

## SUBSTITUENTENEINFLÜSSE AUF DIE BASIZITÄT VON PHOSPHORLIGANDEN IN $R_3P-Ni(CO)_3$ -KOMPLEXEN

T. BARTIK\* \*\*, T. HIMMLER, H.-G. SCHULTE und K. SEEVOGEL

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. März 1984)

### Summary

According to Tolman, the  $\chi$  values of 157 P ligands can be determined exactly by FT-IR spectroscopy ( $^{FT}\chi$  values). By replacing the phenyl groups of triphenylphosphine step-by-step by alkyl- or alkoxy-substituents, we found that Tolman's additivity rule is not strictly valid. The deviations determined from additivity give a pattern. Its shape is controlled by the DO/ACC-character of the atoms in the  $\alpha$ -position of phosphorus. By this pattern, substituents with nearly the same  $^{FT}\chi_i$  parameters ( $-OCH_3/-SPh$ ;  $-t-Bu/-SiMe_3$ ) but different influence on reactivity (activation/inhibition) can be recognized.

### Zusammenfassung

Die  $\chi$ -Werte nach Tolman von 157 P-Liganden wurden durch FT-IR-Spektroskopie sehr genau bestimmt ( $^{FT}\chi$ -Werte). Wir fanden, dass bei schrittweisem Ersatz von Phenylgruppen im Triphenylphosphan durch Alkyl- oder Alkoxisubstituenten die Additivitätsregel von Tolman nicht streng gilt. Aus den gemessenen Abweichungen ergibt sich ein Muster, dessen Form durch DO/ACC-Charakter der Atome in  $\alpha$ -Position zum Phosphor vorgegeben wird. Dieses Muster ist zur Bestimmung von Substituenten mit fast gleichen  $^{FT}\chi_i$ -Parametern (z.B.  $-OCH_3/-SPh$ ;  $-t-Bu/-SiMe_3$ ) aber mit unterschiedlichem Einfluss auf die Reaktivität (Aktivierung/Inhibierung) bedeutsam.

### 1. Einleitung

Im Bereich der nickelorganischen Chemie wurde 1970 von Tolman für Phosphorliganden (L) ein "elektronischer" Parameter  $\chi$  und ein "sterischer" Parameter  $\theta$

\* Z.Zt. Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft; Heimatanschrift: Forschungsgruppe für Petrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Veszprém, Schönherz Z. u. 8. H-8200 (Ungarn).

eingeführt [1]. Der elektronische Parameter  $\chi$ , der Substituenten am Phosphor ist entsprechend seiner Definition ebenso wie der Parameter  $\sigma$ , für Substituenten in der organischen Chemie (siehe Tabelle 1) einer Energiegrösse proportional. Er ist definiert als die Differenz der Wellenzahlen der symmetrischen ( $A_1$ )-Carbonyl-Streckschwingung von L-Ni(CO)<sub>3</sub>-Komplexen für den gewählten P-Liganden ( $\nu(\text{CO})(A_1)$ ) und den Standardliganden P(t-Bu)<sub>3</sub> (2056.1 cm<sup>-1</sup>):

$$\chi_{\text{PX}} 1_{\text{X}} 2_{\text{X}} 3 = \nu(\text{CO})(A_1) - 2056.1 \text{ cm}^{-1} = \sum_{i=1}^3 \chi_i$$

Die Beiträge verschiedener Gruppen am Phosphor sind somit nach Tolman additiv.

Neben dem elektronischen Parameter  $\chi$  hat Tolman einen zweiten Parameter  $\theta$  als sterischen Parameter für die Raumerfüllung der P-Liganden vorgeschlagen (zur Definition siehe Fig. 1).

Verbesserungen für diesen sterischen Parameter  $\theta$  sind vorgeschlagen worden [2,3,4]. Darauf möchten wir hier nicht eingehen [5]. Es sei aber darauf hingewiesen, dass die Raumerfüllung der Substituenten am Phosphor, die durch  $\theta$  beschrieben wird, möglicherweise auch den *s*-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphor beeinflusst.

Obwohl der elektronische Parameter  $\chi$  an tetraedrischen Ni<sup>0</sup>-Komplexen definiert wurde, kommt ihm in der Chemie eine allgemeine Gültigkeit zu. Wie Tabelle 1 zeigt, korreliert Tolman's  $\chi$ - und  $\chi_i$ -Parameter linear mit den verschiedensten Messgrössen der Metallorganischen, Organischen und Phosphororganischen Chemie [6].

Ein Beispiel [7] für diese Korrelation ist in Fig. 2 gezeigt.

Dabei spielt es offensichtlich keine Rolle, ob diese Messgrössen über Komplexe mit unterschiedlichen Zentralatomen (Nickel, Molybdän, Rhodium [17], Cobalt) bei unterschiedlichen Geometrien (quadratisch planar, tetraedrisch, oktaedrisch) sowie unterschiedlichem Substitutionsgrad (Mono-, Bisligandaddukte) und über unterschiedliche Messverfahren (Infrarotspektroskopie, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie) gewonnen werden. Die Signifikanz von  $\chi$  zeigt sich besonders dadurch, dass dieser Parameter zusätzlich mit dem rein induktiven Parameter der Organischen Chemie  $\sigma$ , [14] wie auch Kabachnik's  $\sigma$ -Parameter [16] der Phosphororganischen Chemie linear korreliert. Die auf so unterschiedlichen Wegen abgeleiteten Parameter von Sub-

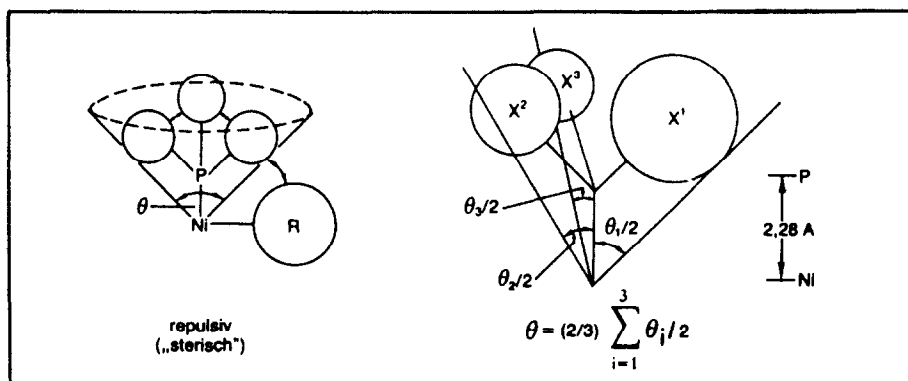











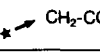

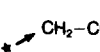
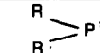


Fig. 1. Definition des sterischen Parameters  $\theta$  nach Tolman [1].

TABELLE 1

KORRELATION VON  $\chi_i$ -WERTEN VON SUBSTITUENTEN AM ZENTRALATOM VON P-LIGANDEN MIT ANDEREN PARAMETERN AUS KOMPLEXCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN (I), MIT  $\sigma$ -PARAMETERN DER ORGANISCHEN CHEMIE (II) SOWIE MIT KABACHNIK'S  $\sigma$ -WERTEN (III)

Große	Zentralatom	Def Größe	Verbindungstyp	Anzahl L	Polynomgrad	Korr. Koeffizient	Lit.		
$\chi_i$	Ni <sup>0</sup>		$\nu_c \equiv o$	NiL(CO) <sub>3</sub>	70		1)		
I.	$\chi^s$	Mo <sup>0</sup>		$\nu_c \equiv o$	MoL <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>	18	1	0.9943	7)
	$\sigma$	Mo <sup>0</sup>		$\nu_c \equiv o$	MoL(CO) <sub>5</sub>	17	1	0.9738	8)
		Rh <sup>I</sup>		$\nu_c \equiv o$	RhL <sub>2</sub> (CO)Cl	24	1	0.9931	9)
		Ni <sup>0</sup>		$\nu_N \equiv c$	NiL <sub>2</sub> (tBuNC) <sub>2</sub>	8	1	0.9900	10)
		Co <sup>0</sup>		$\nu_N \equiv o$	CoL(NO)(CO) <sub>2</sub>	14	1	0.9600	11)
		Co <sup>0</sup>		$\nu_c \equiv o$	CoL(NO)(CO) <sub>2</sub>	14	1	0.9915	11)
		Ni <sup>0</sup>		$\delta_{CO}(^{13}C)$	NiL(CO) <sub>3</sub>	17	1	0.9868	12)
II.	$\sigma_m$	C		pK <sub>a</sub> (rel)		16	1	0.9790	13)
	$\sigma_1$	C		pK <sub>a</sub> (rel)		16	1	0.9809	14)
	$\sigma^*$	C		lg k/k <sub>0</sub>		17	1	0.9666	15)
III.	$\sigma$	P		pK <sub>a</sub>		25	1	0.9428	16)

stituenten der Organischen Chemie, der Phosphor- und der Übergangsmetallchemie sind folglich miteinander verwandt.

## 2. Anwendung von $\chi$ - und $\theta$ -Parametern

Die Bedeutung der Liganden-Parameter  $\chi$  und  $\theta$  ist überzeugend von Tolman aufgezeigt [1]. Auch in unserer Arbeitsgruppe konnte nachgewiesen werden, dass diese Parameter das Verhalten von Phosphor-Liganden sehr gut beschreiben. In der Komplexchemie z.B. konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsenthalpien der As-

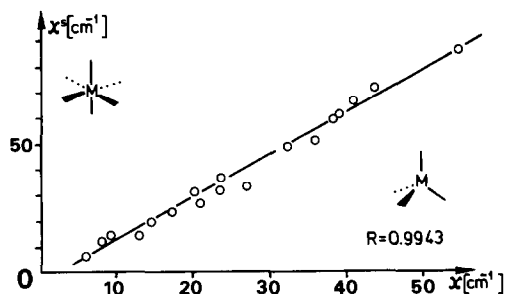



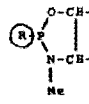
Fig. 2. Korrelation zwischen von Stelzer [7] an MoL<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>-Komplexen definierten  $\chi^s$ -Werten und den Tolman'schen  $\chi$ -Werten (s. auch Tabelle 1); R = Korrelationskoeffizient.

TABELLE 2

$^{FT}\chi$ -PARAMETER DER P-LIGANDEN GEORDNET NACH STRUKTUR-TYP UND DIE ENTSPRECHENDEN  $^{FT}\chi_i$ -PARAMETER VON SUBSTITUENTEN AM ZENTRALATOM DIESER LIGANDEN

Nr.	PR <sub>3</sub>	$^{FT}\chi$	$^{FT}\chi_i$	Nr.	PR <sub>2</sub> Ph	$^{FT}\chi$	Nr.	P(OR)Ph <sub>2</sub>	$^{FT}\chi$
1	P(tert-Bu) <sub>3</sub>	0		30	P(Neomenth) <sub>2</sub> Ph	4.25	61	P(o-SMe-Ph)Ph <sub>2</sub>	11.40
2	P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.80	0.27	31	P(Menth) <sub>2</sub> Ph	4.25	62	P(p-Tol)Ph <sub>2</sub>	11.90
3	P(c-Hex) <sub>3</sub>	1.40	0.47	32	P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph	4.25	63	P(o-Ph-Ph)Ph <sub>2</sub>	11.95
4	P(o-OMe-Ph) <sub>3</sub>	1.70	0.57	33	P(tert-Bu) <sub>2</sub> Ph	4.95	64	P(Me)Ph <sub>2</sub>	12.10
5	P[N(i-Pr) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	3.10	1.03	34	P(i-Pr) <sub>2</sub> Ph	7.50	65	P(Benzyl)Ph <sub>2</sub>	12.30
6	P(i-Pr) <sub>3</sub>	3.45	1.15	35	P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	8.15	66	P(Allyl)Ph <sub>2</sub>	12.40
7	P(n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>3</sub>	5.00	1.67	36	P(n-Hex) <sub>2</sub> Ph	8.45	67	P(o-Tol)Ph <sub>2</sub>	12.75
8	P(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	5.00	1.67	37	P(Amyl) <sub>2</sub> Ph	8.50	68	P(Vinyl)Ph <sub>2</sub>	13.65
9	P(n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub>	5.00	1.67	38	P(n-Bu) <sub>2</sub> Ph	8.60	69	P(p-Br-Ph)Ph <sub>2</sub>	14.45
10	P(sec-Bu) <sub>3</sub>	5.15	1.72	39	P(n-Pr) <sub>2</sub> Ph	8.80	<b>Nr. P(OR)Ph<sub>2</sub> <math>^{FT}\chi</math></b>		
11	P(n-Bu) <sub>3</sub>	5.25	1.75	40	P(Et) <sub>2</sub> Ph	9.30	70	P(o-c-Hex)Ph <sub>2</sub>	14.65
12	P(p-NMe <sub>2</sub> -Ph) <sub>3</sub>	5.25	1.75	41	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	9.50	71	P(OMent)Ph <sub>2</sub>	14.75
13	P(n-Pr) <sub>3</sub>	5.40	1.80	42	P(Me) <sub>2</sub> Ph	10.60	72	P(o-c-Pentyl)Ph <sub>2</sub>	14.85
14	P(i-Bu) <sub>3</sub>	5.70	1.90	43	P(Allyl) <sub>2</sub> Ph	11.60	73	P(O-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>	15.20
15	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	5.95	1.98	44	P(Benzyl) <sub>2</sub> Ph	11.90	74	P(O-n-Bu)Ph <sub>2</sub>	15.35
16	P(Et) <sub>3</sub>	6.30	2.10	45	P(o-Tol) <sub>2</sub> Ph	11.90	75	P(O-n-Pr)Ph <sub>2</sub>	15.45
17	P(-CH <sub>2</sub> -Mesityl) <sub>3</sub>	7.45	2.48	46	P(-CH-CH <sub>3</sub> )Ph	13.15	76	P(OEt)Ph <sub>2</sub>	15.60
18	P(Me) <sub>3</sub>	8.55	2.85	47	P(Vinyl) <sub>2</sub> Ph	14.05	77	P(OMe)Ph <sub>2</sub>	16.30
19	P(Benzyl) <sub>3</sub>	10.35	3.45	<b>Nr. PRPh<sub>2</sub> <math>^{FT}\chi</math></b>			78	P(SPh)Ph <sub>2</sub>	17.35
20	P(Allyl) <sub>3</sub>	10.50	3.50	48	P(SiMe <sub>3</sub> )Ph <sub>2</sub>	8.05	79	P(OPh)Ph <sub>2</sub>	18.95
21	P(p-OMe-Ph) <sub>3</sub>	10.50	3.50	<b>Nr. P(OR)<sub>2</sub>Ph <math>^{FT}\chi</math></b>					
22	P(o-Tol) <sub>3</sub>	10.65	3.55	49	P(tert-Bu)Ph <sub>2</sub>	8.95	80	P(O-tert-Bu) <sub>2</sub> Ph	13.15
23	P(Morpholino) <sub>3</sub>	11.20	3.73	50	P(Neoment)Ph <sub>2</sub>	9.70	81	P(OMent) <sub>2</sub> Ph	15.55
24	P(i-Naphthyl) <sub>3</sub>	11.80	3.93	51	P(Ment)Ph <sub>2</sub>	10.25	82	P(O-c-Hex) <sub>2</sub> Ph	15.85
25	P(Ph) <sub>3</sub>	13.25	4.42	52	P(o-OMe-Ph)Ph <sub>2</sub>	10.30	83	P(O-c-Pentyl) <sub>2</sub> Ph	16.25
26	P(p-F-Ph) <sub>3</sub>	15.70	5.23	53	P[N(i-Pr) <sub>2</sub> ]Ph <sub>2</sub>	10.65	84	P(O-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> Ph	17.45
27	P(p-Cl-Ph) <sub>3</sub>	16.80	5.60	54	P(i-Pr)Ph <sub>2</sub>	10.85	85	P(O-n-Bu) <sub>2</sub> Ph	17.60
28	P(m-Cl-Ph) <sub>3</sub>	18.40	6.13	55	P(NEt <sub>2</sub> )Ph <sub>2</sub>	10.90	86	P(O-n-Pr) <sub>2</sub> Ph	17.70
29	P(Et-CH) <sub>3</sub>	22.35	7.45	56	P(n-Hex)Ph <sub>2</sub>	10.90	87	P(OEt) <sub>2</sub> Ph	18.10
				57	P(Amyl)Ph <sub>2</sub>	11.00	88	P(OMe) <sub>2</sub> Ph	19.45
				58	P(n-Bu)Ph <sub>2</sub>	11.10	89	P(SPh) <sub>2</sub> Ph	21.45
				59	P(n-Pr)Ph <sub>2</sub>	11.15	90	P(OPh) <sub>2</sub> Ph	24.10
				60	P(Et)Ph <sub>2</sub>	11.30			

soziation von Phosphor-Liganden an Bis( $\mu$ -methyl-1,3-dimethyl- $\eta^3$ -allylnickel) linear mit  $\chi$  und  $\theta$  korrelierbar sind [18]. Bei der Abreaktion von  $(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCH}_3)_2$  mit CO in Gegenwart von Phosphor-Liganden ist das Verhältnis von C-C-Verknüpfungszu CO-Einschubreaktion sowohl von  $\chi$  als auch von  $\theta$  abhängig, wobei die Abhängigkeit von  $\chi$  linear ist, die von  $\theta$  jedoch gegen einen Grenzwert strebt [19,20].

Nr.	$P(OR)_3$	$FT\chi$	$FT\chi_i$	Nr.	$PR'_2R^2$	$FT\chi$	Nr.	$PX_{3-n}R_n$	$FT\chi$
91	$P(O\text{-tert-Bu})_3$	12.95	4.32	113	$P(\text{Menth})_2\text{tert-Bu}$	0.03	140	$PCl(\text{tert-Bu})_2$	16.05
92	$P(O\text{Menth})_3$	16.85	5.62	114	$P(\text{Menth})_2\text{c-Hex}$	0.45	141	$PCl(\text{Ph})_2$	24.65
93	$P(O\text{-Borayl})_3$	17.30	5.77	115	$P(\text{tert-Bu})_2\text{i-Pr}$	1.10	142	$PCl(\text{m-P-Ph})_2$	27.95
94	$P(O\text{-c-Bex})_3$	18.00	6.00	116	$P(\text{Menth})_2\text{i-Pr}$	1.10	143	$PCl_2(\text{Menth})$	32.20
95	$P(O\text{-c-Pentyl})_3$	18.50	6.17	117	$P(\text{Menth})_2\text{CH}_2\text{-c-Hex}$	1.50	144	$PCl_2(\text{tert-Bu})$	32.90
96	$P(O\text{-i-Pr})_3$	19.05	6.35	118	$P(\text{c-Hex})_2\text{tert-Bu}$	1.60	145	$PCl_2\text{Me}$	36.35
97	$P(O\text{-n-C}_{18}\text{H}_{37})_3$	20.65	6.88	119	$P(\text{Menth})_2\text{Neopent}$	2.20	146	$PCl_2\text{Ph}$	36.40
98	$P(O\text{-n-Bu})_3$	20.85	6.95	120	$P(\text{Menth})_2\text{Me}$	2.40	147	$PCl_3$	48.00
99	$P(O\text{-n-Pr})_3$	20.90	6.97	121	$P(\text{i-Pr})_2\text{tert-Bu}$	2.55	<b>Nr. <math>PH_{3-n}R_n</math> <math>FT\chi</math></b>		
100	$P(OEt)_3$	21.60	7.20	122	$P(\text{tert-Bu})_2\text{Neopent}$	2.65			
101	$P(OMe)_3$	24.10	8.03	123	$P(\text{Menth})_2\text{Benzyl}$	3.60	149	$PH_2(\text{c-Bex})$	16.75
102	$P(SPh)_3$	24.35	8.12	124	$P(\text{c-Bex})_2\text{Me}$	4.00	150	$PH(\text{Ph})_2$	17.35
103	$P(\text{p-Bonyl-OPh})_3$	28.35	9.45	125	$P(\text{Menth})_2\text{1-Naphth}$	4.35	151	$PH_2\text{Ph}$	20.85
104	$P(O\text{-o-Tol})_3$	29.05	9.68	126	$P(\text{c-Bex})_2\text{Allyl}$	4.75	152	$PH_2\text{EtCN}$	23.05
105	$P(\text{n-Ph-OPh})_3$	29.15	9.72	127	$P(\text{m-OMe-Ph})_2\text{c-Hex}$	5.20	<b>Nr. andere "P-Lig" <math>FT\chi</math></b>		
106	$P(OPh)_3$	30.20	10.07	128	$P(\text{Me})_2\text{Menth}$	5.30			
107	$P(O\text{-tert-Bu-OPh})_3$	30.50	10.17	129	$P(NMe_2)_2\text{Me}$	6.10	154		10.60
108	$P(-OCH_2)_3\text{C-ET}$	31.20	10.40	130	$P(OEt)_2\text{Menth}$	14.05			
109	$P(OCH_2)_3\text{C-Me}$	31.80	10.60	131	$P(OMent)_2\text{Me}$	14.60		155	R = tert-Bu
110	$P(O\text{-Me-p-Cl-OPh})_3$	32.00	10.67	132	$P(OMent)_2\text{Benzyl}$	15.15	156	R = Me	15.80
111	$P(\text{p-Cl-OPh})_3$	33.10	11.03	133	$P(OMe)_2\text{Menth}$	15.60	157	R = Ph	18.85
112	$P(\text{p-CN-OPh})_3$	37.85	12.62	<b>Nr. <math>PR^1R^2R^3</math> <math>FT\chi</math></b>					
				134	$PMent, Me, \text{tert-Bu}$	3.55			
				135	$PMent, Me, \text{c-Hex}$	3.65			
				136	$PMent, Me, \text{i-Pr}$	4.40			
				137	$POment, \text{i-Pr}, \text{Ph}$	12.10			
				138	$PBr, \text{Ph}, \text{tert-Bu}$	12.90			
				139	$PMe, \text{Ph}, H$	15.25			

Bei der nickelkatalysierten Dimerisation von Butadien zu Cyclooctadien und Vinylcyclohexen wurde eine Beeinflussung der Sechs-/Achtring-Bildung allein durch den elektronischen Parameter  $\chi$  gefunden [21] (siehe Fig. 5 weiter unten). Schliesslich wurden bei der Oligomerisation von Butadien und der Cooligomerisation von Butadien mit Monoolefinen einander ähnliche Abhängigkeiten (lineare Abhängig-

keiten von  $\chi$  sowie das Durchlaufen eines Minimums in  $\theta$ ) bei der Lenkung der Reaktionen durch die Liganden-Parameter gefunden: z.B. Cyclotrimerenbildung an Nickel-Ligand-Katalysatoren ( $C_4 + C_4 + C_4$ ) [22], die Cooligomerisation von Butadien und Propen ( $C_4 + C_4 + C_3$ ) [22] sowie Cooligomerisation von Butadien mit Trimethylsilylethen ( $C_4 + C_4 + C_2-SiMe_3$ ) [23].

Diese zunehmende Anwendung der Tolman'schen Parameter, besonders aber die mögliche Übertragung der Substituentenparameter in die Organische Chemie, erfordert eine Ausweitung der Parameter-Bestimmungen (s. Tabelle 1).

### 3. Bestimmung von ${}^{FT}\chi$ -Parametern

Zur Unterscheidung von den bekannten  $\chi$ -Parametern für Liganden und  $\chi_i$ -Parametern für Substituenten  $X'$  am Phosphor nach Tolman schlagen wir für die Kennzeichnung der interferometrisch gewonnenen Werte die Symbole  ${}^{FT}\chi$  und  ${}^{FT}\chi_i$  vor. In Tabelle 2 sind alle von uns bisher gemessenen  ${}^{FT}\chi$ - und eine Reihe von  ${}^{FT}\chi_i$ -Parametern zusammengestellt. Die  ${}^{FT}\chi$ -Werte konnten auf  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  genau bestimmt werden. Die  ${}^{FT}\chi_i$ -Parameter sind mit 2 Dezimalstellen aufgeführt.

In Tabelle 3 werden einige  ${}^{FT}\chi_i$ -Parameter mit den entsprechenden von Tolman angegebenen  $\chi_i$ -Werten verglichen. Die Auswahl berücksichtigt u.a. jene Werte, bei denen die grössten Abweichungen gefunden wurden.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei drei an den Phosphor gebundenen Substituenten die Summe der ermittelten Unterschiede in  $\chi$  (siehe Spalte 4, Tab.3) bedeutsam sein kann, da bei einigen P-ligandgesteuerten Reaktionen  $\chi$ -Wertänderungen dieser Grössenordnung bereits deutliche Änderungen des Systemverhaltens bewirken können. Auch die oben genannten Parameterkorrelationen erfordern möglichst genau bestimmte  $\chi$ -Werte.

TABELLE 3

UNTERSCHIEDE ( $\Delta\chi_i$ ) VON  $\chi_i$ - UND  ${}^{FT}\chi_i$ -WERTEN VON EINER AUSWAHL SOLCHER SUBSTITUENTEN, DIE EINE GRÖSSERE ABWEICHUNG DER MESSDATEN VON DENEN TOLMAN'S ZEIGEN

Substituent	$\chi_i$	${}^{FT}\chi_i$	$\Delta\chi_i$	$\xrightarrow{3 \Delta\chi_i} \Delta\chi$
c-Hex	0.1	0.47	-0.37	-0.91
o-OMe-Ph	0.9	0.57	+0.33	+0.99
n-Bu	1.4	1.75	-0.35	-1.05
i-Bu	1.2	1.90	-0.70	-2.10
Et	1.8	2.10	-0.30	-0.90
Me	2.6	2.85	-0.25	-0.75
O-n-Bu	6.5	6.95	-0.45	-1.35
OEt	6.8	7.20	-0.40	-1.20
OMe	7.7	8.03	-0.33	-0.99
O-o-Tol	9.3	9.68	-0.38	-1.14
OPh	9.7	10.07	-0.37	-1.11
Cl	14.8	16.00	-1.20	-3.60

#### 4. Informationen aus den Messdaten

Nach der Tolman'schen Additivitätsregel lässt sich der  $\chi$ -Wert von Phosphorliganden mit verschiedenen Substituenten ( $PX^1X^2X^3$ ) durch Addition der  $\chi$ -Werte der Substituenten  $X^i$  am Phosphor erhalten. Die  $\chi$ -Werte selbst ergeben sich nach Definition aus  $1/3\chi_{PX_3}$ . Die Überprüfung dieser Additivitätsregel von Tolman wird durch die Genauigkeit der von uns ausgeführten Frequenzmessungen möglich. Wie unsere Messungen zeigen, scheint die Tolman'sche Regel dann gut erfüllt, wenn am Phosphor alle Reste Alkylgruppen sind [24]. Werden aber—ausgehend vom Triphenylphosphan—die Phenylgruppen sukzessiv durch  $X^i$ -Reste ersetzt, so gilt die Additivitätsregel nicht mehr streng (siehe Fig. 3), und es ergeben sich regelmässige Abweichungen. Um diese Abweichungen quantitativ beschreiben zu können, schlagen wir folgende Definitionen mit  ${}^{FT}\chi_{PPh_3} = 13.25 \text{ cm}^{-1}$  als Bezugspunkt vor:

$$\Delta^{FT}\chi_{PX_3} = {}^{FT}\chi_{PPh_3} - {}^{FT}\chi_{PX_3}$$

$${}^{FT}\chi_{PX_3} < {}^{FT}\chi_{PPh_3} \hat{=} \Delta^{FT}\chi_{PX_3} > 0 \text{ (rel. DO zum } PPh_3\text{)}$$

$${}^{FT}\chi_{PX_3} > {}^{FT}\chi_{PPh_3} \hat{=} \Delta^{FT}\chi_{PX_3} < 0 \text{ (rel. ACC zum } PPh_3\text{)}$$

(siehe auch Fig. 3)

$\Delta^{FT}\chi$  charakterisiert das Donor- bzw. Acceptorverhalten von Phosphanen mit drei gleichen Substituenten relativ zu Triphenylphosphan. Werden die Phenylgruppen des Triphenylphosphans schrittweise durch den gleichen Substituenten ersetzt, erhält man eine Abweichung von der Additivität, die mit  $\Delta\Delta^{FT}\chi$  bezeichnet wird. Dies ist die Differenz zwischen dem gemessenen und dem aus der Additivitätsregel berechneten  ${}^{FT}\chi$ -Wert.

$$\Delta\Delta^{FT}\chi_{Ph_{3-n}X_n} = {}^{FT}\chi_{Ph_{3-n}X_n} \left[ \frac{{}^{FT}\chi_{PPh_3}}{3}(3-n) + \frac{{}^{FT}\chi_{PX_3}}{3}n \right]$$

wobei

$$n = 1, 2 \text{ und } {}^{FT}\chi_L = \nu(\text{CO})(A_1); \text{LNi}(\text{CO})_3 - 2056.1 \text{ cm}^{-1}$$

L = Phosphorligand

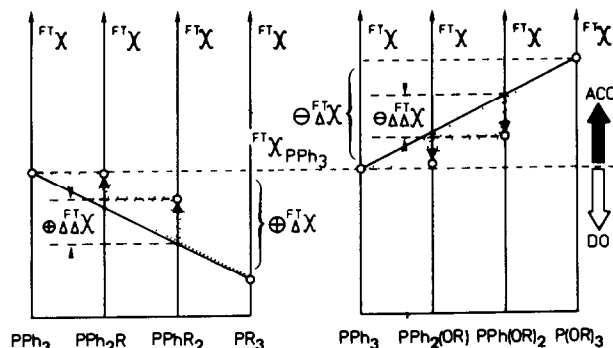


Fig. 3. Nachweis der Nichtadditivität von  ${}^{FT}\chi$ -Werten. Definitionen der  $\Delta^{FT}\chi$ - und  $\Delta\Delta^{FT}\chi$ -Größen. Wir haben dabei die Definition von  $\Delta^{FT}\chi$  so gewählt, dass für Alkylphosphane  $\Delta^{FT}\chi > 0$  gilt, damit dem positiven  $I$ -Effekt der Alkylgruppen ein positiver  $\Delta^{FT}\chi$ -Wert entspricht; für Phosphane mit Alkoxisubstituenten gilt demnach  $\Delta^{FT}\chi < 0$ .

Sind die gemessenen  $\chi$ -Werte grösser als nach der Additivitätsregel erwartet, so erhalten wir positive  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi$ -Werte; sind sie kleiner als erwartet, ergeben sich negative  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi$ -Werte (s. Fig. 3).

Aus Tabelle 4 geht hervor, durch welche Reste die Phenylgruppen jeweils ersetzt

TABELLE 4

ZUSAMMENSTELLUNG DER MESSWERTE  $^{\text{FT}}\chi_{\text{PX}_3}$  FÜR 22 SUBSTITUENTEN X UND DIE DARAUSS NACH UNSEREN DEFINITIONEN (s. Text) BERECHNETEN  $\Delta^{\text{FT}}\chi$ - UND  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi$ -WERTE

Nr.	X	$^{\text{FT}}\chi_{\text{PX}_3}$	$^{\text{FT}}\Delta\chi_{\text{PX}_3}$	$\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{PX}_2\text{Ph}}$	$\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{PXPh}_2}$	$\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{M}}$
		[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	tert-Bu	0	13.25	0.53	0.11	0.32
2	i-Pr	3.45	9.80	0.78	0.86	0.82
3	n-Hex	5.00	8.25	0.69	0.39	0.54
4	n-Bu	5.25	8.00	0.68	0.51	0.60
5	n-Pr	5.40	7.85	0.78	0.51	0.65
6	Et	6.30	6.95	0.68	0.36	0.52
7	Me	8.55	4.70	0.48	0.41	0.44
8	Benzyl	10.35	2.90	0.58	0.01	0.29
9	Allyl	10.50	2.75	0.18	0.06	0.12
10	o-Tol	10.65	2.60	0.38	0.36	0.37
11	Ph	13.25	0.00	0.00	0.00	0.00
12	O-c-Hex	18.00	-4.75	-0.57	-0.19	-0.38
13	O-c-Pentyl	18.50	-5.25	-0.51	-0.16	-0.34
14	O-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	20.65	-7.40	-0.73	-0.52	-0.63
15	O-n-Bu	20.85	-7.60	-0.72	-0.44	-0.58
16	O-n-Pr	20.90	-7.65	-0.66	-0.36	-0.51
17	OEt	21.60	-8.35	-0.72	-0.44	-0.58
18	OMe	24.10	-10.85	-1.03	-0.57	-0.80
19	OPh	30.20	-16.95	-0.46	-0.04	-0.25
20	Cl	48.00	-34.75	-0.02	-0.19	-0.11
21	SiMe <sub>3</sub>	0.80	12.45	-0.71	-1.06	-0.89
22	SPh	24.35	-11.10	0.81	0.40	0.61



und welche zugehörigen Werte  $\Delta^{\text{FT}}\chi$  und  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi$  erhalten wurden.

Wenn man die  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi$ -Werte gegen die  $\Delta^{\text{FT}}\chi$ -Werte aufträgt, erhält man ein charakteristisches Bild. Mit relativ zum  $\text{PPh}_3$  zunehmenden  $^{\text{FT}}\chi$ -Werten ( $\Delta^{\text{FT}}\chi < 0$ ) bzw. abnehmenden  $^{\text{FT}}\chi$ -Werten ( $\Delta^{\text{FT}}\chi > 0$ ) durchlaufen die negativen bzw. positiven Abweichungen jeweils ein Extremum.

Dieses Verhalten ist deutlicher zu erkennen, wenn man statt der  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{PX}_2\text{Ph}^-}$  und  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{PXPh}_2}$ -Werte deren Mittelwerte  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{M}}$ , die auch in Tabelle 4 aufgeführt sind, aufträgt (siehe Fig. 4).

$$\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{M}} = \left( \Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{PXPh}_2} + \Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{PX}_2\text{Ph}} \right) / 2$$

Sehr grosse Beiträge vom  $\Delta^{\text{FT}}\chi$ , experimentell belegt nur für  $\Delta^{\text{FT}}\chi < 0$ , führen wieder zur Gültigkeit der Additivitätsregel ( $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi \rightarrow 0$ ).

Es ist nach dem sich ergebenden Muster auffallend, dass für die überwiegende Zahl der untersuchten Liganden die  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{M}}$ -Werte in den auf die Vorzeichen von  $\Delta^{\text{FT}}\chi$  und  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi$  bezogenen (+ +)- und (- -)-Quadranten liegen. Dabei befinden sich in den (+ +)-Quadranten ausschliesslich P-Liganden mit Alkylsubstituenten (DO), im (- -)-Quadranten dagegen solche mit Alkoxiresten (ACC). Die deutliche Differenzierung der Parameterwerte wie auch die Tatsache, dass  $\text{PPh}_3$  gleiche Population von Konformationen mit gegenläufigen Propelleranordnungen besitzt [25], bestätigt die Relevanz der Wahl von  $\text{PPh}_3$  als Bezugspunkt.

Da für Alkyl- und Alkoxigruppen die Additivitätsregel gilt, haben wir keinen Grund anzunehmen, dass in P-Liganden mit ein oder zwei Phenylgruppen sich ihre Substituentenparameter  $^{\text{FT}}\chi$ , ändern. Deshalb sind die Abweichungen  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{M}}$  auf

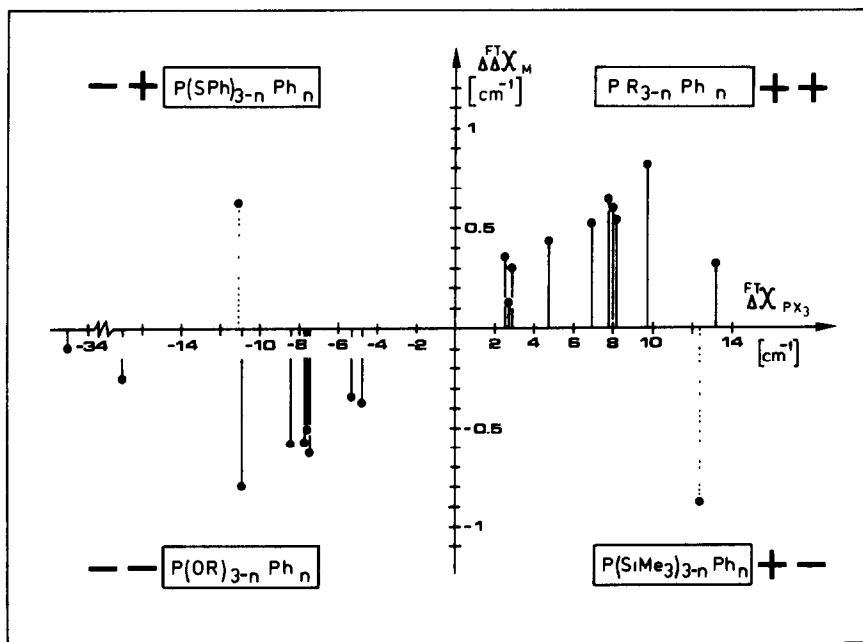


Fig. 4. Darstellung der Abweichungen ( $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{M}}$ ) von der Additivität durch relative DO/ACC-Störungen ( $\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{PX}_3}$ ) am P-Atom der Liganden.

unterschiedliche Beanspruchung der Donor- bzw. Akzeptorstärke der Phenylgruppen zurückzuführen. In einem P-Liganden mit Alkoxygruppen kommt demnach die Donoreigenschaft der Phenylgruppe stärker zum Tragen als im  $\text{PPh}_3$ , in einem mit Alkylgruppen dagegen relativ stärker die Akzeptoreigenschaft. So ergibt sich zum Beispiel für die Phenylgruppe in  $\text{PPh}(\text{OMe})_2$  ein Substituentenparameter  $\chi_i = 3.39$ , für die Phenylgruppen in  $\text{PPh}_3$  ein Wert  $\chi_i = 4.42$ , während für  $\text{PPh}(\text{i-Pr})_2$   $\chi_i = 5.20$  erhalten wird. Der  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_{\text{M}}$ -Wert kann damit als ein Mass dafür angesehen werden, wie Alkyl- und Alkoxygruppen den relativen DO- bzw. ACC-Charakter der Phenylgruppen beeinflussen. Dieser Einfluss von Alkyl- und Alkoxygruppen zeigt sich zum Beispiel in der Selektivität der Cyclooctadienbildung bei der NiL-katalysierten Cyclodimerisation von Butadien [21]. Es ergibt sich, dass die Selektivität um so grösser ist, je mehr der  $\chi$ -Wert des jeweiligen Liganden von dem des  $\text{PPh}_3$  abweicht (s. Fig. 5).

Bei dem  $\chi$ -Wert von  $\text{PPh}_3$  selbst hat die erhaltene Kurve ein Minimum; der experimentelle Wert der Achtringselektivität weicht jedoch stark davon ab. Links von diesem Minimum liegen P-Liganden mit Alkylstörungen, rechts davon solche mit Alkoxystörungen.

An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die in Tabelle 2 angegebenen Inkrementwerte  $^{\text{FT}}\chi_i$  der Substituenten am Phosphor nur für die beschriebenen acyclischen trisubstituierten Phosphane gelten. Wenn man z.B. in dem cyclischen P-Liganden Nr. 155 (s. Tabelle 2) für  $\text{R} = \text{t-Bu}$  weiterhin  $^{\text{FT}}\chi_i = 0$  annimmt, so ergibt sich daraus bei diesem Strukturtyp für  $\text{R} = \text{Me}$  (Nr. 156) ein Inkrementwert  $^{\text{FT}}\chi_i = 4.75$  (gegenüber 2.85 in  $\text{PMe}_3$ ) und für  $\text{R} = \text{Ph}$  (Nr. 157) ein Wert von  $^{\text{FT}}\chi_i = 7.80$  (anstatt 4.42).

In den bisher vorgestellten Substituenten X am Phosphor befand sich stets ein C- oder O-Atom in  $\alpha$ -Position. Wie bekannt ist, folgt aus der Lage der 1. Ionisierungspotentiale, dass die Elemente P, S und I sich relativ zum Kohlenstoff als Donatoren verhalten, die Elemente N, O und X ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) dagegen als Akzeptoren; gleiches folgt auch aus den Elektronegativitäten.

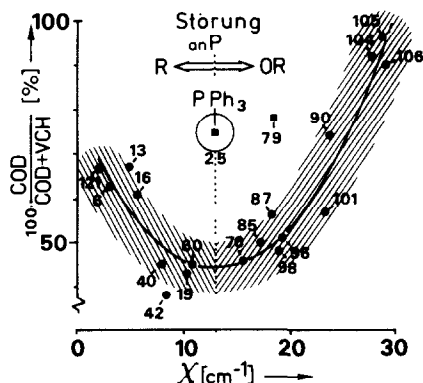


Fig. 5. Selektivität der COD-Bildung in Abhängigkeit von  $\chi$ -Werten nach [21]. Der DO- und ACC-Einfluss, ausgehend von Triphenylphosphan, ist durch links/rechts-Schraffierung hervorgehoben. COD = 1,5-Cyclooctadien; VCH = 4-Vinylcyclohexen.

Bock konnte zeigen, dass bei 1,4-disubstituierten Aromaten ein Wechsel des Zentralatoms des Substituenten von Sauerstoff nach Schwefel zu einer umgekehrten Aufspaltung der im Benzol entarteten Orbitale führt [26] (s. Fig. 6).

Aus diesem Grund haben wir auch P-Liganden mit Schwefel in  $\alpha$ -Position zum Phosphor eingesetzt. Nach unseren Messungen ist der Inkrementwert einer SPh-Gruppe mit  $\chi_{i(\text{SPh})}$   $8.12 \text{ cm}^{-1}$  ungefähr gleich gross wie der eines Methoxisubstituenten mit  $\chi_{i(\text{OMe})}$   $8.03 \text{ cm}^{-1}$ . Es schien naheliegend zu sein, dass Substituenten mit gleichen  ${}^{\text{FT}}\chi_i$ -Parametern auch gleiche elektronische Effekte ausüben. Wir haben aber mit dem Ligandenpaar  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3/\text{P}(\text{SPh})_3$  Liganden gefunden, die bei annähernd gleichen  $\Delta^{\text{FT}}\chi$ -Werten  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_M$ -Werte mit entgegengesetzten Vorzeichen ergeben. Ein weiteres solches Ligandenpaar mit ähnlichen Effekten ist  $\text{P}(\text{t-Bu})_3/\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ . Damit fallen jetzt auch  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_M$ -Werte in die  $(-+)$ - bzw.  $(+-)$ -Quadranten (siehe auch Fig. 4).

Wir haben zeigen können, dass alle Alkoxisubstituenten (rel. ACC zu Ph, d.h. mit negativen  $\Delta^{\text{FT}}\chi$ -Werten) negative, alle Alkylreste (rel. DO zu Ph, d.h. mit positiven  $\Delta^{\text{FT}}\chi$ -Werten) dagegen positive Abweichungen in den  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_M$ -Werten bewirken. Weiterhin wurden aber auch Substituenten mit sehr ähnlichen  ${}^{\text{FT}}\chi_i$ -Werten gefunden ( $-\text{CMe}_3/-\text{SiMe}_3$ , beide rel. DO zu Ph; bzw.  $-\text{OMe}/-\text{SPh}$ , beide rel. ACC zu Ph), die entgegengesetzte Abweichungen bewirken. Dagegen gibt es aber auch Substituenten mit stark unterschiedlichem relativen DO- bzw. ACC-Verhalten zum Phenylrest ( $-\text{SPh}/-\text{CMe}_3$  bzw.  $-\text{OMe}/-\text{SiMe}_3$ ), die Abweichungen mit gleichem Vorzeichen im  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi_M$ -Wert verursachen. Daraus folgt, dass die Betrachtung allein der induktiven Effekte nicht ausreicht, um dieses Verhalten eindeutig zu charakterisieren. Bei Substituenten am Phosphor mit leeren  $d$ -Orbitalen ( $-\text{SiMe}_3$ ) oder energiereichen nichtbindenden Elektronenpaaren ( $-\text{SPh}$ ) spielen mesomere Effekte offenbar eine bedeutende Rolle.

Weitere Synthesen von  $\text{PX}_3$ -Verbindungen und die Bestimmung ihrer  $\Delta^{\text{FT}}\chi$ - und  $\Delta\Delta^{\text{FT}}\chi$ -Werte können zur endgültigen Erklärung des in Fig. 4 angedeuteten Trends führen.

Die Beeinflussung von Reaktivitäten und Strukturen durch  ${}^{\text{FT}}\chi$ -parameterähnliche Substituentenpaare ( $-\text{OCH}_3/-\text{SPh}$  bzw.  $-\text{t-Bu}/-\text{SiMe}_3$ ) in anderen Systemen (z.B. bei der Wittig-Reaktion,  $\text{Ni}^0$ -katalysierten Reaktionen u.a.) wird untersucht.

Abschliessend ist anzumerken, dass der in dieser Publikation diskutierte Einfluss des Wechsels von Substituenten an einem tetraedrischen Zentrum—hier Phosphor—ein Spezialfall eines allgemeineren Problems ist. Der schrittweise Ersatz der Substituenten Y durch Substituenten Z kann neben der nachgewiesenen Nichtadditivität

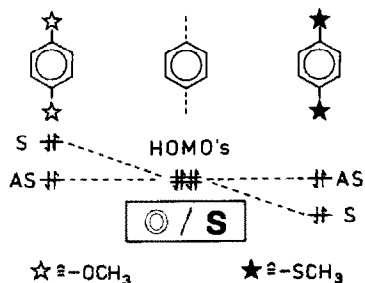
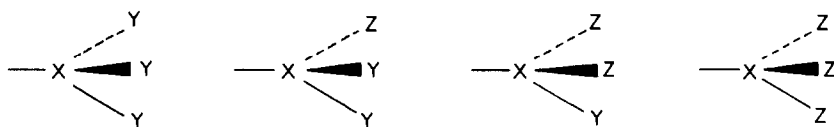


Fig. 6. Aufhebung der Entartung im Benzol durch 1,4-Substitution nach Bock [26].



der Substituentenwirkungen auch Alternanz oder sprunghafte Änderungen in Linear-Freie-Energie-Beziehungen zur Folge haben.

## 6. Spektroskopischer Teil

Die Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer aufgenommen.

Zur genauen Wellenzahlbestimmung der symmetrischen Carbonylvalenzschwingung ( $A_1$ -Bande) von  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexen wurde insbesondere die inhärente Wellenlängenkalisierung des Gerätes (Connes' Vorteil) ausgenutzt.

Es wurden ca. 0.1 M Lösungen von  $\text{LNi}(\text{CO})_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in  $20\mu$  Schichtdicke bei ca.  $20^\circ\text{C}$  vermessen. Die  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexe wurden nach Tolman [1] aus  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und dem P-Liganden L dargestellt. Die Wahl des Lösungsmittels ergab sich aus der erwünschten Vergleichbarkeit unserer Messwerte mit den Daten von Tolman.

Einige Kontrollmessungen in Cyclohexan ergaben ähnliche typische Abweichungen wie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; damit ist nachgewiesen, dass die beobachteten Effekte nicht auf einen Lösungsmittelinfluss zurückzuführen sind.

Die Halbwertsbreite der  $A_1$ -Bande liegt bei den untersuchten Komplexen im Bereich von  $5-7\text{ cm}^{-1}$ . Für die Aufnahme der Banden erwies sich eine spektrale Auflösung von einer Wellenzahl als ausreichend; denn eine Steigerung der Auflösung auf  $0.1\text{ cm}^{-1}$  ergab nur noch eine kaum messbare Verringerung der Halbwertsbreite.

Die für die  $A_1$ -Bande angegebene Wellenzahl bezieht sich jeweils auf die aus den diskreten Spektralpunkten interpolierte Lage des Scheitelpunktes der Bande.

Reproduzierbarkeitstests ergaben für die Wellenzahlmessungen einen Fehler von höchstens  $\pm 0.1\text{ cm}^{-1}$ .

Die vermessenen Banden zeigen in der Regel die für in-Phase-schwingende gekoppelte Carbonylgruppen typische leichte Unsymmetrie des Bandenprofils (siehe auch Lit. 27), die sich in einer etwas geringeren Steilheit der langwelligen gegenüber der kurzwelligen Flanke der Bande ausdrückt. Die Wellenzahldifferenz zwischen der Lage des Bandenmaximums und dem Bandenzentrum, gemessen in Höhe der Halbwertsbreite, beträgt jedoch durchschnittlich nicht mehr als  $0.1\text{ cm}^{-1}$ , so dass die Signifikanz der angegebenen Wellenzahlen durch die Unsymmetrie des Bandenprofils nicht nennenswert beeinflusst ist.

## Dank

T.B., T.H. und H.-G. S. danken der Max-Planck-Gesellschaft (München) für die Gewährung von Forschungsstipendien und Prof. G. Wilke für die Aufnahme in das MPI für Kohlenforschung in Mülheim (Ruhr). Prof. P. Heimbach danken wir für Anregungen die Untersuchungen unter allgemeineren Aspekten zu betrachten.

## Literatur

- 1 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 2 W.C. Trogler und L.G. Marzilli, (a) J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 7589; (b) Inorg. Chem., 14 (1975) 2942.

- 3 (a) G. Ferguson, P.J. Roberts, E.C. Aleya und M. Khan, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2965; (b) E.C. Aleya, S. Dias, G. Ferguson und M. Parvez, *Inorg. Chim. Acta*, 37 (1979) 45.
- 4 A. Immirzi und A. Musco, *Inorg. Chim. Acta*, 25 (1978) L41.
- 5 Die  $L_2PdCl_2$ -Komplexe ( $L \triangleq$  Phosphan) zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen den in [4] bestimmten  $\theta$ -Werten und den  $\delta(^{31}P)$ -Daten, die ihrerseits keine Abhängigkeit von  $^{FT}\chi$ -Werten zeigen. Zusätzlich sind die  $\delta(^{31}P)$ -Werte von ca. 50 weiteren Phosphanen bestimmt worden (T. Bartik und R. Mynott, unveröffentlicht).
- 6 T. Bartik, P. Heimbach und H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)*, 1 (1983) 16.
- 7 O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1246.
- 8 C. Barbeau und J. Turcotte, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 1603.
- 9 S. Vastag, B. Heil und L. Markó, *J. Mol. Catal.*, 5 (1979) 189.
- 10 S.D. Ittel, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2589.
- 11 E.M. Thorsteinson und F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3929.
- 12 G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1932.
- 13 D.H. McDaniel und H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 420.
- 14 L.S. Levitt und H.F. Widing, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 12 (1976) 122.
- 15 G.B. Barlin und D.D. Perrin, *Quart. Rev.*, 20 (1966) 75.
- 16 M.J. Kabachnik und G.A. Balueva, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Zi*, (1962) 495.
- 17 Die Steuerweite bei den oktaedrischen  $L_2$ -Rhodium-Komplexen [9] ist mehr als doppelt so gross wie bei den von Tolman vorgeschlagenen tetraedrischen Ni-Komplexen.
- 18 H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann und M. Zähres, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 401.
- 19 R. Berger, H. Schenkluhn und B. Weimann, *Trans. Met. Chem.*, 6 (1981) 272.
- 20 P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)* 3 (1982) 33.
- 21 P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn und B. Weimann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 570.
- 22 (a) P. Heimbach und H. Schenkluhn, *Top. Curr. Chem.*, 92 (1980) 45, siehe dort Fig. 1; (b) siehe [6], dort Schema 27.
- 23 T. Himmler und P. Heimbach, unveröffentlicht.
- 24 Hier wurde die Gültigkeit der Additivitätsregel an häufig ganz verschieden wirksamen Alkylgruppen wie Me- und t-Bu-Gruppe gezeigt.
- 25 E. Bye, W.B. Schweizer und J.D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5893.
- 26 H. Bock, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 631.
- 27 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975.