

hierin einen großen Schatz finden, wenn Du dieses Kästchen jeden Tag durch jeden Winkel Deines Hauses trägst und es nicht vor dem zehnten Jahre öffnest. Die Frau befolgte getreulich diese Anweisung und fand nach Ablauf der Frist im geöffneten Kästchen einen Zettel: Zehn Jahre hast Du in jedem Winkel Deines Hauses nach dem Rechten gesehen; spürst Du den Segen, den Schatz, der Dir daraus erwachsen ist? Nicht *Robert Schwarz* allein, uns allen, die wir seine Schüler waren, ist dieser Segen mit zuteil geworden.

Robert Schwarz hat in seinem Leben zahlreiche Ehrungen erfahren. Er war Mitglied Gelehrter Gesellschaften und Akademien: der Straßburger Wissenschaftlichen Gesellschaft, der Königsberger Gelehrten-Gesellschaft, der Kaiserlichen Akademie Leopoldina zu Halle/Saale, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München. Er war auch Vizepräsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Mitherausgeber der Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, Mitglied des Kuratoriums des Gmelin-Institutes. Die naturwissenschaftlichen Fakultäten der Hochschulen in Frankfurt, Königsberg und Aachen wählten ihn zu ihrem Dekan; von 1952–1954 leitete er als Rektor die Geschicke der Technischen Hochschule Aachen. Seine Verdienste um die deutschen Hochschulen fanden ihre Würdigung in der Überreichung des Großen Verdienstkreuzes der Bundesrepublik Deutschland. Im Jahre 1952 wurde ihm als

drittem Preisträger der Alfred-Stock-Gedächtnispreis, die höchste Auszeichnung der deutschen anorganischen Chemie, verliehen. Die Universitäten München (1956) und Göttingen (1960) ernannten ihn zum Ehrendoktor der Naturwissenschaften. Am 6. Juni 1963 veröffentlichte das österreichische Ministerium für Unterricht in Wien den Erlaß, wonach *Robert Schwarz* „in Würdigung seines wissenschaftlichen Lebenswerkes, insbesondere seiner Verdienste um die Technische Entwicklung von Laboratoriumsporzellanen und hochfeuerfesten Massen sowie von Kunststoffen auf Polykieselsäureester-Basis“ zum Doktor der Technischen Wissenschaften ehrenhalber an der Technischen Hochschule Graz ernannt wurde. Es war eine späte Krone für einen König unter den Gelehrten. Er ist von der Ehrung noch telefonisch verständigt worden. 7 Tage später schloß er für immer die Augen.

Robert Schwarz ist tot. Sein Werk ist Geschichte geworden. Aber die Saat, die er streute: die Freude am Experiment, die Genauigkeit im Beobachten, den Mut, etwas Neues zu wagen, die unstillbare Sehnsucht, der Natur in der Umwandlung und Synthese des Stofflichen wunderbare Geheimnisse abzulauschen, diese Saat blieb lebendig. Sie trägt nun schon hundertfältige Frucht.

U. Wannagat, Graz (Österreich)

Eingegangen am 10. Juni 1964

[A 404]

Photochemische Substitutionen an Metallcarbonylen und deren Derivaten

VON PROF. DR. W. STROHMEIER

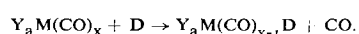
INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Durch die vor einigen Jahren gefundene photochemische Reaktion von n - und π -Donatoren mit Metallcarbonylen oder deren Derivaten kann man ein breites Spektrum neuer Metallcarbonyl-Derivate herstellen, welche thermisch nicht oder nur mit schlechten Ausbeuten zu erhalten sind. – Präparative Verfahren werden beschrieben. An ausgewählten Beispielen wurde der Reaktionsmechanismus dieser photochemisch induzierten Substitutionsreaktionen aufgeklärt und versucht, einen Einblick in die Polarität der Metall-Liganden-Bindung zu erhalten. – Dieser Beitrag soll einen Überblick über die in letzter Zeit auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten geben.

I. Einführung

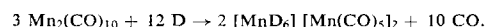
Bei der Einwirkung von Elektronendonatoren D auf Metallcarbonyle $M(CO)_x$ oder deren Derivate $Y_aM(CO)_x$ (M = Metall; Y = Ligand) werden im Prinzip zwei Reaktionstypen beobachtet:

a) Substitutionsreaktionen, bei welchen aus dem eingesetzten Metallcarbonyl $Y_aM(CO)_x$ eine Molekel Kohlenmonoxyd eliminiert und durch den Donator D ersetzt wird:



b) Basen-Reaktionen, bei welchen unter Disproportionierung des eingesetzten Metallcarbonyls substitu-

ierte ionogene Metallcarbonylate gebildet werden [1], z. B.:



Ob für ein spezielles Metallcarbonyl und einen bestimmten Elektronendonator eine Substitutions- oder Basenreaktion zu erwarten ist, wurde bereits ausführlich in der Literatur diskutiert [1]. So reagieren die Metallcarbonyle der VI. Gruppe thermisch mit n -Donatoren nach der Substitutionsreaktion, während sich die Metallcarbonyle der VII. und VIII. Gruppe mit Donatoren,

[1] W. Hieber, W. Beck u. G. Zeitler, Angew. Chem. 73, 364 (1961).

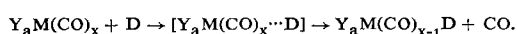
welche zu keiner „back-donation“ fähig sind (vgl. S. 879, nach einer Basenreaktion umsetzen. Mit zunehmender Neigung des Donators zur „back-donation“ wird aber auch bei diesen Metallcarbonylen die Substitutionsreaktion bevorzugt. Im folgenden sollen nur die Substitutionsreaktionen behandelt werden, für welche als neues Prinzip die photochemische Reaktion von π -Donatoren [2a] und n-Donatoren [2b] mit Metallcarbonylen angewendet wurde.

II. Unterschied zwischen thermischer und photochemischer Substitutionsreaktion

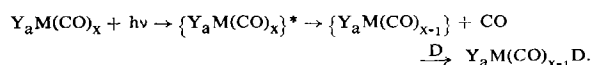
Reaktionsmechanistisch betrachtet, kann die thermische Substitution über einen S_N1 -Mechanismus verlaufen



bei welchem durch thermische Dissoziation der intermediäre Elektronenacceptor $Y_aM(CO)_{x-1}$ gebildet wird, welcher dann den Donator anlagert, um seine Elektronenlücke aufzufüllen. Dieser S_N1 -Mechanismus wurde für die Bildung von $Ni(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$ aus $Ni(CO)_4$ und $P(C_6H_5)_3$ nachgewiesen [3]. Mit ihm steht auch der sehr schnelle ^{14}CO -Austausch am $Ni(CO)_4$ im Einklang [4]. Andererseits tauschen die Metallcarbonyle der VI. Gruppe, die Aromaten-metalltricarbonyle, Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl und $Mn_2(CO)_{10}$ bei Raumtemperatur praktisch kein CO gegen ^{14}CO aus [5], so daß für diese Carbonyle bei thermischen Substitutionen ein S_N1 -Mechanismus auszuschließen sein wird. Die Reaktion verläuft in diesen Fällen wahrscheinlich über einen S_N2 -Mechanismus unter Bildung eines Übergangskomplexes:



Im Gegensatz dazu wird bei der photochemischen Herstellung von Metallcarbonyl-Derivaten im photochemischen Primärakt durch Bestrahlen des gelösten Metallcarbonyls zunächst durch Abspaltung von einer Molekel CO aus der angeregten Molekel $\{Y_aM(CO)_x\}^*$ der Elektronenacceptor $\{Y_aM(CO)_{x-1}\}$ gebildet. Die Existenz des Elektronenacceptors $\{M(CO)_5\}$ ist sowohl durch chemische [6] als auch spektroskopische Untersuchungen [7] gesichert. Die Halbwertszeit dieser instabilen Acceptoren liegt bei einigen Minuten. Die Bildung der monosubstituierten Verbindung $Y_aM(CO)_{x-1}D$ erfolgt dann einfach durch Anlagerung eines n- oder π -Donators in die Elektronenlücke des photochemisch gebildeten Acceptors. Im Prinzip ist dieser Reaktionstyp ein photochemisch erzwungener S_N1 -Mechanismus.



[2a] DBP 1146053 (2. August 1960), Erf.: E. O. Fischer u. H. P. Kögler.

[2b] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Z. Naturforsch. 15b, 413 (1960).

[3] W. S. Meriwether u. M. L. Fiene, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 (1959).

[4] F. Basolo u. A. Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 83, 520 (1961).

[5] A. Wojcicki u. F. Basolo, J. inorg. nuclear Chem. 17, 77 (1961).

[6] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Chem. Ber. 94, 398 (1961).

[7] I. W. Stolz, G. R. Dobson u. R. K. Sheline, J. Amer. chem. Soc. 84, 3589 (1962); 85, 1013 (1963).

III. Anwendungsbereiche der photochemischen und thermischen Substitutionsreaktion

Die Erfahrung zeigte, daß bei den Metallcarbonylen der VI., VII. und VIII. Gruppe und deren Derivaten die thermische Substitution meist zwischen 50 und 150 °C durchgeführt werden kann, wenn als Reaktionspartner ein starker Donator verwendet wird. Es gibt jedoch Metallcarbonyl-Derivate wie Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl, $C_5H_5Mn(CO)_3$, welche selbst bei 200 °C thermisch, z. B. mit Phosphortriphenyl, noch nicht reagieren [8]. Vom thermodynamischen Standpunkt aus könnte die Reaktion durch weitere Temperaturerhöhung erzwungen werden, jedoch ist die maximal anwendbare Temperatur bei der thermischen Substitutionsreaktion durch den Stabilitätsbereich der Ausgangs- und Endprodukte begrenzt, welcher erfahrungsgemäß für die Metallcarbonyl-Derivate im allgemeinen um so enger wird, je schwächer die Donatoreigenschaft von D ist.

Bei der photochemischen Reaktion der Metallcarbonyl-Derivate wird jedoch der intermediäre instabile Acceptor $\{Y_aM(CO)_{x-1}\}$ im photochemischen Primärakt erzeugt, was bei Raumtemperatur oder darunter möglich ist. Dadurch lassen sich auch relativ instabile Substitutionsprodukte isolieren, da die Anlagerung eines schwachen Donators D an den Acceptor bei tieferen Temperaturen immer stattfindet. So konnte photochemisch – wie die folgenden Tabellen zeigen – ein breites Spektrum neuer Verbindungen, welche auf anderem Wege nicht zugänglich waren, erschlossen werden. Ein weiterer Vorteil photochemischer Reaktionsführung liegt in der Möglichkeit, Mono- oder Disubstitutionsprodukte gezielt herzustellen, was sich bei der thermischen Substitutionsreaktion – falls sie überhaupt durchführbar ist – nur schlecht realisieren läßt. So reagiert $W(CO)_6$ mit CH_3CN thermisch direkt zur trisubstituierten Verbindung $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ [9], während $W(CO)_5CH_3CN$ und $W(CO)_4(CH_3CN)_2$ photochemisch abgefangen werden können [10]. Weiterhin ist das photochemische Verfahren sowohl für die Umsetzung mit n- als auch π -Donatoren geeignet.

IV. Methodisches

1. Herstellung der Metallcarbonyl-Derivate

Die allgemeine Methode zur photochemischen Herstellung von Metallcarbonyl-Derivaten ist die UV-Bestrahlung einer Lösung des Metallcarbonyls in Gegenwart des Donators D, wobei das abgespaltene CO durch einen N_2 -Strom aus der Lösung entfernt wird. Durch die quantitative Bestimmung des ausgetragenen CO kann der Reaktionsverlauf verfolgt werden. Die optische Versuchsanordnung für quantitative Messungen mit monochromatischem Licht wurde bereits beschrieben [6]. Für präparative Ansätze in größerem Maßstab

[8] W. Strohmeier u. C. Barbeau, Z. Naturforsch. 17b, 848 (1962).

[9] D. P. Tate, J. M. Augl u. W. R. Knipple, Inorg. Chem. 1, 434 (1962).

[10] W. Strohmeier u. G. Schöner, Chem. Ber. 94, 1346 (1961).

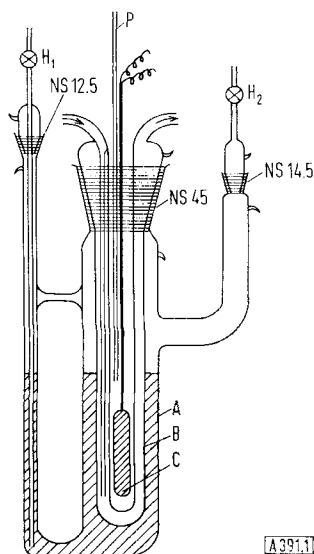


Abb. 1. Bestrahlungsapparatur für präparative Ansätze. (Lösungsmenge etwa 25 ml.)

kann die einfachere Anordnung nach Abbildung 1 verwendet werden.

Die zu bestrahlende Lösung befindet sich in einem Schliffgefäß A. In das Schliffgefäß A ist ein Doppelmantelgefäß B aus Duranglas eingesetzt, in welchem sich ein Hg-Hochdruckbrenner C (Typ Q 81, Hanau) befindet und welches durch fließendes Wasser gekühlt wird. Bei Bedarf kann der Brenner über P mit Preßluft gekühlt werden. Das abgespaltene CO wird durch einen N₂-Strom, eingeleitet über den Dreiwegehahn H₁, bei H₂ ausgetragen. Nach Beendigung der Reaktion

Zersetzung, um die Isolierung des reinen Produktes zu erschweren oder gar unmöglich zu machen (schlechte Kristallisationsfähigkeit und große Luftempfindlichkeit verunreinigter Rohprodukte).

2. Einfluß des Lösungsmittels

Die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist für die Ausbeute und Isolierung vieler photochemisch gewonnener reiner Metallcarbonyl-Derivate ausschlaggebend. In unserem Arbeitskreis wurde beobachtet, daß das jeweils geeignete Lösungsmittel mit dem Metallcarbonyl und dem Donortyp variiert. Die besten Ergebnisse wurden mit den in Tabelle 1 angegebenen Lösungsmitteln erzielt.

Für die bessere Ausbeute und Reinheit des Produktes haben sich noch die folgenden Gesichtspunkte als unter Umständen ausschlaggebend erwiesen:

a) Das Reaktionsprodukt soll im Lösungsmittel schwer löslich sein, so daß es während der Bestrahlung bereits ausfällt. In vielen Fällen wurden so direkt analysenreine Produkte erhalten, z. B. C₅H₅Mn(CO)[(CH₃)₂SO]₂ in Diäthyläther [23]. Als Faustregel gilt, daß Monosubstitutionsprodukte leichter löslich sind als Disubstitutionsprodukte und diese wieder leichter als Trisubstitutionsprodukte (Beispiele siehe [11]).

b) Reagiert das System photochemisch schnell bis zum Disubstitutionsprodukt, so ist es zweckmäßig, die photochemische CO-Abspaltung – paradoxerweise – unter

Tabelle 1. Lösungsmittel für die photochemische Herstellung von Metallcarbonyl-Derivaten. (THF = Tetrahydrofuran.)

Metallcarbonyl	Donator					
	N-Verbindung	R ₂ S=O	P-Verbindung	Nitrile	π-Donatoren	R ₂ S
Cr(CO) ₆	CH ₃ OH; THF	Benzol		Benzol		
Mo(CO) ₆	THF	Benzol		Benzol		
W(CO) ₆	THF	Benzol		Benzol		
ArM(CO) ₃	Benzol	Benzol; CH ₃ OH	Benzol	Benzol; CH ₃ OH		
C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃	THF; CH ₃ OH/H ₂ O	Benzol	Benzol	CH ₃ OH/H ₂ O	Heptan	Heptan

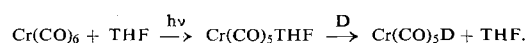
kann die Reaktionslösung mit Stickstoff oder Argon, eingeleitet bei H₂, am Hahn H₁ unter Luftausschluß aus dem Bestrahlungsgefäß gedrückt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Ausgangssubstanzen wird das Rohprodukt durch Umkristallisation oder Hochvakuumsublimation gereinigt. Das folgende Beispiel gibt einen typischen Ansatz wieder. Die genauen Arbeitsvorschriften sind jeweils den Originalarbeiten zu entnehmen (siehe Tab. 2, 3 und 4).

Chrompentacarbonyl-piperidin: 270 mg Cr(CO)₆ (1,23 mMol) und 1 ml Piperidin, gelöst in 25 ml Tetrahydrofuran, wurden bis zur Abspaltung von 1,02 mMol CO bestrahlt, von der gelben Lösung bei 30 °C Badtemperatur das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer bei 20 Torr abgezogen, der gelbbraune ölige Rückstand in Petroläther aufgenommen und durch Schütteln mit 1 N HCl vom restlichen Piperidin befreit. Nach Trocknen der Petrolätherlösung und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand sofort im Hochvakuum bei 60 °C (Badtemperatur) sublimiert. Ausbeute: 170 mg (60 %).

Die Operationen müssen unter N₂ oder Argon durchgeführt werden, da die meisten Derivate der Metallcarbonyle je nach Donator D in Lösungen mehr oder weniger luftempfindlich sind. Wie sich experimentell zeigte, genügt eine relativ geringe

Durchleiten von CO und Verwenden eines Lösungsmittels, in welchem die disubstituierte Verbindung leicht löslich ist, durchzuführen. Sie wird dann nach Gl. (9) in die monosubstituierte Verbindung zurückverwandelt.

c) Bei Donatoren, welche wie p-Phenylendiamin photochemisch instabil sind, ist der Donatorenaustausch das Mittel der Wahl. Man nimmt als Lösungsmittel den relativ schwachen Donator Tetrahydrofuran und stellt zunächst photochemisch das Tetrahydrofuran-Derivat her, z. B. Cr(CO)₅THF, und gibt dann zu der Lösung den Donator D, zieht das Lösungsmittel ab und erhält Cr(CO)₅D gemäß:



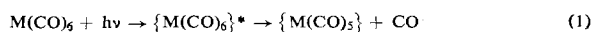
Dieses Verfahren führt häufig zu sehr reinen Produkten.

[11] W. Strohmeier, K. Gerlach u. D. v. Hobe, Chem. Ber. 94, 164 (1961).

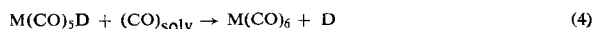
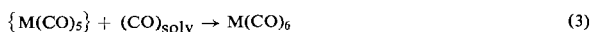
V. Reaktionsmechanismus und Quantenausbeute

Reaktionsmechanismus [6,12] und Quantenausbeute [12,13] wurden vor allem an den photochemischen Reaktionen mit Metallhexacarbonylen geklärt. Soweit mit anderen Metallcarbonylen ähnliche Untersuchungen durchgeführt wurden, stimmen diese mit den Ergebnissen an den Metallhexacarbonylen überein. Die Quantenausbeute Φ der photochemischen Primärreaktion wurde in allen Fällen unabhängig vom Zentralatom M und dem Donator D bei den Wellenlängen $\lambda = 3660$ und 4360 \AA für die Zeit $t = 0$ zu $\Phi = 1$ gefunden. Mit zunehmenden Bestrahlungszeiten sinkt die Quantenausbeute laufend, da die Reaktionsprodukte selbst Lichtquanten absorbieren und photochemisch weiterreagieren. Weiterhin laufen nebenher mehrere Dunkelreaktionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten ab. Diese Sekundärreaktionen hängen vom Zentralatom, vom Typ des Metallcarbonyls und vom Donator D ab. Genauere Untersuchungen ergaben für die Metallhexacarbonyle das folgende Reaktionsschema:

Photochemische Primärreaktion:



Sekundärreaktionen:



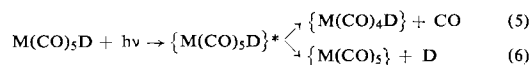
Reaktion (3) kann – CO fungiert ebenfalls als Donator – durch Austragen des photochemisch abgespaltenen CO und durch einen Überschuß an Donator D zurückgedrängt werden.

Reaktion (4) fällt bei Raumtemperatur und Überschuß des Donators nicht ins Gewicht, ist aber bei höheren Temperaturen und Abwesenheit des Donators nachweisbar und dominiert bei hohem CO-Druck. Für alle Systeme, in welchen die monosubstituierte Verbindung $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$ photochemisch gebildet wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit für Gl. (2) größer als für Gl. (3) und (4). Das Zusammenspiel der Reaktionen (1) bis (4) kann empirisch und qualitativ am einfachsten aus den CO-Abspaltungskurven erkannt werden [13a], da die Menge des zu einer bestimmten Zeit abgespaltenen und ausgetragenen CO direkt den photochemisch gebildeten Produkten proportional ist. Gleichzeitig erkennt man sofort, wieviel Äquivalente CO photochemisch abgespalten werden können.

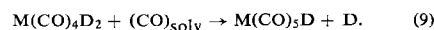
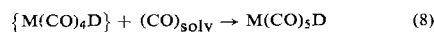
Der Reaktionsmechanismus zu photochemischen Substitutionsprodukten von Metallcarbonyl-Derivaten wurde am $\text{M}(\text{CO})_5\text{D}$ aufgeklärt. Im photochemischen Primärakt wird aus der angeregten Molekel $\{\text{M}(\text{CO})_5\text{D}\}^*$ entweder nach Gl. (5) CO oder nach Gl. (6) der Ligand

D abgespalten. Da die photochemische Reaktion nach Gl. (6) zur Bildung des Disubstitutionsproduktes $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}_2$ nicht beiträgt, kann die Quantenausbeute Φ für die Herstellung von Disubstitutionsprodukten von Metallcarbonyl-Derivaten auch zur Zeit $t = 0$ nicht eins sein. Sie wurde je nach System zu $\Phi \approx 0,05$ bis $0,3$ gefunden [13].

Photochemischer Primärakt:



Sekundäre Reaktionen:



$\text{M}(\text{CO})_4\text{D}_2$ wird nach Gl. (7) gebildet, während es nach Gl. (9) verbraucht wird. Der Beitrag von Reaktion (8) und (9) hängt vom Zentralatom und vom Lösungsmittel ab und nimmt für Gl. (9) mit steigender Temperatur stark zu. So wird, wenn $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}_2$ im Lösungsmittel unlöslich ist, Reaktion (9) praktisch ausgeschlossen, und, ausgehend von $\text{M}(\text{CO})_6$, erhält man z. B. mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sofort $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{D}_2$, auch wenn beispielsweise nur 80 % des CO photochemisch abgespalten wurden. Ist das Endprodukt $\text{M}(\text{CO})_4\text{D}_2$ im Lösungsmittel löslich, so erhält man z. B. aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei 80-proz. CO-Abspaltung ein Gemisch von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{D}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{D}_2$, während aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nur $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$ gebildet wird [12]. Bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$ fallen, im Gegensatz zu $\text{Mo}(\text{CO})_6$, die Reaktionen (8) und (9) stärker ins Gewicht, so daß $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{D}_2$ erst gebildet werden kann, wenn alles $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$ überführt wurde.

Wieviele Kohlenmonoxyd-Liganden in einem Metallcarbonyl oder seinen Derivaten photochemisch durch den Donator D ersetzt werden können, hängt vom Typ des Metallcarbonyls sowie vom Donator ab und muß von System zu System – am besten durch Aufnahme der CO-Abspaltungskurven [13a] – geklärt werden. Die Ursache für die verschiedenartige Ersetzbarkeit der CO-Gruppen ist in der Differenz der Bindungsstärke der M–CO- und M–D-Bindung begründet. Diese Differenz ist hauptsächlich für die Anteiligkeit der Reaktionen (5) und (6) am photochemischen Primärakt verantwortlich.

VI. Photochemisch hergestellte Derivate mit n- und π -Donatoren

Die in der Literatur beschriebenen photochemischen Substitutionsprodukte von Metallcarbonylen oder deren Derivaten sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Da die Methode generell anwendbar ist und nur durch die Stabilität und somit Isolierbarkeit des Reaktionsproduktes begrenzt ist, wurde sicher in vielen Fällen darauf verzichtet, in Analogie alle anderen möglichen Derivate herzustellen. So konnte am Beispiel der substituierten Pyridine gezeigt werden, daß diese photochemisch mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ reagieren, während die analogen

[12] W. Strohmeier u. D. v. Hobe, Chem. Ber. 94, 2031 (1961).

[13] W. Strohmeier u. D. v. Hobe, Chem. Ber. 94, 761 (1961); Z. physik. Chem. N.F. 34, 393 (1962).

[13a] W. Strohmeier, D. v. Hobe, G. Schöner u. H. Laporte, Z. Naturforsch. 17b, 502 (1962).

Tabelle 2. Photochemisch mit σ -Donatoren gewonnene Metallcarbonyl-Derivate.

Metallcarbonyl	Donator
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Anilin, Pyridin [2]; n-Propylamin, Pyrrolidin, Urotropin [53]; Triäthylamin, Piperidin [*] [11]; α -Picolin, 2,6-Lutidin, 4-Chlorpyridin, Chinolin, Isochinolin [16]; Acetonitril, Benzonitril [21]; Dimethylsulfoxyd [28]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	p-Phenylendiamin [*], 4-Aminopyridin [*] [29]; Piperidin [*] [11]; Pyridin [*] [14]; Acetonitril [*] [10]
$\text{W}(\text{CO})_6$	Anilin, Pyridin [*] [15]; Triäthylamin, Piperidin [*] [11]; Acetonitril [*] [10]; Dimethylsulfoxyd [28]
$[(\text{H}_3\text{CO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4]\text{Cr}(\text{CO})_3$	Anilin, Chinolin, Acetonitril, Benzonitril [20]; Piperidin, Pyridin, Triphenylphosphin, Dimethylsulfoxyd [17]; Cyclohexylisonitril [54b]
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	Piperidin [**], Chinolin, Cyclohexylisonitril [54b]; Pyridin, Triphenylphosphin, Dimethylsulfoxyd [17]; Acetonitril [**], Benzonitril [**] [20]
$[1.3.5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$	Piperidin [**], Chinolin, Benzonitril [**], Cyclohexylisonitril [54b]; Pyridin, Triphenylphosphin, Dimethylsulfoxyd [17]
$[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$	Piperidin [**], Pyridin [**], Chinolin, Benzonitril [**], Triphenylphosphin, Cyclohexylisonitril [**] [54b]
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Triäthylphosphin, Triphenylphosphin, Triphenylphosphit [24]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	Tetrahydrofuran [**] [55]; Anilin, Piperidin, Triphenylstibin [51]; Trimethylamin, Dimethylamin, n-Propylamin, n-Hexylamin, Pyrrolidin, 2,5-Dimethylpyrrolidin, Triäthylamin [**], Chinolin, Ammoniak [26]; Piperazin, Urotropin, Triäthylendiamin [22]; Pyridin [18]; Acetonitril, Benzonitril [25]; Triphenylphosphin [*] [8]; 1,2-Bis-diphenylphosphin-äthan [*], Triphenylarsin [24]; Schwefeldioxyd, Tetramethylensulfoxyd, Diphenylsulfoxyd, Äthylenglykolsulfit, Schwefelwasserstoff [**], Diäthylsulfid, Tetramethylensulfid, Diphenylsulfid [27]; Dimethylsulfoxyd [*] [23]; Cyclohexylisonitril [54a]
$[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4]\text{Mn}(\text{CO})_3$	Piperidin [19]; Pyridin [18]; Triphenylphosphin, 1,2-Bis-diphenylphosphin-äthan [*], Triphenylarsin [24]; Schwefeldioxyd, Dimethylsulfoxyd, Diphenylsulfoxyd [28]
$[\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4]\text{Mn}(\text{CO})_3$	Triphenylphosphin [28]
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Triphenylphosphin [*], Triphenylarsin [*], o-Phenylen-bisdimethylarsin [*] [24]

[*] Es wurden Mono- und Disubstitutionsprodukte gefunden.

[**] Versuche, in welchen die photochemische Bildung einer Verbindung durch IR-Messung, durch CO-Abspaltung und indirekt durch Donatorenaustausch nachgewiesen wurde, die Verbindung aber nicht rein isoliert werden konnte.

Tabelle 3. Photochemisch mit π -Donatoren hergestellte Metallcarbonyl-Derivate.

Metallcarbonyl	Donator
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	Butadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Cyclohexadien [31]
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$	Äthylen [36]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Butadien [31]
$\text{W}(\text{CO})_6$	Acrylnitril [38]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	Äthylen [37]; Cyclopenten, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclononen, Norbornadien, Dicyclopentadien, Benzol [54a]; Butadien [31]; Cyclohexadien [32]; Hexafluor-2-buten [46]; Diphenylacetylen [49]
$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$	Diphenylacetylen [50]
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	Dimethylacetylen [47]
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Acrylnitril [39]; Vinylacetat, Methacrylsäure-methylester [40]; Fumarsäuredimethylester, Maleinsäure-dimethylester, Maleinsäureanhydrid [41]; Isopren, Cyclooctadien [30]; Tetraphenylbutadien, Diphenylacetylen [42]; 1,3-Cyclohexadien [34]; Cyclooctatetraen [44, 45]; Dimethylacetylen, 2-Pentin, 3-Hexin [48]
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Butadien [33]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$	Cyclooctadien [43]; Dimethylacetylen, Diphenylacetylen [47]
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	2,3-Dimethylbutadien [35]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$	Cyclooctatetraen [52]
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$	Butadien [31]

[14] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Chem. Ber. 93, 2087 (1960).

[15] W. Strohmeier, K. Gerlach u. G. Matthias, Z. Naturforsch. 15b, 621 (1960).

[16] W. Strohmeier, G. Matthias u. D.v. Hobe, Z. Naturforsch. 15b, 813 (1960).

[17] W. Strohmeier u. H. Hellmann, Chem. Ber. 96, 2859 (1963).

[18] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Z. Naturforsch. 15b, 675 (1960).

[19] W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Z. Naturforsch. 18b, 80 (1963).

[20] W. Strohmeier u. H. Hellmann, Z. Naturforsch. 18b, 769 (1963).

[21] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Z. Naturforsch. 15b, 622 (1960).

[22] W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 96, 2112 (1963).

[23] W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Z. Naturforsch. 18b, 667 (1963).

[24] J. Lewis, R. S. Nyholm, A. G. Osborne, S. S. Sandhu u. M. H. B. Stiddard, Chem. and Ind. 1963, 1398; J. chem. Soc. (London) 1963, 5916.

[25] W. Strohmeier u. H. Hellmann, Z. Naturforsch. 19b, 164 (1964).

[26] W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 97, 1256 (1964).

[27] W. Strohmeier u. J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 97 (1964), im Druck.

[28] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger u. W. Hösl, Chem. Ber., im Druck.

[29] W. Strohmeier u. G. Schöndauer, Chem. Ber. 95, 1767 (1962).

[30] R. B. King, T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. inorg. nuclear Chem. 16, 233 (1961).

[31] E. O. Fischer, H. P. Kögler u. P. Kuzel, Chem. Ber. 93, 3006 (1960).

[32] E. O. Fischer u. M. Herberhold, Z. Naturforsch. 16b, 841 (1961).

Umsetzungen mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ nicht durchgeführt wurden.

Im speziellen Fall des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ werden photochemisch mit starken Donatoren wie PR_3 die diamagnetischen Substanzen $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3]_2$ gebildet [24], während man thermisch die paramagnetischen Verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ erhält [54].

π -Donatoren wie Olefine, Oligoolefine und Acetylene reagieren im Primärakt analog wie mit n -Donatoren, indem die Doppel- oder Dreifachbindung in die Koordinationslücke des sehr reaktionsfähigen Bruchstückes $\{\text{Y}_a\text{M}(\text{CO})_{x-1}\}$ eingelagert wird. Häufig beobachtet man jedoch bei den Acetylderivaten im Anschluß an die photochemische Reaktion Cyclisierungen unter Einbau von Kohlenmonoxyd. Struktur und Formel der Reaktionsprodukte müssen jeweils der Originalarbeit (siehe Tabelle 3) entnommen werden.

VII. Mehrkernige Verbindungen mit bifunktionellen Donatoren

Bifunktionelle Donatoren der allgemeinen Formel $\text{B}-\text{R}-\text{B}$, wobei B ein Atom der V. oder VI. Gruppe des Periodischen Systems oder eine Gruppe mit Doppel- oder Dreifachbindung bedeutet, können als Brückenliganden fungieren und nach

[33] E. O. Fischer, P. Kuzel u. H. P. Fritz, Z. Naturforsch. 16b, 138 (1961).

[34] R. D. Fischer, Dissertation, Universität München, 1961.

[35] K. Bittler, Dissertation, Techn. Hochschule München, 1962.

[36] E. O. Fischer u. P. Kuzel, Z. Naturforsch. 16b, 475 (1961).

[37] H. P. Kögler u. E. O. Fischer, Z. Naturforsch. 15b, 676 (1960).

[38] A. G. Massey, J. inorg. nuclear Chem. 24, 1172 (1962).

[39] S. F. A. Kettle u. L. E. Orgel, Chem. and Ind. 1960, 49.

[40] E. Koerner von Gustorf, M. J. Jun u. G. O. Schenk, Z. Naturforsch. 18b, 503 (1963).

[41] G. O. Schenk, E. Koerner von Gustorf u. M. J. Jun, Tetrahedron Letters 23, 1059 (1962).

[42] G. N. Schrauzer, J. Amer. chem. Soc. 81, 5307 (1959).

[43] A. Nakamura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 33, 435 (1960).

[44] A. Nakamura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 32, 880 (1959).

[45] M. D. Rausch u. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957.

[46] I. L. Boston, S. O. Grim u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1963, 3468.

[47] R. Markby, H. W. Sternberg u. J. Wender, Chem. and Ind. 1959, 1381.

[48] H. W. Sternberg, R. Markby u. J. Wender, J. Amer. chem. Soc. 80, 1009 (1958).

[49] W. Strohmeier u. D. v. Hobe, Z. Naturforsch. 16b, 402 (1961).

[50] W. Strohmeier, H. Laporte u. D. v. Hobe, Chem. Ber. 95, 455 (1962).

[51] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger u. H. Hellmann, Z. Naturforsch. 19b, 353 (1964).

[52] K. S. Brenner, E. O. Fischer, H. P. Fritz u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 96, 2632 (1963).

[53] W. Hösl, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1964.

[54] W. Hieber u. W. Freyer, Chem. Ber. 92, 1765 (1959).

[54a] M. Herberhold, Dissertation, Universität München, 1963; Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danke ich für die freundliche Überlassung dieser Arbeit.

[54b] W. Strohmeier u. H. Hellmann, Chem. Ber. 97 (1964), im Druck.

[55] W. Strohmeier, C. Barbeau u. D. v. Hobe, Chem. Ber. 96, 3254 (1963).



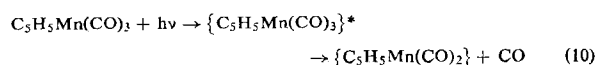
mehrkernige Substitutionsverbindungen bilden. Solche Verbindungen können, wie Tabelle 4 zeigt, mit Vorteil ebenfalls photochemisch hergestellt werden. Die Struktur der Reaktionsprodukte mit bi- oder multifunktionellen π -Donatoren muß von Fall zu Fall der Originalliteratur entnommen werden, da besonders mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auch Cyclisierungen beobachtet wurden.

Tabelle 4. Photochemisch mit bifunktionellen Donatoren $\text{B}-\text{R}-\text{B}$ hergestellte mehrkernige Metallocarbonyl-Derivate.

Metallocarbonyl	Donator
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Triäthylendiamin [53]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	Piperazin, Triäthylendiamin [22]; 1,2-Bis-diphenylphosphin-äthan, o-Phenyl-bis-dimethylarsin [24]; 1,3-Cyclohexadien [32]; 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien [54a]
$[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4]\text{Mn}(\text{CO})_3$	1,2-Bis-diphenylphosphin-äthan, o-Phenyl-bis-dimethylarsin [24]
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	1,2-Bis-diphenylphosphin-äthan [24]; Cyclooctatetraen [45]; Diphenylacetylen [42]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$	Cyclooctatetraen [52]

VIII. Photochemische Reaktionen mit Sauerstoff enthaltenden Donatoren

Im Gegensatz zur photochemischen Reaktion der Donatoren der V. Gruppe mit Metallocarbonyl-Derivaten verlaufen die Reaktionen mit Sauerstoff enthaltenden Donatoren nicht einheitlich. Mit Äthern wie Tetrahydrofuran (THF) erhält man die nur in Lösung einige Zeit stabilen Monosubstitutionsprodukte $\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{-THF}$, während mit Ketonen wie Aceton und Methyläthylketon oder Aldehyden Kondensationen eintreten [55]. In diesem Zusammenhang ist besonders interessant, daß in Gegenwart von Ketonen oder Acetaldehyd aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ das gesamte Kohlenmonoxyd photochemisch rasch und glatt abgespalten werden kann, ohne daß es bisher gelang, ein definiertes Substitutionsprodukt zu fassen [55]. Ähnlich verhalten sich Epoxyde, z. B. Propylenoxyd [55]. Mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ reagieren jedoch Äther, Ketone, Epoxyde und Acetaldehyd photochemisch wesentlich langsamer; die Reaktion bleibt nach Abspaltung von etwa einem Mol CO stehen. Die bisherigen experimentellen Befunde weisen darauf hin, daß $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ gegenüber Sauerstoff enthaltenden Donatoren wie Epoxyden, Ketonen und Aldehyden bei photochemischer Reaktion eine Sonderstellung einnehmen. Es konnte jedoch sichergestellt werden, daß der photochemische Primärakt – auch hier in Analogie zu Gl. (1) – nach Gl. (10) mit der Quantenausbeute $\Phi = 1$ verläuft [55].

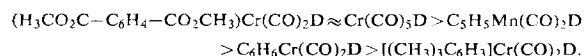


Im Gegensatz zu den monofunktionellen Ketonen reagieren die bifunktionellen Ketone wie Hexafluoracetyl-

aceton oder Acetylaceton photochemisch mit Metallcarbonylen unter Abspaltung von Wasserstoff und CO und unter Chelatbildung, wobei gleichzeitig das Metallatom oxydiert wird [56]. Über ein eventuell anderes Verhalten der Thioäther und Thioketone liegen noch keine Untersuchungen vor.

IX. Stabilität der Derivate

Die Donator-Acceptor-Bindung zwischen dem Donator D und dem Zentralatom M als Elektronenacceptor in $Y_aM(CO)_{x-1}D$ ist eine σ -Bindung und wird mit Stickstoff- oder Sauerstoff-Verbindungen geknüpft. Donatoren, deren funktionelles Atom der zweiten oder höheren Reihe des Periodischen Systems angehört, haben energetisch günstige d-Orbitale, so daß Ladung vom Zentralatom auf den ursprünglichen Donator zurückgegeben wird („back-donation“ oder d_{π} - d_{π} -Bindung). Ähnlich liegen die Verhältnisse für die Bindung zwischen Metall und π -Donatoren (d_{π} - p_{π} -Bindung). Das Zentralatom ist somit in Bezug auf die σ -Bindung ein Elektronenacceptor und in Bezug auf die überlagerte π -Bindung ein Donator. Für den Liganden D gilt das Umgekehrte. Die Stabilität der σ -Bindung in den Derivaten der Metallcarbonyle hängt von der Donatorstärke des Liganden D und der Acceptorstärke des instabilen photochemischen Primärproduktes $\{Y_aM(CO)_{x-1}\}$ ab. Bisherige Untersuchungen mit Stickstoff enthaltenden Donatoren ergaben, daß die Donatorstärke vom Winkel und somit von der Hybrid-



Für ein bestimmtes Metallcarbonyl nimmt im allgemeinen die Stabilität der Derivate $Y_aM(CO)_{x-1}D$ in der Reihe der Donatoren



zu. Es fehlen jedoch quantitative Untersuchungen zu dieser Reihe. Meist wird die CO-Frequenz als Maß für die Stabilität betrachtet: Abnehmende Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der C=O-Bindung der substituierten Verbindungen $Y_aM(CO)_{x-1}D$ gegenüber $Y_aM(CO)_x$ bedeutet zunehmenden Doppelbindungscharakter der $M=C=O$ -Bindung und schwächere M-D-Bindung. Allerdings gibt die Änderung in $\tilde{\nu}$ nur grobe Unterschiede wie den Übergang von Stickstoff zu Phosphor enthaltenden Donatoren wieder.

X. Polarität der Metall-Liganden-Bindung

Die Donator-Acceptor-Bindung M-D in $Y_aM(CO)_{x-1}D$ besitzt natürlich eine gewisse Polarität, über die durch Dipolmomentmessungen und Berechnung des Partialmomentes $\mu(D-M)$ genauere Aussagen möglich sind [58]. Experimentelle Untersuchungen an vielen photochemisch hergestellten Metallcarbonyl-Derivaten führten zu dem interessanten Ergebnis, daß der Betrag des Partialmomentes $\mu(D-M)$ praktisch nur vom Zentralatom und vom Typ des Donators abhängt [59]. Die Werte sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Elektrische Partialmomente in Metallcarbonyl-Derivaten.

Acceptor	$\mu(Ar-M)$ [*] [Debye]	$\mu(OC-M)$ [*] [Debye]	$\mu(OC-M)$ [**] [Debye]	$\mu(D-M)$ für die Donatoren				
				N-Basen	RCN	OSR ₂	P(C ₆ H ₅) ₃	RNC
$[(H_3CO_2C)_2C_6H_4]Cr(CO)_2$	4,9	0,8	0,8	3,9	2,1		3,1	2,0
$C_6H_6Cr(CO)_2$	5,5	0,6	0,2	4,0	2,2		2,8	1,7
$[1.3.5-(CH_3)_3C_6H_3]Cr(CO)_2$	6,0	0,5	0,0	4,0	2,1		2,6	
$[(CH_3)_6C_6]Cr(CO)_2$	6,5	0,3	0,0	4,0			2,8	
$C_5H_5Mn(CO)_2$	4,5	0,8	0,8	5,3	3,0		4,4	3,0
$Cr(CO)_5$		0,8	0,8	5,3	4,0	~4	4,5	2,9
$Mo(CO)_5$		0,8	0,8	5,3				
$W(CO)_5$		0,8	0,8	5,9		~5	4,8	

[*] In $XArCr(CO)_3$ oder $M(CO)_6$ gemessen.

[**] In $XArCr(CO)_2D$ oder $M(CO)_5D$ gemessen.

sierung am Stickstoff abhängt. Die stabilsten Derivate lieferten Liganden mit einem C-N-C-Winkel von 109°, also mit sp^3 -Hybridisierung [26]. Ähnliche Verhältnisse scheinen auch für die wesentlich schwächeren, Sauerstoff enthaltenden Donatoren zuzutreffen [57]. Hier konnte nur ein Derivat mit Tetrahydrofuran (C-O-C-Winkel = 111°, d. h. sp^3 -Bastardisierung am Sauerstoff) bei -70°C isoliert werden, während mit Ketonen (sp^2 -Bastardisierung am Sauerstoff) überhaupt keine Verbindungen faßbar waren.

Für die relative Acceptorstärke des Zentralatoms M in $Y_aM(CO)_2D$ ergaben vorläufige Untersuchungen:

[56] J. C. Goan, C. H. Huether u. H. E. Podall, Inorg. Chem. 2, 1078 (1963).

[57] C. Barbeau, Dissertation, Universität Würzburg, 1963.

Dabei bedeutet $\mu(Ar-M)$ das Partialmoment der Ring-Metall-Bindung in Aromaten-metalltricarbyl- und Cyclopentadienyl-mangantricarbyl-Derivaten, $\mu(OC-M)$ das Partialmoment der Metall-CO-Bindung und $\mu(D-M)$ das Partialmoment der Metall-Liganden-Bindung. Positive Werte der Partialmomente sind auf das Zentralatom gerichtet, was durch die Schreibweise, z. B. $\mu(Ar-M)$, angedeutet ist [58].

Die in Tabelle 5 angeführten Werte sind in der Richtung und in ihrer relativen Abstufung gesichert, ihr absoluter Betrag ist jedoch an die Größe des M-CO-Momentes $\mu(OC-M) = 0,8$ [Debye] gekoppelt. Weil $\mu(OC-M)$ auf jeden Fall klein ist, ändert eine Variation von $\mu(OC-M)$ die angegebenen Werte nur geringfügig.

[58] W. Liptay, W. Strohmeier u. H. Hellmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 91 (1964).

[59] W. Strohmeier u. H. Hellmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64 (1964), im Druck.

Die Abschätzung der Fehlergrenze der Partialmomente ergab $\Delta\mu = \pm 0,3$ [Debye].

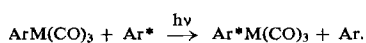
Die größten Partialmomente $\mu(D-M)$ wurden für Stickstoffbasen als Donatoren ohne „back-donation“ gefunden. Bei Liganden mit der Fähigkeit zur „back-donation“ wie den Schwefel und Phosphor enthaltenden Donatoren ($d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung) und den Isonitrilen ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung) sind die Partialmomente kleiner. Es darf jedoch aus der relativen Abnahme von $\mu(D-M)$ nicht auf die Zunahme der „back-donation“ geschlossen werden, da z. B. bei den Derivaten mit Nitrilen als Liganden das Partialmoment der σ -Bindung bereits kleiner ist als bei den Derivaten der N-Basen. Die genaue Diskussion der Variation der Partialmomente je nach Donator und Substitution am Aromaten kann der Originalliteratur entnommen werden [59].

XI. Photochemisch induzierte Austauschreaktionen mit ^{14}C -markierten Liganden

Die meisten Metallcarbonyle und ihre Derivate tauschen bei Raumtemperatur und darüber ihre CO-Liganden nicht gegen ^{14}CO aus [60, 61], so daß die ^{14}CO -markierten Metallcarbonyle durch Totalsynthese hergestellt werden mußten.

Die Beobachtung, daß bei der UV-Bestrahlung von Metallcarbonylen im photochemischen Primärakt CO abgespalten wird, das bei Abwesenheit eines Donators in der Dunkelreaktion wieder angelagert wird, führte zu einem einfachen Verfahren, ^{14}CO -markierte Metallcarbonyle und deren Derivate photochemisch herzustellen, indem man die Bestrahlung des inaktiven Metallcarbonyls in einer ^{14}CO -Atmosphäre durchführt [61, 62] und somit die komplizierte Totalsynthese mit ^{14}CO umgeht.

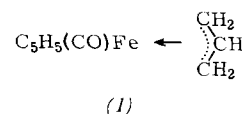
Weitere Untersuchungen dieser photochemisch induzierten Austauschreaktionen führten zu dem interessanten Effekt, daß bei der UV-Bestrahlung von Aromatenmetalltricarbonylen in Gegenwart der entsprechenden ^{14}C -markierten Aromaten auch diese ausgetauscht werden [63], was zu dem Schluß führt, daß in der durch Licht angeregten Molekel $\text{ArM}(\text{CO})_3$ nicht nur die M-CO-Bindung, sondern zu einem gewissen Prozentsatz auch die Ar-M-Bindung gelöst wird:



XII. Photochemische Umlagerungen und Disproportionierungen

Während die bisher beschriebenen photochemischen Reaktionen an Metallcarbonylen und deren Derivaten generell anwendbar sind, sollen im folgenden einige interessante photochemische Reaktionen an Metallcar-

bonyl-Derivaten erwähnt werden, für welche aber der Nachweis, daß sie auch an anderen Systemen auftreten, noch aussteht. So lagert sich unter UV-Bestrahlung und CO-Abspaltung die σ -Allyl-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ in die π -Allyl-Verbindung (1) um [64]. Die analoge photochemische Umlagerung



konnte mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ realisiert werden [65]. Auch bei den Eisencarbonyl-Acetylen-derivaten sind einige photochemische Umlagerungen bekannt. So entsteht aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]_2$ durch UV-Bestrahlung Tetraphenylcyclobutadien-eisentricarbonyl und in Gegenwart von Schwefel Tetraphenylthiophen. Ebenso kann $\text{Fe}_2(\text{CO})_7[\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]_2$ photochemisch umgelagert und in neue Verbindungen überführt werden [66].

Disproportionierungen von Metallcarbonylen unter dem Einfluß von UV-Bestrahlung wurden für das System $\text{Fe}(\text{CO})_5 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [oder $\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$] beschrieben [67]. Sie lieferten Carbonyltetraferate und Octacarbonyl-diferrate.

XIII. Toxizität von Metallcarbonyl-Derivaten

Es ist bekannt, daß die Dämpfe und Stäube von Metallcarbonylen hochtoxisch wirken, jedoch liegen noch wenig systematische und quantitative Untersuchungen vor. Für einige, meist photochemisch hergestellte Metallcarbonyl-Derivate ergab der Mäuse-Test, wobei die Substanzen intravenös verabreicht wurden, ebenfalls eine zum Teil beträchtliche Toxizität mit DL_{50} -Werten unter 1 mg/kg [68]. Einige Beispiele sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6. Toxizität von Metallcarbonyl-Derivaten im Mäuse-Test.

Substanz	DL_{50} [mg/kg]	statist. Schwankung [mg/kg]
Cycloheptatrien- $\text{Cr}(\text{CO})_3$	0,708	0,501–1,00
Cycloheptatrien- $\text{Mo}(\text{CO})_3$	> 20	—
Piperidin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$	0,708	0,562–0,891
Piperidin- $\text{W}(\text{CO})_5$	0,631	0,501–0,796
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	3,16	0,316–31,6
Piperidin- $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$	6,31	5,01–7,94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PMn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$	> 20	—

Die bisherigen Untersuchungen lassen noch keinen Zusammenhang zwischen Toxizität und Ligand erkennen. Es sollten daher alle weiteren präparativen Arbeiten zur Herstellung von Metallcarbonyl-Derivaten immer mit Vorsicht durchgeführt werden.

[64] M. L. H. Green u. P. L. J. Nagy, J. chem. Soc. (London) 1963, 189.

[65] M. L. H. Green, J. chem. Soc. (London) 1963, 889.

[66] W. Hübel u. E. H. Braye, J. inorg. nuclear Chem. 10, 250 (1959).

[67] W. Hieber u. A. Lipp, Chem. Ber. 92, 2085 (1959).

[68] W. Strohmeier, Angew. Chem. 75, 1024 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 691 (1963).

[60] D. F. Keeley u. R. E. Johnson, J. inorg. nuclear Chem. 11, 33 (1959).

[61] W. Strohmeier u. R. Müller, Z. physik. Chem. N.F. 28, 112 (1961).

[62] W. Strohmeier u. D. v. Hobe, Z. Naturforsch. 18b, 770 (1963).

[63] W. Strohmeier u. D. v. Hobe, Z. Naturforsch. 18b, 981 (1963).

XIV. Ausblick

Die photochemische Umsetzung von Metallcarbonylen und Metallcarbonyl-Derivaten mit n - und π -Donatoren ermöglicht die Herstellung einer großen Zahl bisher unbekannter Verbindungen. Der hauptsächliche Vorteil des photochemischen Verfahrens liegt darin, instabile Derivate zu synthetisieren. Da andererseits bekannt ist,

daß Metallcarbonyle als Katalysatoren eine bedeutende Rolle spielen, wobei sicher deren instabile Derivate als Zwischenprodukte in den Reaktionsmechanismus eingreifen, kann dieser jetzt näher untersucht werden, wenn nicht das Metallcarbonyl, sondern seine photochemisch hergestellten Derivate direkt als Reaktionspartner eingesetzt werden.

Eingegangen am 28. Februar 1964 [A 391]

Die Funktion der Ribonucleinsäuren im Organismus

Biochemische und cytologische Aspekte
der Übertragung genetischer Information

VON DR. C. PELLING

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR BIOLOGIE, TÜBINGEN
UND

DR. C. SCHOLTISSEK

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR VIRUSFORSCHUNG, TÜBINGEN

Erst durch die Vermittlung der Ribonucleinsäuren kann die genetische Information für die Zelle nutzbar gemacht werden. Im vorliegenden Aufsatz werden die biochemischen Untersuchungen über ihre Rolle im Stoffwechsel kurz zusammengefaßt. Eingehender wird dann über die Struktur und die Funktion der Chromosomen gesprochen: Am Beispiel der Riesenchromosomen wird besonders klar erkennbar, wie die Stoffwechselvorgänge in differenzierten Zellen höherer Organismen von den Chromosomen kontrolliert werden.

A. Einleitung

Die Desoxyribonucleinsäure (DNS) erfüllt im Organismus zwei entscheidende Funktionen: Einmal wird sie nach ihrer identischen Verdoppelung als genetisches Material von Zelle zu Zelle und von Individuum zu Individuum unverändert auf die folgenden Generationen weitergegeben; zum anderen beherrscht sie den Stoffwechsel der Zelle. Zwar hat sie selbst keinen unmittelbaren Anteil an den Stoffwechselvorgängen, sie konserviert aber die Information für die Synthese der Enzym- und Strukturproteine. Diese Information ist in der Nucleotidsequenz verschlüsselt niedergelegt. Schlüsselsubstanz bei der Auswertung der genetischen Information ist die Ribonucleinsäure (RNS). Die Synthese der RNS ist gleichbedeutend mit der Übertragung des Informationsgehaltes bestimmter DNS-Abschnitte des Genoms auf RNS-Moleküle. Von dem meist nur doppelt in der Zelle enthaltenen genetischen Material (diploider Chromosomensatz) können auf diese Weise sehr viele RNS-Kopien hergestellt werden. Diese Kopien gelangen vom Zellkern, dem Ort der RNS-Synthese, in das Cytoplasma, wo die Information bei der Synthese spezifischer Proteine verwertet wird. Drei biochemisch gut charakterisierbare RNS-Typen wirken dabei zusammen, die messenger-RNS, die lösliche oder transfer-RNS und die ribosomale RNS [1–3].

B. Molekulare Grundlagen

1. RNS-Synthese — Übertragung der genetischen Information auf die Ribonucleinsäure

Wie die Information der DNS auf die RNS übertragen wird, folgt aus der DNS-Struktur [4, 5]. Die DNS-Moleküle bestehen aus zwei sich umwindenden Nucleotidketten, die durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. Die Teilstränge können sich jedoch nur dann vereinigen, wenn der Purinbase Adenin (A) im anderen Partner jeweils die Pyrimidinbase Thymin (T) und der Purinbase Guanin (G) die Pyrimidinbase Cytosin (C) gegenüberliegt. Da in der Längsrichtung des DNS-Moleküls, in der die Information aufgezeichnet zu denken ist, alle vier Basen beliebig abwechseln können, muß jeder Strang ein strenges — komplementäres — Gegenstück seines Partners sein.

Die Umkopierung der Information auf die Ribonucleinsäure stellt man sich so vor, daß entlang der DNS-Matrize die passenden (wiederum komplementären) RNS-

[1] J. D. Watson, Angew. Chem. 75, 439 (1963).

[2] F. H. C. Crick, Angew. Chem. 75, 425 (1963).

[3] H. G. Wittmann, Naturwissenschaften 50, 76 (1963).

[4] J. D. Watson u. F. H. C. Crick, Nature (London) 171, 737, 964 (1953).

[5] M. H. F. Wilkins, Angew. Chem. 75, 429 (1963).