Journal of Organometallic Chemistry, 197 (1980) 303—313
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEX-REAKTIONEN

VI *. KINETIK UND MECHANISMUS DER EINSCHIEBUNG VON DIMETHYLCYANAMID IN DIE METALL—CARBENKOHLENSTOFF-BINDUNG VON PENTACARBONYL(ARYLPHENYLCARBEN)WOLFRAM

HELMUT FISCHER *

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

(Eingegangen den 17. April 1980)

Summary

Pentacarbonyl(arylphenylcarbene)tungsten complexes, $(CO)_5W$-$[C(p\text{-}C_6H_4R)C_6H_5]$ (Ia, R = OCH_3; Ib, R = CH_3; Ic, R = H; Id, R = Br; Ie, R = CF_3) react with dimethylcyanamide (II) via insertion of the C≡N group into the metal—carbene bond. The formation of pentacarbonyl[dimethylamino(imino)-carbene]tungsten(0) (IIIa—IIIe) follows a second-order rate law: $d[III]/dt = k[I][II]$. Replacement of R = H by electron-withdrawing substituents (Br, CF_3) results in an increase, by electron-donating groups (CH_3, OCH_3) in a decrease of the reaction rate. The rate constants correlate well with Hammett's σ-constants. The activation enthalpies $\Delta H^{\neq}$ are low (37.3—41.6 kJ mol^{-1}), the activation entropies $\Delta S^{\neq}$ strongly negative (—119 to —133 J mol^{-1} K^{-1}). The results are discussed on the basis of an associative stepwise mechanism with a nucleophilic attack of the C≡N group of II at the carbene carbon in the first reaction step.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl(arylphenylcarben)wolfram-Komplexe, $(CO)_5W$-$[C(p\text{-}C_6H_4R)C_6H_5]$ (Ia, R = OCH_3; Ib, R = CH_3; Ic = H; Id = Br; Ie, R = CF_3) reagieren mit Dimethylcyanamid (II) unter Einschiebung der C≡N-Gruppierung in die Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung. Die Bildung von Pentacarbonyl-[dimethylamino(imino)carben]wolfram(0) (IIIa—IIIe) erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung: $d[III]/dt = k[I][II]$. Ersatz von R = H

* V. Mitteilung siehe Ref. 1.

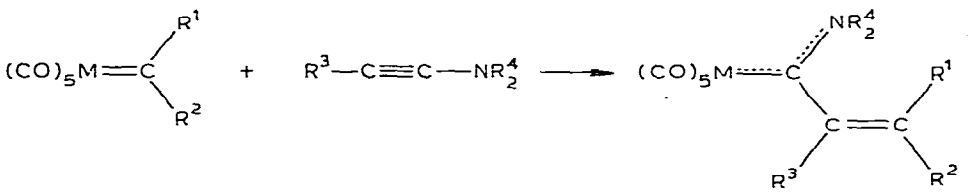
0022—328X/80/0000—0000/$02.25, © 1980, Elsevier Sequoia S.A.

durch elektronenziehende Substituenten (Br, CF_3) führt zu einer Erhöhung, durch elektronenspendende Gruppen (CH_3, OCH_3) zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeitskonstanten k korrelieren gut mit den Hammett'schen σ-Konstanten. Die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^{\neq}$ sind niedrig (37.3—41.6 kJ mol^{-1}), die Aktivierungsentropien $\Delta S^{\neq}$ stark negativ (—119 bis —133 J mol^{-1} K^{-1}). Die Ergebnisse werden auf der Grundlage eines mehrstufigen Mechanismus mit einem nukleophilen Angriff der C≡N-Gruppe von II am Carbenkohlenstoff im ersten Reaktionsschritt diskutiert.

1. Einleitung

Insertionen in Metall—Ligand-Bindungen werden bei einer Vielzahl von z.T. technisch sehr bedeutsamen Reaktionen als Teilschritte diskutiert [2]. Im allgemeinen wird dabei eine der eigentlichen Einschiebung vorausgehende Koordination der insertierenden Gruppe an das Metall im ersten Reaktionsschritt postuliert.

Pentacarbonylcarben-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram reagieren mit 1-(Dialkylamino)acetylen unter Einschiebung des Alkins in die Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung zu Pentacarbonyl[alkenyl(dialkylamino)-carben]-Komplexen (Gl. 1) [3].

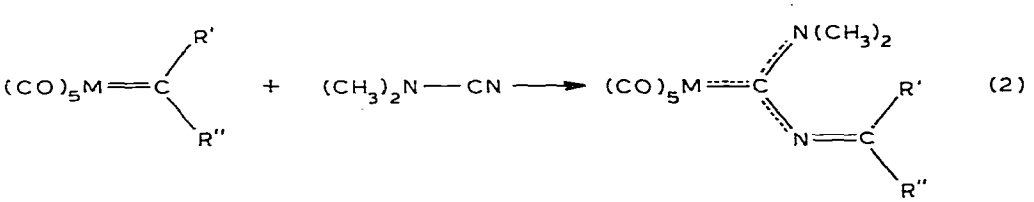


(1)

(M = Cr, Mo, W; R^1 = CH_3, C_6H_5; R^2 = OCH_3, C_6H_5; R^3 = H, CH_3; R^4 = CH_3, C_2H_5)

Aus der kinetischen Untersuchung dieser Reaktion [4] konnte abgeleitet werden, dass im ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein nukleophiler Angriff des Inamins am Carbenkohlenstoffatom des Metallkomplexes erfolgen muss. Anschliessend schiebt sich das Alkin, wahrscheinlich unter Durchlaufen eines Metallacyclus, in die Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung ein.

Ebenfalls unter Insertion reagieren Pentacarbonyl(arylcarben)chrom(0) und -wolfram(0)-Komplexe mit Dimethylcyanamid (Gl. 2) [5].



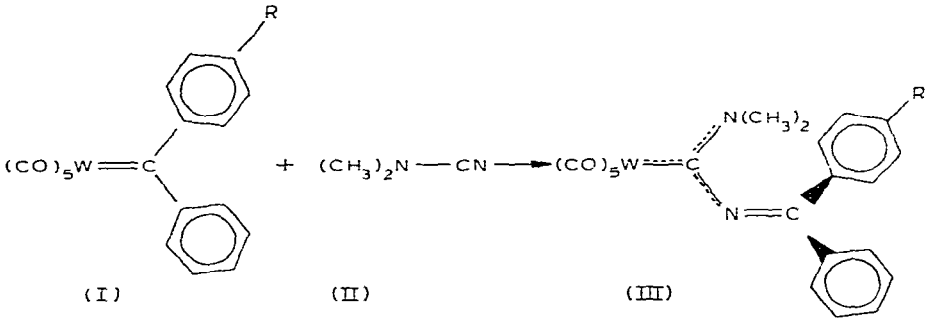
(2)

(M = Cr, W; R' = Aryl; R'' = Aryl, OCH_3)

Von den verschiedenen möglichen Isomeren entsteht dabei ausschliesslich dasjenige *E*-Isomere, bei dem die aus C, R' und R'' gebildete Ebene annähernd senkrecht zu derjenigen aus N, C und N gebildeten steht (Diederwinkel 106° für M = Cr, R' = C_6H_5, R'' = OCH_3). Durch kinetische Untersuchungen sollte nun geklärt werden, ob über die formale Analogie hinaus beide Reaktionen (Gl. 1 und Gl. 2) tatsächlich auch nach dem gleichen Reaktionsmechanismus ablaufen.

2. Kinetische Untersuchungen

Die Pentacarbonyl(arylphenylcarben)wolfram-Komplexe (Ia—Ie) reagieren bereits bei Raumtemperatur mit Dimethylcyanamid (II) sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln entsprechend Gl. 3 zu IIIa—IIIe.



(3)

(a, R = OCH_3; b, R = CH_3; c, R = H; d, R = Br; e, R = CF_3)

Die Reaktion, die mit II im Überschuss quantitativ abläuft, kann sehr gut anhand der Farbänderung der Lösung verfolgt werden. Die Verbindungen Ia—Ie sind tiefrot bis violett, IIIa—IIIe dagegen gelb gefärbt. Im ν(CO)-Spektrum verschieben sich die Absorptionen nach niedrigeren Wellenzahlen [z.B. ν(CO) von Ia: 2066s, 1990vw, 1966(sh), 1958vs, 1948(sh) cm^{-1}; ν(CO) von IIIa: 2063m, 1966w, 1930(sh), 1926vs cm^{-1} (jeweils in Methylcyclohexan)]. Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion erfolgte im allgemeinen mit Hilfe der Abnahme der intensivsten ν(CO)-Absorption von I (*E*-Bande).

In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} für die Reaktion von I mit II in Methylcyclohexan, in Tabelle 2 diejenigen für die Umsetzung von Ic mit II in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20.3°C zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion von Gl. 3 durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, jeweils von erster Ordnung bezüglich des Carben-Komplexes I und des Cyanamids II, beschrieben werden kann ($k_{ps} = k[II]$):

$$-d[I]/dt = k[I][II]$$

Die Konstanten zweiter Ordnung k sind in Tabelle 3 enthalten. Wie ein Vergleich der k-Werte bei 20°C zeigt (Tab. 4), erhöhen elektronenziehende Substituenten (Br, CF_3) am Phenylring die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum unsubstituierten Komplex (Ic). Elektronenspendende Gruppen (CH_3,

TABLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG k_{ps} DER UMSETZUNG VON I MIT II IN METHYLCYCLOHEXAN ([1] 1.5 mmol l^{-1})

R	Temperatur (°C)	[III] (mmol/l)	$k_{ps} \times 10^3$ (s^{-1})
OCH_3	20.3	26.0	0.478
		52.0	0.934
		78.0	1.45
		104.0	1.96
OCH_3	27.8	24.8	0.740
		49.6	1.47
		74.5	2.32
		99.3	3.23
OCH_3	35.0	25.0	1.19
		49.9	2.40
		75.0	3.40
		99.9	5.08
OCH_3	45.6	49.3	4.42
		74.0	6.64
CH_3	13.6	25.7	0.751
		51.5	1.52
		77.2	2.39
CH_3	35.0	25.9	3.00
		51.8	6.13
		77.8	9.05
		104	12.4
CH_3	45.6	26.1	5.80
		52.2	11.1
		78.3	16.4
H	11.4	26.5	1.25
		40.1	1.88
		53.4	2.63
		80.2	4.14
		107	5.48
H	20.2	31.1	2.33
		40.0	3.33
		54.5	4.81
		62.2	4.93
H	26.4	19.8	2.33
		27.2	3.30
		39.9	4.62
		54.5	6.68
		81.7	10.3
H	35.7	19.8	3.89
		27.2	5.24
		39.9	7.76
		54.5	11.2
		81.7	17.1
H	42.0	19.8	5.17
		27.2	7.07
		39.9	11.1
		54.5	14.4
Br	4.3	25.0	1.26
		50.1	2.58
		75.1	3.92

(Fortgesetzt)

TABLE 1 (Fortsetzung)

R	Temperatur (°C)	[II] (mmol/l)	$k_{ps} \times 10^3$ (s^{-1})
Br	13.7	25.7	2.22
		51.5	4.49
		77.3	7.19
Br	20.3	26.0	3.08
		52.0	6.60
		78.0	10.3
		104	14.4
Br	30.4	24.8	5.79
		49.6	11.5
		74.5	17.5
CF_3	4.3	25.0	3.21
		50.1	6.86
		75.1	11.1
CF_3	13.5	25.7	5.61
		51.5	11.9
		77.3	18.7
CF_3	20.3	17.3	5.66
		25.9	8.27
		38.8	12.8
		51.8	17.6
CF_3	30.2	30.0	16.5
		44.1	27.1
		60.0	36.7
		88.2	54.2

OCH_3) dagegen erniedrigen sie. Ia reagiert etwa 20mal schneller mit II als Ie. Die k-Werte von Ib—Ie korrelieren gut mit den Hammett'schen σ-Konstanten (Korrelationskoeffizient = 0.996). Eine Abweichung von dem zu erwartenden Wert ergibt sich lediglich für Ia. Hier wird die Geschwindigkeitskonstante deutlich kleiner gefunden als aufgrund des log k/σ-Zusammenhangs berechnet: 0.0182 l mol^{-1} s^{-1} gegenüber berechnet 0.0363 l mol^{-1} s^{-1}. Die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^{\neq}$ sind mit 37.3 bis 46.1 kJ mol^{-1} nur niedrig, wobei $\Delta H^{\neq}$ in der Reihe von R = CF_3 über H zu R = OCH_3 kontinuierlich ansteigt. Die Aktivierungsentropien $\Delta S^{\neq}$ hingegen sind stark negativ (—119 bis —133 J mol^{-1} K^{-1}). Eine Abhängigkeit von R ist nicht zu erkennen (Tab. 4).

Der Einfluss des Solvens auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering (Tab. 5). Zwischen der Polarität des Lösungsmittels und den k-Werten besteht kein eindeutiger Zusammenhang. So reagiert Ic mit II in 1,2-Dibromethan (D = 4.85) und in 1,2-Dichlorethan (D = 10.7) etwa gleich schnell, in 1-Pentylchlorid (D = 6.40) dagegen über doppelt so schnell.

3. Diskussion

Aus dem für die Umsetzung von I mit II aufgefundenen Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung kann auf einen assoziativen Mechanismus geschlossen werden. Für einen assoziativen Reaktionsablauf, für den auch die stark nega-

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG k_{ps} DER UMSETZUNG VON Ic MIT II IN VERSCHIEDENEN SOLVENTIEN BEI 20.3°C ([Ic] 1.5 mmol l^{-1})

Solvens	[II] (mmol/l)	$k_{ps} \times 10^3$ (s^{-1})
Dibutylether	23.1	2.55
	46.2	5.01
	61.7	6.43
	92.5	10.3
Tetrachlorkohlenstoff	44.5	1.88
	89.0	3.51
	133	5.40
	178	7.87
Hexachlorbutadien	46.4	3.87
	92.8	7.40
	139	11.6
	186	15.3
Trichlorethylen	22.4	0.484
	44.8	0.978
	67.2	1.29
	89.6	1.75
1.2-Dibromethan	44.8	1.63
	89.5	3.04
	134	4.46
	179	6.03
1-Pentylchlorid	44.1	3.38
	88.3	6.65
	132	9.59
	177	13.3
1,2-Dichlorethan	23.5	0.880
	47.0	1.65
	70.5	2.38
	94.0	3.20
1,1,2,-Trichlorethan	91.4	1.81
	137	2.67
	183	3.63
1,1,2,2-Tetrachlorethan	67.1	0.882
	89.5	1.19
	134	1.69
	179	2.33

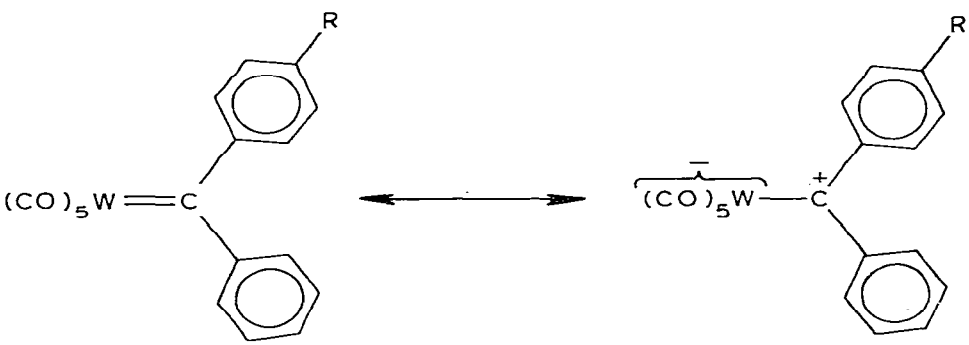
tiven Aktivierungsentropien sprechen, sind aufgrund der Ladungsverteilung im Komplex I (Gl. 4) hauptsächlich die folgenden beiden Möglichkeiten: (a) nukleophiler Angriff des δ^--polarisierten Stickstoffatoms von II am δ^+-polarisierten Carbenkohlenstoffatom von I und (b) elektrophiler Angriff von II am Zentralmetall von I, in Betracht zu ziehen. Ein Angriff von II an einem der CO-Liganden von I kann als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden, da ein solcher Angriff allen bisherigen chemischen Befunden von Carbenkomplexreaktionen mit Nukleophilen widerspricht. MO-Berechnungen [6] ergaben so auch, dass bei Carbonylcarbenkomplexen die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden gegenüber dem Carbenkohlenstoffatom zwar stärker positiv geladen sind, das niedrig-

TABELLE 3

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ZWEITER ORDNUNG DER UMSETZUNG VON I MIT II IN METHYLCYCLOHEXAN ([I] 1.5 mmol l^{-1})

R	Temperatur (°C)	k (l mol^{-1} s^{-1})
OCH_3	20.3	0.0184
	27.8	0.0307
	35.0	0.0479
	45.6	0.0897
CH_3	13.6	0.0298
	35.0	0.118
	45.6	0.215
H	11.4	0.0492
	20.2	0.0854
	26.4	0.122
	35.7	0.200
	42.0	0.266
Br	4.3	0.0513
	13.7	0.0902
	20.3	0.129
	30.4	0.234
CF_3	4.3	0.137
	13.5	0.231
	20.3	0.329
	30.2	0.598

ste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) jedoch räumlich am Carbenkohlenstoff lokalisiert ist.



(4)

Elektronenziehende Substituenten R am Phenylring (Br, CF_3) sollten die Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom und in geringerem Mass auch am Zentralmetall erniedrigen. Dies sollte gegenüber dem unsubstituierten Komplex (R = H) bei einem nukleophilen Angriff (Weg a) zu einer Erhöhung, bei einem elektrophilen Angriff (Weg b) dagegen zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Den umgekehrten Effekt sollten elektronenspendende Substituenten (CH_3, OCH_3) verursachen. Die Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 4 stehen somit nur mit einem nukleophilen Angriff von II an I in Einklang: die Reaktionskonstante ρ der Hammett-Gleichung [$\log(k_R/k_H) = \rho\sigma$] ist

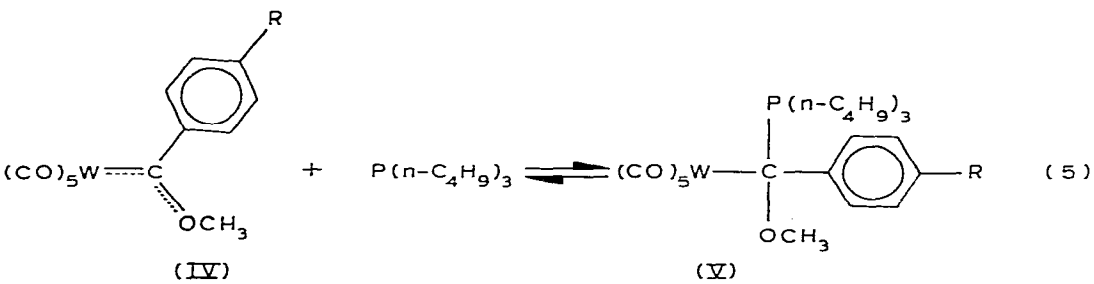
TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ZWEITER ORDNUNG k DER UMSETZUNG VON I MIT II IN METHYLCYCLOHEXAN BEI 20°C UND AKTIVIERUNGSPARAMETER ([II] 1.5 mmol^{-1}; σ = Hammett-Konstante)

R	k^{20} (l mol^{-1} s^{-1})	σ	$\Delta H^{\neq}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^{\neq}$ (J mol^{-1} K^{-1})
OCH_3	0.0182	−0.27	46.1	−121
CH_3	0.0459	−0.17	44.5	−119
H	0.0836	0	38.8	−133
Br	0.130	0.23	38.2	−132
CF_3	0.337	0.54	37.3	−127

positiv, während für einen elektrophilen Angriff von II am Metall von I ein negativer Wert von ρ zu erwarten gewesen wäre.

Die Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion der Komplexe Ib—Ie korrelieren sehr gut mit den Hammett'schen σ-Konstanten. Eine Abweichung findet man lediglich bei der Verbindung mit R = OCH_3. Eine ähnliche Abweichung von dem aus der log k/σ-Abhängigkeit berechneten Wert findet man sowohl bei der Insertion von Inaminen in Carbenkomplexe [4] (Gl. 1) als auch für die Gleichgewichtskonstante K bei der reversiblen Addition von Tributylphosphan an Carbenkomplexe [7] (Gl. 5).



(5)

(IV) (V)

Die k-Werte der Insertion von Gl. 3 korrelieren dagegen für alle Substitu-

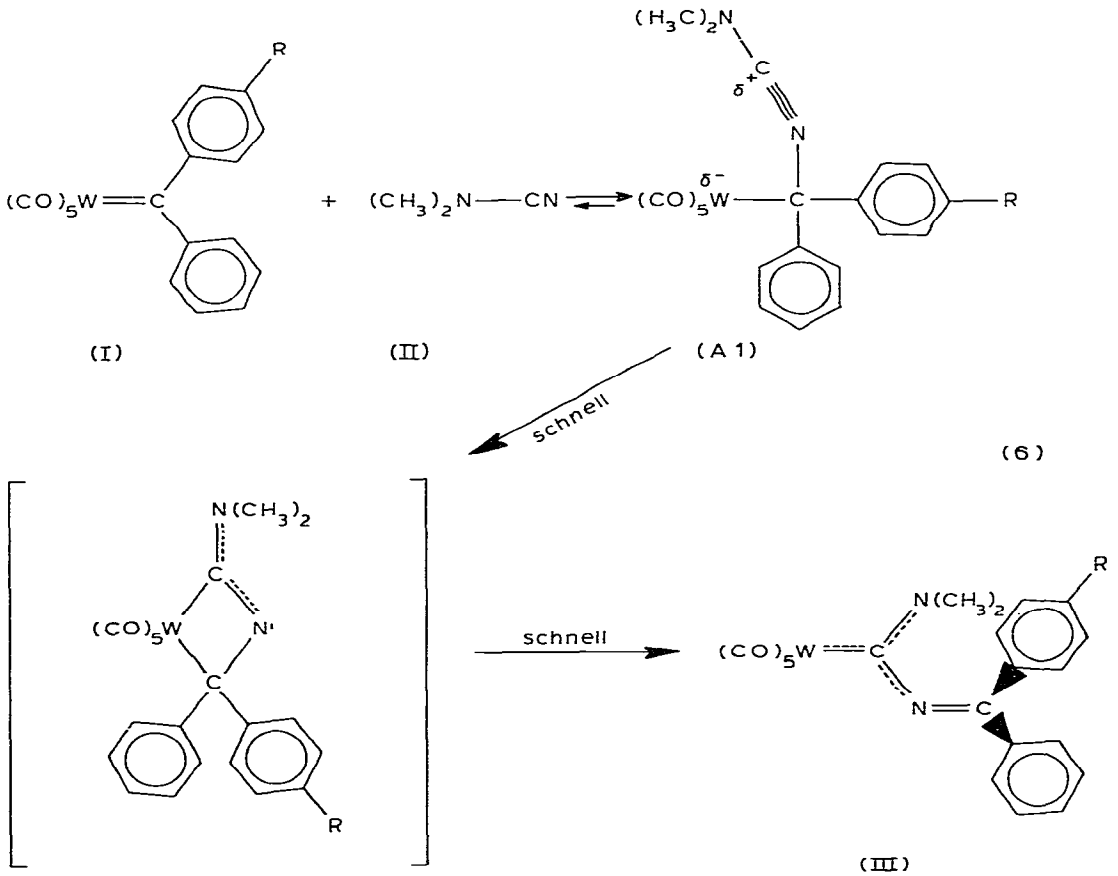
TABELLE 5

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ZWEITER ORDNUNG k DER REAKTION VON Ic MIT II IN ABHÄNGIGKEIT VON DER POLARITÄT DES LÖSUNGSMITTELS BEI 20.3°C; DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTEN D BEI 20.0°

Solvens	D_{20}	k (l mol^{-1} s^{-1})
Methylcyclohexan	2.02	0.0854
Tetrachlorkohlenstoff	2.24	0.0416
Hexachlorbutadien	2.57	0.0823
Dibutylether	3.08	0.108
Trichlorethylen	3.41	0.0208
1,2-Dibromethan	4.85	0.0343
1-Pentylchlorid	6.40	0.0750
1,1,2-Trichlorethan	7.52	0.0200
1,2-Dichlorethan	10.7	0.0351

enten sehr gut mit den Gleichgewichtskonstanten K der Addition von Gl. 5 (Korrelationskoeffizient von log k gegen log K: +0.995). Dies bestätigt zusätzlich den Angriff von II am Carbenkohlenstoffatom von I im ersten Reaktionsschritt, da in den Addukten des Typs V die Koordination des Phosphors an das Carbenkohlenstoffatom gesichert ist [8,9].

Die Addition von II an I sollte einerseits zu einer Aufhebung der Rückbindung von Wolfram zum C_{Carb} und damit zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Metall und anderseits zu einer Positivierung des C≡N-Kohlenstoffs von II führen. In den anschliessenden schnellen Reaktionsschritten sollte dann die Bindungsbildung zwischen Wolfram und dem Kohlenstoffatom der CN-Gruppe und die Öffnung der W—$C(C_6H_5)C_6H_4R$-Bindung, wahrscheinlich unter Durchlaufen eines metallacyclischen Systems, erfolgen (Gl. 6).



Da bei der Reaktion als Produkt ausschliesslich das in Gl. 6 gezeigte Isomere von III nachgewiesen werden konnte (die aus N, C_{Carb} und N sowie aus $C_{C_6H_4R}$, C und $C_{C_6H_5}$ gebildeten Ebenen stehen aufeinander annähernd senkrecht), muss es im letzten Reaktionsschritt [A2 → III] zu einer Drehung um die NC(N)-Bindung kommen.

Der hier für die Insertion von II in I aufgefundene Reaktionsweg entspricht

demjenigen der Einschiebung von Aminoacetylenen in die Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung [4] (Gl. 1). Auch die Insertionen von Ethoxyacetylen [10] bzw. Isonitrilen [11] in die M—C_{Carb}-Bindung von Pentacarbonylcarbenmetall-Komplexen dürften nach dem gleichen Mechanismus erfolgen. All diesen Reaktionen gemeinsam ist, dass es sich bei den am Komplex angreifenden Verbindungen um polare Dreifachbindungssysteme handelt.

Im Gegensatz dazu setzen sich unpolare und wenig polare Acetylene (z.B. Diphenylacetylen, Hexin-(1), Hexin-(2), Hexin-(3)) mit Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)chrom(0) bzw. -(diphenylcarben)chrom(0) unter CO-Abspaltung zu substituierten Naphtholchromtricarbonyl-Verbindungen um [12]. Hier erfolgt jedoch im ersten Reaktionsschritt kein Angriff des Acetylens am Carbenkohlenstoffatom, sondern die Reaktion wird dissoziativ durch die Abspaltung eines Kohlenmonoxidliganden eingeleitet. Der Koordination des Alkins an das Zentralmetall schliesst sich dann die Bildung des Naphtholrings in der Koordinationssphäre des Metalls an [13].

Nach welchem Mechanismus dagegen die Initiation der Polymerisation von Acetylenen durch Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) bzw. -(diphenylcarben)wolfram(0) [14] erfolgt ist noch unklar.

4. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na bzw. Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und N_2 gesättigt. IR-Spektren: Perkin—Elmer-Spektrometer 580. ^{1}H-NMR-Spektren: Varian EM 360. Massenspektren: Varian MAT 311 A. II war ein Produkt der Fa. Fluka.

Ib [15], Ic [15,16] und Ie [15] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

[(4-Methoxyphenyl)phenylcarben]pentacarbonylwolfram(0) (Ia)

Darstellung wie in [15] für Ic beschrieben. Schwarze, glänzende Kristalle. Schmp. 69—70° C. (60% bez. auf $(CO)_5WC(C_6H_5)OCH_3$). Analyse: Gef.: C, 43.91; H, 2.31; O, 18.61; Mol.-Gew. massenspektroskopisch 520 bez. auf ^{184}W. $C_{19}H_{12}O_6W$ ber.: C, 43.87; H, 2.32; O, 18.46%; Mol.-Gew. 520.16. IR-Spektrum (Methylcyclohexan): ν(CO) 2066s, 1990vw, 1966(sh), 1958vs. 1948(sh) cm^{-1}. ^{1}H-NMR (Aceton-d_6, i. TMS): δ 3.99(s, 3); 7.3(m, 9) ppm.

[(4-Bromphenyl)phenylcarben]pentacarbonylwolfram(0) (Id)

Darstellung wie in [15] für Ic beschrieben. Schwarze, grün schillernde Kristalle. Schmp. Zers. ab 95° C (65% bez. auf $(CO)_5WC(C_6H_5)OCH_3$). Analyse: Gef.: C, 38.40; H, 1.72; O, 13.66; Mol.-Gew. massenspektroskopisch 568 bez. auf ^{184}W und ^{79}Br. $C_{18}H_9BrO_5W$ ber.: C, 38.00; H, 1.59; O, 14.06%; Mol.-Gew. 569.03. IR-Spektrum (Methylcyclohexan): ν(CO) 2072s, 1998vw, 1976(sh), 1968vs, 1956(sh) cm^{-1}. ^{1}H-NMR (Aceton-d_6, i. TMS): δ 7.4(m) ppm.

Für die kinetischen Messungen wurden thermostatisierte Lösungen von I und II schnell gemischt und unmittelbar in die thermostatisierte Messküvette übergeführt. Die Abnahme der Extinktion der Reaktionslösung wurde dann bei der Wellenlänge der *E*-Bande von I kontinuierlich über einen Zeitraum von 8—10 Halbwertszeiten gemessen. Die Temperatur wurde während der Umsetzung mit

Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt. Alle kinetischen Untersuchungen wurden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung (II/I-Verhältnis > 10) durchgeführt. Die beim Auftragen von $\log(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t, E_∞ = Extinktion nach Ende der Umsetzung) gegen die Zeit resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens drei Halbwertszeiten linear. Die Geschwindigkeitskonstanten waren mindestens innerhalb 5% reproduzierbar.

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln sowie Herrn J. Riede für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einiger Lösungsmittel.

Literatur

1 H. Fischer, J. Organometal. Chem., 195 (1980) 55.
2 Vergl. z.B. (a) M.M. Taqui Kahn und A.E. Martell, Homogenous Catalysis by Metal Complexes, Vol. 2, Academic Press, New York 1974; (b) H. Alper, Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis, Vol. 2, Academic Press, New York 1978; (c) G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Coordination and Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim New York 1977; (d) F. Calderazzo, Angew. Chem., 89 (1977) 305; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 299.
3 (a) K.H. Dötz und C.G. Kreiter, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 309; (b) K.H. Dötz, Chem. Ber. 110 (1977) 78; (c) K.H. Dötz und I. Pruskil, Chem. Ber., 111 (1978) 2059.
4 H. Fischer und K.H. Dötz, Chem. Ber., 113 (1980) 193.
5 H. Fischer und U. Schubert, Angew. Chem., im Druck.
6 T.F. Block, R.F. Fenske und C.P. Casey, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 441.
7 H. Fischer, J. Organometal. Chem., 170 (1979) 309.
8 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber., 106 (1973) 1262.
9 H. Fischer, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Werner, Chem. Ber., 107 (1974) 2459.
10 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 7282.
11 (a) R. Aumann und E.O. Fischer, Angew. Chem., 79 (1967) 900; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 6 (1967) 879; (b) R. Aumann und E.O. Fischer, Chem. Ber., 101 (1968) 954. (c) C.G. Kreiter und R. Aumann, Chem. Ber., 111 (1978) 1223.
12 (a) K.H. Dötz, Angew. Chem., 87 (1975) 672; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 644; (b) K.H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber., 110 (1977) 1555; (c) K.H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber., 111 (1978) 2517.
13 H. Fischer und K.H. Dötz, unveröffentlichte Untersuchungen.
14 T.J. Katz und S.J. Lee, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 422.
15 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber., 110 (1977) 656.
16 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2127.