

## OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

### XXIX\*. SUBSTITUENTENEINFLUSS AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER RACEMISIERUNG VON $(+)_{579}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COR}$

H. BRUNNER und M. LANGER

*Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. September 1974)

#### Summary

In the reaction of  $(+)_{579}\text{-}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO}\} \text{PF}_6$  with  $\text{LiCH}_3$ ,  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ , and  $\text{Li-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ , respectively, the cyclopentadiene complexes  $(+)_{579}\text{-}(5\text{-}exo\text{-}R)\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO}$  and the acyl complexes  $(+)_{579}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COR}$  are formed. Contrary to the configurationally stable cyclopentadiene complexes the acyl complexes racemise in solution according to a 1st order reaction.

The racemisation was studied polarimetrically in the temperature range  $0\text{-}40^\circ\text{C}$ . It turned out, that electron releasing substituents X in the  $\text{CO-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$  ligand strongly decrease the half lives, whereas electron attracting substituents increase the half lives considerably. There is a linear relationship between the  $\sigma$ -constants of the substituents and the rates of racemisation.

The racemisation of the benzoyl complex  $(+)_{579}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COC}_6\text{H}_5$  is concentration dependent and is retarded by added  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . This is explained by the formation of chiral intermediates in the triphenylphosphine dissociation reaction.

#### Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von  $(+)_{579}\text{-}\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO}\} \text{PF}_6$  mit  $\text{LiCH}_3$ ,  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{Li-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$  entstehen die Cyclopentadien-Komplexe  $(+)_{579}\text{-}(5\text{-}exo\text{-}R)\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO}$  und die Acyl-Komplexe  $(+)_{579}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(NO)}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COR}$ . Im Gegensatz zu den konfigurationsstabilen Cyclopentadien-Komplexen racemisieren die Acyl-Komplexe in Lösung in einer Reaktion 1. Ordnung.

Die Racemisierung wurde im Temperaturbereich von  $0\text{-}40^\circ\text{C}$  polarimetrisch verfolgt. Dabei zeigte sich, dass elektronenschiebende Substituenten X im

• XXVIII. Mitteilung siehe Ref. 7.

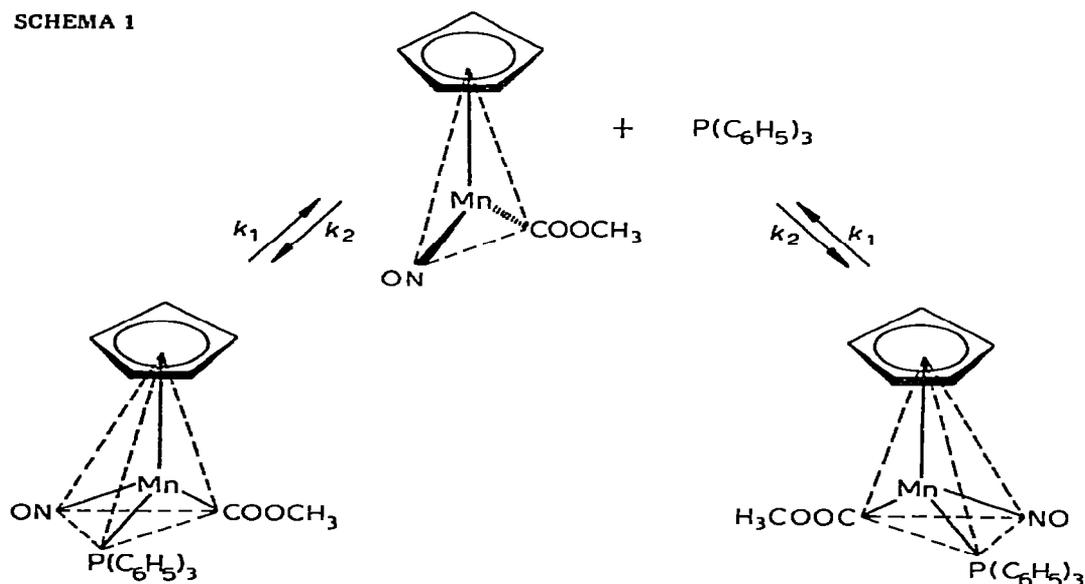
CO-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-Liganden die Halbwertszeiten stark vermindern, während elektro-nenziehende Substituenten die Halbwertszeiten beträchtlich erhöhen. Zwischen den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten und den Racemisierungsgeschwindigkeiten besteht ein linearer Zusammenhang.

Die Racemisierung des Benzoyl-Komplexes (+)<sub>579</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(NO)-[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist konzentrationsabhängig und wird von zugesetztem P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> verlangsamt. Dies wird mit der Bildung chiraler Zwischenstufen bei der Triphenylphosphin-Dissoziation erklärt.

## Einleitung

Die optisch aktiven Ester C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(NO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]COOR racemisieren in Lösung. Die Beobachtungen, dass die Racemisierung nach 1. Ordnung verläuft und unabhängig von der Konzentration an zugesetztem Triphenylphosphin ist, sowie, dass der Austausch von Triphenylphosphin gegen Perdeuterotriphenylphosphin mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Racemisierung erfolgt, sind mit dem S<sub>N</sub>1-Mechanismus in Schema 1 vereinbar, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Spaltung der Mangan-Phosphor-Bindung darstellt [1,2].

SCHEMA 1



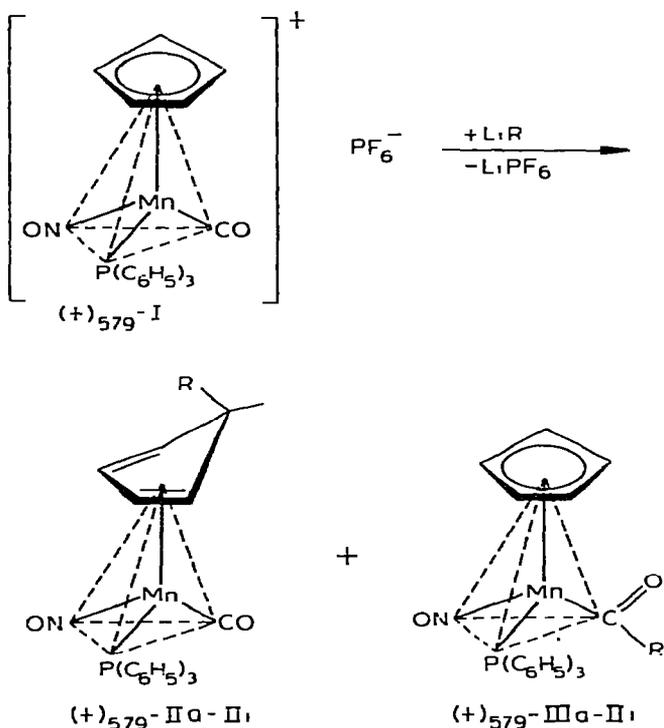
Variiert man den Rest R innerhalb der Estergruppierung, so nimmt die Geschwindigkeit des Drehwertabfalls in der Reihenfolge Methyl, Äthyl, Menthyl mit der Grösse und dem induktiven Effekt der Alkylgruppe zu [1-3].

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, wie sich in den Komplexen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(NO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]Z andere einfache Substituenten Z anstelle der Estergruppe COOR auf Mechanismus und Geschwindigkeit der Racemisierung auswirken. Insbesondere war das Ziel der Arbeit, unter Verwendung geeigneter *p*-substituierter Phenylverbindungen zu klären, wie der elektronische Effekt der *p*-Substituenten die Racemisierungsreaktion beeinflusst, ohne dass dabei die sterische Situation am Reaktionszentrum geändert wird.

## Darstellung der optisch aktiven Verbindungen

Bei der Umsetzung von  $\{C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]CO\}PF_6$  mit  $LiCH_3$  bzw.  $LiC_6H_5$  [4] erfolgt zum einen nucleophiler Angriff am Ring unter Bildung von 5-*exo*-R-Cyclopentadien-Verbindungen, zum anderen liefert die nucleophile Addition an die CO-Gruppe Komplexe mit metallgebundener Acetyl- bzw. Benzoylgruppe. Die Übertragung dieser Reaktion auf die Darstellung optisch aktiver Verbindungen erfordert, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass eine Racemisierung weitgehend vermieden wird.

SCHEMA 2



R	R = CH <sub>3</sub>	R =	X = H ; CH <sub>3</sub> ; OCH <sub>3</sub> ; N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; F ; Cl ; CF <sub>3</sub>								
Ring-addition	IIa	II	b	c	d		f	g	h	i	
Carbonyl-addition	IIIa	III	b	c	d	e	f	g	h	i	

Die Reaktion von  $(+)\text{}_{579}\text{-}\{C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]CO\}PF_6$  (I) mit  $LiCH_3$ ,  $LiC_6H_5$  oder *p*-substituierten Lithiumphenylen wurde im Molverhältnis 1/1 in Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ C$  durchgeführt. Bei der Isolierung der Acyl-Verbindungen IIIa-IIIi durch Einengen, Chromatographie mit Toluol/Äther 10/1 an Kieselgel, Fällen und Kristallisieren darf die Temperatur der Lösungen  $-30$  bis  $-20^\circ C$  nicht übersteigen, während die Aufarbeitung der auch in Lösung konfi-

gurationsstabilen Cyclopentadien-Derivate IIa-IId und IIe-IIi auch bei Raumtemperatur erfolgen kann. Dabei wurden die in Schema 2 angeführten Verbindungen erhalten, ausgenommen die Cyclopentadien-Verbindung IIe mit dem *p*-Substituenten  $N(CH_3)_2$  im *exo*-ständigen Phenylring.

### IR- und $^1H$ -NMR-Spektren

In den KBr-Spektren der Komplexe IIa-IId und IIe-IIi sowie IIIa-IIIi treten neben den charakteristischen  $\nu(NO)$ - und  $\nu(CO)$ -Banden, durch Kristalleffekte bedingt, zusätzlich mehr oder weniger starke Banden auf, die in Tabelle 1 in Klammern angegeben sind. Die Frequenzen der  $\nu(CO)$ - bzw.  $\nu(NO)$ -Valenzschwingungen sind in den Verbindungsreihen II bzw. III sehr ähnlich. Die Spektren der  $CF_3$ -Komplexe III bzw. IIIi enthalten die sehr starken Banden der  $\nu(CF)$ -Valenzschwingungen bei  $1322\text{ cm}^{-1}$ .

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der *p*-substituierten Cyclopentadien-Komplexe IIb-IId und IIe-IIi unterscheiden sich nicht in der Lage der Protonensignale des Dienteiles, sondern nur im  $A_2B_2$ -System der Phenylprotonensignale des *exo*-Substituenten (Tabelle 2). Zuordnungen im Dien-System siehe Ref. 4. Bei den Benzoylverbindungen IIIb-IIIi dagegen wirkt sich die Einführung elektronenschiebender bzw. -ziehender *p*-Substituenten in einer Verschiebung der Cyclopentadienylsignale nach höherem bzw. tieferem Feld aus (Tabelle 3). Ähnlich wurde das Protonensignal des Cyclopentadienylringes als Sonde zur Untersuchung des Donor-Akzeptor-Verhaltens *p*-substituierter Benzonitrile im System  $C_5H_5Mn(CO)_2(NCC_6H_4X)$  benützt[5].

(Fortsetzung s. S. 229)

TABELLE 1

IR-BANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER VERBINDUNGEN IIa-IId, IIe-IIi UND IIIa-IIIi IM DREIFACH- UND DOPPEL-BINDUNGSBEREICH

Verbindung	KBr		Benzol	
	$\nu(C=O)$	$\nu(N=O)$	$\nu(C=O)$	$\nu(N=O)$
IIa	1950(1900)	1665	1922	1668
IIb	1935(1919)	1680	1943	1690
IIc	1938	1695	1943	1690
IId	1943(1918)	1688(1675)	1943	1690
IIf	1950(1940,1930)	1680(1700)	1943	1690
IIg	1935(1905)	1670(1690)	1943	1690
IIh	1940(1892)	1690	1943	1690
IIi	1955(1912)	1673(1707)	1943	1690
	$\nu(N=O)$	$\nu(C=O)$	$\nu(N=O)$	$\nu(C=O)$
IIIa	1680	1585	1696	1594
IIIb	1700	1550	1702	1561
IIIc	1694	1550	1701	1561
IIId	1693(1645)	1550(1578)	1701	1560
IIIe	1690	1543(1560)	1694	1561
IIIf	1690	1547(1555)	1701	1562
IIIg	1702	1548	1701	1561
IIIh	1700	1555(1580)	1702	1561
IIIi	1700	1557	1701	1561

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-PARAMETER DER CYCLOPENTADIEN-DERIVATE IIa-IId UND III-III $\tau$ -Werte, gemessen in Aceton-d<sub>6</sub> gegen das Acetonsignal <sup>a</sup>, relative Intensitäten, Multiplizitäten, Kopplungskonstanten (Hz)

exo-Substituent	Dien-System + endo-II (Int.)	exo-C, H <sub>4</sub> X (Int.); J	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (Int.)	p-Substituent (Int.)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	II d m 4,88(1)	m 4,75(1)	m 6,20(3+2) <sup>b</sup>	8,05 <sup>c</sup>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	II c m 4,38(1)	m 4,75(1)	m 0,20(2)	8,05 <sup>c</sup>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> H	II b m 4,38(1)	m 4,75(1)	m 6,20(2)	8,05 <sup>c</sup>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	II g m 4,38(1)	m 4,75(1)	m 6,20(2)	8,05 <sup>c</sup>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	II h m 4,38(1)	m 4,75(1)	m 6,20(2)	8,05 <sup>c</sup>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	III m 4,38(1)	m 4,75(1)	m 6,20(2)	8,05 <sup>c</sup>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	III <sup>f</sup> m 4,80(1)	m 6,07(1)	m 6,0(1)	m 8,28(1)
CH <sub>3</sub>	II a m 4,53(1)	m 4,85(1)	m 0,46(1)	7,0(1)
				<sup>2</sup> 9,60(3) <sup>g</sup> ; 0
				m(2,20-3,20)
				m 2,54(15)
				m 2,54(15+2) <sup>b</sup>
				3,24(4) <sup>d</sup> ; 0
				3,14(4) <sup>d</sup>
				m 3,00(5)
				3,10(4) <sup>d</sup>
				2,97(4) <sup>d</sup>
				2,87(2) <sup>e</sup> ; 9
				6,30(3+2)
				7,84(3)

<sup>a</sup> Hochgestellte Ziffern vor  $\tau$ -Werten; m = Multiplett. <sup>b</sup> Summen verschiedener Protonen. <sup>c</sup> Signal etwas vom Lösungsmittel verdeckt. <sup>d</sup> Schwerpunkt eines A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>-Systems. <sup>e</sup> B-Teil eines A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>-Systems. <sup>f</sup> Lösungsmittel Benzol-d<sub>6</sub>; Standard i. TMS. <sup>g</sup> exo-Substituent -CH<sub>3</sub>.

TABELLE 3

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER p-SUBSTITUIERTEN BENZOYLKOMPLEXE IIIb-IIIh UND DES ACETYLKOMPLEXES IIIaτ-Werte<sup>a</sup>, Multiplizitäten<sup>b</sup>, relative Intensitäten, Kopplungskonstanten (Hz)

Verbindung	Lösungs- mittel	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> (Int.): J	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> X	p-Substituent (Int.)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 6.33(5); 1.5	m(2.20-3.10)	m <sub>3,47(2);9</sub>	7.50(0)
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.25(5); 1.5	m <sub>2.60(15+2)</sub>	2.82(15+2)	3.43(2); 9
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 6.38(5); 1.5	m(2.20-2.90)	m <sub>2,07</sub>	6.70(3)
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.20(5); 1.5	m <sub>2.00(15+2)</sub>	2.02(15+2)	3.27(2); 9
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 6.38(5); 1.5	m(2.20-2.90)	m <sub>2,07</sub>	7.87(3)
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.18(5); 1.5	m <sub>2.60(15)</sub>	m <sub>2,99(4)</sub>	7.72(3)
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> H	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 6.40	m(2.20-3.00)	3.0 <sup>c</sup>	
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.16(5); 1.5	m <sub>2.60(15+5)</sub>	m <sub>2.80(15+5)</sub>	
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 6.43	m(2.20-2.90)	m <sub>2,07</sub>	
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.16(5); 1.5	m <sub>2.60(15+4)</sub>	m <sub>2,92</sub>	m <sub>3.19(15+4)</sub>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 6.43	m(2.20-2.90)	m <sub>3,00</sub>	
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.12(5); 1.5	m <sub>2.60(15+4)</sub>	2.80	3.04(15+4); 9
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 6.43	m(2.20-2.90)	m <sub>3,00</sub>	
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.08(5); 1.5	m <sub>2.80(15+2)</sub>	2.95(2); 9	
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 6.35	m(2.20-3.10)		
CH <sub>3</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.50(5); 1.5	m(2.20-3.00)	CH <sub>3</sub> -Gruppe: <sup>1</sup> 7.42(3)	
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>1</sup> 5.25(5); 1.5	m <sub>2.47(15)</sub>	CH <sub>3</sub> -Gruppe: <sup>1</sup> 7.78(3)	

<sup>a</sup> In Benzol-d<sub>6</sub> gegen t-TMS; in Aceton-d<sub>6</sub> gegen Acetonsignal τ = 7.97 als inneren Standard. <sup>b</sup> Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten; m = Multipl. <sup>c</sup> Zuordnung unsicher bzw. Signal vom Lösungsmittel verdeckt.

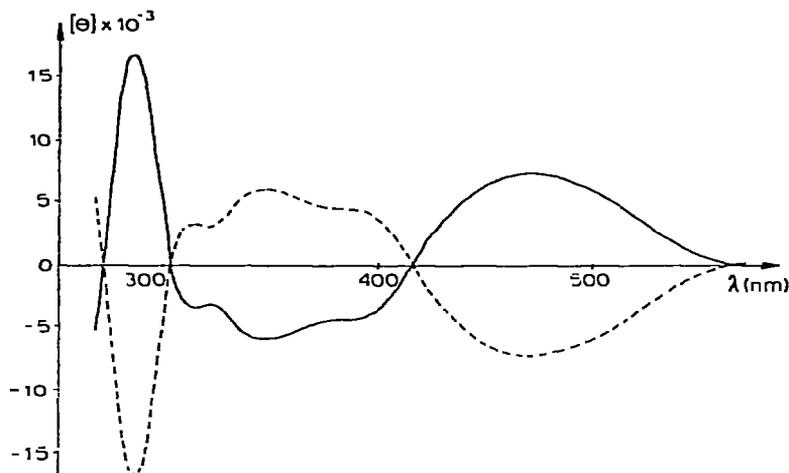


Fig. 1. CD-Spektren der Salze (+)<sub>579</sub>-I (—) und (-)<sub>579</sub>-I (-----) in etwa  $3 \times 10^{-3} M$  Acetonitrillösung.

### CD-Spektren und Konfiguration

Bei der nucleophilen Addition an den Cyclopentadienylring bzw. an die Carbonylgruppe nach Schema 2 ist das Chiralitätszentrum am Manganatom nicht beteiligt. Daher haben die Acyl- und Cyclopentadien-Komplexe IIa-IIId und IIf-IIi sowie IIIa-IIIi die gleichen relativen Konfigurationen am Manganatom wie das Ausgangsmaterial (+)<sub>579</sub>-[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(NO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]CO}PF<sub>6</sub> (I). Aus dem Salz (+)<sub>579</sub>-I entstehen die (+)<sub>579</sub>-Verbindungen IIa-IIId und IIf-IIi sowie IIIa-IIIi, deren ORD- und CD-Spektren dem Ausgangsmaterial I sehr ähnlich sind. Den CD-Spektren in den Fig. 1-3 sind in Fig. 4 die Elektronenspektren gegenübergestellt. Tabelle 4 enthält die Drehwerte der neuen optisch aktiven Verbindungen.

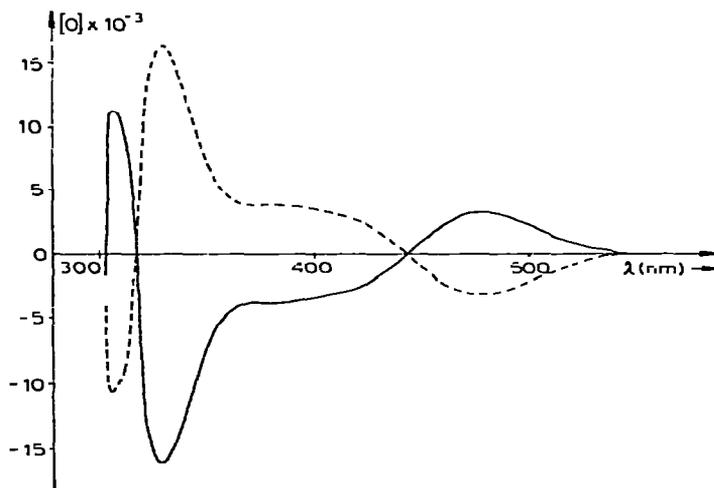


Fig. 2. CD-Spektren der Cyclopentadienverbindungen (+)<sub>579</sub>-IIIf (—) und (-)<sub>579</sub>-IIIf (-----) in etwa  $3 \times 10^{-3} M$  Toluollösung.

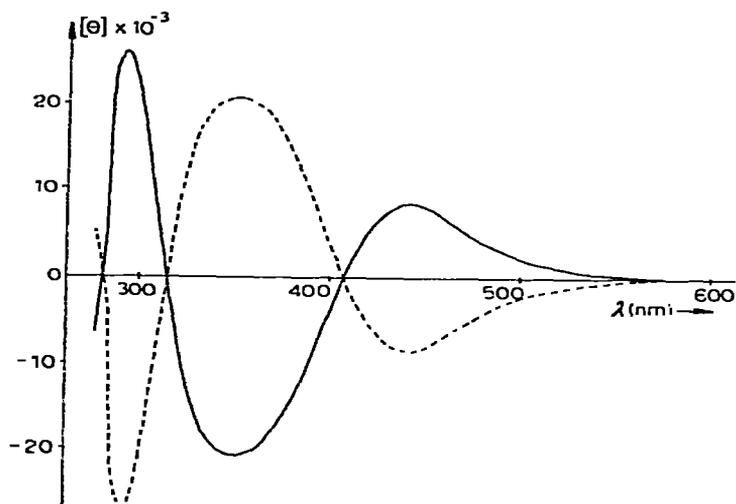


Fig. 3. CD-Spektren der Benzoylverbindungen (+)<sub>3,79</sub>-IIIb (—) und (-)<sub>3,79</sub>-IIIb (-----) in etwa  $3 \times 10^{-3} M$  Toluollösung.

Die CD-Spektren der Cyclopentadien-Derivate gleicher Chiralität (5-*exo*-R) $C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]CO$  (IIa-IId und IIf-IIi) unterscheiden sich nicht, ein Indiz dafür, dass der *exo*-Substituent keinen Einfluss auf den Metallchromophor hat. Bei den Benzoylverbindungen IIIb-IIIi sind ebenfalls keine Abweichungen hinsichtlich der Lage der Maxima und Nulldurchgänge der CD-Kurven zu erkennen. Die Höhe der Maxima dagegen wird vom Racemisierungsgrad der Verbin-

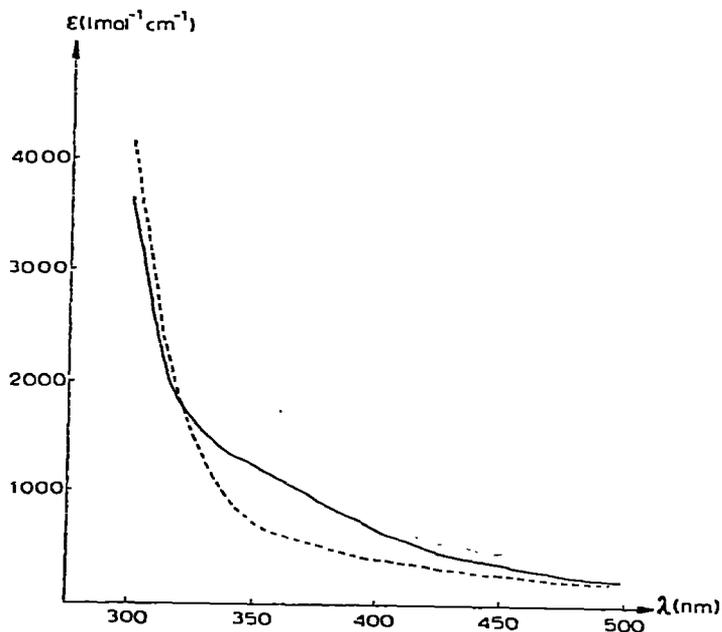


Fig. 4. Elektronenspektren der Verbindungen I (-----) in etwa  $3 \times 10^{-3} M$  Acetonitrillösung, IIb (.....) und IIIb (—) in etwa  $3 \times 10^{-3} M$  Toluollösung.

TABELLE 4

Spezifische Drehwerte der Verbindungen IIa-IId und IIIf-IIIi sowie IIIa-IIIl in etwa  $3 \times 10^{-3} M$  Toluollösung

	$[\alpha]_{579}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$
(+)-IIa	+ <sup>a</sup>	-880°
(+)-IIb	+82°	-995°
(-)-IIb	-82°	+995°
(+)-IIc	+ <sup>a</sup>	-970°
(+)-IId	+ <sup>a</sup>	-960°
(+)-IIe	+ <sup>a</sup>	-870°
(+)-IIg	+ <sup>a</sup>	-970°
(+)-IIh	+ <sup>a</sup>	-940°
(+)-III	+ <sup>a</sup>	-880°
	$[\alpha]_{579}^{10}$	$[\alpha]_{436}^{10}$
(+)-IIIa	+490°	-2450°
(+)-IIIb	+300°	-2650°
(-)-IIIb	+300°	+2650°
(+)-IIIc	+260°	-2310°
(+)-IIId	+280°	-2500°
(+)-IIIe	+257°	-2480°
(+)-IIIi	+265°	-2340°
(+)-IIIc	+ <sup>a</sup>	~ -1850°
(+)-IIId	+ <sup>a</sup>	~ -1550°
(+)-IIIe	+ <sup>a</sup>	~ -1100°

<sup>a</sup> Kleiner positiver Drehwert.

dungen beeinflusst. Da aus messtechnischen Gründen die CD-Spektren nicht unter 5°C aufgenommen werden konnten, macht sich die Racemisierung der Verbindungen mit elektronenspendenden Substituenten während des Messvorgangs in einer Abnahme der Amplituden bemerkbar. Gegenüber den Benzoylverbindungen IIIb-IIIi weist die im Aussehen gleiche CD-Kurve der Acetylverbindung IIIa lediglich eine geringfügige Verschiebung der Nulldurchgänge und Maxima nach grösseren Wellenlängen auf.

#### Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsparameter für die Racemisierung der Acyl-Komplexe IIIa-IIIi

Wie die optisch aktiven Ester  $C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]COOR$  racemisieren auch die Enantiomeren der neu dargestellten Acyl-Verbindungen  $C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]COR$  (IIIa-IIIi) in Lösung. Der Abfall der Drehwerte in Toluollösung wurde polarimetrisch im Temperaturbereich von 0 bis 40°C in Schritten von 5°C verfolgt.

Die graphischen Darstellungen der Drehwertänderungen der Enantiomeren gegen die Zeit liefern spiegelbildliche Kurven, die exponentiell dem Gleichgewichtsdrehwert  $[\alpha_\infty]_{436}^{20} 0^\circ$  zustreben, wie am Beispiel der Benzoylverbindungen (+)<sub>579</sub>-IIIb und (-)<sub>579</sub>-IIIb in Fig. 5 gezeigt ist.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  und die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die nach 1. Ordnung verlaufende Annäherung an das Racemisierungsgleichgewicht zusammengefasst. Tabelle 7 enthält die Aktivierungs-

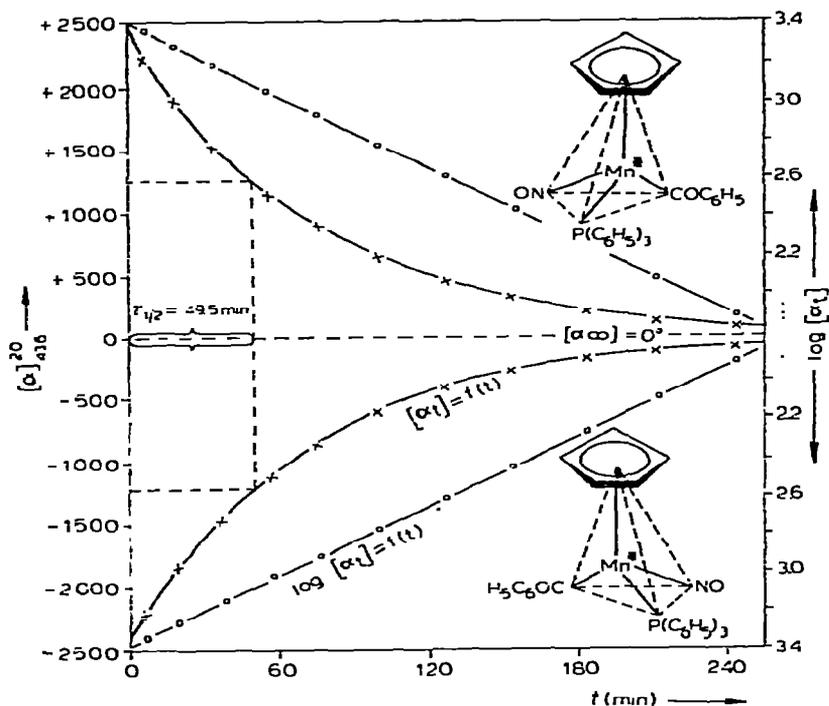


Fig. 5. Racemisierung von (+)<sub>1,79</sub>- und (-)<sub>1,79</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Mn(NO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in Toluollösung bei 20°C.

parameter, die mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rac}}$  für die Umwandlung der Enantiomeren ineinander berechnet wurden. Dabei ist  $k_{\text{rac}}$  über die Beziehung  $2k_{\text{rac}} = k$  mit  $k$ , der Geschwindigkeitskonstanten für die Annäherung an das Racemisierungsgleichgewicht (Tabelle 6) verknüpft [8]. Fehlerrechnung siehe Ref. 6.

### Abhängigkeit der Racemisierung der Acylkomplexe IIIa-IIIi von der Konzentration und vom Triphenylphosphinzusatz

Die kinetischen Daten der Tabellen 5 und 6 wurden mit  $3.86 \times 10^{-3} M$

TABELLE 5

HALBWERTSZEITEN  $\tau_{1/2}$  (min) FÜR DIE RACEMISIERUNG DER ACYL-KOMPLEXE IIIa-IIIi BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (°C) UND EINER KONZENTRATION VON  $3.86 \times 10^{-3} M$  IN TOLUOLLÖSUNG

Verbindung	0	5	10	15	20	25	30	35	40
IIIe	117.5	43.25	19.5	8.5	3.6				
III d			108.75	43.0	18.5	8.0	3.5		
III c			153.5	64.8	26.7	12.15	5.5		
III b				122.0	49.5	21.0	9.3	4.1	
III f				146.0	57.0	24.75	11.0	4.75	
III g				212.0	87.0	38.8	16.7	7.6	
III h					145.0	63.5	26.9	12.0	5.35
III i					418.0	172.0	73.0	30.6	14.1
III a					174.8	73.8	30.7	14.25	6.1

TABELLE 6

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k \times 10^5$  (sec<sup>-1</sup>) FÜR DIE RACEMISIERUNG DER ACYL-KOMPLEXE IIIa-IIIi BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (°C) UND EINER KONZENTRATION VON  $3.86 \times 10^{-3}$  Mol/l IN TOLUOLLÖSUNG

Verbindung	0	5	10	15	20	25	30	35	40
IIIe	9.83	26.71	59.24	135.9	325.4				
III d			10.62	26.87	62.45	144.4	330.0		
III c			7.53	17.83	43.27	95.08	210.0		
III b				9.47	23.34	55.0	124.2	281.8	
III f				7.91	20.27	46.68	105.0	243.2	
III g				5.45	13.28	19.77	69.18	152.0	
III h					7.97	18.2	42.95	96.27	215.9
III i					2.75	6.72	15.83	37.75	89.2
III a					6.62	15.64	37.6	81.1	189.4

TABELLE 7

AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DIE RACEMISIERUNG DER ACYL-KOMPLEXE IIIa-IIIi IN TOLUOLLÖSUNG, BERECHNET MIT  $k_{\text{rac}} = k/2$

Verbindung	$E_A$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/grad Mol)
III a	30.30 ± 0.20	25.9 ± 1.5 <sup>a</sup>
III b	29.85 ± 0.20	33.4 ± 1.5 <sup>b</sup>
III c	28.40 ± 0.16	19.9 ± 1.5 <sup>b</sup>
III d	29.20 ± 0.15	17.8 ± 1.5 <sup>b</sup>
III e	27.50 ± 0.50	15.3 ± 2.0 <sup>c</sup>
III f	30.00 ± 0.27	35.1 ± 1.5 <sup>b</sup>
III g	29.45 ± 0.20	39.9 ± 1.5 <sup>b</sup>
III h	30.15 ± 0.23	22.8 ± 1.5 <sup>a</sup>
III i	31.10 ± 0.20	40.1 ± 1.5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> T, 30°C. <sup>b</sup> T, 20°C. <sup>c</sup> T, 10°C.

TABELLE 8

KONZENTRATIONABHÄNGIGKEIT DER RACEMISIERUNG VON (+)<sub>77</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(NO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> IN TOLUOLLÖSUNG BEI 25°C

(Mol/l)	$\tau_{1/2}$ (min)	Küvettschichtdicke (cm)
$3.86 \times 10^{-2}$	23	0.1
$3.86 \times 10^{-3}$	21	1.0
$3.86 \times 10^{-4}$	19.5	10.0

Toluollösungen erhalten. Zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit wurde die Konzentration der Benzoylverbindung IIIb in Toluol um den Faktor 10 erhöht bzw. erniedrigt. Tabelle 8 zeigt dass die Racemisierung bei niedrigen Konzentrationen schneller und bei höheren Konzentrationen langsamer abläuft.

Zur Untersuchung des P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Einflusses auf die Racemisierung wurde der Drehwertsabfall der Benzoylverbindung IIIb bei Gegenwart von Triphenyl-

TABELLE 9

RACEMISIERUNG VON IIIb IN TOLUOLLÖSUNG BEI EINER KONZENTRATION VON  $3.86 \times 10^{-3}$  Mol/l UNTER ZUSATZ VON  $P(C_6H_5)_3$ , IM MOLVERHÄLTNIS 1/x BEI EINER TEMPERATUR VON  $25^\circ C$

x	$\tau_{1/2}$	$k_{mit} \times 10^4 (sec^{-1})$	$k_3/k_2 (Mol/l)$
1	22.1	5.23	$7.5 \times 10^{-2}$
2	23.7	4.87	$6.0 \times 10^{-2}$
3	25.2	4.58	$5.8 \times 10^{-2}$
4	26.5	4.36	$5.9 \times 10^{-2}$
5	28.0	4.13	$5.8 \times 10^{-2}$
6	29.0	3.98	$6.1 \times 10^{-2}$
7	30.6	3.78	$5.9 \times 10^{-2}$
8	32.0	3.61	$5.9 \times 10^{-2}$
10	34.5	3.35	$6.0 \times 10^{-2}$
20	45.0	2.57	$6.8 \times 10^{-2}$
0	21.0	$k_{ohne} = 5.50 \times 10^{-4} (sec^{-1})$	

phosphin in den Molverhältnissen 1/1 bis 1/20 verfolgt. Aus Tabelle 9 ergibt sich eine deutliche Verlangsamung der Racemisierung bei steigender Phosphinkonzentration. Im Gegensatz zu den Estern  $C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]COOR$  ist also die Racemisierung der Benzoyl-Komplexe IIIb sowohl von der Konzentration als auch vom Triphenylphosphinzusatz abhängig. Der Drehwertsabfall lässt sich jedoch in allen Fällen nach 1. Ordnung auswerten.

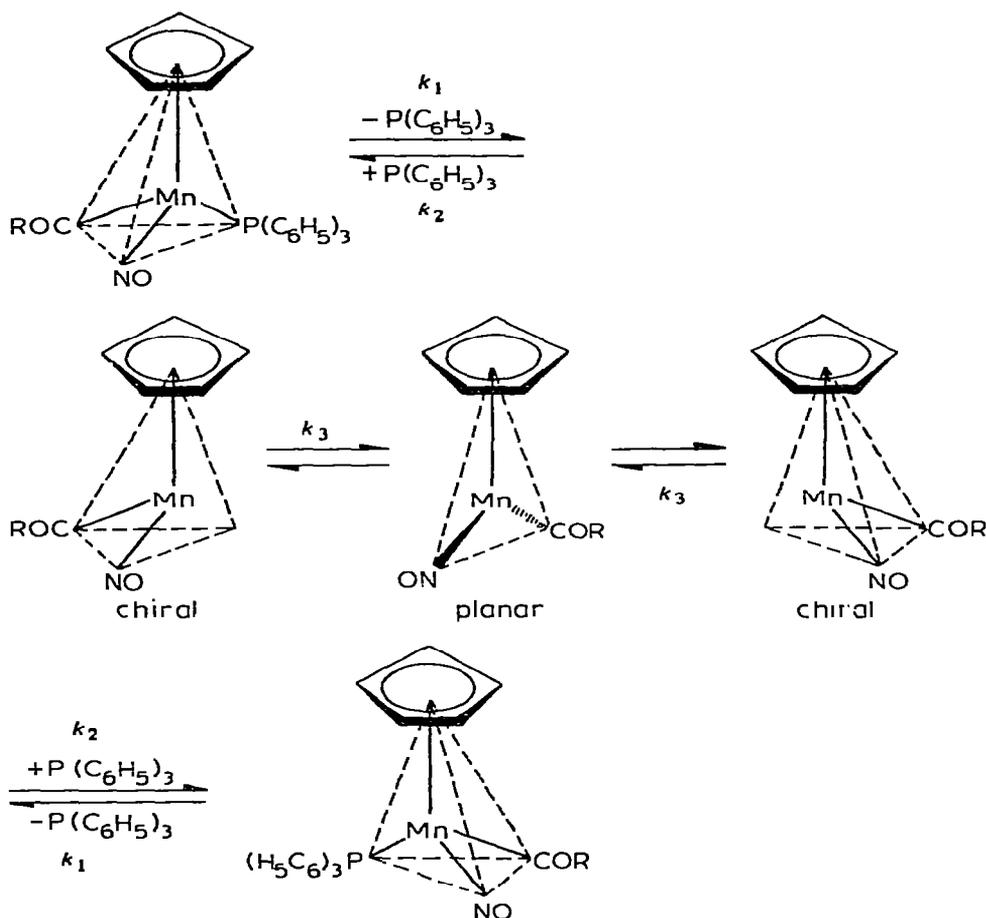
### Mechanismus

Die bei der Racemisierung der Benzoylverbindung IIIb beobachteten Konzentrations- und Phosphinabhängigkeiten sind nicht mit dem in Schema 1 wiedergegebenen  $S_N1$ -Mechanismus vereinbar, der zur Interpretation der Racemisierungskinetik der Ester  $C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]COOR$  postuliert wurde [1-3]. Zur Erklärung der kinetischen Ergebnisse muss der einfache  $S_N1$ -Mechanismus durch Aufnahme chiraler Zwischenstufen verfeinert werden, über deren stereochemischen Nachweis wir bereits berichteten [7].

Nach unseren Vorstellungen dissoziiert im langsamen Schritt  $k_1$  von Schema 3  $P(C_6H_5)_3$  aus dem Komplex  $C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]COR$  ab. Im Gegensatz zum einfachen  $S_N1$ -Mechanismus (Schema 1) ebnet sich das koordinativ ungesättigte Fragment jedoch nicht ein. Der NO-Ligand, die Acyl-Gruppe, der Mittelpunkt des Cyclopentadienyl-Rings und das Mn-Atom bilden eine trigonale, noch chirale Pyramide. Diese Zwischenstufe kann entweder mit abgespaltenem bzw. zugesetztem  $P(C_6H_5)_3$  zur Ausgangsverbindung zurückreagieren (Reaktionsschritt  $k_2$ ) oder sich einebnen (Reaktionsschritt  $k_3$ ). Der Reaktionsschritt  $k_3$  ist eine monomolekulare Reaktion, die nur von der Konzentration der chiralen Zwischenstufe abhängt, während die Rückreaktion  $k_2$  eine bimolekulare Reaktion darstellt, die der Konzentration der Zwischenstufe und des Triphenylphosphins proportional ist.

Die Anlagerung von  $P(C_6H_5)_3$  an die chirale Zwischenstufe in der Rückreaktion  $k_2$  verläuft unter Retention der Konfiguration. Je stärker daher die Rückreaktion  $k_2$  gegenüber der Reaktion  $k_3$  zum Zuge kommt, desto langsamer muss die beobachtete Racemisierung werden. Da bei Verdünnung der Schritt  $k_2$  gegen-

SCHEMA 3



über  $k_3$  benachteiligt, bei Konzentration dagegen begünstigt wird, erklärt dieser Mechanismus die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit. Er erklärt darüber hinaus, dass bei Zusatz von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  die Racemisierung verlangsamt werden muss.

Von der planaren Zwischenstufe aus sind die beiden Enantiomeren mit gleicher Wahrscheinlichkeit erreichbar. Der Anteil des optisch aktiven Materials, der diese achirale planare Zwischenstufe durchlaufen hat, ist racemisiert und einer weiteren polarimetrischen Beobachtung entzogen. Die Annahme einer planaren Zwischenstufe wird durch die kinetischen Ergebnisse jedoch nicht unbedingt erzwungen. Zwei spiegelbildliche chirale Zwischenstufen, die ineinander umklappen, reichen bereits aus, um die kinetischen Daten zu erklären. Eine Umlagerung der chiralen Zwischenstufen zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})\text{R}$  in einem zusätzlichen Gleichgewicht oder die Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})\text{R}$  in einem Synchronprozess bei der  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Dissoziation schliessen wir zur Erklärung der kinetischen und stereochemischen Ergebnisse aus, da vorläufige Untersuchungen ergaben, dass Moleküle des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})\text{R}$  stabile Verbindungen darstellen\*.

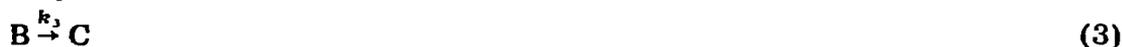
\* Ähnliche Zwischenstufen wurden auch bei der Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$  mit Nucleophilen postuliert [14].

### Zeitgesetz und Konkurrenzkonstante

In einem Gemisch, in dem das Enantiomere A(+) gegenüber dem Enantiomeren A(−) angereichert ist, kompensiert der Anteil von A(−) einen gleich grossen Anteil von A(+) hinsichtlich der optischen Drehung. Der im Polarimeter messbare Drehwert ist daher nur auf den Überschuss

$$[A(+)] - ([A(+)] + [A(-)]) \quad (1)$$

zurückzuführen. Bezeichnet man die Konzentration des polarimetrisch messbaren Anteils (Gl.1) mit  $[A]$ , den entsprechenden Überschuss der zu A gehörenden chiralen Zwischenstufe mit  $[B]$  und die Triphenylphosphinkonzentration mit  $[P]$ , so ergibt sich aus den Gl. 2 und 3 (Schema 3)



mit dem Quasistationaritätsprinzip für B Gl. 4:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot \frac{k_3}{k_3 + k_2[P]} \cdot [A] \quad (4)$$

Betrachtet man die minimale  $P(C_6H_5)_3$ -Konzentration während der Racemisierung als konstant, so stellt Gl. 7 ein Zeitgesetz 1. Ordnung dar mit

$$k_{\text{ohne}} = k_1 \cdot \frac{k_3}{k_3 + k_2[P]} \quad (5)$$

Für die Racemisierung in Gegenwart von  $P(C_6H_5)_3$  der Konzentration  $[P']$  ergibt sich

$$k_{\text{mit}} = k_1 \cdot \frac{k_3}{k_3 + k_2([P] + [P'])} \quad (6)$$

wobei  $[P]$  klein gegenüber  $[P']$  ist.

Löst man die Gl. 5 und 6 für das Verhältnis  $k_3/k_2$  auf, so erhält man unter Vernachlässigung kleiner Grössen Gl. 7:

$$\frac{k_3}{k_2} = \frac{k_{\text{mit}} \cdot [P']}{k_{\text{ohne}} - k_{\text{mit}}} \quad (7)$$

Tabelle 9 enthält die für eine Komplex-Konzentration von 2 mg/ml ermittelten Racemisierungskonstanten 1. Ordnung ohne Triphenylphosphin-Zusatz und in Gegenwart verschiedener Molmengen von  $P(C_6H_5)_3$ . Setzt man diese Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ohne}}$  und  $k_{\text{mit}}$  mit den zugehörigen Triphenylphosphinkonzentrationen  $[P']$  in Gl. 7 ein, so ergibt sich, wie aus der rechten Spalte von Tabelle 9 hervorgeht, ein konstanter Wert. Die beobachtete Triphenylphosphin-Abhängigkeit ist also auch quantitativ mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus in Schema 3 vereinbar.

## Hammett-Korrelation

Trägt man die  $\sigma$ -Konstanten [9] der Substituenten X gegen  $(\log k_s - \log k_0)$  auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Anstieg sich die Reaktionskonstante  $\rho$  zu  $-1.8$  ergibt (Fig. 6). Dabei bedeuten  $k_0$  und  $k_s$  die Geschwindigkeitskonstanten für die Annäherung an das Racemisierungsgleichgewicht bei  $20^\circ\text{C}$  in Toluol (Tabellen 5 und 6) für die unsubstituierte Benzoylverbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COC}_6\text{H}_5$  (IIIb) bzw. für die *p*-substituierten Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$  (IIIc-IIIi).

Ähnlich ergibt die Differenz der chemischen Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Signale der substituierten Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$  zur unsubstituierten Stammverbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COC}_6\text{H}_5$ , aufgetragen gegen die  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten X, einen linearen Zusammenhang (Fig. 7). Für andere Korrelationen dieser Art siehe Ref. 10.

Während sich die Unterschiede zwischen den *p*-substituierten Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$  und der unsubstituierten Benzoylverbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COC}_6\text{H}_5$  in den Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung der optisch aktiven Komplexe sehr stark auswirken (Tabellen 5 und 6), sind sie in den chemischen Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Signale nur sehr klein (Tabelle 3). In den  $\nu(\text{CO})$ -bzw.  $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen (Tabelle 1) ist der erwartete Trend nicht mehr nachweisbar.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der optisch aktiven Verbindungen (+)<sub>579</sub>-(5-*exo-R*) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO}$ IIa-IId und IIe-IIi und (+)<sub>579</sub>- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{-}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COR}$ IIIa-IIIi

Bei der Darstellung der optisch aktiven Verbindungen muss darauf geachtet werden, dass sämtliche Operationen in Lösung neben sorgfältigem Luft- und

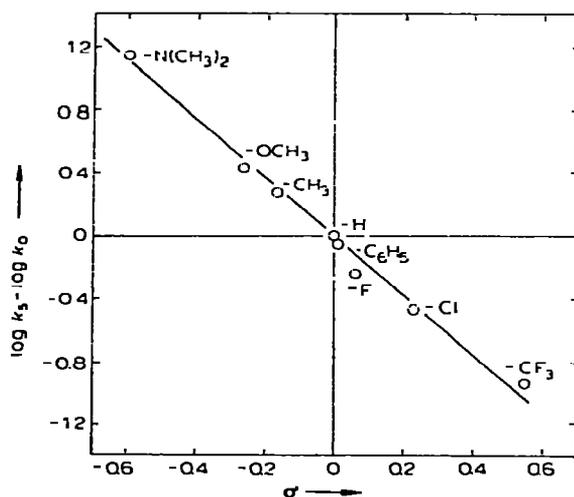


Fig. 6. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Racemisierung der *p*-substituierten Benzoylkomplexe IIIb-IIIi mit den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten.

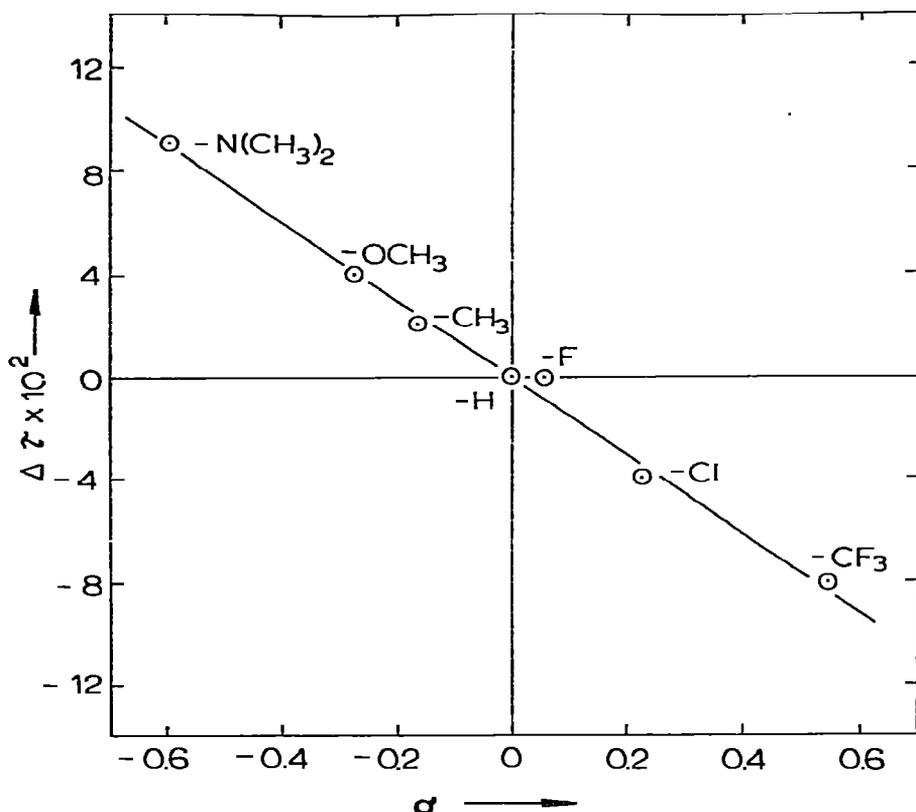


Fig. 7. Korrelation der chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl-Protonen (in Aceton- $d_6$ ) der *p*-substituierten Benzoyl-Komplexe IIIb-IIIi mit den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten.

Feuchtigkeitsausschluss stets bei niedrigen Temperaturen und in möglichst kurzer Zeit durchgeführt werden, damit eine Racemisierung weitgehend verhindert wird.

Zu 1.15 g (2 mMol)  $(+)_579\text{-}\{C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]CO\}PF_6$  in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) werden bei  $-78^\circ C$  unter Rühren 2 mMol  $LiCH_3$ ,  $LiC_6H_5$  [11] bzw. *p*-Aryllithium [12,13] in ca. 10 ml THF langsam zugetropft. Die tiefrote Reaktionsmischung wird solange gerührt, bis kein Komplexsalz mehr ungelöst vorliegt (etwa 30-60 min). Dann wird das THF am Hochvakuum bei  $-10^\circ C$  abgezogen, der Rückstand mit Toluol aufgenommen und mit Hilfe einer kühlbaren Fritte über 1 cm  $MgSO_4$  filtriert. Zur Chromatographie wird die Lösung am Hochvakuum bei  $-10^\circ C$  rasch auf etwa 10 ml eingengt und auf eine 20 cm lange Säule (Diameter 3.5 cm) aufgetragen, die mit Kieselgel/Toluol beschickt und auf  $-25^\circ C$  temperiert ist.

Die zur Entwicklung des Chromatogramms verwendeten Lösungsmittel werden auf  $-25^\circ C$  vorgekühlt. Mit Toluol wird zunächst die Zone der gelb-orangen Ringadditionsverbindung  $(+)_579\text{-}(5\text{-}exo\text{-}R)C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]CO$  eluiert. Dann folgt mit Toluol/Äther 10/1 das gelegentlich in geringer Menge entstehende  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)]_2$  als dunkelbraune Zone vor der roten Zone der Carbonyladditionsverbindung  $(+)_579\text{-}C_5H_5Mn(NO)[P(C_6H_5)_3]COR$ .

Das Eluat des Cyclopentadien-Derivats wird bei Raumtemperatur einge-

TABELLE 10

ANALYSENWERTE DER VERBINDUNGEN IIc, II d, III-IIi UND IIIc-IIIi<sup>a</sup>, GEF. % (BER. %)

Verbindung	C	H	N
IIc	70.17 (70.06)	5.30 (5.12)	2.51 (2.64)
II d	67.69 (68.01)	4.89 (4.97)	2.43 (2.56)
III	74.28 (72.85)	5.22 (4.92)	2.06 (2.36)
IIg	67.25 (67.30)	4.85 (4.52)	2.56 (2.62)
IIh	65.12 (65.29)	4.35 (4.38)	2.36 (2.54)
III	63.81 (63.60)	4.53 (4.13)	2.26 (2.39)
IIIc	70.35 (70.06)	5.24 (5.12)	2.50 (2.64)
III d	67.73 (68.01)	4.85 (4.97)	2.43 (2.56)
IIIe	68.41 (68.57)	5.47 (5.39)	4.52 (5.00)
III f	72.84 (72.85)	5.27 (4.92)	2.65 (2.36)
IIIg	67.15 (67.30)	4.65 (4.52)	2.66 (2.62)
IIIh	65.52 (65.29)	4.58 (4.38)	2.39 (2.54)
III i	63.93 (63.60)	4.31 (4.13)	2.53 (2.39)

<sup>a</sup> Analysenwerte der Verbindungen IIa, IIb, IIIa und IIIb siehe Ref. 4.

engt. Dann wird der Rückstand mit Pentan aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Durch Abkühlen auf  $-35^{\circ}\text{C}$  erhält man die orangefarbenen Kristalle des Cyclopentadien-Komplexes. Ausbeuten je nach Substituent zwischen 30-50% d. Th.

Das bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufgefangene Eluat der Acyl-Verbindung wird bei einer Temperatur unterhalb  $-10^{\circ}\text{C}$  rasch am Hochvakuum auf ca. 10 ml eingengt. Dann werden die Verbindungen mit Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ausgefällt. Mit Hilfe einer Tauchfritte wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  filtriert und mit auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühltem Pentan zur Entfernung des anhaftenden Toluols gewaschen. Das anfallende braune Pulver wird am Ölvakuum getrocknet. Ausbeute je nach Substituent 35-60% d.Th. Analysenwerte siehe Tabelle 10.

## 2. Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden in stickstoffgesättigtem UVASOL Toluol der Fa. E. Merck, Darmstadt, mit einem Polarimeter Modell 141 M der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt. Die Aufzeichnung der Drehwertänderungen erfolgte mit einem angeschlossenen Kompensationsschreiber der Fa. Metrawatt, Modell Servogor S 100 bei einer Eingangsspannung von 1 bis 2 mV. Die bei  $\lambda = 436\text{ nm}$  gemessenen maximalen Drehwinkel (Anfangsdrehwerte) betragen bei einer Konzentration  $c = 3.86 \times 10^{-3}\text{ Mol/l}$ , entsprechend etwa 2 mg Komplex pro 1 ml Toluol und einer Schichtdicke der Küvetten von 1 cm,  $0.20-0.55^{\circ}$  (Polarimetergenauigkeit:  $0.002^{\circ}$ ).

Die Küvetten wurden mit Hilfe eines Haake-Thermostaten Modell R 20 auf konstanter Temperatur gehalten. Bei tieferen Messtemperaturen als 15°C wurde mit einem Ultra-Kryostaten Modell UK 75 DL der Fa. Messgeräte-Werk Lauda Dr. R. Wobser KG thermostatisiert. Die Messtemperatur wurde aus der Eingangs- und Ausgangstemperatur der Thermostatenflüssigkeit an der Küvette ermittelt und kontinuierlich mit geeichten Feinthermometern kontrolliert. Die Abweichung  $\Delta t$  während der Messung betrug höchstens  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Die kinetischen Daten wurden aus mindestens drei Messungen bei gleichen Bedingungen ermittelt. Die maximale Abweichung war nicht grösser als  $\pm 2\%$ .

### Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

### Literatur

- 1 H. Brunner und H.-D. Schindler, Chem. Ber., 104 (1971) 2467.
- 2 H. Brunner und H.-D. Schindler, Z. Naturforsch. B, 26 (1971) 1220.
- 3 M. Langer, Diplomarbeit, TU München, 1971.
- 4 H. Brunner und M. Langer, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 221.
- 5 M. Herberhold und H. Brabetz, Chem. Ber., 103 (1970) 3909.
- 6 H. Brunner und W.A. Herrmann, Chem. Ber., 106 (1973) 632.
- 7 H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer und W. Steger, Angew. Chem., 86 (1974) 864; Angew. Chem. Intern. Ed., 13 (1974) 810.
- 8 A.A. Frost und R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1964, S. 173.
- 9 H.H. Jaffé, Chem. Rev., 53 (1953) 191.
- 10 M. Herberhold und C.R. Jablonski, Inorg. Chim. Acta, 7 (1973) 241.
- 11 G. Wittig, Angew. Chem., 53 (1940) 241.
- 12 G. Fraenkel, S. Dayagi und S. Kobayashi, J. Phys. Chem., 72 (1968) 953.
- 13 M. Schlosser und V. Ladenberger, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 193.
- 14 K. Nicholas, S. Raghu und M. Rosenblum, J. Organometal. Chem., 78 (1974) 133.