. Chem.*, 1 (1972) 321.
- 15 W.F. Edgell und B.J. Bulkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1968) 4839.
- 16 W.D. Covey und T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2820.
- 17 G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1790.
- 18 R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 19 H. Werner und H. Rascher, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 181.

- 20 E.O. Fischer und U. Klabunde, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 21 E.O. Fischer und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 657.
- 22 H. Werner und H. Rascher, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 1765.
- 23 C.G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 141.
- 24 E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 25 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262.
- 26 H. Fischer und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 673.
- 27 H. Fischer, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Werner, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2459.
- 28 R.K. Pomeroy und W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 274.
- 29 K. Oefele und M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 306.
- 30 E.L. Muetterties, *Accounts Chem. Res.*, 3 (1970) 266.
- 31 F. Zingales, F. Canziani und F. Basolo, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 461.
- 32 M. Graziani, F. Zingales und U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1582.
- 33 W.J. Knebel und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 627, 632.
- 34 M.N. Memering und G.R. Dobson, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2490; G.R. Dobson und A.J. Rettenmaier, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 507.
- 35 H. Werner und R. Prinz, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 260.
- 36 M. Scotti und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1234, und dort zitierte Literatur.
- 37 J.A. Connor und D.L.S. Brown, unveröffentlichte Untersuchungen; siehe: D.L.S. Brown, Ph.D. Thesis, University of Manchester, 1974.
- 38 A. Pidcock und B.W. Taylor, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 877.
- 39 K.M. Al-Kathumi und L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 428.
- 40 K.M. Al-Kathumi und L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1683.
- 41 A. Pidcock, J.D. Smith und B.W. Taylor, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 872.
- 42 E. Deckelmann und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 892.
- 43 E. Deckelmann, M. Scotti und H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen; siehe auch: H. Werner, E. Deckelmann und K. Deckelmann, *Vortragsber. Symp. Koordinationschemie der Übergangselemente*, Jena 1969, Sektion C, S. 202.
- 44 J. Evans, D.V. Howe, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C48.
- 45 A. Salzer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 101.
- 46 A. Salzer und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 47 W. Kläui, Diplomarbeit, Universität Zürich 1971.
- 48 G. Klopman und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 977.
- 49 E.O. Fischer, B. Heckl und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 359.
- 50 H. Werner, E.O. Fischer, B. Heckl und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 367.
- 51 R.J. Angelici und R.W. Brink, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1067.
- 52 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 183.
- 53 C.H. Langford und H.B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W.A. Benjamin, Inc., New York—Amsterdam, 1965.