

KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEX-REAKTIONEN

XXII *. KONKURRENZ ZWISCHEN DISSOZIATIVEM UND ASSOZIATIVEM MECHANISMUS BEI DER REAKTION VON PENTACARBONYL(DIPHENYLCARBEN)WOLFRAM MIT NITRILEN

HELMUT FISCHER* und SIEGFRIED ZEUNER

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

(Eingegangen den 19. Dezember 1986)

Summary

The reaction of pentacarbonyl(diphenylcarbene)tungsten, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ (I), with organyl nitriles, $\text{RC}\equiv\text{N}$ (II) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ -*p* (a), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -*p* (b), Ph (c), Me (d), Bu^t (e)), yields the insertion product $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{CPh}_2]$ (III), the nitrile complexes $(\text{CO})_5\text{WN}\equiv\text{CR}$ (IV) and *cis*- $(\text{CO})_4\text{W}(\text{N}\equiv\text{CR})_2$ (V) and diphenyl ketene, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. The product distribution depends on the type and the concentration of the organyl nitrile II. At constant temperature, the yield of III increases and that of IV as well as that of diphenyl ketene decreases with increasing concentration of II and in the order II_d, II_c, II_b, II_a. When I reacts with II_b in the presence of ^{13}CO , ^{13}CO is incorporated almost exclusively into IV_b.

At 50.6 °C in 1,1,2-trichloroethane, the reaction of I with II_a–d follows an additive rate law: $-\text{d}[\text{I}]/\text{d}t = k_1[\text{I}] + k_2[\text{I}][\text{II}]$. The rate constant k_1 is independent of the type of II and agrees well with the rate constant for the dissociative thermolysis of I in 1,1,2-trichloroethane, however, k_2 clearly increases in the series II_d–a. A reaction scheme is proposed consisting of an associative pathway (giving III) and a dissociative pathway leading to the compounds IV, V and diphenyl ketene.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ (I), mit Organynitrilen, $\text{RC}\equiv\text{N}$ (II) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ -*p* (a), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -*p* (b), Ph (c), Me (d), Bu^t (e)) ergibt das Insertionsprodukt $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{CPh}_2]$ (III), Nitril-Kom-

* XXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

plexe $((\text{CO})_5\text{WN}\equiv\text{CR})$ (IV) und *cis*- $(\text{CO})_4\text{W}(\text{N}\equiv\text{CR})_2$ (V)) und Diphenylketen, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Die Produktverteilung hängt von der Art und der Konzentration des Organylitrils II ab. Mit steigender Konzentration von II und in der Reihe II_d, II_c, II_b, II_a nimmt, bei konstanter Temperatur, die Ausbeute an III zu und diejenige an IV sowie an Diphenylketen ab. In Gegenwart von ^{13}CO wird bei der Reaktion von I mit II_b ^{13}CO nahezu ausschliesslich in IV_b eingebaut.

Die Reaktion von I mit II_a–_d erfolgt bei 50.6°C in 1,1,2-Trichlorethan nach einem additiven Geschwindigkeitsgesetz: $-\text{d}[\text{I}]/\text{d}t = k_1[\text{I}] + k_2[\text{I}][\text{II}]$. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist unabhängig von der Art von II und stimmt gut mit der Geschwindigkeitskonstanten für die dissoziativ ablaufende Thermolyse von I in 1,1,2-Trichlorethan überein, k_2 steigt hingegen in der Reihe II_d–_a deutlich an. Ein Reaktionsschema wird vorgeschlagen mit einem assoziativen, zu III führenden Reaktionsweg und einem dissoziativen Weg, über den die Verbindungen IV, V und Diphenylketen gebildet werden.

Kinetische Untersuchungen der Reaktionen von elektrophilen Carben-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{CR}^1\text{R}^2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), mit Alkinen zeigen, dass diese Reaktionen bezüglich des ersten Reaktionsschritts prinzipiell nach zwei verschiedenen Wegen ablaufen können [2]. Der dissoziative Weg mit der Abspaltung einer wahrscheinlich *cis*-ständigen CO-Gruppe und einer nachfolgenden Addition des Alkins an die freie Koordinationsstelle wird bei der Umsetzung von Phenylcarben-Komplexen mit z.B. Diaryl-, Dialkyl- und Alkylacetylenen ($\text{M} = \text{Cr}$: Bildung von Tricarbonylnaphthol-Komplexen [3]), Diphenylacetylen ($\text{M} = \text{W}$: Bildung von Inden-Derivaten [4]), Bis(trimethylsilyl)acetylen ($\text{M} = \text{Cr}$: Bildung eines Tricarbonylvinyllketen-Komplexes [5]), Acetylen-carbonsäureester ($\text{M} = \text{Cr}$ in Gegenwart von Alkoholen: Bildung von Vinylother-Derivaten [6]) sowie mit terminalen Alkinen bzw. Butin-2 im grossen Überschuss ($\text{M} = \text{W}$: Polymerisation der Alkine zu Polyolefinen [7]) beschrieben. Im Gegensatz dazu erfolgen die unter Einschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung ablaufenden Reaktionen von Carben-Komplexen mit elektronenreichen polaren Alkinen wie z.B. Inaminen [8] oder Ethoxyacetylen [9] nach einem assoziativen Mechanismus mit einem nukleophilen Angriff des Alkins am Carbenkohlenstoffatom im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Diese assoziative Reaktionsweise lässt sich auch auf stark polare Nitrile wie z.B. Diorganylcyanamide [10], Organylcyanate oder Alkylthiocyanate [11] übertragen.

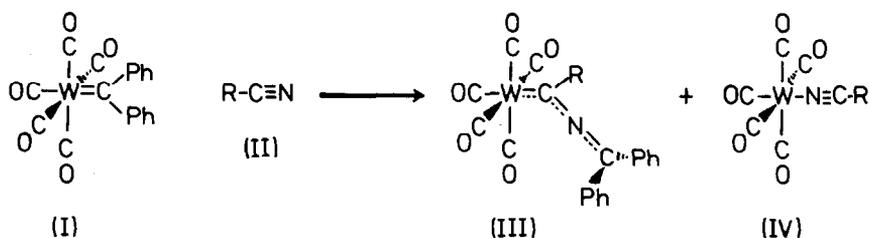
Mechanistisch von besonderem Interesse wären jedoch solche Reaktionen, bei denen beide Wege gleichzeitig beschritten werden, da es das Studium solcher Reaktionen erlaubt, die Grösse des Einflusses verschiedener Faktoren wie Temperatur, Solvens oder Substituenten auf die einzelnen Reaktionswege und die Produktverteilung direkt zu bestimmen. In der Umsetzung von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ (I), mit Arylnitrilen fanden wir nun ein Beispiel für eine solche Reaktion.

Präparative Ergebnisse

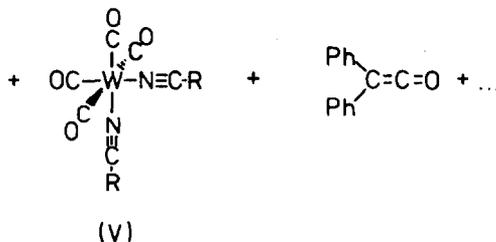
Konzentrierte, tiefrot gefärbte Lösungen von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram (I) in Dichlormethan, 1,1,2-Trichlorethan oder Diethylether färben sich in Gegenwart der *para*-substituierten Benzonnitrile II_a bzw. II_b (Molverhältnis

I/II = 1/1) bei Raumtemperatur im Verlauf von 4 (IIa) bzw. 9 h (IIb) gelbbraun. Entsprechend, jedoch rascher, reagiert I bei 50°C mit den Nitrilen IIc-e in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Die chromatographische Auftrennung des jeweiligen Reaktionsgemenges liefert bei IIa und IIb als Hauptprodukte Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(organyl)carben]wolfram (IIIa bzw. IIIb) und Pentacarbonyl(organylnitril)wolfram (IVa bzw. IVb). Ausserdem lässt sich IR-spektroskopisch noch *cis*-Tetracarboxyldi(organylnitril)wolfram (Va bzw. Vb) nachweisen (Gl. 1).

Bei der Reaktion von I mit IIc bildet der Carben-Komplex IIIc das Hauptprodukt, die Nitril-Komplexe IVc und Vc entstehen nur noch in geringen Mengen. Im Gegensatz dazu werden bei der Umsetzung von I mit Alkylnitrilen (IId oder IIe) hauptsächlich die Dinitril-Verbindungen (V) gebildet. Die Ausbeuten an IVd bzw. IVe sind wesentlich geringer. IIIId und IIIIe können nur noch spektroskopisch erfasst werden, wobei der Anteil an IIIIe erwartungsgemäss etwas grösser ist als derjenige von IIIId. Zusätzlich wird bei allen Umsetzungen von I mit II noch Diphenylketen gebildet, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (Gl. 1). Die Ausbeute an Diphenylketen, dem Produkt der intramolekularen Kupplung des Carben- mit einem CO-Liganden und nachfolgender Abspaltung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ vom Metall [12], variiert mit den Reaktionsbedingungen und der Art des verwendeten Nitrils II.



(1)



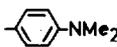
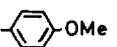
(I)-(V)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
R				Me	Bu ^t

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN UND $\nu(\text{CN})$ -SCHWINGUNG DER NEUEN $(\text{CO})_5\text{WL}$ -KOMPLEXE III UND IV (in cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})^a$				$\nu(\text{CN})^b$
	A_1^2 (w)	B_1 (w)	A_1^1 (s)	E (vs)	
IIIa	2060	1967	1930 ^c	1924	^d
IIIb	2062	1969	1933 ^c	1928	1800
IIIc	2063	1970	1931	1931	1820
IIIe ^e	2061	1970	1940	1937	
IVa	2076		1918	1939	2267
IVb	2074		1925	1944	2242
IVc	2075		1930	1947	2238
IVe	2076		1925	1944	2240

^a In Hexan. ^b KBr-Pressling. ^c Schulter. ^d Nicht beobachtet. ^e In $\text{Bu}^t\text{C}\equiv\text{N}$.

Die Pentacarbonyl-Komplexe III und IV stellen diamagnetische, gelbe bis orange Feststoffe dar, die in unpolaren Solventien wie Pentan mässig bis gut, in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich sind. Die diamagnetischen Dinitril-Komplexe Vd und Ve fallen als gelbe, feinkristalline Pulver an, die nur in polaren Solventien gut löslich sind. Die Verbindungen IVc [13], IVd und Vd [14] wurden – auf anderem Weg dargestellt – bereits in der Literatur beschrieben.

Spektroskopische Untersuchungen

Die neuen Carben-Komplexe III zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich vier Absorptionen (Tab. 1), wobei jedoch die für $(\text{CO})_5\text{ML}$ -Komplexe mit C_{4v} -Symmetrie formal IR-verbotene B_1 -Bande nur geringe Intensität aufweist. In allen Fällen wird der Diphenylcarbenligand von I durch die Einschubung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung von II in die Wolfram–Carbenkohlenstoff-Bindung in eine Gruppe mit höherem σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis übergeführt. Dies äussert sich in einer Verschiebung aller Schwingungen gleicher Rasse zu tieferen Wellenzahlen. Die $\text{N}=\text{CPh}_2$ -Streckschwingung von III (bei 1800 bis 1820 cm^{-1}) besitzt nur geringe Intensität. Sie liegt bei deutlich höheren Frequenzen als bei ähnlichen Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2]$ ($\text{R} = \text{NR}'_2, \text{OR}', \text{SR}'$) und wird mit abnehmendem Donorvermögen des an den Carbenkohlenstoff gebundenen Substituenten R kurzweilig in Richtung Heteroallenbande verschoben (zum Vergleich: $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ 1650 cm^{-1} [15], in $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}=\text{CPh}_2]^+$ 1870 cm^{-1} [16]). Parallel hierzu erfolgt eine Aufweitung des C(Carben)–N=C-Winkels: $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NMe}_2)\text{N}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1644 cm^{-1} , C–N=C-Winkel 135° [10c]; $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{SEt})\text{N}=\text{CPh}_2]$: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1710 cm^{-1} , C–N=C-Winkel 149° [11]; $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OEt})\text{N}=\text{CBu}^t_2]$: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1820 cm^{-1} , C–N=C-Winkel 172° [17]. Eine abnehmende Fähigkeit von R, das Ladungsdefizit am Carbenkohlenstoff abzusättigen, erfordert hierfür eine stärkere Beteiligung des Diorganylmethylenaminosubstituenten. Eine partielle Umhybridisierung des Stickstoffs von sp^2 nach sp ermöglicht eine bessere Überlappung des freien Elektronenpaars am Iminostickstoff mit dem p_z -Orbital am Carbenkohlenstoff. Dies führt zu einer "Linearisierung" der C(Carben)–N=C-Struktureinheit. Die beobachtete $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption bei 1800 bis 1820 cm^{-1} lässt somit einen grossen

TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER $\text{cis}(\text{CO})_4\text{W}(\text{N}=\text{CR})_2$ -KOMPLEXE V (in cm^{-1}) (Va-c in 1,1,2-Trichlorethan, Ve in CH_2Cl_2)

Komplex	A_1^2 (m)	A_1^1 (s)	B_2 (vs)	B_1 (s)
Va	2012	1875 ^a	1900 ^a	1835
Vb	2015	1880	1902 ^a	1835
Vc	2016	1885	1908	1836
Ve	2016	1885	1901	1838

^a Breit.

TABELLE 3

$^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE IIIa-c, IVa,b,d,e UND Vd,e IN CD_3COCD_3 (Solvens und Standard, Raumtemperatur)

Komplex	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$		CH_3
IIIa	7.34 (s,10)	7.81 (d,2)	6.89 (d,2)	3.14 (s,6)
IIIb	7.71 (s,10)	7.89 (d,2)	7.21 (d,2)	3.97 (s,3)
IIIc	7.70 (m)			
IVa		7.37 (d,2)	6.87 (d,2)	3.16 (s,6)
IVb		7.94 (d,2)	7.11 (d,2)	3.98 (s,3)
IVd ^a				2.35 (s)
IVe				1.50 (s)
Vd				2.54 (s)
Ve				1.50 (s)

^a In CDCl_3 bez. auf CDCl_3 .

C(Carben)-N=C-Winkel für die Komplexe III erwarten. Bereits früher war für die auf anderem Weg dargestellte Verbindung $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{CPh}_2]$ aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten auf eine nahezu lineare C(Carben)-N=C-Anordnung geschlossen worden [18]. Die zugehörige $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die Nitril-Komplexe IV (Tab. 1) und V (Tab. 2) zeigen die für Carbonyl-Komplexe mit lokaler C_{4v} -Symmetrie zu erwartenden drei bzw. vier $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten sind in Tab. 3 enthalten. Sie stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Die Phenylprotonen der Diphenylmethylaminosubstituenten erscheinen dabei jeweils als relativ scharfes Singulett.

Im Massenspektrum von IIIb und IIIc beobachtet man das für $(\text{CO})_5\text{ML}$ -Komplexe charakteristische Zerfallsmuster. Ausgehend vom Molekülpeak M^+ erfolgt die stufenweise Abspaltung aller fünf CO-Liganden, wobei das Ion $[M - 5\text{CO}]^+$ den Basispeak bildet. Zusätzlich treten noch das Ion $[(\text{CO})_5\text{WCN}]^+$ und das Zerfallsprodukt des Diphenylmethylaminosubstituenten, $[\text{CPh}_2]^+$, mit hoher Intensität auf.

Kinetische Untersuchungen

Durch wiederholte Aufnahme der $\nu(\text{CO})$ -Spektren in definierten Zeitabständen wurden die Reaktion von I mit den Nitrilen IIa-d in 1,1,2-Trichlorethan bei 50.6°C

TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDO-ERSTER ORDNUNG FÜR DIE REAKTION VON $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ (I) MIT $\text{RC}\equiv\text{N}$ (IIa-d) IN 1,1,2-TRICHLORETHAN BEI 50.6°C ($[\text{I}]_0 = 0.010$ mol/l)

R	$[\text{II}]_0$ (mol/l)	$10^3 \times k_{\text{ps}}$ (s^{-1})
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p$	0.100	0.640
	0.133	0.717
	0.200	0.830
	0.300	1.05
	0.400	1.23
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$	0.200	0.608
	0.400	0.749
	0.600	0.937
	0.800	1.07
C_6H_5	0.400	0.633
	0.800	0.800
	1.20	0.961
	1.60	1.16
CH_3	0.400	0.461
	0.800	0.527
	1.20	0.516
	1.60	0.541

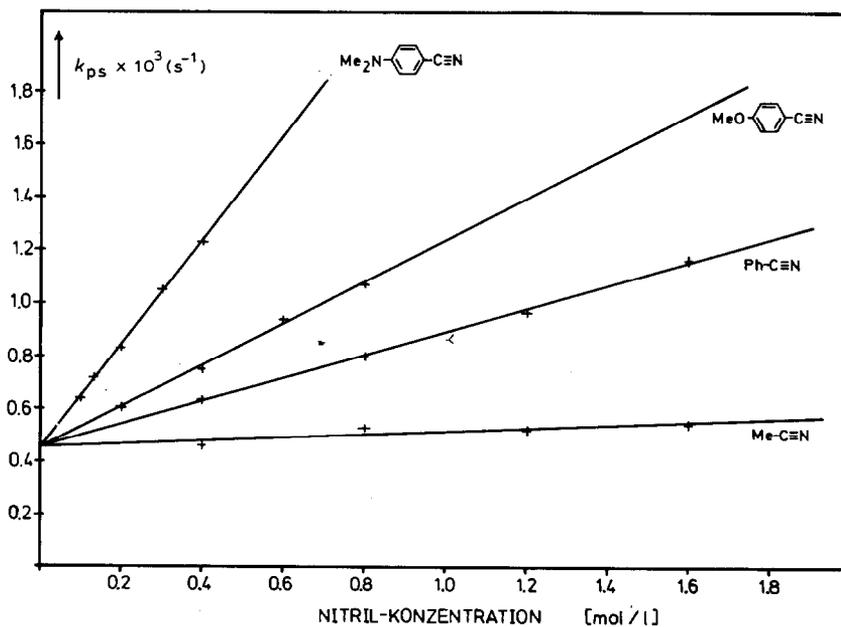


Fig. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} der Reaktion von I mit $\text{RC}\equiv\text{N}$ (IIa-d) von der Anfangskonzentration an IIa-d (in 1,1,2-Trichlorethan bei 50.6°C).

kinetisch unter Bedingungen pseudoerster Ordnung ($[II]_0 : [I]_0 \geq 10$) verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Anfangskonzentration des Carben-Komplexes I und nimmt bei IIa–c mit steigender Nitril-Konzentration zu (Tab. 4). Beim Auftragen von k_{ps} gegen die Nitril-Konzentration resultiert eine Gerade, die jedoch nicht durch den Ursprung geht, sondern die Ordinate bei $0.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Fig. 1) schneidet. Im Gegensatz zu den Arylnitrilen IIa–c ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Acetonitril (II d) nahezu konzentrationsunabhängig. Die Reaktion von I mit II lässt sich somit allgemein durch ein additives Geschwindigkeitsgesetz erster und zweiter Ordnung beschreiben:

$$-d[I]/dt = k_1[I] + k_2[I][II]$$

mit (Standardabweichung in Klammern): $k_1 = 4.5(0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt gut mit der unabhängig bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die dissoziativ bestimmte Thermolyse von I im 1,1,2-Trichlorethan bei 50.6° C überein: $k = 4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($[II]_0 = 0.010 \text{ mol/l}$). Aus der Steigung der $k_{ps}/[II]$ -Geraden errechnen sich die k_2 -Werte zu

$$k_2 = 1.97(0.04) \times 10^{-3} \text{ l/(mol s)} \text{ für } \text{N}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p \text{ (IIa),}$$

$$k_2 = 0.79(0.04) \times 10^{-3} \text{ l/(mol s)} \text{ für } \text{N}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p \text{ (IIb),}$$

$$k_2 = 0.44(0.01) \times 10^{-3} \text{ l/(mol s)} \text{ für } \text{N}\equiv\text{CPh} \text{ (IIc) und}$$

$$k_2 = 0.06(0.03) \times 10^{-3} \text{ l/(mol s)} \text{ für } \text{N}\equiv\text{CMe} \text{ (II d).}$$

Unter konstanten Reaktionsbedingungen nimmt also die Bedeutung des assoziativen Reaktionswegs (k_2 -Term) mit zunehmender Donorfähigkeit des *para*-ständigen Substituenten deutlich zu.

Produktverteilung

Die Mengenverhältnisse, in denen die Komplexe III, IV und V entstehen, variieren mit den Reaktionsbedingungen. Mit zunehmender Nitril-Konzentration nimmt die spektroskopisch bestimmte Ausbeute der Carben-Komplexe III linear zu, während diejenige der Pentacarbonyl(nitril)-Komplexe IV abnimmt. Die nach Ablauf der Reaktion bestimmte Konzentration der Dinitril-Komplexe V steigt deutlich stärker an als diejenige der Pentacarbonyl(nitril)-Komplexe IV. Bei den Umsetzungen mit niedrigen Konzentrationen an Nitril II nimmt die Konzentration an V im Verlauf der Reaktion zunächst rasch zu, durchläuft ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Dies deutet darauf hin, dass sich V unter den Reaktionsbedingungen (50.6° C) bei niedrigen Nitril-Konzentrationen mit einer Geschwindigkeit wieder zersetzt (offensichtlich durch Abspaltung von Nitril aus V), die der Bildungsgeschwindigkeit vergleichbar ist, und dass die Addition von Arylnitril an das Fragment " $(\text{CO})_4\text{W}(\text{N}\equiv\text{CR})$ " reversibel ist.

Die IR-spektroskopisch ermittelte Ausbeute an Diphenylketen nimmt (a) mit steigender Konzentration des Organylnitrils II und (b) bei gleicher Konzentration an II in der Reihe IIc, IIb, IIa stark ab.

Die Ausbeute an Carben-Komplexen III ist im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig davon, ob die Umsetzung in einer verschlossenen Küvette oder in einem Reaktionsgefäß mit grossem Gasraum (in das vom Komplex abgespaltenes CO entweichen kann) durchgeführt wird. Im Gegensatz dazu ist die Ausbeute an Pentacarbonyl(organylnitril)wolfram (IV) im Reaktionskolben um bis zu 25% niedriger als in der verschlossenen Küvette.

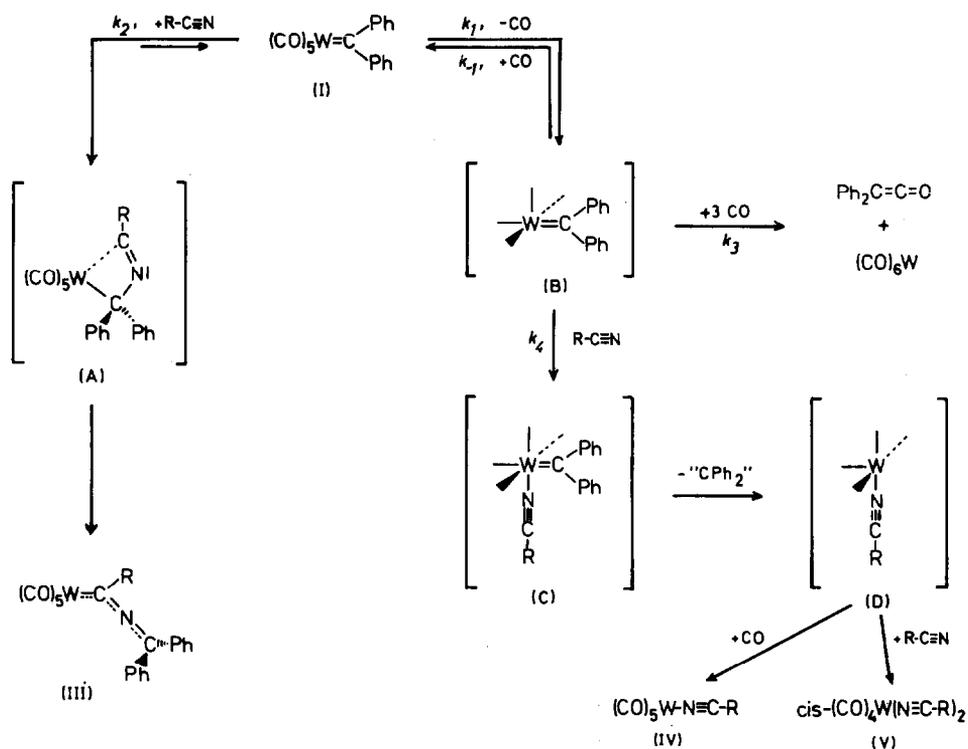
Setzt man I ($[I]_0 = 0.010 \text{ mol/l}$) mit IIb ($[IIb]_0 = 0.20 \text{ mol/l}$) bei 50.6°C in CO-gesättigtem 1,1,2-Trichlorethan (CO als Schutzgas) um, dann verschiebt sich das Produktverhältnis IIIb/IVb geringfügig in Richtung des Carben-Komplexes IIIb. Ersetzt man ^{12}CO durch ^{13}CO , so beobachtet man, dass ^{13}CO nahezu ausschliesslich in die *cis*-Position von IVb unter Bildung von *cis*-(^{13}CO)(CO) $_4\text{W}(\text{N}\equiv\text{CR})$ eingebaut wird. Der resultierende Carben-Komplex IIIb enthält dagegen nur sehr geringe Mengen an ^{13}CO .

Diskussion

Wie die kinetischen Untersuchungen zeigen, reagiert I in 1,1,2-Trichlorethan mit den Nitrilen IIa–d nach einem additiven Geschwindigkeitsgesetz mit einem Term erster und einem Term zweiter Ordnung. Über den assoziativen Reaktionsweg (Term zweiter Ordnung) dürften die Carben-Komplexe III gebildet werden. Damit stimmt überein, dass die Ausbeute an III mit zunehmender Konzentration an II ansteigt. Bereits früher konnte gezeigt werden [10], dass I mit (im Vergleich zu Organylnitrilen nukleophileren) Organylcyanamiden rasch nach einem assoziativen Mechanismus zu Carben-Komplexen reagiert, die mit III verwandt sind. Ebenso wie diese Reaktion dürfte auch die zu IIIa–d führende von I mit IIa–d über einen nukleophilen Angriff des Nitrilstickstoffs am Carbenkohlenstoff von I eingeleitet werden. In Einklang damit nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_2 (und die Ausbeute an IIIa–d unter analogen Konzentrationsbedingungen) in der Reihe IIc, IIb, IIa zu.

Der Term erster Ordnung im Geschwindigkeitsgesetz deutet auf einen dissoziativen Mechanismus hin. Ein assoziativer Mechanismus mit einem nukleophilen Angriff des Solvens an I im ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt kann zwar nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, ist jedoch wegen der guten Übereinstimmung von k_1 mit der Geschwindigkeitskonstanten für die dissoziativ bestimmte Thermolyse von I in 1,1,2-Trichlorethan unwahrscheinlich. Über diesen dissoziativen Reaktionsweg dürften die Nitril-Komplexe IV und V entstehen. Da die Carben-Komplexe III unter den Reaktionsbedingungen stabil sind, kann eine Bildung von IV bzw. V durch Reaktion von III mit II ausgeschlossen werden. Die Umsetzung von I mit IIa–d lässt sich daher am besten durch den in Schema 1 skizzierten Reaktionsablauf beschreiben.

Durch Abspaltung eines CO-Liganden aus I (wahrscheinlich einer *cis*-ständigen CO-Gruppe) entsteht B, das entweder unter Wiederanlagerung von CO zurück zur Ausgangsverbindung I oder unter Addition von $\text{RC}\equiv\text{N}$ zu C reagiert. Rasche Eliminierung von " CPh_2 " aus C ergibt schliesslich D, das dann entweder mit CO zu IV oder mit $\text{RC}\equiv\text{N}$ zu V weiterreagiert. Dafür spricht, dass (a) sich die Ausbeute an IV mit zunehmender Konzentration an II deutlich verringert, (b) die Ausbeute an IV in der verschlossenen Küvette deutlich höher liegt als im Reaktionsgefäss mit grossen Gasraum und (c) in Anwesenheit von ^{13}CO dieses nahezu ausschliesslich in IV und hier wiederum (aufgrund der IR-spektroskopischen Befunde) hauptsächlich in die *cis*-Position eingebaut wird. Die jeweiligen Konzentrationen von B–D müssen gering sein, IR-spektroskopisch können sie nicht nachgewiesen werden. Ein Hinweis für das intermediäre Auftreten von B ist allerdings die Bildung von Diphenylketen, dessen Ausbeute mit abnehmender Konzentration an II deutlich zunimmt. Frühere Untersuchungen [12] deuten darauf hin, dass $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ durch intramolekulare



SCHEMA 1

Kupplung von CO und CPh_2 in dem durch CO-Abspaltung entstehende Fragment $(\text{CO})_4\text{W}=\text{CPh}_2$ (B) gebildet wird.

Trägt man bei den Umsetzungen von I mit IIa bzw. IIb die Ausbeuten an IIIa bzw. IIIb gegen die Konzentrationen von IIa bzw. IIb auf, dann resultiert in guter Näherung in beiden Fällen jeweils eine Gerade, die die Ordinate im Bereich zwischen ca. 4 und 6% schneidet. Falls III ausschließlich über den assoziativen Weg gebildet wird, wäre jedoch zu erwarten, dass die Gerade durch den Nullpunkt geht. Da die Bestimmungen der absoluten Konzentrationen von III und IV mit einem erheblichen Fehler behaftet sind, lässt sich im Augenblick noch nicht sicher entscheiden, ob diese Abweichung noch signifikant ist. Die Frage, ob geringe Mengen an Carben-Komplex III auch über den dissoziativen Reaktionsweg (durch nukleophilen Angriff von II am Carbenkohlenstoffatom von B, Insertion von $\text{C}\equiv\text{N}$ in die $\text{W}=\text{C}(\text{Carben})$ -Bindung und nachfolgende Addition von CO) entstehen, kann somit aufgrund der experimentellen Befunde nicht eindeutig entschieden werden. Gegen eine direkte Substitution von CPh_2 in I durch II (über den assoziativen Reaktionsweg) spricht das Ergebnis des ^{13}CO -Markierungsexperiments und dass die Ausbeute an IV mit steigender Nitril-Konzentration nicht zu- sondern abnimmt.

Die Bildung der Dinitril-Komplexe V lässt sich ebenfalls am besten durch das Reaktionsschema I erklären. In verdünnter Lösung reagieren Verbindungen des Typs V zu $\text{W}(\text{CO})_6$, IV, $\text{RC}\equiv\text{N}$ und weiteren Produkten [19]. Es verwundert daher

nicht, dass die Ausbeute und die Konzentration von V im Verlauf der Umsetzung mit den Reaktionsbedingungen variieren.

Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_2 nimmt – wie für einen nukleophilen Angriff von II an I im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu erwarten – mit steigender Nukleophilie (bzw. Basizität) von II, also in der Reihe IIc, IIb, IIa, deutlich zu. Das gleiche gilt qualitativ auch, wenn R in $RC\equiv N$ in einem weiteren Bereich variiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit (bei 50.6 °C) nimmt in der Reihe R = Ph ($k_2 = 0.44 \times 10^{-3}$ l/(mol s) in 1,1,2-Trichlorethan; $pK_{HB} = 0.79$ [20]), C_6H_4OMe-p ($k_2 = 0.79 \times 10^{-3}$ l/(mol s) in 1,1,2-Trichlorethan; $pK_{HB} = 0.90$ [20]), OEt ($pK_{HB} = 0.94$ [20]) und NEt_2 ($k_2 = 0.63$ l/(mol s) in Methylcyclohexan [10d]; $pK_{HB} = 1.22$ [20]) zu. Es überrascht daher zunächst, dass k_2 für die Reaktion von I mit II d kleiner ist als für diejenige mit II c, obwohl II d basischer ist als II c ($pK_{HB} = 0.83$ [20]). Dies deutet darauf hin, dass – bezüglich des Nitrils – für die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten k_2 nicht allein die Nukleophilie von $RC\equiv N$ ausschlaggebend ist, sondern auch dem Vermögen von R eine wichtige Rolle zukommt, die sich im Verlauf des nukleophilen Angriffs von $RC\equiv N$ am sp^2 -C-Atom von I "entwickelnde" positive Partialladung im "RC"-Fragment zu delokalisieren. Der Übergangszustand für die Insertionsreaktion kann jedoch nicht stark dipolar sein, sondern dürfte einem Metallacyclus entsprechend A ähneln. Dafür sprechen zum einen der bei der Reaktion von I mit $Me_2NC\equiv N$ festgestellte geringe und unspezifische Solvenseffekt [10a] und zum anderen MO-Berechnungen, die an der Modellreaktion $(CO)_5Cr=CH_2 + HC\equiv N$ durchgeführt wurden [21].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, P_4O_{10} , Na/Pb-Legierung, Molekularsieb 4Å) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) N_2 -gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich – wenn nicht anders angegeben – auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580. 1H -NMR-Spektren: JEOL PMX-60. Massenspektren: Varian MAT 311A.

Der Komplex I wurde nach Literaturangaben dargestellt [22], die Nitrile waren handelsübliche Produkte.

1. *Pentacarbonyl*[*p*-dimethylaminophenyl(diphenylmethylenamino)carben]wolfram (IIIa) und *Pentacarbonyl*(*p*-dimethylaminobenzonitril)wolfram (IVa)

1.05 g (2.1 mmol) I und 0.31 g (2.1 mmol) *p*-Dimethylaminobenzonitril (IIa) in 1.5 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Die tiefrote Lösung färbt sich dabei orangegelb. Anschliessend wird bei 0 °C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (zunächst 10/1 und dann mit steigendem CH_2Cl_2 -Anteil) an Kieselgel chromatographiert. Bei einem Pentan/ CH_2Cl_2 -Verhältnis von 3/1 wird eine hellgelbe, den Nitril-Komplex IVa enthaltende Zone eluiert. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum und Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) erhält man IVa in Form gelber Kristalle. Ausb.: 200 mg (20% bez. auf I). Schmp.: 104 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 35.88; H, 2.24; N, 6.00; O, 16.67; W, 38.94. $C_{14}H_{10}N_2O_5W$ ber.: C, 35.77; H, 2.14; N, 5.96; O, 17.02; W, 39.11%. Mol.-Gew. 470.1.

Die zweite, orangegelbe Zone ergibt nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum und Umkristallisieren aus Pentan/CH₂Cl₂ (10/1) IIIa als orangefarbene Kristallnadeln. Ausb.: 370 mg (27% bez. auf I). Schmp.: 160 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 50.71; H, 3.33; N, 4.35; O, 12.40; W, 28.63. C₂₇H₂₀N₂O₅W ber.: C, 50.96; H, 3.17; N, 4.40; O, 12.57; W, 28.89%. Mol.-Gew. 636.3.

2. *Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(p-methoxyphenyl)carben]wolfram (IIIb) und Pentacarbonyl(p-methoxybenzonitril)wolfram (IVb)*

1.1 g (2.2 mmol) I und 0.29 g (2.2 mmol) *p*-Methoxybenzonitril (IIb) in 1.5 ml CH₂Cl₂ werden bei Raumtemperatur 9 h gerührt. Anschliessend wird die nun schmutziggelbe Lösung bei -15 °C mit Pentan/CH₂Cl₂ (10/1) an Kieselgel chromatographiert. Geringe Mengen an vorauslaufendem Edukt werden verworfen und die nachfolgenden beiden gelben Zonen getrennt aufgefangen. Die erste dieser beiden Fraktionen ergibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Wasserstrahlvakuum und Umkristallisieren aus Pentan hellgelbe Kristalle von IVb. Ausb.: 180 mg (19% bez. auf I). Schmp.: 116 °C (Zers.). IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung. Die zweite Zone ergibt nach Umkristallisieren aus Pentan IIIb in Form gelber Plättchen. Ausb.: 230 mg (16% bez. auf I). Schmp.: 120 °C. Analyse: Gef.: C, 50.16; H, 2.87; N, 2.32; O, 15.79; W, 29.89; Mol.-Gew.: 623 (massenspektrometrisch bez. auf ¹⁸⁴W). C₂₆H₁₇NO₆W ber.: C, 50.10; H, 2.75; N, 2.25; O, 15.40; W, 29.50%. Mol.-Gew. 623.3.

3. *Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(phenyl)carben]wolfram (IIIc) und Benzonitril(pentacarbonyl)wolfram (IVc)*

Eine tiefrote Lösung von 0.98 g (2.0 mmol) I in 4 ml Benzonitril (IIc) wird bei 50 °C 30 min gerührt. Sie färbt sich dabei gelbbraun. Das überschüssige PhCN wird im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand bei 0 °C mit Pentan/CH₂Cl₂ (zunächst 10/1 und dann mit zunehmendem CH₂Cl₂-Anteil) an Kieselgel chromatographiert. Es lassen sich drei gelbe Zonen auftrennen. Die erste Zone enthält IIIc. Sie wird im Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Pentan/CH₂Cl₂ (5/1) umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle. Ausb.: 630 mg (54% bez. auf I). Schmp.: 125 °C. Analyse: Gef.: C, 50.40; H, 2.36; N, 2.29; O, 13.43; W, 31.16; Mol.-Gew.: 593 (massenspektrometrisch bez. auf ¹⁸⁴W). C₂₅H₁₅NO₅W ber.: C, 50.62; H, 2.55; N, 2.36; O, 13.48; W, 30.99%. Mol.-Gew. 593.3. Die zweite Zone enthält Benzonitril(pentacarbonyl)wolfram (IVc, 20 mg, 2% bez. auf I) [13], die dritte *cis*-Di(benzonitril)(tetracarbonyl)wolfram (Vc, 10 mg, 1% bez. auf I). Spektroskopische Identifizierung.

4. *Acetonitril(pentacarbonyl)wolfram (IVd) und cis-Di(acetonitril)(tetracarbonyl)wolfram (Vd)*

Eine Lösung von 510 mg (1.04 mmol) I in 5 ml Acetonitril (IId) wird 30 min bei 50 °C gerührt. Die ursprünglich tiefrote Lösung färbt sich dabei hellgelb. Das überschüssige Lösungsmittel wird anschliessend im Wasserstrahlvakuum entfernt und der gelbe Rückstand bei -20 °C an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/CH₂Cl₂ (3/1) wird eine schwach gelb gefärbte Zone eluiert. Nach Entfernen des Solvens und Umkristallisieren aus Pentan/CH₂Cl₂ (5/1) erhält man 30 mg Vd (8% bez. auf I) in Form hellgelber Kristalle. Spektroskopische Identifizierung [14b,c].

Mit CH_2Cl_2 wird eine weitere gelbe Zone eluiert und im Hochvakuum bei -20°C zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird noch mehrere Stunden getrocknet. Hellgelbes Kristallpulver von IVd. Ausb.: 250 mg (65% bez. auf I). Analyse: Gef.: C, 25.34; H, 1.60. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{W}$ ber.: C, 25.42; H, 1.63%. Mol.-Gew. 378.0. Die Verbindung IVd wurde bereits früher beschrieben [14b,c].

5. *t*-Butylnitril(pentacarbonyl)wolfram (IVe) und *cis*-Di(*t*-butylnitril)(tetracarbonyl)wolfram (Ve)

Analog 4. werden 500 mg (1.02 mmol) I in 5 ml *t*-Butylnitril (IIe) umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Abtrennen von IVe (20 mg, 5% bez. auf I) erhält man 330 mg Ve (70% bez. auf I) in Form eines hellgelben Kristallpulvers. Beide Verbindungen wurden IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert.

6. *Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit*

Die kinetischen Untersuchungen der Reaktionen von I mit IIa–d in 1,1,2-Trichlorethan bei 50.6°C erfolgten auf IR-spektroskopischem Weg. Abgewogene Proben von I wurden in den berechneten Volumina an auf 50.6°C erwärmten Lösungen von IIa–d in 1,1,2-Trichlorethan schnell gelöst und die Lösungen dann unmittelbar in die thermostatisierte IR-Küvette übergeführt. Anschließend wurde das IR-Spektrum der Reaktionslösungen in definierten Zeitabständen wiederholt in dem die $A_1(\textit{cis})$ -Absorptionen von II–IV enthaltenden Bereich zwischen 2130 und 2000 cm^{-1} aufgenommen. Die Reaktionen wurden auf diese Weise 7–8 Halbwertszeiten verfolgt. Die Temperatur wurde in der IR-Küvette während der Umsetzungen kontinuierlich mit vorher geeichten Thermistoren bestimmt (Genauigkeit: $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Die Geschwindigkeitskonstanten wurden über die Abnahme der Konzentration des Ausgangskomplexes I unter Berücksichtigung der ersten drei Halbwertszeiten ermittelt. Der Zusammenhang zwischen $\log(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion der A_1 -Bande von I zum Zeitpunkt t , E_∞ = Extinktion nach Ende der Umsetzung) war mindestens im Bereich der ersten drei Halbwertszeiten linear (Korrelationskoeffizient besser als 0.9990).

7. *Bestimmung der Produktausbeuten*

Zur Bestimmung der Ausbeuten an III und IV wurde bei den kinetischen Untersuchungen nach Ende der jeweiligen Umsetzung das IR-Spektrum der in der verschlossenen IR-Küvette gehaltenen Reaktionslösung im Bereich zwischen 2130 und 2000 cm^{-1} aufgenommen. Zusätzlich wurde das Spektrum einer Lösung registriert, die unter gleichen Konzentrations- und Temperaturbedingungen gleich lang in einem Reaktionskolben mit grossem Gasraum aufbewahrt worden war. Die Ausbeuten wurden dann durch Vergleich der Extinktionen von III und IV mit den Extinktionen von reinen, isolierten III und IV bestimmt. Die so ermittelten Ausbeuten an Carben-Komplexen III stimmten bei beiden Messreihen gut überein. Im Gegensatz dazu waren die Ausbeuten an den Pentacarbonyl(nitril)-Komplexen IV bei den Reaktionslösungen im Kolben mit grossem Gasraum signifikant geringer als bei denen in der verschlossenen Küvette.

8. *Umsetzungen unter CO*

Für die Umsetzung von I mit IIb unter CO bzw. ^{13}CO wurde ein 0.010 M Lösung von I in 0.20 M IIb in 1,1,2-Trichlorethan in zwei Hälften geteilt. Die eine

Hälfte wurde dann in einem Schlenkrohr unter CO, die andere unter ^{13}CO 90 min auf 50.6°C erwärmt. Durch häufiges Schütteln der Schlenkrohre wurde für einen intensiven Gasaustausch gesorgt. Nach Abkühlen auf 0°C wurden die IR-Spektren der beiden Lösungen jeweils zwischen 2130 und 1850 cm^{-1} aufgenommen und miteinander verglichen. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von $(^{13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_4\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe-}p)\text{N}=\text{CPh}_2]$ und $(^{13}\text{CO})(^{12}\text{CO})_4\text{W}(\text{N}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)$ wurden mit Hilfe der Kraftkonstanten von IIIb und IVb unter Verwendung publizierter Säkulargleichungen [23] berechnet.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Fr. U. Graf und Herrn M. Barth für die Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Fischer und B. Bühlmeier, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 187.
- 2 H. Fischer in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 247.
- 3 Vgl. hierzu (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) K.H. Dötz, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1689; (c) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1355.
- 4 H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos und G.L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3064.
- 5 (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 954; (b) K.H. Dötz und B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1449.
- 6 A. Yamashita und T.A. Scahill, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3765.
- 7 (a) T.J. Katz und S.J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 422; (b) T.J. Katz, S.J. Lee und M.A. Shippey, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 219.
- 8 (a) K.H. Dötz und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 309; (b) K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 78; (c) H. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 193.
- 9 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282.
- 10 (a) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 303; (b) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461; (c) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412; (d) H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3683.
- 11 H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 201.
- 12 H. Fischer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 874.
- 13 M.H. Quick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 160.
- 14 (a) W. Strohmeier und G. Schönauer, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1346; (b) G.R. Dobson, M.F. Amr El Sayed, I.W. Stolz und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 526; (c) B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1023.
- 15 E.-U. Würthwein, R. Kupfer und C. Kaliba, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 247; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 252.
- 16 E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 99.
- 17 F. Seitz, H. Fischer und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 87.
- 18 L. Knauss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3744.
- 19 J.M. Graham und M. Kilner, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 247.
- 20 D. Martin, W. Brause und R. Radeaglia, *J. Prakt. Chem.*, 312 (1970) 797.
- 21 P. Hofmann, R. Märkl und H. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 22 (a) C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127; (b) E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 656.
- 23 P.S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, 1975.