

## KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEX-REAKTIONEN

### XVI \*. REVERSIBILITÄT DES HALOGENIDAUSTAUSCHES IN *trans*- HALOGENO(ARYLCARBIN)(TETRACARBONYL)WOLFRAM-KOMPLEXEN; BESTIMMUNG DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN UND RELATIVE STÄRKE DER HALOGEN-WOLFRAM-BINDUNG

HELMUT FISCHER\* und FRIEDRICH SEITZ

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

(Eingegangen den 23. Februar 1984)

#### Summary

In the presence of free halide ions  $Y^-$  ( $Y = \text{Cl, Br, I}$ ), the neutral *trans*-halogeno(arylcarbyne)(tetracarbonyl)tungsten complexes  $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $\text{R} = \text{Me, H, CF}_3$ ) reversibly exchange in homogeneous solution the halide ligand  $X^-$  for  $Y^-$ . The equilibrium constants,  $K$ , for this exchange reaction are almost independent of the type of substituent  $\text{R}$ , however, they are strongly influenced by the solvent. If a simple thermodynamic cycle is employed, the differences in the halogen-tungsten bond enthalpies of the complexes investigated can be estimated. The enthalpy of the halogen-tungsten bond decreases in the series  $\text{Cl, Br, I}$ . The reversible halide exchange is accompanied with a  $\text{CO}/\text{halide}$  substitution reaction to give the anionic carbyne complexes  $[\text{XY}(\text{CO})_3\text{W}\equiv\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})]^-$  and  $[\text{Y}_2(\text{CO})_3\text{W}\equiv\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})]^-$ .

#### Zusammenfassung

In Gegenwart von freien Halogenidionen  $Y^-$  ( $Y = \text{Cl, Br, I}$ ) tauschen die neutralen *trans*-Halogeno(arylcarbin)(tetracarbonyl)wolfram-Komplexe  $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $\text{R} = \text{Me, H, CF}_3$ ) in homogener Lösung den Halogenoliganden  $X^-$  gegen  $Y^-$  reversibel aus. Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  für diese Austauschreaktion sind nahezu unabhängig von der Art des Substituenten  $\text{R}$ , werden jedoch im starken Mass durch das Lösungsmittel beeinflusst. Mit Hilfe eines einfachen thermodynamischen Kreisprozesses lassen sich die Differenzen der Halo-

\* XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

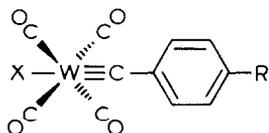
gen-Wolfram-Bindungsenthalpien der untersuchten Komplexe abschätzen. Die Halogen-Wolfram-Bindungsenthalpie nimmt in der Reihe Cl, Br, I ab. Der reversible Halogenidaustausch wird von einer CO/Halogenid-Substitution unter Bildung von anionischen Carbin-Komplexen,  $[XY(CO)_3W\equiv C-(p-C_6H_4R)]^-$  und  $[Y_3(CO)_3W\equiv C-(p-C_6H_4R)]^-$ , begleitet.

Neutrale *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)organylcarbin-Komplexe sind aufgrund ihrer formalen Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung von besonderem Interesse. Einigen Vertretern kommt auch katalytische Bedeutung zu. So vermögen *trans*- $X(CO)_4W\equiv CR$ -Komplexe ( $X = Cl, Br; R = Ph; X = Br, R = Me$ ) in Kombination mit z.B.  $TiCl_4, VCl_4, WCl_6, SiCl_4$  oder  $SnCl_2$  als ausserordentlich aktive Katalysatoren für die Polymetathese cyclischer Olefine (Cyclopenten, -octen und -dodecen) zu fungieren [2]. Die Polymerisation funktionalisierter Alkine lässt sich ebenfalls durch einige Carbin-Komplexe katalysieren [3]. Bei beiden katalytischen Reaktionen ist zu vermuten, dass dem *trans*-ständigen Halogenoliganden eine wichtige Rolle bei der Überführung dieser Carbin-Komplexe in die katalytisch aktiven Spezies zukommt. Wir untersuchten daher das Substitutionsverhalten dieses Liganden in neutralen *trans*-Halogeno(arylcarbin)(tetracarbonyl)wolfram-Komplexen.

Bereits früher war gefunden worden, dass der Halogenoligand in *trans*- $X(CO)_4M\equiv CR$  ( $X = Cl, Br; M = Cr, Mo, W; R = Aryl, Ferrocenyl, SiR_3$ ) gegen eine Reihe von Nukleophilen wie  $[(CO)_5M]^-$  ( $M = Mn, Re$ ) [4–6],  $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3M]^-$  ( $M = Mo, W$ ) [5],  $[(CO)_4Co]^-$  [7] oder  $C_5H_5^-$  (unter gleichzeitiger Substitution zweier Carbonylliganden) [6,8–10] ausgetauscht werden kann. Mit Lithiumhalogeniden in Diethylether gelingt der Austausch eines Halogenoliganden niedrigerer Ordnungszahl gegen ein Halogenid höherer Ordnungszahl (Cl gegen Br oder I, Br gegen I) [5,6,11,12]. Diese Reaktion kann zur Darstellung von auf direktem Weg nur schwer zugänglichen *trans*- $I(CO)_4M\equiv CR$ -Komplexen genutzt werden. Wegen der geringen, in der Reihenfolge  $LiI > LiBr > LiCl$  abnehmenden Löslichkeit der Lithiumhalogenide in Diethylether findet dieser Halogenidaustausch stets unter heterogenen Reaktionsbedingungen statt, so dass thermodynamische und mechanistische Aspekte bisher nicht untersucht werden konnten. Diese Problematik lässt sich durch Verwendung von Tetrabutylammoniumhalogeniden in polaren organischen Solventien wie z.B. Dichlormethan, 1,1,2-Trichlorethan oder Methanol umgehen. Damit wird die Untersuchung des Halogenidaustausches in homogener Lösung möglich, und die ihm zugrundeliegenden Gleichgewichtskonstanten sowie deren Abhängigkeit vom Substituenten R im Carbinliganden und vom Lösungsmittel können bestimmt werden.

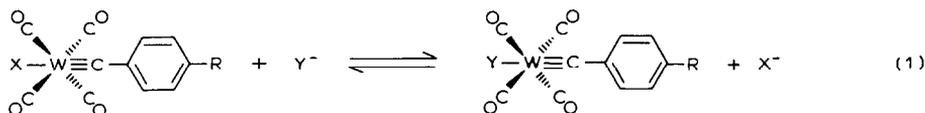
### Präparative Untersuchungen

Versetzt man bei Raumtemperatur Lösungen der Komplexe Ia–IIIa in Dichlormethan (0.5 bis 1.0 mol  $l^{-1}$ ) mit einem 1,2- bis 3-fach molaren Überschuss von



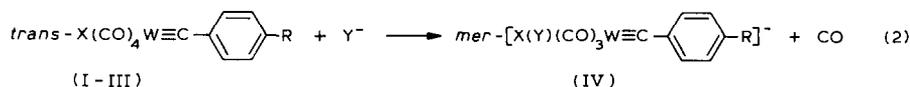
(I R = Me, II R = H, III : R =  $CF_3$ ,  
a · X = I, b X = Br, c X = Cl)

$[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$ , so erfolgt nahezu augenblicklich ein Austausch des transständigen Halogenoliganden unter Bildung der Komplexe Ib–IIIb und von  $[\text{NBu}_4^+]\text{I}$ . Bei den analogen Umsetzungen von Ia bzw. von Ib–IIIb mit  $[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$  erhält man Ic und  $[\text{NBu}_4^+]\text{I}$  bzw. Ic–IIIc und  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$ .



Die Produktkomplexe lassen sich durch Filtration über Kieselgel und anschließende Umkristallisation in reiner Form gewinnen. Im Gegensatz zu den früheren Befunden bei Verwendung von Lithiumsalzen in Diethylether liegt also das Austauschgleichgewicht mit Tetrabutylammoniumsalzen in Dichlormethan in homogener Lösung weitgehend auf der Seite desjenigen Carbin-Komplexes, bei dem das Halogenid mit der niedrigeren Ordnungszahl komplex gebunden ist (zum Einfluss des Solvens beim Wechsel zu Methanol siehe unten!). Alle Komplexe wurden durch Elementaranalysen und durch Vergleich ihrer Spektren (bei Ib–IIIb und Ic, IIc) mit denjenigen von authentischen, bereits früher auf anderem Weg dargestellten Proben [13–15] identifiziert (zu den spektroskopischen Daten der noch nicht beschriebenen Verbindung IIIc siehe Experimenteller Teil).

Der Halogenidaustausch wird begleitet von der Bildung eines Komplexes, dem aufgrund des IR-Spektrums eine Tricarbonyl-Struktur zugeschrieben werden muss. Diese deutlich langsamere Nebenreaktion lässt sich in CO-gesättigten Lösungsmitteln und unter Verwendung von CO als Schutzgas weitgehend unterdrücken. Die Lösungseigenschaften dieses Komplexes, der zwar in Lösung in stark polaren Solventien beständig ist, in analysenreiner Form bisher jedoch nicht isoliert werden konnte, sowie die Lage der IR-Absorptionen (im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen I–III sind die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen stark zu tieferen Wellenzahlen verschoben) deuten auf einen anionischen Charakter der Verbindung hin. Da dieser Komplex bei der Thermolyse der gleichen Carbin-Komplexe in Lösung in Abwesenheit von freiem Halogenid nicht beobachtet wird, kann eine unter CO-Abspaltung verlaufende Dimerisierung zu halogenoverbrückten, zweikernigen Carbin-Komplexen, wie sie bei einigen Aminocarbin-Komplexen festgestellt wurde [16], ausgeschlossen werden. Alle experimentellen Befunde deuten vielmehr auf einen  $\text{CO}/\text{Y}^-$ -Austausch unter Bildung eines anionischen Carbin-Komplexes hin (Gl. 2).



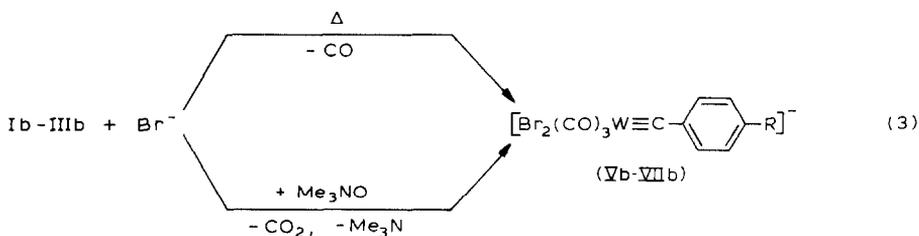
Für die Substitution eines CO-Liganden durch ein Halogenid mit dem W–CO-Bindungsbruch als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt sprechen auch die Ergebnisse von kinetischen Untersuchungen der Reaktion Gl. 2, die an den Systemen IIa/ $[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$ , IIa/ $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$ , IIb/ $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  und IIb/ $[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$  in 1,1,2-Trichlorethan bei 25 °C mit Halogenid im Überschuss durchgeführt wurden.

- (a) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Halogenidkonzentration unabhängig.
- (b) Bei gleichem Halogenid ( $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$ ) ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des ursprünglich eingesetzten Komplexes (IIa bzw. IIb) unabhängig.
- (c) Beim System IIa/ $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  ( $[\text{IIa}]_0$  0.01 mol l<sup>-1</sup>;  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  0.10 mol l<sup>-1</sup>)

erfolgt die Reaktion Gl. 2 mindestens 1500 mal langsamer als der Halogenidaustausch ( $\text{IIa} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{IIb} + \text{I}^-$ ).

- (d) Bei  $\text{IIa}/[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$  und  $\text{IIb}/[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$  ist die Geschwindigkeit der Reaktion (Gl. 2) nahezu gleich der Geschwindigkeit der nach einem dissoziativen Mechanismus ablaufenden  $\text{CO}/\text{PPh}_3$ -Substitution in  $\text{IIc}$  [17]. Entsprechendes gilt für die Reaktionen bei  $\text{IIa}/[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  bzw.  $\text{IIb}/[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  und der Substitution eines CO-Liganden durch  $\text{PPh}_3$  in  $\text{IIb}$  [18].

Die anionischen Dibromo(arylcarbin)(tricarboxyl)wolfram-Komplexe erhält man auch, wenn man die Verbindungen  $\text{Ib}$ ,  $\text{IIb}$  oder  $\text{IIIb}$  mit äquimolaren Mengen von  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur reagieren lässt und für eine ausreichende Entfernung des abgespaltenen Kohlenmonoxids sorgt bzw. wenn man aus  $\text{Ib}$ – $\text{IIIb}$  in Dichlormethan einen CO-Liganden oxidativ mit Hilfe von  $\text{Me}_3\text{NO}$  als  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  abspaltet (Gl. 3).



(I, V. R = Me, II, VI R = H, III, VII R = CF<sub>3</sub>)

In den  $\nu(\text{CO})$ -Spektren zeigen die Dihalogeno(arylcarbin)tricarboxyl-Komplexe in 1,1,2-Trichlorethan bzw. Dichlormethan drei sehr breite Absorptionen: Vb: 2072 (w,  $A_1^2$ ), 1990 (vs,  $B_1$ ), 1938  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $A_1^1$ ); VIb: 2076 (w,  $A_1^2$ ), 1992 (vs,  $B_1$ ), 1942  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $A_1^1$ ); VIIb: 2078 (w,  $A_1^2$ ), 1996 (vs,  $B_1$ ) und 1943  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $A_1^1$ ). Dies deutet auf eine meridionale Anordnung der drei Carbonylliganden im pseudooktaedrischen Komplex hin (Punktgruppe  $C_{2v}$ ; zwei  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Rasse  $A_1$  und eine Bande der Rasse  $B_1$ ). Im Vergleich zu neutralen *mer*-Bromo(arylcarbin)tricarboxyl(triorganylphosphan)-Komplexen sind die zwei Schwingungen der zueinander transständigen CO-Gruppen ( $A_1^2$ ,  $B_1$ ) nahezu lagegleich (*mer*- $\text{Br}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ : 2078, 1998 und 1998  $\text{cm}^{-1}$  [19]; *mer*- $\text{Br}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_3\text{Cr}\equiv\text{CMe}$ : 2069, 1998 und 1998  $\text{cm}^{-1}$  [20]. Das Vorliegen des *mer*-Isomeren ist dabei aufgrund einer an der Chrom-Verbindung durchgeführten Röntgenstrukturanalyse gesichert [21]). Die Absorption der bezüglich Br bzw.  $\text{PR}_3$  transständigen Carbonylgruppe ( $A_1^1$ ) variiert hingegen erwartungsgemäss sehr stark: ein Austausch von  $\text{PPh}_3$  in *mer*- $\text{Br}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$  durch das anionische Bromid (in VIb) führt zu einer Verschiebung der  $A_1^1$ -Bande um 56  $\text{cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden infolge der Substitution eines CO-Liganden in Ib durch  $\text{Br}^-$  die Aromatensignale um 0.2 ppm, die Resonanz der paraständigen Methylgruppe um 0.06 ppm nach höherem Feld verschoben (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

### Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für den Halogenidaustausch

Die neutralen Verbindungen I–III unterscheiden sich in ihren IR-Absorptionen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich geringfügig. Da die Spektren der reinen Verbindungen bekannt

TABELLE 1

GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN  $K$  FÜR DEN HALOGENIDAUSTAUSCH (Gl. 1) BEI  $-10^\circ\text{C}$  IN 1,1,2-TRICHLÖRETHAN (T) BZW. METHANOL (M) (KOMPLEXKONZENTRATION:  $0.010\text{ mol l}^{-1}$ )

R	Solvens	X = I	X = Br	X = I
		Y = Br	Y = Cl	Y = Cl
Me	T	$3.9 \pm 0.5$	$6.1 \pm 0.4$	$27 \pm 2$
H	T	$4.2 \pm 0.5$	$4.2 \pm 0.2$	$24 \pm 3$
CF <sub>3</sub>	T	$5.7 \pm 0.4$	$9.7 \pm 0.8$	$44 \pm 3$
H	M	$0.10 \pm 0.02$	$0.29 \pm 0.02$	$0.030 \pm 0.002$

sind, lassen sich die Konzentrationen von Ausgangs- und Produkt-Komplex im Gleichgewichtszustand (Gl. 1) auf IR-spektroskopischem Weg bestimmen. Als am besten geeignet erwies sich hierfür die  $A_1$ -Bande. Wegen der nur geringen Verschiebung der  $A_1$ - $\nu(\text{CO})$ -Schwingung beim Austausch des *trans*-Halogenoliganden (die maximale Verschiebung beträgt  $6.0\text{ cm}^{-1}$  (für Ia/Ic und IIIa/IIIc) bei Halbwertsbreiten der Absorptionen von  $6.5$  bis  $8.2\text{ cm}^{-1}$ ) überlappen die Banden in allen Fällen im Gleichgewicht sehr stark. Die Messdaten konnten daher nur mit Hilfe eines Rechners ausgewertet werden. Da die  $\text{CO}/\text{Y}^-$ -Substitution (Gl. 2) bereits bei Raumtemperatur wesentlich langsamer erfolgt als der Halogenidaustausch (Gl. 1) wird die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten dadurch nicht beeinträchtigt. Trotzdem wurden die Messungen bei  $-10^\circ\text{C}$  vorgenommen, da hier der Unterschied der Reaktionen von Gl. 1 und 2 grösser ist als bei Raumtemperatur. Alle Untersuchungen erfolgten in CO-gesättigten Solventien, um die Reaktion Gl. 2 zusätzlich zu unterdrücken, und unter Bedingungen gleicher Ionenstärke.

Die entsprechend Gl. 1 bestimmten Gleichgewichtskonstanten  $K$  für 1,1,2-Trichlorethan bzw. Methanol als Lösungsmittel sind in Tabelle 1, die aus ihnen errechneten Gibbs'schen Freien Enthalpien  $\Delta G_{263}^\circ$  in Tabelle 2 zusammengestellt. Das Vorzeichen von  $\Delta G_{263}^\circ$  bezieht sich auf die Reaktion von Gl. 1 mit X als dem Halogen mit der höheren Ordnungszahl. Es zeigt sich, dass die Lage des Austauschgleichgewichts stark vom Solvens abhängt. Während das Gleichgewicht in 1,1,2-Trichlorethan weitgehend auf der Seite desjenigen Komplexes liegt, in dem das Halogenid mit der niedrigeren Ordnungszahl gebunden ist, beobachtet man in Methanol das umgekehrte Verhalten. Der Einfluss des paraständigen Substituenten ist hingegen nur gering.

TABELLE 2

FREIE REAKTIONSENTHALPIEN  $\Delta G_{263}^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) FÜR DEN HALOGENIDAUSTAUSCH (Gl. 1) BEI  $-10^\circ\text{C}$  IN 1,1,2-TRICHLÖRETHAN (T) BZW. METHANOL (M)

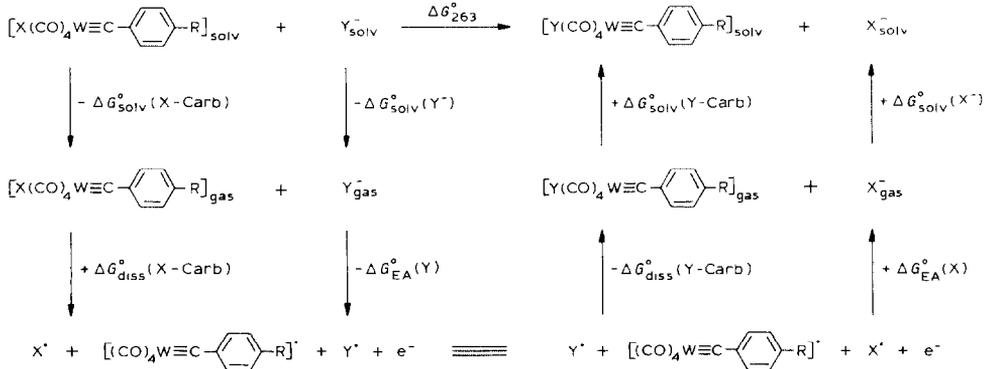
R	Solvens	X = I	X = Br	X = I
		Y = Br	Y = Cl	Y = Cl
Me	T	$-3.0 \pm 0.3$	$-4.0 \pm 0.2$	$-7.2 \pm 0.2$
H	T	$-3.1 \pm 0.3$	$-3.1 \pm 0.2$	$-6.9 \pm 0.3$
CF <sub>3</sub>	T	$-3.8 \pm 0.2$	$-5.0 \pm 0.2$	$-8.3 \pm 0.2$
H	M	$+5.0 \pm 0.5$	$+2.7 \pm 0.2$	$+7.7 \pm 0.2$

## Diskussion

Die freie Reaktionsenthalpie lässt sich mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses (Schema 1) in einzelne Beiträge aufspalten.

Im Schema 1 stehen  $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$  für die freie Solvatationsenthalpie,  $\Delta G_{\text{EA}}^{\circ}$  für die mit der

SCHEMA 1



Elektronenanlagerung ( $\text{X}^{\cdot} + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^-$ ) verknüpfte freie Reaktionsenthalpie und  $\Delta G_{\text{diss}}^{\circ}$  für die Änderung der freien Enthalpie bei Dissoziation der Halogen-Wolfram-Bindung. Eine sinnvolle Anordnung der einzelnen Beiträge gibt für  $\Delta G_{263}^{\circ}$  folgende Summe:

$$\Delta G_{263}^{\circ} = -\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{X-Carb}) + \Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{Y-Carb}) - \Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{Y}^-) + \Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{X}^-) + \Delta G_{\text{diss}}^{\circ}(\text{X-Carb}) - \Delta G_{\text{diss}}^{\circ}(\text{Y-Carb}) - \Delta G_{\text{EA}}^{\circ}(\text{Y}) + \Delta G_{\text{EA}}^{\circ}(\text{X}) \quad (4)$$

Aus den für 298 K tabellierten freien Solvatationsenthalpien [22] und Solvatationsentropien der Halogenide [23–25] lassen sich die freien Solvatationsenthalpien der Halogenide bei 263 K errechnen. An Stelle der Werte für 1,1,2-Trichlorethan, für das keine neueren Ergebnisse zur Verfügung stehen, wurden die Werte für 1,2-Dichlorethan verwendet, das eine ähnliche Dielektrizitätskonstante aufweist, so dass der daraus resultierende Fehler nur gering ist.  $\Delta G_{\text{EA}}^{\circ}$  wurde unter Berücksichtigung des aus der statistischen Thermodynamik folgenden Entropieterms  $S = k \ln 2$  aus den Elektronenaffinitäten [26] berechnet. Für die freie Solvatationsenthalpie ergeben sich für 263 K folgende Werte:

(a) in 1,2-Dichlorethan:

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} = -278.0 (\text{Cl}^-), -260.8 (\text{Br}^-), -237.8 \text{ kJ mol}^{-1} (\text{I}^-)$$

(b) in Methanol:

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} = -277.8 (\text{Cl}^-), -251.0 (\text{Br}^-), -217.5 \text{ kJ mol}^{-1} (\text{I}^-).$$

Die freie Reaktionsenthalpie der Elektronenanlagerung beträgt:

$$\Delta G_{\text{EA}}^{\circ} = -346.5 (\text{Cl}), -322.5 (\text{Br}), -294.5 \text{ kJ mol}^{-1} (\text{I}).$$

Die freien Solvatationsenthalpien der Carbin-Komplexe sind nicht bekannt, doch sollten sie verglichen mit den entsprechenden Werten der Anionen klein sein. Die Differenz der freien Solvatationsenthalpien [ $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{Y-Carb}) - \Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{X-Carb})$ ] sollte

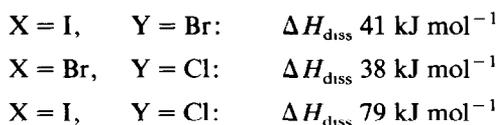
somit nur sehr gering sein und kann damit im folgenden vernachlässigt werden.

Für die der Definition von  $\Delta G_{\text{diss}}^{\circ}$  zugrundeliegende Gasphasenreaktion  $[X(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R}) \rightarrow \text{X}^{\cdot} + (\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})]$  hängt die Reaktionsentropie nicht von X ab, setzt man voraus, dass die Geometrie des Arylcarbin(tetracarbonyl)wolfram-Radikalfragments unabhängig von X ist und vernachlässigt geringfügige Geometrieänderungen des Arylcarbin(tetracarbonyl)wolfram-Fragments in I–III bei Variation von X. Die Differenz  $\Delta G_{\text{diss}}^{\circ}(\text{Y-Carb}) - \Delta G_{\text{diss}}^{\circ}(\text{X-Carb})$  spiegelt daher die Differenz der Bindungsenthalpien  $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{Y-Carb}) - \Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{X-Carb})$  wider. Mit den gemachten Vereinfachungen lässt sich nun diese Differenz abschätzen:

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{Y-Carb}) - \Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{X-Carb}) \approx -\Delta G_{263}^{\circ} - \Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{Y}^{-}) + \Delta G_{\text{solv}}^{\circ}(\text{X}^{-}) - \Delta G_{\text{EA}}^{\circ}(\text{Y}) + \Delta G_{\text{EA}}^{\circ}(\text{X}) \quad (5)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 für 1,1,2-Trichlorethan als Lösungsmittel zusammengestellt. In allen Fällen ergibt sich eine Zunahme der Dissoziationsenthalpie, d.h. eine Stabilisierung der Halogen–Wolfram-Bindung, mit abnehmender Ordnungszahl des Halogens. Auffallend ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen den unabhängig ermittelten Werten der letzten Spalte und der Summe der Werte aus den Spalten 2 und 3 für alle Substituenten R. Dies bestätigt, dass die obigen Näherungen erlaubt sind und zu keinen grösseren Fehlern bei der Abschätzung führen.

Da die Halogen–Wolfram-Bindungsenergien in Carbin-Komplexen bisher nicht gemessen wurden, entziehen sich unsere Ergebnisse einer direkten Überprüfung. Eine ähnliche Zunahme der M–X-Bindungsenthalpie in der Reihe X = I, Br, Cl findet man jedoch auch im zweiatomigen System Cr–X [26,27] (Daten für die W–X-Bindungsenthalpien sind nicht für alle Halogene X bekannt!):



Desgleichen beobachtet man bei den Carbin-Komplexen eine Zunahme der Kraftkonstanten  $k$  für die Halogen–Wolfram-Streckschwingung mit abnehmender Ordnungszahl des Halogens. Für *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)(methylcarbin)wolfram, *trans*-X(CO)<sub>4</sub>W≡CMe, wurden folgende Werte bestimmt:  $k = 135$  (X = Cl), 120 (X = Br) und 103 N m<sup>-1</sup> (X = I) [28]. Da sich die Halogen–Wolfram-Frequenzen

TABELLE 3

DIFFERENZ DER DISSOZIATIONSENTHALPIEN DER HALOGEN–WOLFRAM-BINDUNG  $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{Y-Carb}) - \Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{X-Carb})$  (kJ mol<sup>-1</sup>) (vgl. Gl. 5 und Text)

R	X = I	X = Br	X = I
	Y = Br	Y = Cl	Y = Cl
Me	54	45	99
H	54	44	99
CF <sub>3</sub>	55	46	101

von Methyl- und Phenylcarbin-Komplexen kaum unterscheiden (z.B. *trans*-X(CO)<sub>4</sub>W≡CMe:  $\nu(\text{W-X})$ : 186 (X = Br), 144 cm<sup>-1</sup> (X = I); *trans*-X(CO)<sub>4</sub>W≡CPh:  $\nu(\text{W-X})$ : 180 (X = Br), 144 cm<sup>-1</sup> (X = I) [15]) kann bei den Komplexen I–III mit einem ähnlichen Gang der Kraftkonstanten gerechnet werden.

Die Substituenten R am Phenylring des Carbinliganden beeinflussen die Halogen–Wolfram-Bindungsenthalpie nicht. Übereinstimmend damit unterscheiden sich die Lagen der W–Br-Valenzschwingung bei mehreren *trans*-Bromo(arylcarbin)(tetracarbonyl)wolfram-Komplexen kaum [13]. Da die Differenzen der Solvatationsenthalpien der Halogenide mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ansteigen, kann das Gleichgewicht durch einen Wechsel des Solvens von 1,1,2-Trichlorethan zum polarerem Methanol auf die Seite desjenigen Komplexes verschoben werden, bei dem das Halogenid mit der höheren Ordnungszahl komplex gebunden vorliegt. Vergleicht man die Differenz der experimentell ermittelten freien Reaktionsenthalpien in Methanol (M) und 1,1,2-Trichlorethan (T) [ $\Delta G_{263}^{\circ}(\text{M}) - \Delta G_{263}^{\circ}(\text{T})$ ] mit der Differenz der freien Solvatationsenthalpien in Methanol und 1,1,2-Trichlorethan für die verschiedenen X/Y-Paare, dann erhält man:

(a) Differenz der freien Solvatationsenthalpien:

10.5 (X = I, Y = Br), 9.6 (X = Br, Y = Cl), 20.1 kJ mol<sup>-1</sup> (X = I, Y = Cl)

(b)  $\Delta G_{263}^{\circ}(\text{M}) - \Delta G_{263}^{\circ}(\text{T})$ :

8.1 (X = I, Y = Br), 5.8 (X = Br, Y = Cl), 14.6 kJ mol<sup>-1</sup> (X = I, Y = Cl)

Die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der verwendeten Näherungen hinreichend gut. Wegen der kleineren Dielektrizitätskonstante von Diethylether ( $\epsilon = 4.34$ ) im Vergleich zu 1,1,2-Trichlorethan ( $\epsilon = 7.52$ ) und Methanol ( $\epsilon = 32.7$ ) sollte das Gleichgewicht in Diethylether noch stärker auf der Seite des Carbin-Komplexes mit dem Halogenid höherer Ordnungszahl als Ligand liegen als in 1,1,2-Trichlorethan. Entgegen der Gleichgewichtslage lässt sich der Halogenidaustausch jedoch mit Lithiumhalogeniden in Diethylether zur Darstellung von Iodocarbin-Komplexen präparativ nutzen. Dies dürfte auf eine Störung des Gleichgewichts durch die vom Iodid zum Chlorid stark abnehmende Löslichkeit der Lithiumhalogenide in Ether zurückzuführen sein.

Im Gegensatz zur abnehmenden Stabilität der X–W-Bindung in I–III in der Reihe X = Cl, Br, I nimmt die thermische Stabilität dieser Komplexe in der gleichen Reihenfolge zu. Daraus lässt sich ableiten, dass die thermische Zersetzung dieser Verbindungen nicht durch einen X–W-Bindungsbruch eingeleitet wird. Damit stimmen die Ergebnisse von kinetischen Untersuchungen der Thermolyse von bzw. des CO/PPh<sub>3</sub>-Austausches in I–III überein, aus denen ein dissoziativer Mechanismus mit einem W–CO-Bindungsbruch im ersten Reaktionsschritt folgt [17]. Ebenfalls im Einklang damit steht, dass einerseits der I/Br-Austausch in der zu IIa analogen Chrom-Verbindung deutlich langsamer erfolgt als in IIa, die Carbin-Komplexe von Chrom andererseits aber thermisch labiler sind als diejenigen von Wolfram.

Auf den ersten Blick überrascht zunächst, dass die Tricarbonyl-Komplexe Vb–VIb bisher nicht in reiner Form isoliert werden konnten, während sie in Lösung weitgehend beständig sind. Aus den IR-Spektren folgt, dass sich die Substitution des PPh<sub>3</sub>-Liganden in z.B. *mer*-Br(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)W≡CPh (das thermisch stabiler ist als IIb [19]) durch ein Halogenid nahezu ausschliesslich in einer Stärkung der zu diesem

Halogenid transständigen M–CO-Bindung im Grundzustand des Moleküls auswirkt. Zieht man jedoch die stark *cis*-labilisierende Wirkung von Halogenogruppen in Betracht [29–31], so werden die Schwierigkeiten bei den Versuchen die Verbindungen zu isolieren verständlich: bei dissoziativ ablaufenden Substitutionsreaktionen vermögen Halogenoliganden im Vergleich zu z.B. CO oder PPh<sub>3</sub> den Übergangszustand energetisch stark abzusenken. Die relative Stabilisierungsenergie resultiert aus einer Geometrierelaxation des durch CO-Abspaltung erhaltenen Metallcarbonylfragments, wobei  $\pi$ -Donorliganden wie z.B. X<sup>−</sup> das Fragment besonders gut zu stabilisieren vermögen. Eine starke Beschleunigung der Substitutionsreaktion ist die Folge. So ist z.B. bei (CO)<sub>5</sub>MoL (L = CO, Br<sup>−</sup>) der CO/PPh<sub>3</sub>-Austausch in Diglyme für L = Br<sup>−</sup> ca.  $3 \times 10^5$  mal schneller als die CO/PBu<sub>3</sub>-Substitution für L = CO in Decalin (jeweils bei 30 °C) [29]. Entsprechend sollte auch in den Bishalogeno(tricarbonyl)-Komplexen Vb–VIIb die W–CO-Dissoziation erleichtert sein. Das reversibel abgespaltene Kohlenmonoxid wird dann beim Abziehen des Solvens zusammen mit dem Lösungsmittel unter Zersetzung des Komplexes entfernt.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) N<sub>2</sub>-gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. IR-Spektren: Perkin–Elmer-Spektrometer 580. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JEOL PMX-60. Die Komplexe Ia [5], Ib [13], IIa [14], IIb [14] und IIIb [13] sowie Me<sub>3</sub>NO [32] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Alle übrigen Substanzen waren handelsübliche Präparate.

### 1. *trans*-Iodo(tetracarbonyl)(4-trifluormethylphenylcarbin)wolfram (IIIa)

4.3 g (8.4 mmol) (CO)<sub>5</sub>W[C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*p*)OMe] in 150 ml Pentan werden bei 10 °C mit 3.7 g (9.5 mmol) BI<sub>3</sub> in 50 ml Pentan versetzt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird die Lösung bei −10 °C im Hochvakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Nach Filtrieren über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktivitätsstufe I) wird die Lösung bis auf wenige ml eingengt. Durch Zugabe von 30 ml Pentan und Abkühlen auf −78 °C wird das Produkt dann zur Kristallisation gebracht und noch dreimal aus Ether umkristallisiert. Ausb.: 790 mg (16% bez. auf (CO)<sub>5</sub>W[C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-*p*)OMe]).

IR ( $\nu$ (CO), 1,1,2-Trichlorethan): 2128 und 2047 cm<sup>−1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>,  $\delta$ -Wert bez. auf Aceton-*d*<sub>6</sub>): 7.91 (dd). Zers. ab 94 °C. Analyse: Gef.: C, 25.35; H, 1.02. C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>IO<sub>4</sub>W ber.: C, 24.85; H, 0.70%. Mol.-Gew.: 579.9.

## 2. Halogenidaustausch

### 2.1. *trans*-Bromo(tetracarbonyl)(*p*-tolylcarbin)wolfram (Ib) aus Ia

220 mg (0.42 mmol) Ia und 410 mg (1.27 mmol) [NBu<sub>4</sub><sup>n</sup>]Br werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 60 s bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird rasch auf −78 °C abgekühlt und dann das Lösungsmittel bei −20 °C im Hochvak. entfernt. Der Rückstand wird mehrmals bei −10 °C mit kleinen Portionen Diethylether extrahiert. Nach Filtrieren der vereinigten Etherextrakte über Kieselgel wird das Filtrat bei −20 °C eingengt, bis die Kristallisation beginnt. Durch Abkühlen der Lösung auf −78 °C wird das

Produkt zur Kristallisation gebracht. Nach Dekantieren und nochmaligem Umkristallisieren aus Ether wird 8 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  im Hochvak. getrocknet. Ausb.: 100 mg (50% bez. auf Ia). Analyse: Gef.: C, 29.82; H, 1.48.  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{BrO}_4\text{W}$  ber.: C, 30.09; H, 1.47%. Mol.-Gew.: 478.9.

2.2. *trans-Chloro(tetracarbonyl)(p-tolylcarbin)wolfram (Ic) aus Ia*

230 mg (0.44 mmol) Ia und 410 mg (1.48 mmol)  $[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$  werden 60 s bei Raumtemp. in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 2.1. Ausb.: 60 mg (31% bez. auf Ia). Analyse: Gef.: C, 33.72; H, 1.90.  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClO}_4\text{W}$  ber.: C, 33.17; H, 1.62%. Mol.-Gew.: 434.4.

2.3. *trans-Chloro(tetracarbonyl)(p-tolylcarbin)wolfram (Ic) aus Ib*

320 mg (0.69 mmol) Ib und 580 mg (2.09 mmol)  $[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$  werden 60 s bei Raumtemp. in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt. Aufarbeitung analog 2.1. Ausb.: 75 mg (25% bez. auf Ib). Analyse: Gef.: C, 33.24; H, 1.73.  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClO}_4\text{W}$  ber.: C, 33.17; H, 1.62%. Mol.-Gew.: 434.4.

2.4. *trans-Bromo(tetracarbonyl)(phenylcarbin)wolfram (IIb) aus IIa*

149 mg (0.29 mmol) IIa und 279 mg (0.87 mmol)  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  werden 30–40 s in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung analog 2.1. Ausb.: 69 mg (51% bez. auf IIa). Analyse: Gef.: C, 28.55; H, 1.38; Br, 16.16; O, 13.63; W, 39.27.  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{BrO}_4\text{W}$  ber.: C, 28.42; H, 1.08; Br, 17.19; O, 13.77; W, 39.54%. Mol.-Gew.: 464.9.

2.5. *trans-Chloro(tetracarbonyl)(phenylcarbin)wolfram (IIc) aus IIb*

560 mg (1.2 mmol) IIb und 1200 mg (4.3 mmol)  $[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$  werden 60 s in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung analog 2.1. Ausb.: 270 mg (54% bez. auf IIb). Analyse: Gef.: C, 31.52; H, 1.34.  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{ClO}_4\text{W}$  ber.: C, 31.52; H, 1.20%. Mol.-Gew.: 420.5.

2.6. *trans-Bromo(tetracarbonyl)(p-trifluormethylphenylcarbin)wolfram (IIIb) aus IIIa*

490 mg (0.84 mmol) IIIa und 820 mg (2.5 mmol)  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  werden 60 s in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung analog 2.1. Ausb.: 190 mg (42% bez. auf IIIa). Analyse: Gef.: C, 27.38; H, 0.97.  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{BrF}_3\text{O}_4\text{W}$  ber.: C, 27.05; H, 0.76%. Mol.-Gew.: 532.9.

2.7. *trans-Chloro(tetracarbonyl)(p-trifluormethylphenylcarbin)wolfram (IIIc) aus IIIb*

1.02 g (1.91 mmol) IIIb und 1.64 g (5.9 mmol)  $[\text{NBu}_4^+]\text{Cl}$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden analog 2.1 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb.: 395 mg (42% bez. auf IIIb).

IR( $\nu(\text{CO})$ , 1,1,2-Trichlorethan): 2134 und  $2048\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta$ -Wert in ppm bez. auf Aceton- $d_6$ ): 7.74 (s). Zers. ab  $81^{\circ}\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 29.57; H, 0.91; Cl, 7.07; W, 37.66.  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{ClF}_3\text{O}_4\text{W}$  ber.: C, 29.51; H, 0.83; Cl, 7.26; W, 37.64%. Mol.-Gew.: 488.5.

3. *CO/Br<sup>-</sup>-Austausch*

3.1. *Reaktion von IIb mit  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$*

500 mg (1.1 mmol) IIb und 350 mg (1.1 mmol)  $[\text{NBu}_4^+]\text{Br}$  werden in 50 ml

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Identifikation von VIb erfolgt auf IR-spektroskopischem Weg. Durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, Aktivitätsstufe III) bei  $-40^\circ\text{C}$  lässt sich zwar mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine gelbe,  $[\text{NBu}_4][(\text{CO})_5\text{WBr}]$  enthaltende Zone abtrennen, die mit Hilfe eines  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Gemisches (100/1) eluierte rote Zone enthält jedoch neben VIb noch beträchtliche Mengen an  $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ .

### 3.2. Reaktion von Ib mit $[\text{NBu}_4]\text{Br}$

2.2 g (4.6 mmol) Ib und 1.5 g (4.7 mmol)  $[\text{NBu}_4]\text{Br}$  werden in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 h bei Raumtemp. gerührt. Identifikation von Vb auf IR-spektroskopischem Weg. Bei der Chromatographie der Reaktionslösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt Zersetzung von Vb.

### 3.3. Reaktion von IIIb mit $[\text{NBu}_4]\text{Br}$

1.0 g (1.9 mmol) IIIb und 0.6 g (1.9 mmol)  $[\text{NBu}_4]\text{Br}$  werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4 h bei Raumtemp. gerührt. IR-spektroskopische Identifikation von VIIb. Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer, Aktivitätsstufe III) führt zur Zersetzung von VIIb.

### 3.4. Reaktion von Ib mit $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ und $\text{Me}_3\text{NO}$

Zu einer Lösung von 160 mg (0.33 mmol) Ib und 100 mg (0.31 mmol)  $[\text{NBu}_4]\text{Br}$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $-60^\circ\text{C}$  eine Lösung von 21.5 mg (0.29 mmol)  $\text{Me}_3\text{NO}$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Man rührt noch 1 h, wobei sich die Temperatur auf  $-40^\circ\text{C}$  erhöht. Identifikation von Vb durch das IR-Spektrum.

## 4. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte auf IR-spektrometrischem Weg anhand der  $A_1$ -Banden. Eingewogene Mengen an Carbin-Komplex wurden in der vorher berechneten Menge einer thermostatisierten Lösung gelöst, die wechselnde Mengen an  $[\text{NBu}_4]\text{X}$  und  $[\text{NBu}_4]\text{Y}$  und so viel  $[\text{NBu}_4]\text{BF}_4$  enthielt, dass die Ionenstärke für alle Messungen konstant war. Die Messungen erfolgten in einer thermostatisierten Küvette bei  $-10^\circ\text{C}$ . Für 100 Messpunkte zwischen 2150 und  $2100\text{ cm}^{-1}$  wurden aus den ermittelten Extinktionen mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten die Konzentrationen im Gleichgewichtszustand und aus ihnen die Gleichgewichtskonstanten errechnet. Mit den ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen wurde dann das IR-Spektrum im Bereich der  $A_1$ -Bande simuliert und mit dem gemessenen Spektrum graphisch verglichen. Zur weiteren Verfeinerung wurden extern so lange Gleichgewichtskonstanten eingegeben und das aus ihnen errechnete Spektrum graphisch mit dem gemessenen verglichen bis eine maximale Übereinstimmung erreicht wurde. Jede in Tabelle 1 angegebene Gleichgewichtskonstante stellt den Mittelwert aus drei unabhängigen Messungen dar. Die Fehlergrenzen wurden unter Berücksichtigung der Streuung der Einzelmessungen und der Genauigkeit, mit der sich aus dem Gleichgewichtsspektrum jeder Einzelmessung eine Gleichgewichtskonstante bestimmen lässt, abgeschätzt.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Förderung dieser Untersuchungen. Frl. U. Graf und Herrn M. Barth sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen sehr verbunden.

## Literatur

- 1 H. Fischer und L. Weber, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer und W.R. Wagner, J. Organomet. Chem., 116 (1976) C21.
- 3 T.J. Katz, T.H. Ho, N.Y. Shih und C.C. Han, Fifth International Symposium on Olefin Metathesis, Graz, 22.-26.8.1983; J. Mol. Catal., im Druck.
- 4 E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 163; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 157.
- 5 E.O. Fischer, T.L. Lindner, F.R. Kreissl und P. Braunstein, Chem. Ber., 110 (1977) 3139.
- 6 E.O. Fischer, H. Hollfelder und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 112 (1979) 2177.
- 7 E.O. Fischer, P. Friedrich, T.L. Lindner, D. Neugebauer, F.R. Kreissl, W. Uedelhofen, N.Q. Dao und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 247 (1983) 239
- 8 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, J. Organomet. Chem., 112 (1976) C27.
- 9 E.O. Fischer, T.L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreissl und J.O. Besenhard, Chem. Ber., 110 (1977) 3397.
- 10 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, Angew. Chem., 89 (1977) 416; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 401.
- 11 E.O. Fischer, N. Schluge, J.O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 111 (1978) 3530.
- 12 E.O. Fischer, W.R. Wagner, F.R. Kreissl und D. Neugebauer, Chem. Ber., 112 (1979) 1320.
- 13 E.O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, Chem. Ber., 110 (1977) 53.
- 14 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Muller, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem., 85 (1973) 618; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 564.
- 15 E.O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber., 109 (1976) 1673.
- 16 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, Chem. Ber., 115 (1982) 3152.
- 17 H. Fischer und B. Bühlmeier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18 H. Fischer und A. Ruhs, J. Organomet. Chem., 170 (1979) 181.
- 19 E.O. Fischer, A. Ruhs, und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 805.
- 20 E.O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber., 109 (1976) 2547
- 21 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, Israel J. Chem., 15 (1976/77) 133.
- 22 M.H. Abraham und J. Liszi, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 74 (1979) 1604.
- 23 R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 513.
- 24 M.H. Abraham, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69 (1973) 1375.
- 25 M.H. Abraham, A.F. Danil de Namor und R.A. Schulz, J. Sol. Chem., 5 (1976) 529.
- 26 Handbook of Chemistry and Physics, 57th Edition, Cleveland 1976
- 27 J.G. Edwards, H.F. Franzen und P.W. Gilles, J. Chem. Phys., 54 (1971) 545.
- 28 N.Q. Dao, E.O. Fischer, W.R. Wagner und D. Neugebauer, Chem. Ber., 112 (1979) 2552.
- 29 J.D. Atwood und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 3160.
- 30 G.R. Dobson, Acc. Chem. Res., 9 (1976) 300.
- 31 D.L. Lichtenberger und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 366.
- 32 J. Meisenheimer und K. Bratring, J. Liebigs Ann. Chem., 397 (1913) 286.