

Journal of Organometallic Chemistry, 220 (1981) 301–308
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEX-REAKTIONEN

IX *. SUBSTITUTION VON CO DURCH PPh₃ IN AMINOCARBINKOMPLEXEN: PRÄPARATIVE UND KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

HELMUT FISCHER * und ANDREAS MOTSCH

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Juni 1981)

Summary

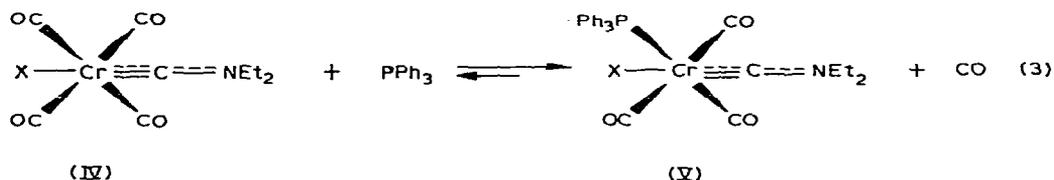
Pentacarbonyl(diethylaminocarbyne)chromium tetrafluoroborate, [(CO)₅-CrCNEt₂]BF₄ (I), reacts with PPh₃ with substitution of CO and formation of *trans*-tetracarbonyl(diethylaminocarbyne)triphenylphosphanechromium tetrafluoroborate, *trans*-[PPh₃(CO)₄CrCNEt₂]BF₄ (III). Substitution of CO by PPh₃ in neutral *trans*-tetracarbonyl(halo)(diethylaminocarbyne)chromium complexes, *trans*-X(CO)₄CrCNEt₂ (IVa: X = Br, IVb: X = I), leads in a reversible reaction to the corresponding tricarbonyl complexes, *mer*-X(PPh₃)(CO)₃-CrNEt₂ (V), PPh₃ occupying the *cis*-position to the carbyne ligand. With PPh₃ in large excess both reactions follow a first-order rate law. This as well as the activation parameters ($\Delta H^\ddagger = 104\text{--}113 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 64\text{--}71 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) indicate a dissociative mechanism.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat, [(CO)₅CrCNEt₂]-BF₄ (I), reagiert mit PPh₃ unter CO-Substitution und Bildung von *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)triphenylphosphanchrom-tetrafluoroborat, *trans*-[PPh₃(CO)₄CrCNEt₂]BF₄ (III). Substitution von CO durch PPh₃ in neutralen *trans*-Tetracarbonyl(halogeno)(diethylaminocarbin)chrom-Komplexen, *trans*-X(CO)₄CrCNEt₂ (IVa: X = Br, IVb: X = I), führt in reversibler Reaktion zu den entsprechenden Tricarbonyl-Komplexen, *mer*-X(PPh₃)(CO)₃CrCNEt₂ (V), mit PPh₃ in *cis*-Position zum Carbinliganden. Beide Reaktionen erfolgen mit

* VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Der orange, diamagnetische kationische Carbin-Komplex III ist in CH_2Cl_2 und Aceton gut, in Ether und gesättigten Kohlenwasserstoffen jedoch praktisch nicht löslich. Auffallend ist die für Carbin-Komplexe geringe thermische Labilität von Verbindung III, die sich erst ab 120°C zu zersetzen beginnt. Sie ist somit wesentlich stabiler als I, aber auch stabiler als die neutralen Carbin-Komplexe IVa und IVb. Diese reagieren in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur ebenfalls mit II unter Gasentwicklung zu den entsprechenden *mer*-Tricarbonyl(diethylaminocarbin)halogeno(triphenylphosphan)chrom (Va bzw. Vb) (Gl. 3).



(a: X = Br; b: X = I)

Der Komplex Va (orange Kristalle, gut löslich in CH_2Cl_2 und Aceton, mässig löslich in gesättigten Kohlenwasserstoffen) wurde isoliert, Vb durch spektroskopischen Vergleich mit auf anderem Weg dargestellt Vb identifiziert [11].

Im IR-Spektrum zeigt III im $\nu(\text{CO})$ -Bereich vier Absorptionen: 2096w , $2045\text{w}(\text{sh})$, 2021s , 1997vs cm^{-1} (in 1,1,2-Trichlorethan). Im Vergleich zu I sind wegen des gegenüber CO grösseren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses von PPh_3 einander entsprechende Banden ("E"- bzw. "A₁"-Schwingung der zum Carbinliganden *cis*-ständigen CO-Gruppen) um jeweils ca. 40 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben, Lagen und Intensitätsverhältnisse sind denen der neutralen Komplexe IVa und IVb sehr ähnlich. Die Komplexe Va und Vb weisen jeweils drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf (Va: 2043m , $1980\text{s}(\text{sh})$, 1950vs cm^{-1} ; Vb: 2040m , $1976\text{s}(\text{sh})$, 1950vs cm^{-1} ; in 1,1,2-Trichlorethan). Der Austausch von CO gegen PPh_3 führt in allen Fällen zu einer Erniedrigung der C(Carbin) \equiv N-Frequenz um $10\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ entsprechend einem geringfügig verminderten π -Anteil der C(Carben) \equiv N-Bindung ($\nu(\text{CN})$: 1575 cm^{-1} (III); 1570 cm^{-1} (Va, Vb); KBr-Verreibung).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe III und V (CD_3COCD_3 , δ -Werte in ppm bezogen auf i. TMS) zeigen jeweils ein Multiplett (7.8 ppm (III), 7.6 ppm (Va, Vb); C_6H_5), ein Quartett (3.9 ppm (III), 3.1 ppm (Va), 3.2 ppm (Vb); NCH_2) und ein Triplett (1.6 ppm (III), 1.2 ppm (Va, Vb); CH_3) der relativen Intensitäten $15/4/6$. In allen drei Komplexen sind somit beide N-Et-Gruppen magnetisch äquivalent.

Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen wurden wegen der schlechten Löslichkeit von I in unpolaren Solventien in 1,1,2-Trichlorethan durchgeführt. Unter Bedingungen pseudoerster Ordnung verlaufen die Umsetzungen quantitativ. Wie die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} (Tabelle 1) zeigen, erfolgt die Substitution von CO durch PPh_3 bei allen drei Komplexen

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG k_{ps} DER UMSETZUNGEN DER KOMPLEXE I BZW. IV MIT II IN 1,1,2-TRICHLORETHAN (KOMPLEXKONZENTRATION 10 mmol/l)

Komplex	Temp. (°C)	[II] (mmol/l)	$k_{ps} \times 10^3$ (s ⁻¹)
I	7.9	102	0.748
	15.5	301	2.62
	20.8	15	5.52
	20.8	50	5.43
	20.8	100	5.58
	20.8	150	5.60
	23.4	75	8.39
	23.4	150	8.35
	23.4	225	8.21
	23.4	301	8.34
	28.7	301	17.2
	IVa	18.8	100
18.8		200	2.10
18.8		299	2.09
25.3		100	5.58
25.3		200	5.76
25.3		299	5.75
31.0		100	12.7
31.0		200	12.8
31.0		299	12.9
39.0		100	39.3
39.0		200	38.7
39.0		299	39.9
IVb	32.5	100	1.11
	32.5	200	1.12
	32.5	299	1.12
	37.6	102	2.35
	46.0	100	7.50
	46.0	200	7.66
	46.0	299	7.63
	51.4	100	15.4
	51.4	200	16.0
	51.4	299	15.5

nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$-d[\text{Komplex}]/dt = k[\text{Komplex}]$$

Die Geschwindigkeitskonstante k nimmt dabei in der Reihe von IVb über IVa zu I hin zu. Bei 25°C verhalten sich die k -Werte wie $k^{IVb}/k^{IVa}/k^I = 1/15/29$. In

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k BEI 25°C UND AKTIVIERUNGSPARAMETER DER UMSETZUNG VON I BZW. IVa UND IVb MIT II (ΔH^\ddagger : ± 2 kJ mol⁻¹; ΔS^\ddagger : ± 5 J mol⁻¹ K⁻¹)

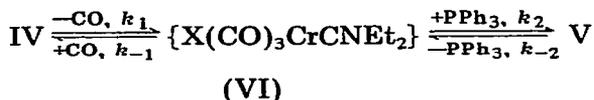
Komplexe	$k^{25^\circ\text{C}} \times 10^3$ (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
I	10.3	104	64
IVa	5.39	107	71
IVb	0.358	113	66

der gleichen Reihenfolge nimmt die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger ab (Tab. 2). Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger ist mit Werten von 64 bis 71 J mol⁻¹ K⁻¹ positiv und weicht deutlich von Null ab.

Diskussion

Aus dem aufgefundenen Geschwindigkeitsgesetz und den stark positiven Aktivierungsentropien kann auf einen dissoziativen Ablauf der CO/PPh₃-Substitution in den Komplexen I, IVa und IVb geschlossen werden. Während die Verbindungen IVa und IVb nur zum Carbinliganden *cis*-ständige CO-Liganden enthalten, ist beim Komplex I prinzipiell die Abspaltung entweder eines der vier *cis*-CO- oder des *trans*-CO-Liganden in Betracht zu ziehen. Aufgrund der Tatsache, dass bisher als Reaktionsprodukt der Umsetzung von Gl. 2 ausschliesslich das *trans*-Isomere von III isoliert wurde, kann ein Reaktionsweg mit der intermediären Bildung des *cis*-Isomeren von III und anschliessender rascher Umlagerung zum *trans*-Isomeren noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden (Bei Carben-Komplexen des Typs (CO)₅M[C(R)OR] (M = Cr, W; R = Alkyl) erhält man bei photochemischer Substitution von CO durch PR'₃ bei -10°C nur *cis*-(CO)₄(PR'₃)M[C(R)OR], bei thermischer Substitution bei +60°C dagegen ein *cis/trans*-Isomerengemisch [12]. Da jedoch die *cis/trans*-Isomerisierung schneller erfolgt als der CO/PR'₃-Austausch dürfte auch auf thermischem Weg zunächst das *cis*-Isomere gebildet werden, das dann in einer schnellen Folgereaktion zum Gleichgewichts-*cis/trans*-Gemisch isomerisiert [13,14]). Die röntgenographische Untersuchung von I ergab jedoch für die Cr-C-Bindung zur *trans*-CO-Gruppe (Cr-CO: 197.5 pm) eine signifikant grössere Bindungslänge als zu den *cis*-CO-Gruppen (Cr-CO_{*cis*}: 189.8 pm) [6,15]. Dies macht einen Bruch der Cr-CO_{*trans*}-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wahrscheinlich. Der entstehende quadratisch-pyramidale, solvens-stabilisierte Übergangskomplex addiert dann in einem raschen Folgeschritt PPh₃ unter Bildung von III.

Bei den Komplexen IVa und IVb erfolgt im langsamsten Reaktionsschritt die Dissoziation einer *cis*-Cr-CO-Bindung. Der resultierende fünffach-koordinierte Übergangszustand vermag sich entweder durch Wiederanlagerung von CO (Rückbildung von IV) oder durch Addition von PPh₃ (Bildung von V) zu stabilisieren. Tatsächlich endet die Reaktion bei Verwendung von IV/PPh₃ = 1/1 in einem Gleichgewichtszustand. Unter Bedingungen pseudoerster Ordnung oder bei Entfernen des freiwerdenden Kohlenmonoxids (Durchgasen der Reaktionslösung mit Stickstoff) erfolgt der CO/PPh₃-Austausch dagegen quantitativ. Durchströmen von Lösungen von Va bzw. Vb mit CO führt erneut zu einem Gleichgewicht von IV und V. Damit ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Unter Verwendung der Bodenstein-Näherung erhält man für die Abnahme von IV:

$$-d[\text{IV}]/dt = k_1[\text{IV}] - k_{-1}[\text{CO}] \frac{k_1[\text{IV}] + k_{-2}[\text{V}]}{k_{-1}[\text{CO}] + k_2[\text{PPh}_3]}$$

Für den Fall sehr kleiner Kohlenmonoxid - bzw. grosser PPh_3 -Konzentrationen kann der zweite gegenüber dem ersten Term ($k_1[\text{IV}]$) vernachlässigt werden. Es resultiert dann das beobachtete Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung: $-\text{d}[\text{IV}]/\text{d}t = k_1[\text{IV}]$. Im Gleichgewichtszustand ($-\text{d}[\text{IV}]/\text{d}t = 0$) gilt schliesslich:

$$K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{[\text{V}][\text{CO}]}{[\text{IV}][\text{PPh}_3]}$$

Die Konstante K errechnet sich in 1,1,2-Trichlorethan für das System $(\text{Va} + \text{CO})/(\text{IVa} + \text{PPh}_3)$ zu 3.5 ± 0.5 (18.8°C) bzw. 6.0 ± 0.5 (26°C) und für $(\text{Vb} + \text{CO})/(\text{IVb} + \text{PPh}_3)$ zu 1.5 ± 1 (26°C). Bei der Reaktion von I mit PPh_3 hingegen lässt sich eine analoge Gleichgewichtseinstellung nicht beobachten. Die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten k_1 von IVb über IVa zu I hin steht in Übereinstimmung mit der qualitativen Beobachtung eine Zunahme der thermischen Stabilität dieser Komplexe in der gleichen Reihenfolge. Dies deutet auf den Bruch einer Metall-Carbonyl-Bindung im ersten Reaktionsschritt bei der Zersetzung dieser Verbindungen hin.

Ein Geschwindigkeitsterm zweiter Ordnung, wie er für die Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$ mit verschiedenen Phosphanen zusätzlich beobachtet wurde [13], liess sich unter den Messbedingungen für die Reaktion der Komplexe I bzw. IV mit PPh_3 nicht nachweisen. Allerdings ergeben sich aus dem IR-Spektrum von I in CH_2Cl_2 bei -30°C (nicht jedoch bei Raumtemperatur) und grossem PPh_3 -Überschuss Hinweise, die für eine, zumindest teilweise, Anlagerung von PPh_3 an das Carbinkohlenstoffatom bei tiefen Temperaturen sprechen. Im Gegensatz dazu reagiert I mit einem stärker basischen Phosphan wie PPr_3^i bereits bei einem Verhältnis $\text{I}/\text{PPr}_3^i = 1/1$ und Raumtemperatur praktisch augenblicklich und quantitativ unter Addition des Phosphans an das Carbinkohlenstoffatom. Das resultierende Addukt lagert sich dann in einem langsameren Folgeschritt unter CO-Abspaltung zum PPr_3^i -Analogen von III um. Eine entsprechende Anlagerung von PPh_3 an das Carbinkohlenstoffatom der Komplexe IV konnte dagegen auch bei -30°C nicht mehr beobachtet werden.

Da i.a. bei Carbonyl-Komplexen der Austausch von CO gegen PPh_3 zu einer deutlichen Stabilisierung der Verbindungen führt, dürfte die ungewöhnliche Einstellung eines Substitutionsgleichgewichts bei den Komplexen IV auf sterische Wechselwirkungen zwischen der Diethylaminogruppe des Carbin- und dem Phosphanliganden zurückzuführen sein. Modellrechnungen [15] an unverzerrtem $\text{mer-Br}(\text{PH}_3)(\text{CO})_3\text{CrCNH}_2$ ergaben, dass die koplanare Anordnung der CNH_2 - und der $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{Cr}-\text{P}$ -Ebene (Torsionswinkel: 0°) aus elektronischen Gründen energetisch geringfügig günstiger sein sollte als die Anordnung mit einem Torsionswinkel von 90° , obwohl erstere zunächst sterisch ungünstig erscheint. Wie die an Va durchgeführte Röntgenstrukturanalyse [15] zeigt, beträgt der Torsionswinkel zwischen der $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{NEt}_2$ - und der $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{Cr}-\text{P}$ -Ebene 12° . Das Koordinationsoktaeder ist relativ stark verzerrt, sowohl der Carbin- als auch der Bromoligand sind von der PPh_3 -Gruppe weggebogen (z.B. $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{Cr}-\text{P}$ -Winkel: $99.8(4)^\circ$). Die gegenseitige Abstossung von NEt_2 - und PPh_3 -Einheit sollte zu einer Labilisierung der $\text{Cr}-\text{P}$ -Bindung führen und somit die Reversibilität des CO/PPh_3 -Austausches in IV/V erklären. Ähnliche sterische Wechselwirkungen sind hingegen bei III wegen der *trans*-Anordnung von PPh_3

und Carbinligand nicht möglich. Der Ersatz von CO durch PPh_3 führt somit zu einer beträchtlichen Stabilisierung des Komplexes, ein Substitutionsgleichgewicht lässt sich nicht mehr feststellen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (P_4O_{10} , Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und N_2 -gesättigt. Die Verbindungen I [2], IVa [16] und IVb [16] wurden nach Literaturangaben dargestellt; PPh_3 war ein Produkt der Fa. Merck, PPr_3^1 wurde uns von der Deutschen Advance Produktion GmbH, Weinheim überlassen. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360.

trans-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)triphenylphosphanchrom-tetrafluoroborat (III)

3.63 g (10 mmol) I werden unter Rühren bei -30°C in CH_2Cl_2 mit 2.62 g (10 mmol) II versetzt. Diese Lösung erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Unter Gasentwicklung verfärbt sich das Reaktionsgemisch dabei von rot nach orange. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit Ether gewaschen, in CH_2Cl_2 gelöst und bei -20°C an Kieselgel mit steigendem Mengenverhältnis $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0 bis 1/1) chromatographiert. Man erhält nur eine orangefarbene Zone. Nach Abziehen des Solvens wird aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausb. 4.9 g III (82% bez. auf I) Orange Nadeln. Ab 120°C Zersetzung. (Gef.: C, 54.52; H, 4.28; B, 1.40; Cr, 8.18; N, 2.16; P, 5.29. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BCrF}_4\text{NO}_4\text{P}$ ber.: C, 54.30; H, 4.22; B, 1.81; Cr, 8.71; N, 2.35; P, 5.19%.)

mer-Bromo(tricarbonyl)diethylaminocarbin(triphenylphosphan)chrom (Va)

171 mg (0.52 mmol) IVa in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei -40°C mit 139 mg (0.53 mmol) III versetzt. Nach 30 min. Rühren der Lösung bei Raumtemperatur (Gasentwicklung!) wird das Reaktionsgemisch über eine 2 cm hohe mit Kieselgel gefüllte Fritte (ϕ 2 cm) filtriert. Das Kieselgel wird zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Einengen der vereinigten Filtrate im Hochvakuum auf 1 ml erhält man ein dunkelrotes Öl, aus dem beim Versetzen mit 20 ml Ether/Pentan (1/1) und Abkühlen auf -78°C 180 mg Va (61% bez. auf IVa) in Form orangefarbener Kristalle ausfallen. Zersetzung ab 109°C . (Gef.: C, 55.24; H, 4.65; Cr, 9.38; N, 2.49; O, 8.71; P, 5.66. $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BrCrNO}_3\text{P}$ ber.: C, 55.53; H, 4.48; Cr, 9.25; N, 2.49; O, 8.53; P, 5.51%.)

Kinetische Messungen

Abgewogene Mengen der Verbindungen I bzw. IV wurden in den berechneten Volumina von thermostatisierten Lösungen von III in 1,1,2-Trichlorethan schnell gelöst und diese Lösungen dann unmittelbar in die thermostatisierte IR-Küvette (RIIC FH-01) übergeführt. Die Abnahme der Konzentration der Ausgangskomplexe wurde kontinuierlich über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten bei 2134 cm^{-1} (I), 2000 cm^{-1} (IVa) bzw. 2018 cm^{-1} (IVb) ermittelt. Die Temperatur wurde während der Umsetzung mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren in der Messküvette bestimmt.

Alle kinetischen Untersuchungen wurden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung durchgeführt. Die beim Auftragen von $\log(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E_∞ = Extinktion nach Ende der Umsetzung) gegen die Zeit t resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens drei Halbwertszeiten linear. Die Geschwindigkeitskonstanten waren mindestens innerhalb 5% reproduzierbar.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

(a) Komplex IVa (bzw. IVb) und II wurden im Verhältnis 1/1 bei der jeweiligen Temperatur in 1,1,2-Trichlorethan gelöst, diese Lösung schnell in die Messküvette gefüllt und die Küvette dann sofort fest verschraubt. Nach Gleichgewichtseinstellung wurden die Konzentrationen von IVa (bei 2020 cm^{-1}) und Va (bei 1952 cm^{-1}) bzw. IVb (bei 2022 cm^{-1}) und Vb (bei 1949 cm^{-1}) IR-spektrometrisch ermittelt, daraus diejenigen von II und CO und dann die Gleichgewichtskonstanten errechnet.

(b) Mischungen von IV und II (1/1) wurden in CO-gesättigtem 1,1,2-Trichlorethan unter CO als Schutzgas gelöst. Nach Gleichgewichtseinstellung wurden die Konzentrationen von IV, V und II wie oben bestimmt und die Gleichgewichtskonstanten dann unter Zuhilfenahme der errechneten Konzentration von CO [17] in CO-gesättigtem 1,1,2-Trichlorethan ermittelt. Die nach a und b erhaltenen K -Werte stimmten gut überein.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln sowie der Deutschen Advance Produktion GmbH für PPr_3^i .

Literatur

- 1 H. Fischer, E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert, und K. Ackermann, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 646; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 616.
- 3 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C23.
- 4 A. Motsch, Dissertation Techn. Universität München, 1980.
- 5 E.O. Fischer, W. Kleine, F.R. Kreissl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, J. Organometal. Chem., 128 (1977) C49.
- 6 U. Schubert, E.O. Fischer und D. Wittmann, Angew. Chem., 92 (1980) 662; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 643.
- 7 E.O. Fischer, R.B.A. Pardy und U. Schubert, J. Organometal. Chem., 181 (1979) 37.
- 8 E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber., im Druck.
- 9 E.O. Fischer und T.L. Lindner, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 713.
- 10 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Kleine, Chem. Ber., 111 (1978) 2451.
- 11 A. Motsch und H. Fischer, unveröffentlichte Untersuchung.
- 12 E.O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber., 107 (1974) 657.
- 13 H. Werner und H. Rascher, Helv. Chim. Acta, 51 (1968) 1765.
- 14 H. Fischer, E.O. Fischer und H. Werner, J. Organometal. Chem., 73 (1974) 331.
- 15 U. Schubert, D. Neugebauer, H. Fischer, A. Motsch, P. Hofmann und B.E.R. Schilling, Chem. Ber., im Druck.
- 16 E.O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 111 (1978) 3542.
- 17 (a) J.C. Gjaldbaek und E.K. Andersen, Acta Chem. Scand., 8 (1954) 1398; (b) J.M. Prausnitz und F.H. Shair, AIChE J. 7 (1961) 682.