

KINETIK UND MECHANISMUS DER REVERSIBLEN ÖFFNUNG VON METALL–METALL-BINDUNGEN AM BEISPIEL VON $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{PR}$ *

JOSEF SCHNEIDER, MARTIN MINELLI und GOTTFRIED HUTTNER **

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. März 1985)

Summary

The closed tetrahedral clusters $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PR})$ (**1**) reversibly add two-electron donors L to give the compounds $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PR})\text{L}$ (**2**) with an opened Mn–Fe bond. The kinetics of the reaction $\mathbf{1} + \text{L} \rightleftharpoons \mathbf{2}$ have been carefully analyzed under a variety of conditions. The experimental results are consistent with the following mechanistic model:

The closed clusters, **1**, are in equilibrium with their valence tautomeric, unsaturated form with an opened Mn–Fe bond, **1***. The enthalpy of activation ΔH^\ddagger for this process is around 90 kJ/mol, closely comparable with the bond enthalpy of an Mn–Fe bond. The activated complex, **1***, formed in the preequilibrium, consecutively adds L to yield **2**.

The reaction $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{1}$ is initiated by the loss of L. The corresponding enthalpies of activation ($\Delta H^\ddagger \geq 100$ kJ/mol) are within the range expected for the dissociation of L; the entropies of activation are positive in all cases.

This mechanistic model is experimentally substantiated here for the first time. Its basic significance towards the understanding of cluster reactivity is discussed.

Zusammenfassung

Die geschlossen tetraedrisch gebauten Cluster $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PR})$ (**1**) nehmen reversibel Zwei-Elektronen-Donatoren L unter Bildung der kantengeöffneten Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PR})\text{L}$ (**2**) auf. Die Kinetik der Reaktion $\mathbf{1} + \text{L} \rightleftharpoons \mathbf{2}$ wurde in beiden Richtungen unter breiter Variation der Bedingungen eingehend analysiert. Die experimentellen Beobachtungen lassen sich in folgendem mechanistischen Bild deuten:

* Herrn Prof. G. Stone zum 60. Geburtstag gewidmet.

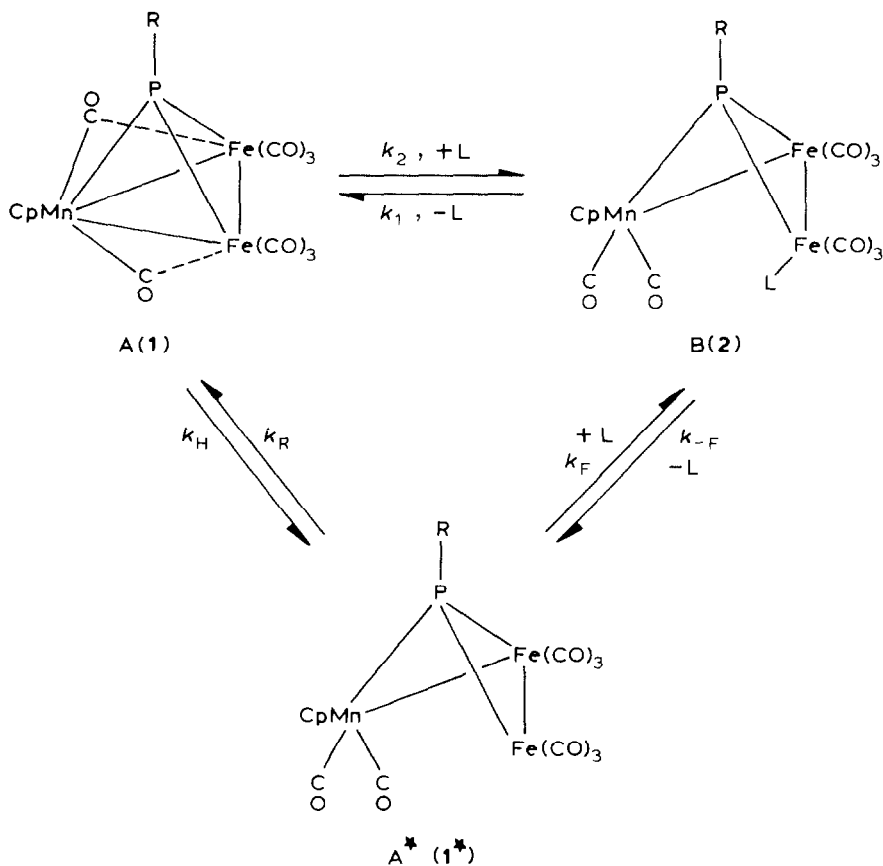
** Korrespondenz-Autor.

Die geschlossenen Cluster **1** stehen mit ihrer valenztautomeren, ungesättigten, kantengeöffneten Form (**1***) im Gleichgewicht. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für diesen Prozess liegt mit etwa 90 kJ/mol im Bereich der Bindungsenthalpie einer Mn-Fe-Bindung. Das im vorgelagerten Gleichgewicht gebildete **1*** addiert dann in der Folge L unter Bildung von **2**.

Die Umwandlung **2** \rightarrow **1** wird durch die Abspaltung von L eingeleitet: Die Aktivierungsenthalpien liegen mit $\Delta H^\ddagger \geq 100$ kJ/mol in dem für die Dissoziation von L erwarteten Bereich; die Aktivierungsentropien sind in allen Fällen deutlich positiv.

Die grundsätzliche Bedeutung dieses hier erstmals experimentell belegten mechanistischen Modells für das Verständnis der Reaktivität von Clustern wird diskutiert.

An den heterometallischen Clustern **1** konnte erstmals die reversible Öffnung von Metall-Metall-Bindungen durch Zwei-Elektronen-Donatoren L nachgewiesen werden [1]. Es konnte gezeigt werden, dass die Umwandlung **1** \rightleftharpoons **2** für viele verschiedene Reste R und Liganden L reversibel verläuft [2].



SCHEMA 1. Alternative Reaktionshypothesen.

Unter den heute bekannten Reaktionen, bei denen Metall–Metall-Bindungen in Clustern durch die Aufnahme von Zwei-Elektronen-Liganden L – teilweise ebenfalls reversibel – geöffnet werden [3–26], zeichnet sich das System $1 \rightleftharpoons 2$ durch seine vollständige Reversibilität aus: die Reaktion des kantengeöffneten Clusters **2** zum geschlossenen Cluster **1** verläuft thermisch ausschliesslich unter Eliminierung von L und Bildung von **1** ohne die ebenfalls denkbare Bildung substituierter Derivate von **1**. Redoxinduzierte, reversible Clusteröffnungsprozesse [27,28] werden dabei nicht beobachtet.

Wegen der meist unzureichenden Selektivität reversibler Clusteröffnungsreaktionen ist bislang keine detaillierte, mechanistische Untersuchung für solche Prozesse publiziert worden. Zwar wurde über die Spaltung von Metall–Metall-Bindungen in zweikernigen Verbindungen, insbesondere nach photochemischer Aktivierung, berichtet [29,30], für höherkernige Verbindungen jedoch, die mit ihren geschlossenen Metallflächen erst eigentlich den Clustern zuzurechnen sind, liegt kaum Material vor. Die Öffnung von Metall–Metall-Bindungen unter Aufnahme von Liganden im Sinne von $1 \rightarrow 2$ entspricht einer nur Clustern möglichen neuen Reaktionsweise, in der ein Cluster quasi seine “innere Oberfläche” für die Aufnahme des Substrats verwendet. Auch die Umwandlung $2 \rightarrow 1$ ist eine clusterspezifische Reaktion. Beide Reaktionsweisen haben allgemeine Bedeutung, da sie einmal Elementarschritten der Aufnahme und Abgabe von Substraten durch Cluster entsprechen und da auch Ligandsubstitutionsprozesse an Clustern über analoge Mechanismen abzulaufen vermögen [31].

Schon früher war für die Umwandlung $1 \rightarrow 2$ in einer vorläufigen kinetischen Untersuchung für die Öffnungsreaktion ein assoziativer Prozess und für die Rückreaktion ein dissoziativer Prozess nachgewiesen worden [1]. Es scheint plausibel anzunehmen, dass die Rückreaktion $2 \rightarrow 1$ dissoziativ unter Abspaltung des Liganden L erfolgt. Andererseits könnte eine assoziative Öffnungsreaktion $1 \rightarrow 2$ entweder direkt in Sinne eines nucleophilen Angriffs von L auf **1** oder, alternativ, über ein kantengeöffnetes und damit koordinativ ungesättigtes Valenztautomer von **1** im Sinne von A^* (Schema 1) erfolgen. Letzterer Reaktionsweg ist wegen des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität sicherlich wahrscheinlicher.

Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war es, zwischen diesen Reaktionsalternativen experimentell zu entscheiden.

Als Methode zur zeitabhängigen Konzentrationsbestimmung von **1** und **2** eignen sich Extinktionsmessungen sowohl im sichtbaren wie auch im infraroten Spektralbereich. Beide Methoden wurden eingesetzt. Figur 1 zeigt die zeitliche Änderung des Elektronenspektrums von **1d** mit $P(C_6H_5)_3$ (Bildung von **2d**). Zwei isosbestische Punkte belegen, dass keine Neben- oder Folgereaktionen zu beobachten sind. Für die kinetischen Messungen selbst ist die IR-Spektroskopie noch bequemer einzusetzen, da die Cluster vom Typ **1** eine intensive, kurzwellige Absorption (z.B. 2025 cm^{-1} bei **1d**) haben, die den Clustern **2** fehlt [32]. Das Gleichgewicht zwischen **1** und **2** wurde sowohl ausgehend von **2** als auch von **1** und L untersucht.

Kinetische Messungen unter Bedingungen nach zweiter Ordnung

Für die Reaktion $A + L \rightleftharpoons B$ (Schema 1) findet sich in einem Bereich des Konzentrationsverhältnisses $[L]/[A] \leq 5$ (Bedingungen nach 2. Ordnung) das Zeitgesetz (Gl. 1):

$$-d[A]/dt = k_2[A][L] - k_1[B] \quad (1)$$

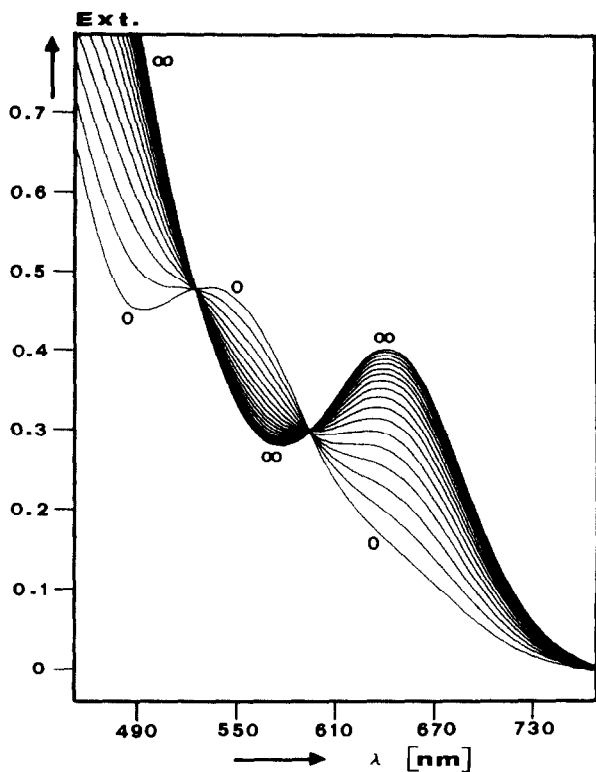


Fig. 1. Zeitliche Änderung des Elektronenspektrums im Bereich von 450 bis 760 nm der Assoziationsreaktion von **1d** mit $P(C_6H_5)_3$ zu **2d** in Toluol bei $19^\circ C$.

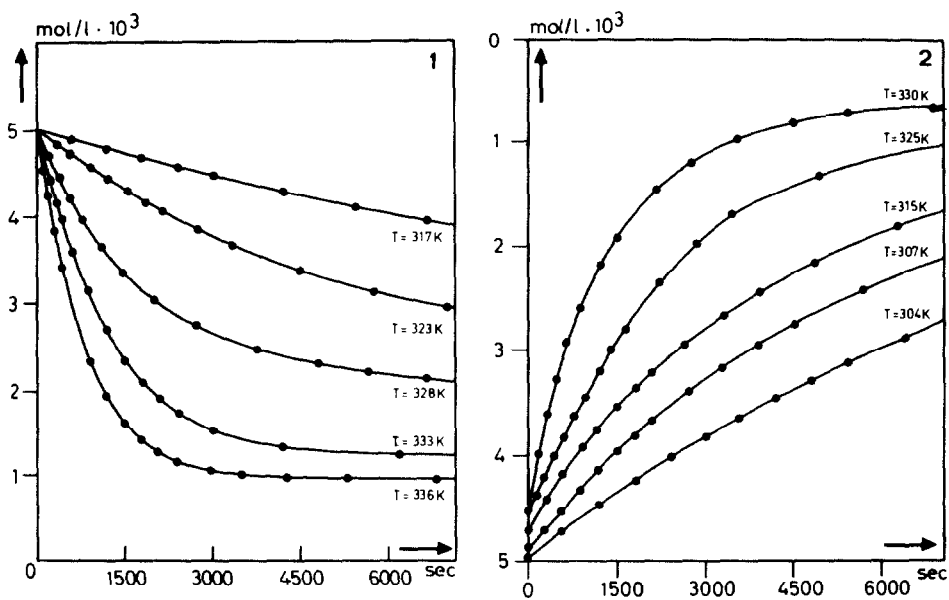


Fig. 2. Zeitlicher Konzentrationsverlauf des Systems **2e/1e** bei verschiedenen Temperaturen in Toluol (● = Messpunkte, — berechnete Kurve, Gl. 1); 1 = Dissoziation, 2 = Assoziation.

TABELLE 1a

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 DER DISSOZIATIONSREAKTION VON **2** (**2a–2f**) IN TOLUEN

System ^a		halb geöffn. Cluster 2 (mmol l ⁻¹)	IR ^b (cm ⁻¹)	Temp. (°C)	$k_1 \times 10^4$ (s ⁻¹)
2a/1a	A	5.73	2059+	32	0.08
	A	5.73	2059+	55	1.78
	A	5.73	2059+	63	4.61
	A	5.73	2059+	73	14.36
2b/1b	B	1.29		36	0.27
	A	3.63	2059+	46	1.17
	B	1.29		50	1.86
	B	1.29		52	2.59
	B	1.29		61	8.6
	A	3.63	2059+	65	13.8
2c/1c	A	2.27	2058+	38	0.80
	A	2.27	2058+	46	2.87
	A	2.27	2058+	54	9.81
	A	2.27	2058+	58	19.8
2d/1d	B	1.76		50	0.35
	B	1.76		67	3.16
	B	1.76		73	6.60
	B	1.76		75	7.50
2e/1e	A	5.10	2060+	44	0.31
	A	5.10	2060+	50	0.79
	A	5.10	2060+	55	1.83
	A	5.10	2060+	60	4.37
	A	5.10	2060+	63	6.54
2f/1f	A	6.24	2060.5+	45	0.09
	A	6.24	2060.5+	52	0.23
	A	6.24	2060.5+	63	0.91
	A	6.24	2060.5+	75	3.43

^a A: Messung durch IR-Spektroskopie; B: Messung durch UV-Spektroskopie. ^b Bei dieser Schwingung erfolgte die IR-Messung (+ = Entstehen der Bande).

Über einen Konzentrationsbereich von [A] (1.7–3.4 mM) und [L] (1.7–7.0 mM) wird Gl. 1 sehr gut erfüllt. Die Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate auf der Basis der integrierten Form dieses Zeitgesetzes zeigte in keinem Fall systematische Abweichungen. Figur 2 belegt dies mit einem Beispiel.

Die aus den kinetischen Daten berechneten Gleichgewichtskonstanten stimmen sehr gut mit den aus der Gleichgewichtskonzentration ermittelten Gleichgewichtskonstanten überein. Dieses Ergebnis findet man unabhängig von der Art von L wie auch von der Art von R im geschlossenen Cluster 1. Mit den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich lineare $\ln k/(T^{-1})$ -Arrhenius-Plots. In Tabelle 2 sind die Aktivierungsparameter zusammengestellt. Die Aktivierungsparameter für die Dissoziationsreaktion **2** → **1** sind im Einklang mit einer dissoziativen Abspaltung von L im geschwindigkeitsbestimmen-

TABELLE 1b

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_2 DER ASSOZIATIONSREAKTION VON **1** (**1a–1f**) MIT $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ IN TOLUEN

System ^a		geschlossener Cluster 1 (mmol l ⁻¹)	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (mmol l ⁻¹)	IR ^b (cm ⁻¹)	Temp. (°C)	k_2 (l/mol s)
1a/2a	A	3.50	7.0	2059–	25	0.02
	A	3.50	7.0	2059–	43	0.09
	A	3.50	7.0	2059–	57	0.28
	A	3.50	7.0	2059–	69	0.54
1b/2b	A	3.39	7.0	2059–	17	0.02
	A	3.39	7.0	2059–	33	0.05
	B	1.70	3.4		36	0.05
	B	1.70	3.4		40	0.08
	A	3.39	7.0	2059–	43	0.09
	A	3.39	7.0	2059–	55	0.22
1c/2c	A	3.37	7.0	2058–	37	0.06
	A	3.37	7.0	2058–	43	0.10
	A	3.37	7.0	2058–	52	0.17
	A	3.37	7.0	2058–	68	0.41
1d/2d	B	1.70	3.4		20	0.01
	B	0.85	1.7		25	0.03
	B	1.70	3.4		27	0.03
	A	3.40	7.0	2062–	28	0.04
	B	1.70	3.4		40	0.11
	A	3.40	7.0	2062–	40	0.10
	B	1.70	1.7		61	0.87
1e/2e	A	3.07	6.0	2060–	31	0.03
	A	3.07	6.0	2060–	34	0.03
	A	3.07	6.0	2060–	42	0.06
	A	3.07	6.0	2060–	52	0.13
	A	3.07	6.0	2060–	57	0.18
1f/2f	A	3.02	6.3	2060.5–	42	0.05
	A	3.02	6.3	2060.5–	48	0.08
	A	3.02	6.3	2060.5–	54	0.13
	A	3.02	6.3	2060.5–	65	0.29

^a A: Messung durch IR-Spektroskopie; B: Messung durch UV-Spektroskopie. ^b Bei dieser Schwingung erfolgte die IR Messung (– = Verschwinden der Bande).

den Schritt: Die Aktivierungsentropien sind durchweg positiv und die Grösse der Aktivierungsenthalpien (108–156 kJ/Mol) ist in einem Bereich, der der Bindungsenthalpie derartiger Fe–L-Bindungen durchaus entspricht. Die durchschnittliche Bindungsenthalpie einer Fe–CO Bindung wird mit 116 kJ/Mol angegeben; für die Aktivierungsenthalpien der dissoziativen Fe–CO Spaltung werden Werte um 170 kJ/Mol gefunden [33]. Die Interpretation der entsprechenden Parameter für die Reaktion **1** → **2** ist schwieriger, weil, wie unten gezeigt werden wird, die Geschwindigkeitskonstante k_2 eine zusammengesetzte Grösse ist.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen stellen sicher, dass weder die Reste R noch die Liganden L eine grundsätzliche Änderung des Mechanismus induzieren.

TABELLE 2

AKTIVIERUNGSPARAMETER ΔH^\ddagger UND ΔS^\ddagger DER REAKTION $1 + L \rightleftharpoons 2$ MIT VERSCHIEDENEN RESTEN R AM μ_3 -P-ATOM UND VERSCHIEDENEN LIGANDEN L

System	Rest R	Ligand L
1a/2a	CH ₃	P(C ₆ H ₅) ₃
1b/2b	C ₂ H ₅	P(C ₆ H ₅) ₃
1c/2c	n-C ₄ H ₉	P(C ₆ H ₅) ₃
1d/2d	C ₆ H ₅	P(C ₆ H ₅) ₃
1e/2e	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	P(C ₆ H ₅) ₃
1f/2f	CH ₂ C ₆ H ₅	P(C ₆ H ₅) ₃
1d/2g	C ₆ H ₅	P(C ₆ H ₁₁) ₃
1d/2h	C ₆ H ₅	P(C ₆ H ₅) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃)
1d/2i	C ₆ H ₅	P(C ₆ H ₅) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃)
1d/2j	C ₆ H ₅	P(C ₆ H ₅)(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂
1d/2k	C ₆ H ₅	P(OC ₆ H ₅) ₃
1d/2m	C ₆ H ₅	As(C ₆ H ₅) ₃
1d/2o	C ₆ H ₅	Sb(C ₆ H ₅) ₃
1b/2n	C ₂ H ₅	Sb(C ₆ H ₅) ₃

System	Assoziation		Dissoziation	
	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)
1a/2a	60.4 ± 0.4	-73.6 ± 1.5	108.0 ± 0.5	11.5 ± 1.6
1b/2b	52.5 ± 2.1	-90.6 ± 6.8	115.3 ± 1.4	40.5 ± 4.2
1c/2c	48.3 ± 1.6	-111.7 ± 5.0	138.7 ± 1.7	122.0 ± 5.3
1d/2d	78.0 ± 3.6	-14.3 ± 1.2	113.4 ± 2.4	20.2 ± 1.8
1e/2e	60.8 ± 1.2	-76.1 ± 4.1	142.2 ± 3.9	116.5 ± 10
1f/2f	62.8 ± 1.9	-70.5 ± 5.6	108.4 ± 1.2	88.4 ± 4.1
1d/2g	48.6 ± 2.7	-117.2 ± 7.4		
1d/2h	89.6 ± 4.3	-13.4 ± 1.1	101.8 ± 1.7	18.4 ± 2.9
1d/2i	56.9 ± 2.5	-94.2 ± 3.2	145.1 ± 2.9	142.8 ± 7.4
1d/2j	66.6 ± 1.7	-64.7 ± 4.2		
1d/2k	61.9 ± 2.3	-79.1 ± 5.8		
1d/2m	60.0 ± 3.7	-79.6 ± 5.5	144.6 ± 5.2	189.6 ± 15
1d/2o	54.8 ± 2.8	-98.1 ± 7.8	155.7 ± 4.0	225.5 ± 12
1b/2n	67.3 ± 2.1	-51.7 ± 5.8	136.4 ± 3.8	167.8 ± 11

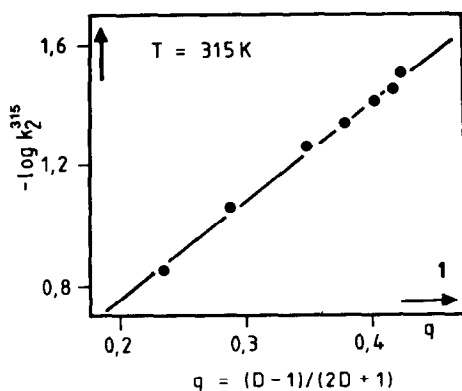


Fig. 3. Graphische Darstellung von $\log k_2$ gegen den Polaritätsparameter q der Umsetzung von **1d** mit Triphenylphosphan bei 42°C in Solvensgemischen aus Toluol und 1,2-Dichlorethan.

TABELLE 3

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ZWEITER ORDNUNG k_2 DER UMSETZUNG VON **1d** MIT TRIPHENYLPHOSPHAN IN TOLUEN (T)/1,2-DICHLORETHAN (DE) LÖSUNGSMITTELGEMISCHEN BEI 42°C (**1d** 3.0 mmol l⁻¹; P(C₆H₅)₃ 6.32 mmol l⁻¹)

T/DE	D^a	$q = (D - 1)/(2D + 1)$	k_2 (l/mol s)
1/0	2.335	0.235	0.142(2)
9/1	3.043	0.288	0.0871(8)
7/3	4.458	0.349	0.0555(8)
1/1	5.873	0.382	0.0455(3)
3/7	7.288	0.404	0.0390(3)
1/9	8.703	0.419	0.0353(4)
0/1	9.410	0.424	0.0290(2)

^a Dielektrizitätskonstante [39].

Dass auch die Polarität des Lösungsmittels den Reaktionsverlauf grundsätzlich nicht verändert, zeigen Messungen in Lösungsmitteln von verschiedener Polarität [32], für die eine Messreihe in Toluol/1,2-Dichlorethan Gemischen in Fig. 3 als Beispiel angeführt ist. Es zeigt sich, dass in polaren Lösungsmitteln k_1 (Gl. 1) im Verhältnis zu k_2 in dem experimentell zugänglichen Temperaturbereich so klein wird, dass seine Grösse nicht mehr bestimmt werden kann und der Reaktionsverlauf über viele Halbwertszeiten nur durch den ersten Term der Gl. 1 bestimmt wird.

Für die formale Geschwindigkeitskonstante k_2 ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Kirkwood'schen Polaritätsparameter $(D - 1)/(2D + 1)$ (D = Dielektrizitätskonstante; Figur 3 und Tabelle 3).

Übereinstimmend mit dem hier angegebenen Beispiel bringen alle Messungen in Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen unterschiedlicher Polarität zwei Ergebnisse [32]:

- Der Reaktionsverlauf wird durch eine Veränderung der Polarität nicht grundsätzlich geändert.
- Auf der Basis des Zeitgesetzes in Gl. 1 muss der Übergangszustand der Umwandlung **1** → **2** weniger polar sein als der Ausgangszustand.

Kinetische Untersuchung der Reaktion **1** → **2** unter Bedingungen 1. Ordnung

Während bei kleinen Ligandüberschüssen, d.h. bei einem Verhältnis $[L]/[A] \leq 10$ Gl. 1 den Zeitverlauf innerhalb der Fehlergrenzen in allen Fällen widerspruchsfrei beschreibt, beweist dies noch nicht, dass die Reaktion **A** → **B** im Sinne der nucleophilen Öffnung einer Metall–Metall-Bindung durch L in einem Schritt erfolgt. Ein vorgelagertes Gleichgewicht unter Bildung eines aktivierten Edukts im Sinne von **A*** (Schema 1) könnte sich je nach der relativen Höhe der Aktivierungsbarrieren für die Umwandlung **A** → **A*** → **B** eventuell gar nicht oder erst bei sehr hohen Ligandüberschüssen bemerkbar machen. Setzt man **1** mit L in sehr hohem Überschuss an L (> 10) und ausserdem bei Temperaturen um, bei denen das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte **2** liegt, so reduziert sich das Zeitgesetz in Gl. 1 um diesen zweiten Term. Falls aber Gl. 1 unter allen Bedingungen gilt, muss k_2 von diesen Bedingungen unabhängig sein. Andernfalls ist k_2 durch k_{exp} zu ersetzen, aus dessen

(Fortsetzung s. S. 85)

TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_{exp} UND $k_{\text{exp}}[\text{L}]$ DER UMSETZUNG VON **1d** BZW. **1a** MIT VERSCHIEDENEN ZWEIFELEKTRONEN LIGANDEN L BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN IN TOLUEN

Cluster/ Ligand	Cluster (mmol l ⁻¹)	Ligand (mmol l ⁻¹)	Temp. (°C)	k_{exp} (l/mol s)	$10^4 k_{\text{exp}}[\text{L}]$ (s ⁻¹)	
1d /P(C ₆ H ₅) ₃	3.086	3.086	5	0.00200	0.0617	
	3.086	245	5	0.00190	4.66	
	3.086	650	5	0.00135	8.78	
	3.086	860	5	0.00112	9.63	
	3.000	3.000	7	0.00290	0.087	
	3.000	300	7	0.00186	5.58	
	3.000	600	7	0.00153	9.18	
	3.000	1000	7	0.00108	10.80	
	3.086	3.086	12	0.00532	0.160	
	3.086	245	12	0.00328	8.04	
	3.086	650	12	0.00258	16.77	
	3.086	860	12	0.00228	19.61	
	3.086	3.086	17	0.00650	0.200	
	3.086	100	17	0.00618	6.18	
	3.086	300	17	0.00473	14.19	
	3.086	600	17	0.00403	24.18	
	3.086	1000	17	0.00347	34.70	
	3.000	3.000	19	0.01533	0.459	
	3.000	62	19	0.01380	8.56	
	3.000	244	19	0.01062	25.91	
3.000	478	19	0.00932	44.55		
3.000	750	19	0.00718	53.85		
1d /P(C ₆ H ₅) ₂ - (<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃)	3.000	3.000	7	0.00260	0.078	
	3.000	100	7	0.00253	2.53	
	3.000	300	7	0.00163	4.89	
	3.000	600	7	0.00136	8.16	
	3.000	1000	7	0.00105	10.50	
	3.086	3.086	12	0.00549	0.169	
	3.086	200	12	0.00435	8.70	
	3.086	600	12	0.00315	18.90	
	3.086	900	12	0.00243	21.87	
	3.086	3.086	17	0.00806	0.078	
	3.086	245	17	0.00626	15.34	
	3.086	600	17	0.00519	31.14	
	3.086	860	17	0.00398	34.23	
	1d /P(C ₆ H ₅) ₂ - (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃)	3.000	3.000	7	0.00360	0.108
		3.000	80	7	0.00315	2.52
3.000		200	7	0.00249	4.98	
3.000		400	7	0.00201	8.04	
3.090		3.090	12	0.00714	0.221	
3.090		200	12	0.00613	12.26	
3.090		400	12	0.00396	15.84	
3.090		600	12	0.00320	19.20	
3.188		3.188	17	0.01163	0.371	
3.188		80	17	0.00984	7.87	
3.188		200	17	0.00950	19.00	
3.188		400	17	0.00713	28.52	
3.188		550	17	0.00624	34.32	

(fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Cluster/ Ligand	Cluster (mmol l ⁻¹)	Ligand (mmol l ⁻¹)	Temp. (°C)	k _{exp} (l/mol s)	10 ⁴ k _{exp} [L] (s ⁻¹)
1d /Sb(C ₆ H ₅) ₃	3.090	3.090	6	0.00295	0.091
	3.090	200	6	0.00235	4.70
	3.090	400	6	0.00204	8.16
	3.090	800	6	0.00151	12.08
	3.090	1000	6	0.00142	14.20
	3.000	3.000	7	0.00345	0.103
	3.000	100	7	0.00324	3.24
	3.000	300	7	0.00261	7.83
	3.000	600	7	0.00232	13.92
	3.000	1000	7	0.00176	17.60
	3.090	3.090	16	0.00667	0.206
	3.090	300	16	0.00477	14.31
	3.090	600	16	0.00368	22.08
	3.090	900	16	0.00311	28.00
	3.000	3.000	17	0.01281	0.384
	3.000	100	17	0.01152	11.52
	3.000	300	17	0.00760	22.80
	3.000	600	17	0.00648	38.88
	3.000	1000	17	0.00521	52.10
	1a /P(C ₆ H ₅) ₃	3.015	3.015	10	0.01160
3.015		100	10	0.01010	10.10
3.015		300	10	0.00682	20.46
3.015		600	10	0.00515	30.90
3.015		3.015	13	0.02700	0.814
3.015		100	13	0.02070	20.70
3.015		300	13	0.01230	36.90
3.015		500	13	0.00942	47.10
3.015		700	13	0.00781	54.67
3.015		3.015	18	0.03230	0.974
3.015		100	18	0.02660	26.60
3.015		200	18	0.02300	46.00
3.015		300	18	0.02020	60.60
3.015		400	18	0.01750	70.00

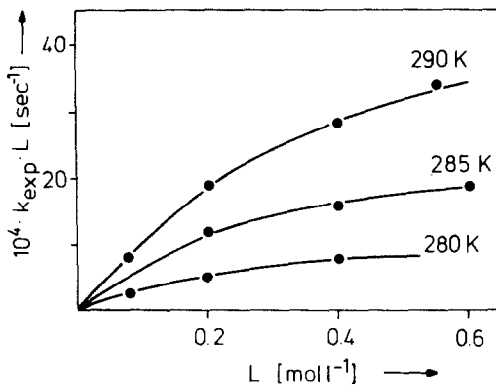


Fig. 4. Auftragung von $k_{\text{exp}}[L]$ gegen $[L]$ für die Reaktion von **1d** mit überschüssigem $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen.

möglicher Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen dann auf das tatsächlich vorliegende Zeitgesetz geschlossen werden kann. Es ergibt sich damit Gl. 2:

$$d[B]/dt = k_{\text{exp}}[A][L] \quad (2)$$

Bei hohen Ligandüberschüssen ist dabei $k_{\text{exp}}[L]$ eine Geschwindigkeitskonstante nach pseudoerster Ordnung. Würde $k_{\text{exp}} = k_2 = \text{konstant}$ gelten, so müsste die Auftragung von $k_{\text{exp}}[L]$ gegen $[L]$ linear sein. Figur 4 zeigt aber, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen L Überschüssen zunehmend unabhängig von $[L]$ wird. Dieses Verhalten wird für alle hier untersuchten Reaktionen beobachtet (Tabelle 4). Die Auftragungen von $1/k_{\text{exp}}$ gegen $[L]$ sind dagegen linear (Fig. 5).

Folgendes Zeitgesetz einer Reaktion, die im Sinne von Schema 1 auf dem Weg $A \rightarrow A^* \rightarrow B$ erfolgt, lässt sich nun formulieren, wobei A^* eine reaktive Zwischenstufe ist und durch L unter Bildung von B abgefangen wird.



Unter Anwendung des Quasi-Stationärprinzips für A^* [34–36] folgt dann:

$$d[B]/dt = (k_H k_F / k_R [A][L]) / (1 + (k_F / k_R)[L]) \quad (4)$$

und mit Gl. 2 ergibt sich:

$$k_{\text{exp}}[A][L] = \{(k_H k_F / k_R)[A][L]\} / (1 + (k_F / k_R)[A]) \quad (5)$$

TABELLE 5

STEIGUNGEN (k_H) UND BETRÄGE DER ORDINATENABSCHNITTE ($| -k_R / k_F |$) ENTSPRECHEND GL. 6 DER UMSETZUNG VON **1d** BZW. **1a** MIT VARIABLEN ÜBERSCHÜSSEN AN L BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN IN TOLUEN

Cluster	Ligand	Temp. (°C)	k_H (s^{-1})	$ -k_R / k_F $ (mol l^{-1})	r^a
1d	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	5	0.0014	0.569	0.9873
		7	0.0018	0.598	0.9952
		12	0.0035	0.705	0.9812
		17	0.0070	0.808	0.9907
		19	0.0106	1.060	0.9854
1d	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	7	0.0017	0.649	0.9903
		12	0.0040	0.703	0.9968
		17	0.0069	0.828	0.9864
1d	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	7	0.0018	0.491	0.9972
		12	0.0041	0.554	0.9603
		17	0.0072	0.619	0.9833
1d	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	6	0.0027	0.914	0.9967
		7	0.0036	1.027	0.9930
		16	0.0052	0.782	0.9989
		17	0.0084	0.681	0.9819
1a	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	10	0.0056	0.485	0.9976
		13	0.0075	0.583	0.9956
		18	0.0154	0.673	0.9979

^a r = Korrelationskoeffizient.

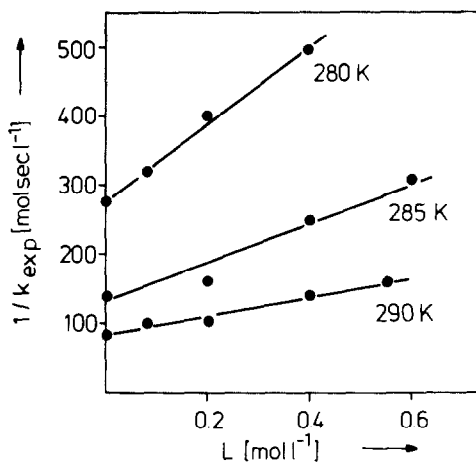


Fig. 5. Diagramm $[L]$ gegen $1/k_{\text{exp}}$ der Umsetzung von **1d** mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ in Toluol bei drei verschiedenen Temperaturen.

Umgeformt lautet Gl. 5:

$$[L] = k_{\text{H}}(1/k_{\text{exp}}) - (k_{\text{R}}/k_{\text{F}}) \quad (6)$$

Auftragungen von $[L]$ gegen $1/k_{\text{exp}}$ sollten linear sein, wie dies experimentell gefunden wird. Der vorgeschlagene Mechanismus (Gl. 3) ist also im Einklang mit allen experimentellen Daten (Tabelle 5). Aus der Steigung und den Achsenabschnitten wurden k_{H} und das Verhältnis $k_{\text{F}}/k_{\text{R}}$ bestimmt (Tabelle 5). Figur 5 belegt dies für das System **1d** mit Diphenyl-*o*-tolylphosphan als Ligand bei drei verschiedenen Temperaturen.

Das in Gl. 1 angegebene Geschwindigkeitsgesetz muss also modifiziert werden. Es gilt nur für kleine Ligandüberschüsse; es erfüllt die Forderung nach Konstanz in einem zwar breiten, aber doch begrenzten Bereich des Konzentrationsverhältnisses der Reaktanden. Solange der Term $(k_{\text{F}}/k_{\text{R}})[L]$ im Nenner von Gl. 5 klein gegen 1 ist, gilt näherungsweise $k_{\text{exp}} = (k_{\text{H}}k_{\text{F}})/k_{\text{R}} = k_2$. Damit vereinfacht sich Gl. 5 zu Gl. 1. Die Gl. 6 zeigt, dass k_{H} als Steigung der Geraden entsprechend Fig. 5 und $-k_{\text{R}}/k_{\text{F}}$ als Achsenabschnitt erhalten werden kann. Während so k_{R} und k_{F} nicht getrennt bestimmt werden können, lässt sich k_{H} als Geschwindigkeitskonstante der zur Bildung des energiereichen Zwischenprodukts führenden Reaktion aus dem Experiment entnehmen. Bei gegebener Temperatur muss k_{H} unabhängig von der Art der Liganden L sein. Tabelle 5 zeigt, dass diese Forderung gut erfüllt ist. Dies ist ein weiterer wichtiger Hinweis auf die Richtigkeit des Ansatzes. Aus der Auftragung von $\ln k_{\text{H}}$ gegen $1/T$ folgt für die Bildung des reaktiven Zwischenprodukts aus **1d**: ΔH^\ddagger 93 kJ/Mol; ΔS^\ddagger 34 J/Mol K. Für **1a** ergibt sich: ΔH^\ddagger 85 kJ/Mol; ΔS^\ddagger 13 J/Mol K.

Der Betrag von ΔH^\ddagger macht als Prozess der Aktivierung von **1** die Öffnung einer Metall-Metall-Bindung wahrscheinlich. Metall-Metall-Bindungen in Clustern von 3d-Metallen haben Bindungsenthalpien um 80 bis 100 kJ/Mol [37,8]. Auch die positive Aktivierungsentropie passt zu dieser Deutung, da die kantengeöffnete Spezies mehr Bewegungsfreiheit besitzt als die dichter gepackte, geschlossene Form.

Damit ist wahrscheinlich gemacht, dass die geschlossenen Cluster **1** mit ihrer kantengeöffneten Form in einem valenztautomeren Gleichgewicht stehen, wobei allerdings nahezu nur die geschlossene Form **1** im Gleichgewicht vorliegt. Im Sinne von Schema 1 stehen die geschlossenen Cluster A also mit ihrer aktivierten, kantengeöffneten Form A* im Gleichgewicht. Durch die Umsetzung mit L wird A* unter Bildung von B abgefangen und durch die hier vorgestellte kinetische Analyse nachgewiesen. Es kann als sicher gelten, dass das hier nachgewiesene Wechselspiel zwischen kantengeschlossenen und kantengeöffneten Formen von **1** ein Prinzip ist, das die Eigenschaften auch vieler anderer Cluster bestimmt [31].

Experimenteller Teil

Die für die kinetischen Untersuchungen verwendeten Komplexe wurden nach bereits bekannten Methoden synthetisiert (siehe Tabelle 6). Die Liganden $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Fa. Ega), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Fa. Merck), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ (Fa. Sirem) und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [38] wurden jeweils zweimal umkristallisiert, während $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (Fa. Ega) über Molekularsieb getrocknet und über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen abdestilliert wurde. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden unter Luftausschluss getrocknet und anschliessend über eine 1m-Vigreux-Kolonnen destilliert.

Die photometrischen Geschwindigkeitsbestimmungen wurden direkt in der tem-

TABELLE 6

SYNTHESEMETHODEN DER KOMPLEXE

Komplex		Literatur
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{CH}_3)$	(1a)	42
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)$	(1b)	41
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$	(1c)	41
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$	(1d)	40
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$	(1e)	41
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	(1f)	32
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2a)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2b)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2c)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2d)	1
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2e)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2f)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	(2g)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	(2h)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	(2i)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	(2j)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	(2k)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$	(2l)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2m)	2
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2n)	2
$\text{Cp}(\text{Co})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	(2o)	2

perierten Messküvette (Fa. Hellma, 0.2 cm) an einem CARY-17 Gerät durchgeführt. Die Messküvette befand sich in einem temperierbaren Küvettenhalter.

Die kinetischen Untersuchungen im IR-Bereich wurden in verschiedenen IR-Küvetten der Fa. Perkin-Elmer (CaF_2 , 0.5 mm; NaCl, 0.5 mm; Irtran, 0.5 mm) durchgeführt, die in einen speziell angefertigten Aluminiumblock zur Thermostatisierung eingelassen waren. Die Aufnahmen erfolgten am IR-Gerät IMR-40 der Fa. Zeiss. Zur Thermostatisierung diente der Umwälzthermostat K2D der Firma Lauda (Temperaturkonstanz $\pm 0.01^\circ\text{C}$). Die Temperaturen wurden während (IR) bzw. vor und nach der Umsetzung (UV) mit geeichten Thermistoren bestimmt.

Die sehr gute Beständigkeit der Cluster **1** und der verschiedenen Liganden gestattete die Herstellung von Stammlösungen, die bei -28°C aufbewahrt wurden. Diese Cluster-, bzw. Ligandstammlösungen wurden vor der Messung temperiert, in einem temperierbaren Schlenkgefäß unter Luftausschluss im richtigen Verhältnis gemischt und unmittelbar in die Messküvetten überführt. Zur Verfolgung der Dissoziationsreaktion wurden die Proben der halb geöffneten Cluster **2** vor der Messung frisch in ein temperiertes Gefäß eingewogen und in der berechneten Menge an thermostatisiertem Solvens gelöst. Diese Lösung wurde dann unmittelbar in die Messküvette überführt.

Die kinetischen Messungen wurden generell über 6 bis 12 Halbwertszeiten durchgeführt.

Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter wurden an dem Computer ECLIPSE der Fa. Data General mit selbst erstellten Rechenprogrammen ermittelt. Die experimentellen Daten sind in den Tabellen 1–5 zusammengefasst. Tabelle 1 stellt die mittels UV- und IR-Spektroskopie erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für verschiedene Systeme **1/2** bei variabler Temperatur zusammen. In Tabelle 2 finden sich die Aktivierungsparameter der Assoziations- und der Dissoziationsreaktion. Tabelle 3 zeigt die Abhängigkeit von k_2 von der Polarität des Lösungsmittels. In den Tabellen 4 und 5 sind die unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowohl für die Gesamtreaktion wie auch für Teilreaktionen enthalten.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Karl Wieghardt für viele hilfreiche Hinweise. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der chemischen Industrie, Frankfurt am Main, sind wir für die finanzielle Unterstützung dankbar.

Literatur

- 1 G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. v.Seyerl und L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 82; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 76.
- 2 (a) J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917; (b) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Cryst. Struct. Comm.*, 11 (1982) 1227.
- 3 U. Krürke und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2829.
- 4 L.F. Dahl und D.L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2450.
- 5 C.R. Eady, P.D. Gavens, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta, M.J. Mays, A.G. Orpen, A.V. Rivera, G.M. Sheldrick und M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1972) C43.
- 6 P.F. Heveldt, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und K.H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 640.

- 7 J.J. Guy und G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. (B)*, 34 (1978) 1725.
- 8 *Transition Metal Clusters*, B.F.G. Johnson (Ed.), John Wiley and Sons Pub., Chichester, 1980.
- 9 L.J. Farrugia, J.A.K. Howard, P. Mitprachachon, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 155.
- 10 L.J. Farrugia, J.A.K. Howard, P. Mitprachachon, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 162.
- 11 A.J. Carty, S.A. MacLaughlin und N.J. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) C27.
- 12 J.R. Fox, W.L. Gladfelder, G.L. Geoffroy, I. Tavanaiepour, S. Abdel-Mequid und V.W. Day, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3230.
- 13 J.S. Field, R.J. Haines, D.N. Smit, K. Natarajan, O. Scheidsteiger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C23.
- 14 D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, *Organometallics*, 1 (1982) 499.
- 15 F. Richter und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 1 (1982) 756.
- 16 D. Braga, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W.J.H. Nelson, J.N. Nicholls und M.D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 966.
- 17 D.H. Farrar, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und M.J. Rosales, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 2051.
- 18 G. Süss-Fink, U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 59.
- 19 R.G. Goudsmit, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und K.H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 640.
- 20 L.J. Farrugia, M. Green, D.R. Hankey, A.G. Orpen und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 310.
- 21 B.F.G. Johnson, J. Lewis, W.J.H. Nelson, J.N. Nicholls und M.D. Vargas, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 255.
- 22 B.F.G. Johnson, J. Lewis, J.N. Nicholls, J. Puga, P.R. Raithby, M.J. Rosales, M. McPartlin und W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 277.
- 23 R.D. Adams und L.W. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 235.
- 24 R.D. Adams, I.T. Horvath, K. Natarajan, *Organometallics*, 3 (1984) 1540.
- 25 K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 976.
- 26 A. Poe und V.C. Sekhar, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5034.
- 27 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 47.
- 28 L. Marko, B. Marko-Monostory, T. Madach und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 225; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 226.
- 29 A. Fox und A. Poe, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2497.
- 30 A.E. Stieglmann, D.R. Tyler, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 61 und die dort enthaltenen Referenzen.
- 31 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
- 32 J. Schneider, Dissertation, Universität Konstanz, 1982.
- 33 H.A. Skinner und J.A. Connor, *Pure and Appl. Chem.*, 57 (1985) 79; für die Bindungsenthalpie einer Metall-Phosphan-Bindung siehe: G. Al-Takhin, J.A. Connor, G. Pilcher und H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 263.
- 34 M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, 85 (1913) 329.
- 35 L.P. Hammet, *Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1973).
- 36 A.A. Frost, R.G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen Homogener Chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1964).
- 37 J. Lewis und B.F.G. Johnson, *Pure and Appl. Chem.*, 44 (1975) 43.
- 38 K. Issleib und A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 277 (1954) 258.
- 39 H. Fischer und A. Ruhs, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 181.
- 40 (a) G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1161; (b) G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 161.
- 41 J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 989.
- 42 G. Mohr, Dissertation, Technische Universität München, 1978.