

Synthetische und mechanistische Aspekte anorganischer Insertionsreaktionen. Insertion von Kohlenmonoxid

Von Fausto Calderazzo^[*]

In diesem Aufsatz wird die Insertion von Kohlenmonoxid vor allem in Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen behandelt. Reaktionen dieser Art sind bei den meisten 3d-, 4d- und 5d-Elementen bekannt. In einem Fall wurde nachgewiesen, daß die CO-Insertion über eine Alkylverschiebung verläuft; wahrscheinlich gilt dies für alle derartigen Reaktionen. Wenn eine Alkylverschiebung stattfindet, dann wird die CO-Insertion in die M—C-Bindung kinetisch von der Spaltung dieser Bindung gesteuert. Bei der CO-Abstraktion aus RCO—M-Bindungen ist in der Regel das Freiwerden einer Koordinationsstelle geschwindigkeitsbestimmend. Sowohl CO-Insertion als auch CO-Abstraktion verlaufen im allgemeinen stereospezifisch.

1. Einleitung

Es empfiehlt sich, Insertionsreaktionen in der Koordinationschemie ausschließlich aufgrund der Stöchiometrie zu definieren. Man spricht bei einem Metallkomplex M—L dann von einer Insertionsreaktion, wenn X im stöchiometrischen



Produkt sowohl zum Metall M als auch zum Liganden L neue Bindungen knüpft [Gl. (1)]. Als klassisches Beispiel sei die Carbonylierung von Alkyl(pentacarbonyl)mangan mit CO genannt, die vor 20 Jahren entdeckt wurde [Gl. (2)]^[1].



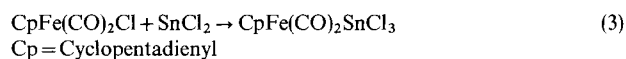
Der Mechanismus von anorganischen Insertionsreaktionen ist bisher nur in wenigen Fällen bekannt. Bei der überwiegenden Zahl der Fälle wird er aus experimentellen Daten (meistens der Reaktionskinetik oder der Stereochemie der Reaktionsprodukte) extrapoliert, da andere notwendige und ergänzende Informationen fehlen.

Tabelle 1. Experimentell nachgewiesene und im Prinzip mögliche Insertionsreaktionen.

Metall-Ligand-Bindung	Eingeschobene Gruppe
M—C	CO, CNR, CR ₂ , $>C=C<$, $-C\equiv C-$, CO ₂ , O ₂ , SO ₂ , S _n , SnCl ₂
M—H	CO ₂ , CNR, $>C=C<$, RNCO
M—N	CO ₂ , CS ₂
M—O	RNCO, SO ₂
M—S	CS ₂
M—Cl	CNR, CR ₂ , SnCl ₂
M—M	SnCl ₂

Nun zu den Anforderungen an M—L und X in Gl. (1). Die Spezies X, die in die M—L-Bindung eingeschoben werden soll, ist per Definition „koordinativ ungesättigt“, da sie beim Knüpfen neuer Bindungen ihre Koordinationszahl erhöht. X ist im allgemeinen eine ungesättigte Verbindung vom p_π-p_π-Typ (CO, SO₂, CO₂ usw.). In Tabelle 1 sind Insertionsreaktionen aufgeführt, die beobachtet wurden oder zumindest prinzipiell möglich sind. Die Gruppe X kann im Endprodukt als

einatomige (\underline{CO} , \underline{CNR} , $\underline{SnCl_2}$), zweiatomige ($>C=C<$, $-C\equiv C-$, O₂), dreiatomige (CS₂) oder mehratomige (S_n) Brücke fungieren. Einige Gruppen X können als zweizählige Liganden wirken; Beispiele sind CO₂ und CS₂, die bei der Insertion in M—NR₂-Bindungen Dialkylcarbamato- bzw. Dialkylthiocarbamato-Komplexe ergeben. Gl. (3) illustriert die Insertion von SnCl₂^[2].



Der vorliegende Aufsatz wird sich ausschließlich mit CO-Insertionen in Übergangsmetallverbindungen beschäftigen. (Insertionen in Verbindungen anderer Elemente siehe^[3].) Am besten untersucht ist die CO-Insertion in Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen. Zu diesem Thema ist vor vier Jahren eine ausgezeichnete, umfassende Übersicht erschienen^[4]; seitdem sind jedoch beträchtliche Fortschritte erzielt worden.

Das Interesse an CO-Insertionen rührt daher, daß man mit diesen Reaktionen Kohlenwasserstoffe und andere Substrate zu wertvollen organischen Verbindungen wie Aldehyden, Säuren und Estern funktionalisieren kann. Beispiele für katalytische Reaktionen dieser Art sind die Hydroformylierung^[5], die Reaktion von Methanol mit CO zu Essigsäure^[6], die doppelte Einschlebung von CO und Olefinen innerhalb der Koordinationssphäre eines Metalls, die in Gegenwart von Wasser oder Alkoholen zu Säuren oder Estern führt^[7], die Ruthenium-katalysierte Synthese von Hydrochinon durch Carbonylierung von Acetylen^[8] und die Synthese von Acrylsäure aus Acetylen mit Nickelkatalysatoren^[9] (katalytische Aspekte der CO-Insertion siehe^[10, 11]).

Auch die Fischer-Tropsch-Reaktion (und ihre Modifikationen)^[12], die letztlich auf eine katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid hinausläuft, hat als Mittel zur Ausbeutung der Kohlereserven wieder Interesse gefunden^[13].

Hingewiesen sei noch auf die Insertion von Metallkomplexen in ein kovalent gebundenes Molekül X—Y (X—Y = H₂, Alkylhalogenid, Acylhalogenid) [Gl. (4)]^[14, 15]. Bei diesen oxi-



dativen Additionen erhöhen sich die Koordinationszahl und die Oxidationszahl des Metalls um zwei Einheiten. Bei klassischen Insertionsreaktionen [Gl. (1)] verändert das Metall da-

[*] Prof. Dr. F. Calderazzo
Università di Pisa, Istituto di Chimica Generale
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

gegen weder seine Koordinationszahl noch seine Oxidationszahl. So behält z. B. Mangan in Gl. (2) im Insertionsprodukt die Koordinationszahl 6 und die Oxidationszahl 1. Bei Insertionsreaktionen müssen demnach weniger strenge stereochemische und elektronische Voraussetzungen vorliegen als bei oxidativen Additionen. Es überrascht also nicht, daß man Insertionsreaktionen bei fast allen Übergangsmetallen beobachten kann.

2. Allgemeine Betrachtungen

In Abbildung 1 sind die Übergangsmetalle gekennzeichnet, in deren σ -Bindungen mit Kohlenstoff sich CO einschieben kann. Eine derartige Reaktion wird dann als bekannt angesehen, wenn eine der folgenden stöchiometrischen Umsetzungen (oder deren Umkehrung) vollständig charakterisiert worden ist:



L = Zwei-Elektronen-Donor

Die Gleichungen (5) bis (7) beschreiben drei Typen von CO-Insertionsreaktionen:

1. CO-Insertion in eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung eines Metallkomplexes, der koordinierte CO-Gruppen enthalten kann;

2. Umwandlung einer koordinierten Carbonylgruppe in eine Acyl- (oder Aroyl-)gruppe (die umgekehrte Reaktion konnte beobachtet werden, siehe Abschnitt 4);

3. durch eine Lewis-Base L begünstigte CO-Insertion in einen Carbonylmittelkomplex.

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Abb. 1. Insertion von CO in Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen. Schraffierte Felder bedeuten, daß CO-Insertionen bei diesem Metall bekannt sind. Literaturzitate: Titan [20], Zirkonium [21], Hafnium [22], Vanadium [23], Chrom [24], Molybdän [25], Wolfram [26], Mangan [27], Rhenium [28], Eisen [29], Ruthenium [30], Osmium [31], Cobalt [32], Rhodium [33], Iridium [34], Nickel [35], Palladium [36], Platin [36a, 37].

Im folgenden sei Abbildung 1 näher betrachtet. Nur bei wenigen Metallen sind keine CO-Insertionen in die Metall-Kohlenstoff-Bindungen bekannt. Bei Technetium ist die CO-Insertion bis jetzt vermutlich wegen seines radioaktiven Zerfalls kaum untersucht worden. Man kennt jedoch eine CO-Insertion in eine $Tc-OR$ -Bindung, wobei eine Alkoxycarbonylverbindung entsteht^[16].

Die Entdeckung von CO-Insertionen bei weiteren Metallen ist durchaus wahrscheinlich, besonders wenn man bedenkt, daß bei Niob bereits eine Ethylen-Insertion bekannt ist^[17],

daß sich Tetrafluorethylen in die Gold-Methyl-Bindung einschleibt^[18] und daß sich Isocyanide in Kupfer-Aryl-Bindungen einschleiben^[19].

Eine wichtige allgemeine Beobachtung ist, daß bei Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Nickel und Palladium recht wenige kinetisch stabile CO-Insertionsprodukte bekannt sind. Dies ist verständlich, wenn man die vergleichsweise niedrige Stabilität der Alkyl-(Aryl)- und Acyl-(Aroyl)-Derivate dieser Metalle berücksichtigt. Erwartungsgemäß sind diese Metalle im allgemeinen sehr gute Katalysatoren für die Carbonylierung organischer Substrate.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Beobachtung (siehe unten), daß 5d-Metalle im allgemeinen weniger bereitwillig CO-Insertionsreaktionen eingehen als die 3d- und 4d-Metalle der gleichen Untergruppe. Möglicherweise besteht zwischen der niedrigeren Reaktivität der 5d-Metalle und der höheren Festigkeit ihrer Bindungen an Kohlenstoff ein Zusammenhang.

In Tabelle 2 sind einige thermochemisch gemessene Dissoziationsenergien von Element-Kohlenstoff-Bindungen zusammengestellt. Aus diesen Angaben kann man vorläufig schließen, daß Metall-Alkyl- und Metall-Aryl- σ -Bindungen nicht unbedingt schwache Bindungen sind, und aus dem Vergleich des Mangan-Methyl- und Rhenium-Methyl-Systems^[40] folgt, daß das 5d-Element fester an Kohlenstoff gebunden wird als sein 3d-Analogon. Da die Öffnung der Metall-Kohlenstoff-

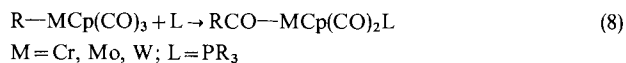
Tabelle 2. Dissoziationsenergien einiger Element-Kohlenstoff- σ -Bindungen. Cp = Cyclopentadienyl, Et = Ethyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl.

Bindung	Verbindung	Dissoziationsenergie [kcal/mol]	Lit.
Ti—Me	TiCp ₂ Me ₂	60 [a]	[38]
Ti—Ph	TiCp ₂ Ph ₂	84 [a]	[38]
Ta—Me	TaMe ₅	62 [a]	[39]
W—Me	WMe ₆	38 [a]	[39]
Mn—Me	MeMn(CO) ₅	27.9 [40]	[40]
		(30.9)	
Re—Me	MeRe(CO) ₅	53.2	[40]
Pt—Ph	trans-Pt(PEt ₃) ₂ Ph ₂	60 [a]	[41]
Zn—Me	[b]	42 [a]	[42]
Cd—Me	[b]	33 [a]	[42]
Hg—Me	[b]	29 [a]	[42]
B—Me	[b]	87 [a]	[42]
Al—Me	[b]	66 [a]	[42]
Ga—Me	[b]	59 [a]	[42]

[a] Durchschnittliche Dissoziationsenergie.

[b] Nicht angegeben.

Bindung ein wichtiger Schritt bei der Carbonylierung ist, sollte $Me-Re(CO)_5$ demnach langsamer als $Me-Mn(CO)_5$ carbonyliert werden. Leider gibt es bis jetzt keine quantitativen Daten. In diesem Zusammenhang ist es jedoch bemerkenswert, daß der Wolframkomplex bei der folgenden Umsetzung beträchtlich langsamer als die analogen Chrom- und Molybdänkomplexe reagiert^[126]:

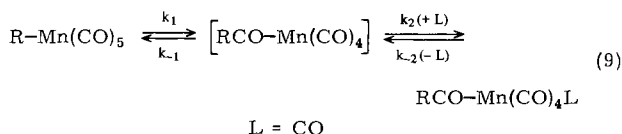


Bei Organolanthanoid- und -actinoid-Verbindungen sind bis jetzt noch keine CO-Insertionen bekannt. Dies könnte daran liegen, daß sich die Organometallchemie der 4f- und 5f-Elemente noch im Anfangsstadium befindet^[43, 44].

3. Kinetische Studien an Manganverbindungen

In mechanistischer Hinsicht haben Insertionsreaktionen viele Gemeinsamkeiten – unabhängig davon, welches Metall an die Alkyl- (oder Aryl-)gruppe gebunden ist. Zuerst sollen die mit Manganverbindungen erhaltenen kinetischen und mechanistischen Ergebnisse diskutiert werden, anschließend wird gezeigt, ob und wie weit sie sich auf andere Systeme übertragen lassen.

Die kinetischen Daten für die CO-Insertion [Gl. (2)] in Me-Mn(CO)_5 [27a] und Ph-Mn(CO)_5 [45] können mit der Bildung einer Acyl(tetracarbonyl)-Zwischenstufe in Einklang gebracht werden [Gl. (9)].



Man nimmt an, daß diese Zwischenstufe durch Verschiebung der Gruppe R zu einer der CO-Gruppen entsteht. Gestützt wird diese Annahme durch die Methylverschiebung, die IR-spektroskopisch im $\text{Me-Mn(CO)}_5/^{13}\text{CO}$ -System nachgewiesen wurde [27c]. Besonders in Lösungsmitteln mit hoher Koordinationstendenz kann die Acyl(tetracarbonyl)-Zwischenstufe solvatisiert vorliegen. Die Frage nach ihrer Struktur ist allerdings schwierig zu beantworten (siehe Abschnitt 4).

Wendet man die Methode des quasi-stationären Zustands auf das kinetische Schema [Gl. (9)] an und geht man ferner von der vernünftigen Voraussetzung aus, daß der Term k_{-2} vergleichsweise klein ist, dann erhält man die Geschwindigkeitsgleichungen (10) und (11).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}]}{k_{-1} + k_2 [\text{L}]} \quad (10)$$

$$1/k_{\text{obs}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 [\text{L}]} + \frac{1}{k_1} \quad (11)$$

Aus dem kinetischen Ausdruck (10) kann folgendes abgeleitet werden: Ist der Term $k_2 [\text{L}]$ klein (z. B. bei atmosphärischem oder noch kleinerem CO-Druck), dann kann der Term k_{-1} nicht vernachlässigt werden, und k_{obs} ist letztendlich eine Funktion von $[\text{L}]$.

Ist der CO-Druck dagegen hoch, wird k_{-1} verglichen mit $k_2 [\text{L}]$ klein, und k_{obs} wird praktisch gleich k_1 . Der Term k_1 ist innerhalb des Gültigkeitsbereichs der getroffenen Annahmen die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung der Acyl(tetracarbonyl)-Zwischenstufe.

Die Reaktion von Me-Mn(CO)_5 mit CO ist bezüglich des Metallkomplexes 1. Ordnung und hängt bei atmosphärischem oder kleinerem CO-Druck von der CO-Konzentration ab [27c]. Andererseits ist die Reaktion von Ph-Mn(CO)_5 beim gleichen CO-Druck von der CO-Konzentration unabhängig [45]. Weiterhin wird die Carbonylierungsgeschwindigkeit von Me-Mn(CO)_5 oberhalb 15 atm von der CO-Konzentration unabhängig [27d, 46]. In Übereinstimmung mit dem kinetischen Ausdruck (11) erhielt man beim $\text{Me-Mn(CO)}_5/\text{CO}$ -System eine annähernd lineare Beziehung zwischen $1/k_{\text{obs}}$ und

$1/[\text{CO}]$. Aus dem Achsenabschnitt eines solchen Diagramms kann k_1 berechnet werden (siehe Tabelle 3). Die CO-Insertion in die Me-Mn -Bindung von Me-Mn(CO)_5 unter Beteiligung anderer Nucleophile als CO [Gl. (12)] ist in einigen Fällen

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der vorgeschlagenen Acyl(tetracarbonyl)-Zwischenstufe aus Me-Mn(CO)_5 und einem Liganden L [Gl. (9) und (12)].

Ligand L	$k_1 \cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	Lit.
P(OPh)_3	9.9 [a]	[27b]
PPh_3	4.0 [b]	[27b]
$\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	3.7 [b]	[27b]
PPh_3	6.6 [c]	[47]
CO	≈ 8	[46]

[a] In Tetrahydrofuran bei 25.5°C.

[b] In 2,2'-Diethoxydiethylether bei 25.5°C.

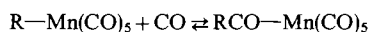
[c] In 2,2'-Diethoxydiethylether bei 30°C.

1. Ordnung bezüglich der Metallkomplex-Konzentration und unabhängig von L. Das kinetische Schema [Gl. (9)] kann auch auf diese Fälle angewendet werden.



Die Gültigkeit der experimentellen Ergebnisse wird durch die Beobachtung gesichert, daß die Geschwindigkeitskonstante k_1 für das $\text{Me-Mn(CO)}_5/\text{CO}$ -System mit dem unter den gleichen Bedingungen gefundenen Wert $k_{\text{obs}} \approx k_1$ des $\text{Me-Mn(CO)}_5/\text{PPh}_3$ -Systems zufriedenstellend übereinstimmt (siehe Tabelle 3).

Da die Geschwindigkeit der Ph-Mn(CO)_5 -Carbonylierung mit CO unabhängig von $[\text{CO}]$ ist, muß k_{obs} in diesem Fall praktisch gleich der Geschwindigkeit sein, mit der die Benzoyl(tetracarbonyl)-Zwischenstufe entsteht. Für die Reaktion



(in 2,2'-Diethoxydiethylether bei 30°C) gilt $10^4 \cdot k_1 = \text{ca. } 8$ ($\text{R} = \text{Me}$) und 1.0 s^{-1} ($\text{R} = \text{Ph}$). Aus diesen Werten kann geschlossen werden, daß die Me-Mn -Bindung kinetisch labiler ist als die Ph-Mn -Bindung. Vermutlich sind dies die ersten kinetischen Vergleichsdaten für Übergangselemente. In der Organometallchemie sind Phenylderivate thermisch gewöhnlich stabiler als Methylderivate [48]. Wenn man annimmt, daß sich die anderen Übergangselemente ähnlich wie Mangan verhalten, dann lassen sich diese Beobachtungen recht gut mit der um eine Größenordnung verschiedenen kinetischen Stabilität der beiden M-R -Bindungen erklären. Ob dies letzten Endes ein rein kinetischer Effekt ist oder aber auf einer thermodynamischen Stabilisierung des Arylderivates beruht, ist immer noch eine offene Frage [49].

Abschließend sollte noch auf ein neueres Experiment hingewiesen werden [50], welches zeigt, daß die Acetylverschiebung – im Unterschied zur Methylverschiebung – kein kinetisch wichtiger Schritt ist. Pyruvoyl(pentacarbonyl)mangan wurde nach der üblichen Methode synthetisiert [Gl. (13)] und vollständig (auch durch Röntgenstrukturanalyse) charakterisiert.

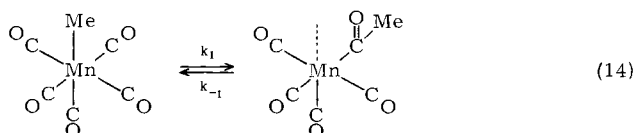


Der Pyruvoylkomplex decarbonyliert wesentlich langsamer als MeCO-Mn(CO)_5 und kann damit als Zwischenstufe bei

der CO-Abstraktion aus MeCO—Mn(CO)_5 ausgeschlossen werden.

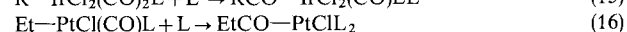
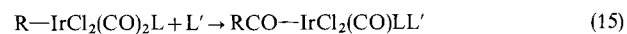
4. Mechanistische und stereochemische Studien

Es ist nun möglich, die Beschaffenheit der Zwischenstufe näher zu beschreiben. Wenn sich Acetyl(pentacarbonyl)mangan hauptsächlich durch Methylverschiebung bildet^[27c], dann bezieht sich die Geschwindigkeitskonstante k_1 auf den in Gl. (14) skizzierten Prozeß.

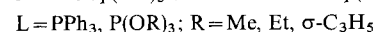


Die freie Koordinationsstelle kann vom Lösungsmittel besetzt werden. Beträchtliche Lösungsmittelleffekte sind bei der Reaktion von Me—Mn(CO)_5 mit CO ^[27a], von Me—FeCp(CO)_2 mit PPh_3 ^[25a] und von Me—MoCp(CO)_3 mit PR_3 und P(OR)_3 ^[25a] gefunden worden. In Lösungen von Me—Mn(CO)_5 in reinem THF wurde eine IR-Bande bei ca. 1650 cm^{-1} beobachtet, was auf ein Addukt wie $\text{MeCO—Mn(CO)}_4(\text{THF})$ hindeutet. Die Auflösung von $\text{PhCH}_2\text{—FeCp(CO)}_2$ in Dimethylsulfoxid (DMSO) ist von einem Farbwechsel und dem Erscheinen einer neuen IR-Bande bei 1600 cm^{-1} (in Lösung) begleitet^[51]. Dies läßt die Anwesenheit von $\text{PhCH}_2\text{CO—FeCp(DMSO)CO}$ vermuten.

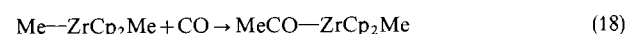
Aus der Kinetik der d⁶-Iridium(III)-^[34a] und d⁸-Platin(II)-Carbonylierung^[37a] konnte keine oder nur eine geringe Beteiligung des Lösungsmittels abgeleitet werden, obwohl auch in diesen Fällen sehr wahrscheinlich eine Acyl-Zwischenstufe auftritt [Gl. (15) bzw. (16)].



Craig und Green^[25b, 25c] nahmen an, daß auch die CO-Insertion in Alkylderivate von d⁴-Molybdänkomplexen vom Lösungsmittel nicht erleichtert wird und daß gleichwohl eine Acyl-Spezies als Zwischenstufe fungiert.



Aus den fehlenden kinetischen Anhaltspunkten für eine Lösungsmittelbeteiligung folgt aber nicht notwendigerweise, daß während dieser Carbonylierungsreaktionen ein koordinativ ungesättigter und vermutlich energiereicher Komplex gebildet wird. Bei der Carbonylierung von $\text{Me—ZrCp}_2\text{Me}$ [Gl. (18)] wurde kürzlich ein Komplex $\text{MeCO—ZrCp}_2\text{Me}$ entdeckt^[21], in dem die Acetylgruppe sowohl über den Kohlen-



stoff als auch über den Sauerstoff an Zirkonium gebunden ist (siehe Abb. 2). Die Acetylgruppe in diesem Zirkonium(IV)-Komplex mit d⁰-Konfiguration kann am besten als Vier-Elektronen-Donor beschrieben werden, durch den das zentrale Metallatom seine Xe-Edelgaskonfiguration erreicht.

Die Möglichkeit, daß die Acylgruppe „side on“ an ein Übergangselement koordiniert werden kann, ist vor allem aufgrund von IR-Daten [$\nu_{\text{CO}}(\text{Acyl}) = 1505\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$] für d⁶-Ruthenium(II)-Komplexe der Formel $\text{RCO—RuCl(CO)(PPh}_3)_2$ vorgeschlagen worden^[52a]. Interessant in diesem Zusammenhang ist die „side on“-Koordination von CO bei binuclearen Mangankomplexen^[52b, 52c].

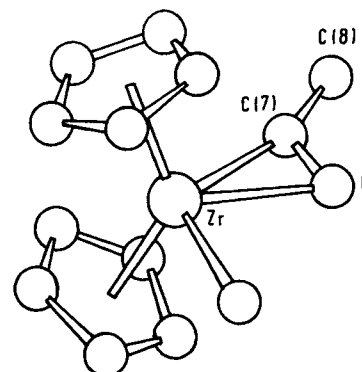
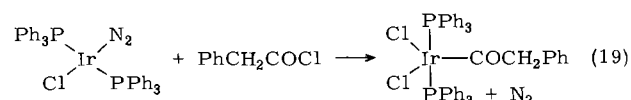


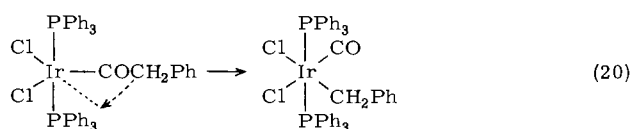
Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{MeCO—ZrCp}_2\text{Me}$ [21]. Bindungslängen: Zr—C(7): 2.197(6), Zr—O: 2.290(4), C(7)—O: 1.211(8), C(7)—C(8): 1.492(10) Å.

Wir kommen jetzt auf die Strukturmerkmale der Alkyl- und Acylderivate von Übergangselementen im Grundzustand zurück, und es wird sich zeigen, daß die für den Acetylzirkoniumkomplex gefundene molekulare Anordnung nicht das einzige Beispiel ist. Die Struktur des Acetylzirkoniumkomplexes könnte unter Umständen der Struktur der Acyl-Zwischenstufe ähneln. Wie die Struktur des Zirkoniumkomplexes zeigt, kann das Metall seine elektronischen und stereochemischen Bedürfnisse dadurch befriedigen, daß es die Acylgruppe in einer bislang bei den meisten Acylderivaten der Übergangselemente unbekannten Weise bindet. Normalerweise ist die Acylgruppe über das C-Atom mit dem Metall verbunden („end on“), und der Metall-Sauerstoff-Abstand ist groß.

Zum Problem der Beschaffenheit der Zwischenstufe bei CO-Insertionsreaktionen haben Kubota et al.^[34b, 53a] einen wichtigen Beitrag geleistet. Bei der oxidativen Addition von Phenylacetylchlorid an einen Distickstoffiridium(I)-Komplex wurde nach Gl. (19) ein Acyliridium(III)-Derivat erhalten^[53] (vgl. auch^[53b]).



Der Phenylacetylkomplex ist in Lösung monomer und hat wahrscheinlich eine trigonal-bipyramidale Struktur. Welche Gründe auch immer für die Stabilisierung dieser offensichtlich koordinativ ungesättigten Spezies maßgebend sein mögen, ihre Isolierung und ihre thermische Umwandlung in die Alkylverbindung [Gl. (20)] sind wichtige experimentelle Befunde im Zusammenhang mit der CO-Insertion. Man kann annehmen, daß die Acyl-Alkyl-Umwandlung über die geschwindigkeitsbestimmende Verschiebung der CH_2Ph -Gruppe verläuft und den stabilen hexakoordinierten Iridium(III)-Komplex ergibt.



Die Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung einiger *p*-substituierter Phenylacetyl-derivate (mit R statt Ph) betragen bei 30°C in Benzol^[34b]:

R	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄
10 ⁴ · <i>k</i> [s ⁻¹]	9.2	8.35	3.9

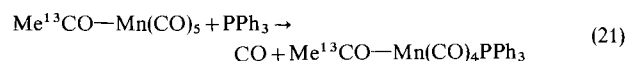
Unter den in Gl. (20) getroffenen Annahmen entsprechen diese Geschwindigkeitskonstanten der Öffnung einer C—C-Bindung in der Acylgruppe. Demnach verschiebt sich bei den Iridium(III)-Komplexen und möglicherweise auch bei den anderen Komplexen der Alkylteil einer Acylgruppe nicht besonders schnell zu einer freien Koordinationsstelle am Metall. Dieses Ergebnis ist deswegen so interessant, weil es beim Mangan nicht möglich war, den analogen Vorgang direkt zu messen [d.h. *k*₋₁ im kinetischen Schema (9)]. Die Geschwindigkeitskonstante *k*₁ in Tabelle 3 für das Me—Mn(CO)₅-System gilt für die Verschiebung der Methylgruppe vom Metall. *k*₋₁ kann geschätzt werden, wenn man die CO-Abstraktion aus MeCO—Mn(CO)₅ untersucht, die zu Me—Mn(CO)₅ führt [Umkehrung der Gl. (2), R=Me]. Wegen des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität sollten Hin- und Rückreaktion über die gleiche Zwischenstufe verlaufen, die in Gl. (9) mit RCO—Mn(CO)₄ bezeichnet ist. Die Geschwindigkeitskonstanten der CO-Abstraktion aus RCO—Mn(CO)₅ betragen bei 30°C in 2,2'-Diethoxydiethylether^[54]:

R	<i>n</i> -Pr	Et	Me	PhCH ₂
10 ⁵ · <i>k</i> [s ⁻¹]	5.2	3.7	2.8	2.3

Die beobachteten Unterschiede sind klein, und man kann sie nur unter der Annahme verstehen, daß diese Werte ein Maß für die Geschwindigkeit sind, mit der sich die Zwischenstufe unter Dissoziation eines CO-Liganden vom Metall bildet.

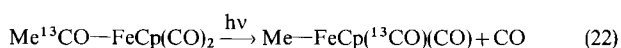
Zusammenfassend können wir im Hinblick auf das kinetische Schema (9) (R=Me) folgendes sagen: Wir kennen die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der Zwischenstufe MeCO—Mn(CO)₄ aus MeCO—Mn(CO)₅ (*k*₋₂) und aus Me—Mn(CO)₅ (*k*₁), aber wir können nur vermuten, daß *k*₋₁ (d.h. die Geschwindigkeitskonstante, die dem Bruch der Me—CO-Bindung entspricht) größer ist als *k*₋₂.

Die Vermutung, daß MeCO—Mn(CO)₅ über eine relativ langsame, geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation eines CO-Liganden vom Metall in Me—Mn(CO)₅ übergeht, konnte anhand der Reaktion von PPh₃ mit ¹³C-markiertem Acetyl-(pentacarbonyl)mangan [Gl. (21)] gestützt werden^[27a].



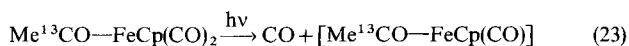
Ähnliche Ergebnisse lieferte ein Acetyleisensystem^[55].

¹³C-markiertes Acetyl(dicarbonyl)cyclopentadienyleisen(II) wurde in Heptan mit einer Quecksilberlampe belichtet [Gl. (22)]. Wie die massenspektrometrische Analyse zeigte, enthielt



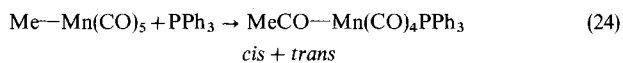
das Produkt noch das ¹³C-Isotop, was frühere Befunde bei ¹⁴C-^[56] und ¹³C-markiertem MeCO—Mn(CO)₅ ergänzt^[27c]. Darüber hinaus wurde bei der Photolyse von Me¹³CO—FeCp(CO)₂ in Gegenwart von PPh₃ der Komplex Me¹³CO—FeCp(CO)PPh₃ gebildet [Gl. (23)]. Man kann aus gutem Grund

annehmen, daß die Zwischenstufe durch Spaltung einer Fe—CO-Bindung entstanden ist. Das Konkurrenz-Experiment mit

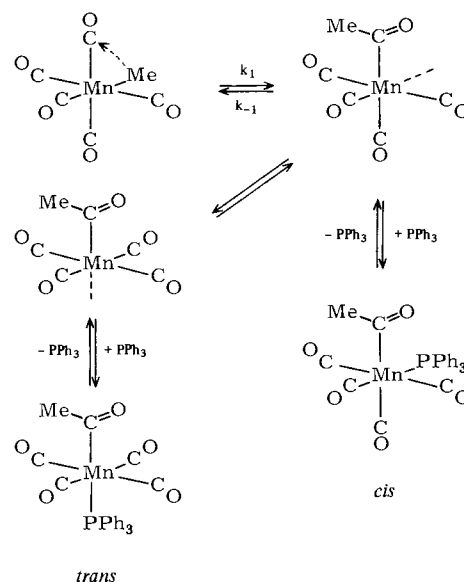


PPh₃ zeigt, daß die Addition von PPh₃ schneller verläuft als die Methylverschiebung von der Acetylgruppe zum Metall.

Bezüglich der Acyl-Zwischenstufe MeCO—Mn(CO)₄ beim Mangan seien noch weitere Einzelheiten genannt: Bei der Reaktion von Me—Mn(CO)₅ mit PPh₃ [Gl. (24)] entsteht zu-



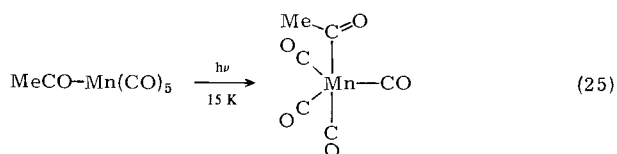
nächst das *cis*-Isomer^[27d], das sich anschließend in das *trans*-Isomer umwandelt (siehe Schema 1).



Schema 1

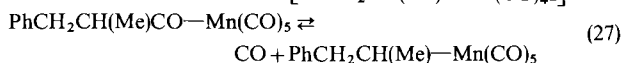
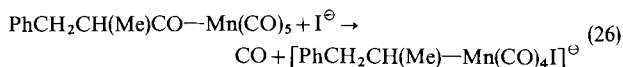
Schema 1 enthält noch einen weiteren wichtigen Aspekt der Acyl-Zwischenstufe: Sie kann in zwei Strukturen auftreten, die versuchsweise etwa als trigonale Bipyramide und quadratisch-planare Pyramide beschrieben werden können und sich offensichtlich nicht unter Methylverschiebung ineinander umwandeln. Die Existenz zweier Zwischenstufen, die über eine Energiebarriere ineinander übergehen, folgt aus der Beobachtung^[27d], daß die beiden nach Gl. (24) gebildeten geometrischen Isomere zunächst in einem anderen Verhältnis als dem Gleichgewichtsverhältnis bei Reaktionsende entstehen. Würden sich die Isomere aus einer gemeinsamen Zwischenstufe oder aus zwei schnell ineinander übergehenden Zwischenstufen bilden, dann müßte das Isomerenverhältnis zu Anfang der Reaktion mit der Gleichgewichtszusammensetzung übereinstimmen.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Tieftemperatur-Photolyse von MeCO—Mn(CO)₅^[57]. Dabei entstand unter anderen eine Verbindung, bei der es sich nach IR-spektroskopischen Daten vermutlich um trigonal-bipyramidales MeCO—Mn(CO)₄ handelt [Gl. (25)].



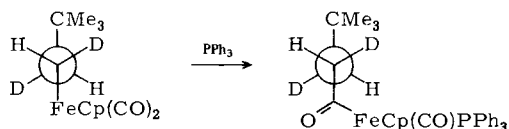
CO-Insertionen in Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen und verwandte Reaktionen verlaufen am Kohlenstoff und am Metall stereospezifisch. Folgende erste Experimente sind dazu durchgeführt worden^[58]:

1. Reaktion eines optisch aktiven Acyl(pentacarbonyl)mangans mit I^{\ominus} (bei 30.0°C in 2,2'-Diethoxydiethylether, $k = 8.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) [Gl. (26)] und 2. thermische Behandlung dieses Acylkomplexes, die zum Gleichgewicht mit dem Alkylkomplex führt [Gl. (27)].



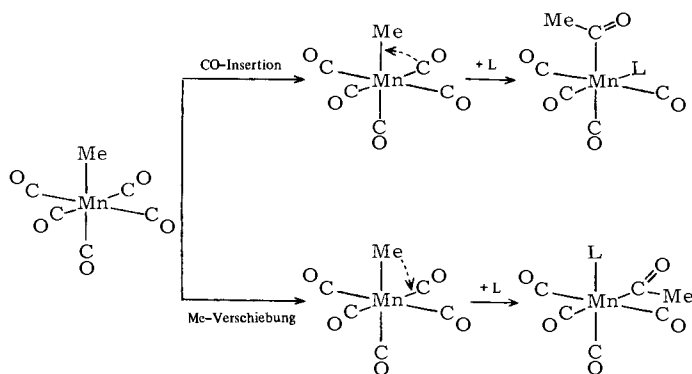
Bei langer Reaktionszeit [99 h; die Halbwertszeit beträgt 2.3 h, wenn man die gleiche Geschwindigkeitskonstante wie bei Reaktion (26) annimmt] änderte sich das Vorzeichen des Drehwerts nicht; bei einem Umsatz von ungefähr 10 % änderte sich der spezifische Drehwert jedoch geringfügig. Trotz des niedrigen Umsatzes zeigt dieses Experiment, daß die Stereospezifität bei der Gleichgewichtseinstellung erhalten bleibt. Es konnte allerdings nicht festgestellt werden, ob die Reaktion unter Retention oder Inversion am Kohlenstoff verläuft.

Spätere Untersuchungen^[59a, 59b] über die Reaktion von *threo*- $\text{Me}_3\text{CCHDCHD}-\text{FeCp}(\text{CO})_2$ mit PPh_3 haben ergeben, daß sich das *threo*-Acylderivat mit mehr als 95 % Retention der Konfiguration bildet.



Auch am Eisenatom verläuft die Reaktion mit hoher Stereospezifität^[29, 60–62].

Zum Schluß dieses Abschnitts sollte daran erinnert werden, daß die Bildung von Acylgruppen über eine Alkylverschiebung nur beim $\text{Me}-\text{Mn}(\text{CO})_5/\text{CO}$ -System bewiesen werden konnte^[27c]. Aus Schema 2 wird ersichtlich, daß beide möglichen



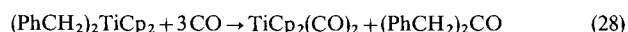
Schema 2

Mechanismen, d. h. Insertion einer koordinierten CO-Gruppe in die $\text{Me}-\text{Mn}$ -Bindung oder Methylverschiebung, zu stereochemisch äquivalenten, aber nicht gleichen Produkten führen.

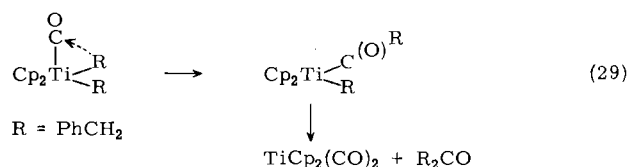
5. Untersuchungen an Titan-, Zirkonium-, Hafnium- und Vanadiumverbindungen

Nach der Besprechung der kinetischen und mechanistischen Arbeiten, die hauptsächlich mit Mangan- und Eisenverbindun-

gen durchgeführt wurden, wollen wir uns nun mit CO-Insertionen bei Titan-, Zirkonium-, Hafnium- und Vanadiumverbindungen befassen. $(\text{PhCH}_2)_2\text{TiCp}_2$ reagiert mit CO zu Dibenzylketon [Gl. (28)]^[63]. Man kann diese Reaktion als eine

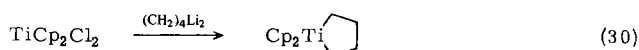


durch CO unterstützte reduktive Eliminierung betrachten, die einen alternativen Syntheseweg für $\text{TiCp}_2(\text{CO})_2$ ^[64–66] eröffnet. Es wurde vorgeschlagen^[63], daß die Ketonbildung, die eine CO-Insertion in die Benzyl-Titan-Bindung erfordert, über eine Präkoordination von CO an Titan verläuft und daß danach über eine (vermutete) Benzylverschiebung die instabile Acyl-Zwischenstufe entsteht [Gl. (29)].

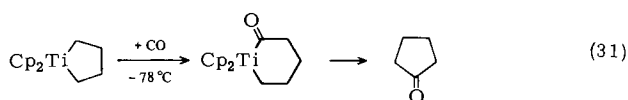


Die Präkoordination von CO an Titan(IV) ist offensichtlich ein notwendiger Reaktionsschritt. In diesen Zusammenhang gehört die wichtige Beobachtung^[63], daß in Heptan die Ketonbildung überwiegt, während im schwach basischen Benzol weitgehend thermische Zersetzung stattfindet. Die Bindung zwischen CO und Titan(IV) ist wahrscheinlich sehr locker, und eine Konkurrenz durch das Lösungsmittel ist leicht möglich. (CO-Koordination an andere Elemente dieser Gruppe siehe^[67].)

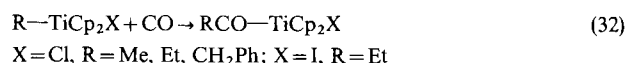
Nach Gl. (30) erhielt man ein thermisch instabiles, metallocyclisches Titan(IV)-Derivat^[68].



Das cyclische Derivat ist nur bei tiefen Temperaturen stabil [im Gegensatz zur mäßigen Stabilität der Dibenzylverbindung, siehe Gl. (29)] und liefert bei der Reaktion mit CO Cyclopentanone, wobei als wahrscheinliche Zwischenstufe ein metallocyclisches Acylderivat auftritt [Gl. (31)].



Die Möglichkeit der CO-Insertion in eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung wurde bei der Reaktion von Alkyltitan(IV)-halogenid-Derivaten mit CO (bei Raumtemperatur in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel) endgültig bestätigt^[20]:



Die erhaltenen Komplexe waren durch eine auffallend niedrige Wellenzahl der Acyl-CO-Streckschwingung gekennzeichnet. Im Hinblick auf die bekannten Bindungsverhältnisse bei anderen Übergangselementen deutet dies eine Strukturänderung an. Wie die Röntgenstrukturanalyse von $\text{MeCO}-\text{TiCp}_2\text{Cl}$ zeigt, ist die „side on“-Anordnung der Acetylgruppe, der wir schon beim Zirkoniumderivat $\text{MeCO}-\text{ZrCp}_2\text{Me}$ ^[21] begeg-

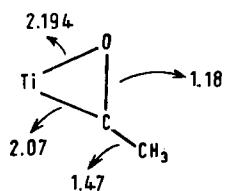
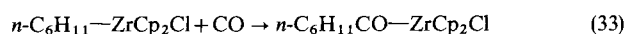


Abb. 3. Teilstruktur von $\text{MeCO-TiCp}_2\text{Cl}$, schematisch. Bindungslängen in Å [69].

Alkylzirkonium(IV)-halogenide gehen wie die Titan-Analoga [Gl. (31)] CO-Insertionen ein [Gl. (33)]^[82].



Acylderivate von Zirkonium(IV)^[21] und Hafnium(IV)^[22] sind erst kürzlich charakterisiert worden [Gl. (34)]:

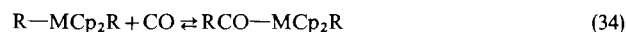


Tabelle 4. Bindungslängen in Alkyl-, Aryl-, Acyl- und Aroyl-Übergangsmetall-Komplexen.

Verbindung	M—C [Å]	C—O [Å]	(O)C—C [Å]	Lit.
<i>Alkyl- und Arylkomplexe</i>				
Me—TiIndenyl ₂ Me	2.21(2)	—	—	[70]
Me—ZrCp ₂ Me	2.336(7)	—	—	[21]
Me—ZrIndenyl ₂ Me	2.251(6)	—	—	[70]
Me—HfIndenyl ₂ Me	2.332(12)	—	—	[70]
Ph—WCp(CO) ₃	2.32	—	—	[71]
Me—Mn(CO) ₅	2.185(11) [a]	—	—	[72]
Me—ReCpBr(CO) ₂	2.32	—	—	[73]
Ph—FeCp(CO)PPh ₃	2.11	—	—	[74]
<i>Acyl- und Aroylkomplexe</i>				
MeCO—TiCp ₂ Cl	2.07(2)	1.18(2)	1.47(3)	[69]
MeCO—ZrCp ₂ Me	2.197(6)	1.211(8)	1.492(10)	[21]
H ₂ NCH ₂ CH ₂ CO—MoCp(CO) ₂	2.22(2)	1.20(3)	1.56(3) [b]	[75]
MeCO—MoCp(CO) ₂ PPh ₃	2.264(14)	1.211(16)	1.550(20)	[76]
[cis-(MeCO)(PhCO)—Mn(CO) ₄] [⊖]	Me: 2.045(11)	1.203(13)	1.512(16)	[77]
	Ph: 2.091(11)	1.218(13)	1.510(14)	
p-ClC ₆ H ₄ CO—Re(CO) ₅	2.22	1.16	1.45	[78]
PhCO—FeCp(CO)PPh ₃	1.97	1.22	1.49	[79]
MeCO—Fe(CO) ₂ (Tri-1-pyrazolylborato)	1.968(5)	1.193(6)	1.522(8)	[80]
trans-MeCO—NiCIPMe ₃	1.84(1)	1.20(1)	1.57(2)	[81]

[a] Durch Elektronenbeugung bestimmt.

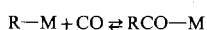
[b] Das Acyl-C-Atom ist Teil eines zweizähligen Liganden.

ten, kein Einzelfall und wahrscheinlich, zumindest in diesem Gebiet des Periodensystems, verbreiteter als bisher angenommen (vgl. Abb. 3).

In Tabelle 4 sind Strukturdaten vieler Acyl-(Aroyl-) und Alkyl-(Aryl-)derivate von Übergangselementen zusammengestellt. Die (O)C—C-Abstände bei den Acetylderivaten von Titan(IV) und Zirkonium(IV) sind auffallend kurz, was ein weiterer Grund für die Stabilität dieser Verbindungen sein mag. Bei einem Acetyl-^[80] und einem Benzoylenderivat^[79] sind die Fe—C-Abstände etwas kürzer als beim entsprechenden Phenylenderivat^[74] Ph—FeCp(CO)PPh₃. Dies deutet eine zusätzliche Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung beim Benzoyl- (und Acetyl-)komplex an. Besonders wichtig ist die Strukturbestimmung von [cis-(MeCO)(PhCO)—Mn(CO)₄][⊖]^[77], die den Vergleich der beiden verschiedenen RCO-Gruppen in demselben Molekül erlaubt (siehe Abschnitt 6).

Die Isolierung der carbonylierten Produkte gelang bei M = Zr, R = Me, CH₂Ph, Ph und bei M = Hf, R = Ph; daneben konnte anhand von gasvolumetrischen und spektroskopischen Daten festgestellt werden, daß bei M = Hf, R = Me, CH₂Ph ebenfalls eine Carbonylierung stattgefunden hatte. In den letzteren Fällen war es außerdem aufgrund der Gleichgewichtslage möglich, mit gasvolumetrischen Messungen die Bildungskonstanten und einige thermodynamische Parameter zu bestimmen. ¹H-NMR- und IR-Messungen bewiesen, daß nur eine Gruppe R an der CO-Insertion beteiligt war. Die thermodynamischen Parameter für die Carbonylierung der Hafniumkomplexe und einiger R—Mn(CO)₅-Komplexe^[54] sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Diese thermodynamischen Daten können unter der Annahme betrachtet werden, daß die anderen Bindungen im Molekül von der Insertion nicht beeinflußt werden und daß die ΔH⁰- und ΔS⁰-Werte hauptsächlich die Veränderung

Tabelle 5. Thermodynamische Parameter für die CO-Insertion in Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen.



R—M	RCO—M	Lösungsmittel [a]	K [l/mol]	T [K]	ΔH ⁰ [kcal/mol]	ΔS ⁰ [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	Lit.
Me—HfCp ₂ Me	MeCO—HfCp ₂ Me	T.	149	297.4	−12.7	−33.0	[22]
PhCH ₂ —HfCp ₂ CH ₂ Ph	PhCH ₂ CO—HfCp ₂ CH ₂ Ph	T.	156	297.4	−11.5	−28.7	[22]
n-Pr—Mn(CO) ₅	n-PrCO—Mn(CO) ₅	D.	2700	303.2	−7.5	−8.9	[54]
Et—Mn(CO) ₅	EtCO—Mn(CO) ₅	D.	3300	303.2	−9.6	−15.5	[54]
Me—Mn(CO) ₅	MeCO—Mn(CO) ₅	D.	366	303.2	−12.6	−30.0	[54]
Ph—Mn(CO) ₅	PhCO—Mn(CO) ₅	D.	66	303.2	−10.8	−27.4	[54]
PhCH ₂ —Mn(CO) ₅	PhCH ₂ CO—Mn(CO) ₅	D.	sehr klein	303.2	—	—	[54]

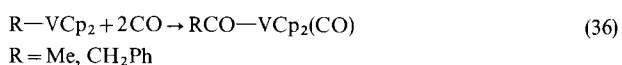
[a] T. = Toluol, D. = 2,2'-Diethoxydiethylether.

im Bereich der Metall-Kohlenstoff-Bindung widerspiegeln. Bei den besonders zuverlässigen Daten für die Methyl-derivate $\text{Me}-\text{HfCp}_2\text{Me}$ und $\text{Me}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ sei ein Gesichtspunkt hervorgehoben: Die beiden ΔH^0 -Werte sind etwa gleich, obwohl sich die Bindungsverhältnisse vermutlich beträchtlich unterscheiden. Die Struktur der Acetylhafniumverbindung ist zwar nicht bekannt, aber die Zirkonium- und Hafniumverbindungen $\text{MeCO}-\text{MCp}_2\text{Me}$ haben fast gleiche $\nu_{\text{CO}}(\text{Acetyl})$ -Wellenzahlen von 1540 bzw. 1550 cm^{-1} in CH_2Cl_2 ; die Acetylgruppe in $\text{MeCO}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ hat dagegen einen Wert von 1664 cm^{-1} [83]. Man kann deshalb annehmen, daß die Strukturen ähnlich sind. Die thermodynamischen Parameter für die beiden $\text{Me}-\text{Zr}/\text{MeCO}-\text{Zr}$ - und $\text{Me}-\text{Hf}/\text{MeCO}-\text{Hf}$ -Systeme hängen jedoch stark vom Lösungsmittel ab und dürfen deswegen nicht direkt miteinander verglichen werden. Der höhere K-Wert für den Mangankomplex muß unter Berücksichtigung des ähnlichen ΔH^0 -Wertes einem weniger ungünstigen Entropieeffekt zugeschrieben werden.

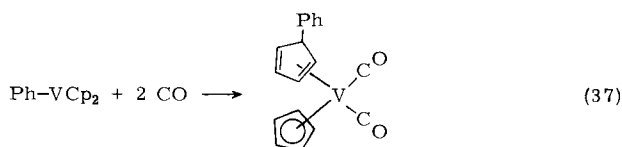
CO-Insertionen in Vanadium-Kohlenstoff- σ -Bindungen sind ebenfalls gelungen. VCp_2I reagiert mit CO und bildet eine Gleichgewichtsmischung mit $\text{VCp}_2\text{I}(\text{CO})$ [Gl. (35)]^[84]



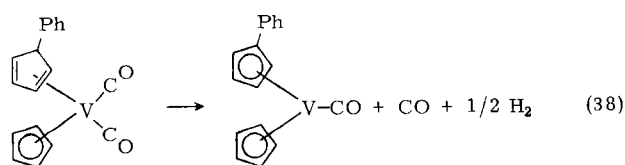
($\Delta H^0 = -13.1 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^0 = -34.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Das System liefert keine weiteren Produkte, obwohl eine Verbindung wie $\text{VCp}_2(\text{CO})\text{CO}$ ausreichend stabil sein könnte. Nachdem festgestellt war, daß eine labile CO-Koordination in der Koordinationssphäre von Vanadium(III) möglich ist, wurden die Bedingungen für die CO-Insertion ermittelt. Alkyl-bis(cyclopentadienyl)vanadium(III)-Komplexe reagieren mit CO zu Acylderivaten^[23].



Beide nach Gl. (36) erhaltenen Komplexe haben ziemlich niedrige $\nu_{\text{CO}}(\text{Acy})$ -Werte ($\text{R} = \text{Me}$: 1605, $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$: 1615 cm^{-1}), die denjenigen der Acylzirkonium- und Acylhafniumderivate ähneln. Vielleicht liegt auch bei den Acylvanadium(III)-Komplexen eine ungewöhnliche Acyl-Metall-Koordination vor.



Völlig anders reagiert das Phenylderivat [Gl. (37)]^[23]. Es konnte ein Dioleninvanadium(I)-Komplex isoliert werden, der durch Phenylverschiebung zu einem der Cyclopentadienringe entstanden war. Der Komplex zerfällt jedoch sowohl im festen Zustand als auch in Lösung nach Gl. (38) unter CO- und H_2 -Entwicklung in ein phenylsubstituiertes Bis(cyclopentadienyl)vanadium(II)-Derivat.

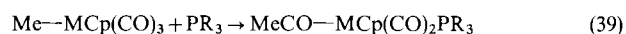


Für den drastischen Effekt, den die Gruppe R auf diese CO-Insertionsreaktion ausübt, gibt es noch keine einleuchten-

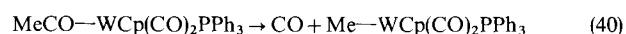
de Erklärung. Die Entscheidung zwischen der Insertion in die $\text{Ph}-\text{V}$ -Bindung (die zum immer noch hypothetischen $\text{PhCO}-\text{VCp}_2$ führt) und der Verschiebung zum Cyclopentadienring (die die beobachteten Produkte ergibt) muß auf kleinsten Unterschieden der Bindungsenergien beruhen. Diese Bindungsenergien sind aber in einer Weise von der Art des Restes R abhängig, die immer noch sehr schwierig vorauszusagen ist.

6. Untersuchungen an Verbindungen anderer Übergangselemente

Für die Metalle der Chrom-Triade^[26] liegt eine vergleichende Untersuchung der CO-Insertionen und CO-Abstraktionen

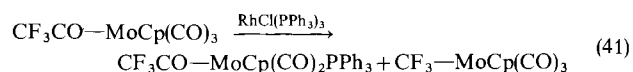


vor. Wolfram geht sowohl Reaktion (39) als auch die CO-Abstraktion [Gl. (40)] nur widerwillig ein:



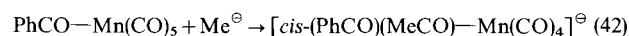
Nimmt man ein ähnliches kinetisches Verhalten wie bei der Manganverbindung an, dann ist für die Reaktionen (39) und (40) wahrscheinlich die Stärke der $\text{W}-\text{Me}$ - bzw. $\text{W}-\text{CO}$ -Bindung ein entscheidender Faktor. Beim $\text{M}(\text{CO})_6/^{14}\text{CO}$ -Austauschprozeß^[85] hat die Wolframverbindung eine viel höhere Aktivierungsenergie (40.4 kcal/mol) als die Molybdänverbindung (30.8 kcal/mol).

CO-Abstraktionen aus Acylderivaten von Molybdän und Eisen sind mit $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ als Decarbonylierungsmittel durchgeführt worden^[86]. Aus dem Trifluoracetylmolybdän-



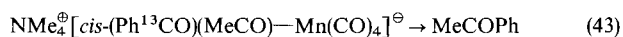
Komplex entstand hauptsächlich das Trifluoracetyl-Produkt; demnach ist die CF_3 -Verschiebung langsamer als die PPh_3 -Addition.

Ähnlich wie der Angriff von Methylolithium auf eine CO-Gruppe in $\text{W}(\text{CO})_6$ das Anion $[\text{MeCO}-\text{C}(\text{CO})_5]^-$ liefert^[87], kann $\text{PhCO}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ an einer der terminalen CO-Gruppen methyliert werden^[77]. Das Bis(acyl)-Anion [Gl. (42)] wurde als Tetramethylammoniumsalz isoliert. Dieses Anion hat eini-

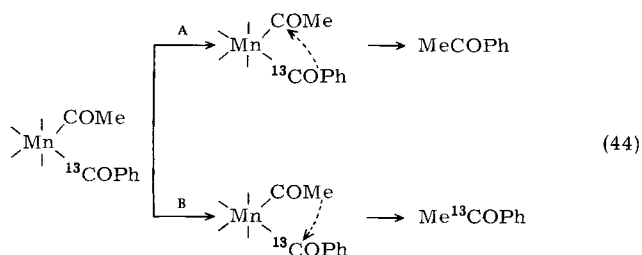


ge besondere Merkmale. Es ist das erste Bis(acyl)-Derivat mit zwei verschiedenen Acylgruppen. Außer ihm sind nur zwei kinetisch stabile, isolierbare Bis(acyl)-Komplexe bekannt, nämlich $\text{cis}-(\text{EtCO})_2\text{Os}(\text{CO})_4$ ^[31] und $[\text{cis}-(\text{MeCO})_2\text{Mn}(\text{CO})_4]^-$ ^[88]. Die Röntgenstrukturanalyse des nach Gl. (42) erhaltenen Anions zeigt (siehe auch Tabelle 4), daß der $\text{Mn}-\text{C}_{\text{Benzoyl}}$ -Abstand 2.091 Å und der $\text{Mn}-\text{C}_{\text{Acetyl}}$ -Abstand 2.045 Å beträgt. Die Acetylgruppe ist somit als wesentlich fester gebunden zu betrachten. Dies stimmt auch mit den Daten der Tabelle 5 überein, nach denen die Gleichgewichtskonstante K für $\text{MeCO}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ größer als für $\text{PhCO}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ist und die CO-Insertion in $\text{Me}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ stärker exotherm als in $\text{Ph}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ist. Damit im Einklang steht auch die Beobachtung, daß die thermische Zersetzung des an der Benzoylgruppe

^{13}C -markierten Anions unmarkiertes Acetophenon ergibt [Gl. (43)].



Die Phenylverschiebung zur koordinierten MeCO-Gruppe verläuft demnach schneller als die Methylverschiebung zur koordinierten PhCO-Gruppe.

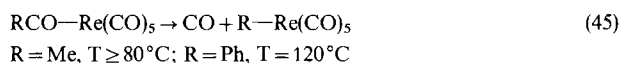


In Gl. (44) ist in Schritt A die Phenylverschiebung schneller als die Methylverschiebung, in Schritt B ist es umgekehrt. Es scheint nicht notwendig zu sein, daß sich der Rest R innerhalb einer koordinativ ungesättigten Spezies verschieben muß, die ihrerseits durch Verlust einer terminalen CO-Gruppe entsteht (wie dies in ^[77] angenommen wurde). Nach der Reaktionsfolge (44) müßte das $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ -Anion entstehen, aber über das Schicksal des Mangans finden sich leider keine näheren Angaben. Diese Untersuchung ist deswegen sehr wichtig, weil sie sich als einzige mit den relativen Verschiebungsgeschwindigkeiten der Reste R aus koordinierten RCO-Gruppen in einem Konkurrenz-Experiment befaßt. Es sei daran erinnert, daß sich der Methylrest schneller als der Phenylrest vom Mangan weg verschiebt.

Des weiteren wurde gezeigt^[77], daß die Ergebnisse der thermischen Zersetzung [Gl. (43)] stark von der Art des Gegenions beeinflußt wurden: Das Li^+ -Derivat ergab etwas ^{13}C -angereichertes Acetophenon. Der Grund hierfür dürfte in der spezifischen Koordination des Li^+ an den Acyl-Sauerstoff liegen. Die Bindung zwischen Alkalimetallen und Sauerstoffatomen in Komplexen ist inzwischen wohlbekannt. Sie besteht zwischen Na^+ und Metallkomplexen von Schiff-Basen^[89], und in $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5$ Dioxan treten sogar terminale CO-Gruppen mit Na^+ in Wechselwirkung.

Auch Lukehart et al.^[88] berichteten über den nucleophilen Angriff von Methylolithium auf eine terminale CO-Gruppe in $\text{MeCO}-\text{Mn}(\text{CO})_5$, analog zur Reaktion (42). Die Behandlung des entstandenen Bis(acetyl)-Anions $[\text{cis}-(\text{MeCO})_2\text{Mn}(\text{CO})_4]^-$ mit wasserfreiem AlCl_3 lieferte die neutrale Verbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{COMe})_2]_3\text{Al}$.

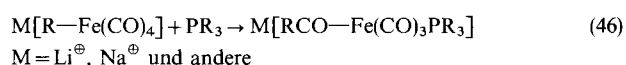
CO-Insertionen in Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen sind relativ wenig untersucht worden. Bekannt sind einige CO-Abstraktionen, die im allgemeinen bei höheren Temperaturen verlaufen als bei den entsprechenden Mangankomplexen. Zum Beispiel wurden Acetyl- und Benzoyl(pentacarbonyl)rhenium nach Gl. (45) decarbonyliert^[28].



Es liegen jedoch keine quantitativen Daten über diese Systeme vor.

Mangan und Eisen zeigen bei der CO-Insertion viele Gemeinsamkeiten. Bei der Reaktion von Acyleisen-Anionen mit

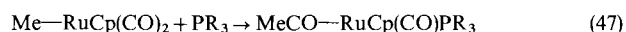
tertiären Phosphanen^[91] hat man einen Ionenpaar-Effekt entdeckt, der dem von Casey^[77] beschriebenen gleicht. Kleine



Kationen wie Li^+ und Na^+ begünstigen die Bildung des Acylderivats.

Mit CO-Insertionen im Zusammenhang stehen möglicherweise die Carbonylierungsreaktionen mit dem Dianion $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$. Auf diesem Wege sind Aldehyde^[92], Ketone^[93-95], Carbonsäuren, Ester und Amide^[96] dargestellt worden.

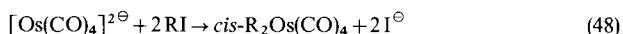
Im Gegensatz zu Eisen sind bei Ruthenium nur wenige CO-Insertionen bekannt. Dies hängt sicher damit zusammen, daß Ruthenium-Kohlenstoff- σ -Bindungen im allgemeinen eine erhöhte kinetische Labilität aufweisen. In dieser Hinsicht ähneln die Metalle der Eisen-Untergruppe wahrscheinlich der Chrom-Triade. Das 4d-Element Ruthenium ist meistens reaktiver als Osmium (siehe unten). Acyldruthenium(II)-Derivate sind bei der üblichen Behandlung der Alkylderivate mit *tert*-Phosphanen erhalten worden^[97], z. B. nach Gl. (47). Die Proto-



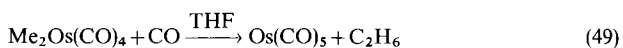
nierung der Acetylgruppe lieferte Salze der Kationen $[\text{MeC}(\text{OH})\text{RuCp}(\text{CO})\text{PR}_3]^+$, denen ein carbenähnlicher Strukturtyp zugeschrieben wurde.

Einen kinetischen Beweis für die Bildung der protonierten Zwischenstufe $[\text{MeC}(\text{OH})\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ erbrachten Untersuchungen^[98] über die säurekatalysierte Solvolyse des Acetylmangankomplexes.

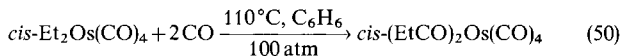
Auch Einschreibungen in Alkyl-Osmium-Bindungen sind beschrieben worden^[31]. Die Dialkylderivate $\text{R}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) sind bei Raumtemperatur stabil, was bei Dialkylderivaten der Eisen-Triade sehr überrascht.



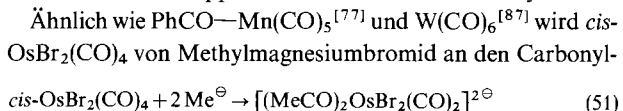
Das Dimethylderivat, ein bei Raumtemperatur sublimierbarer, farbloser Feststoff, zerfällt in Gegenwart von CO in Ethan und $\text{Os}(\text{CO})_5$, ohne daß Insertionsprodukte nachgewiesen werden können.



Andererseits läßt sich das Diethylderivat carbonylieren und liefert als Hauptprodukt *cis*-(EtCO)₂ $\text{Os}(\text{CO})_4$, das in Lösung



spektroskopisch identifiziert wurde [Gl. (50)]. Dies ist der erste Fall einer doppelten Insertion in ein Dialkylderivat.



gruppen methyliert^[99]. Nach den spektroskopischen Daten hat das Anion die all-*cis*-Stereochemie.

Wichtig sind CO-Insertionen in Alkyl(tetracarbonyl)cobalt-Verbindungen (oder entsprechende Rhodiumverbindungen), da sie eng mit der Hydroformylierungsreaktion zusammenhän-

gen^[100]. Am meisten Zustimmung findet folgender Mechanismus: 1. Reaktion eines Metallhydrids mit einem Olefin zum Alkylmetallkomplex; 2. CO-Insertion; 3. Hydrogenolyse des Acylderivats zum Aldehyd. Diese Reaktionsschritte lassen sich unter Beteiligung von Ethylen folgendermaßen skizzieren:

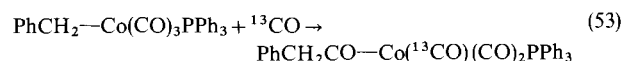
1. $L_nM-H + C_2H_4 \rightarrow L_nM-Et$
2. $L_nM-Et + CO \rightarrow L_nM-COEt$
3. $L_nM-COEt + H_2 \rightarrow L_nM-H + EtCHO$

Bei Hydroformylierungen mit 1-Octen konnten IR-Spektren erhalten werden, die für $C_8H_{17}CO-Co(CO)_4$ und $Co_2(CO)_8$ typisch sind^[101]. Andererseits zeigen die während der Hydroformylierung von Diisobutyl- (2,4,4-Trimethyl-1- und -2-penten) oder Cyclohexen aufgenommenen Spektren die Anwesenheit von $H-Co(CO)_4$ und $Co_2(CO)_8$ an, was darauf hindeutet, daß die Addition des Olefins an das Hydrid in diesem Fall relativ langsam abläuft.

$R-Co(CO)_4$ und $RCO-Co(CO)_4$ sind thermisch instabile Verbindungen, deren Stabilität durch Substitution mit einem tertiären Phosphan aber zunimmt. In derartige substituierte Verbindungen kann CO eingeschoben werden [Gl. (52)]^[32b].



Ein Benzylderivat wurde mit markiertem CO umgesetzt^[32c].



Damit werden die früher erwähnten Markierungs-Experimente bestätigt, und für die Acylbildung wird eine Alkylverschiebung nahegelegt.

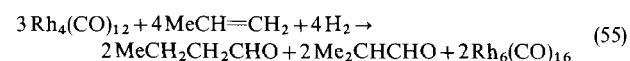
Heck^[32a] hat die durch Triphenylphosphan induzierte Decarbonylierung von Acyl(tetracarbonyl)cobalt-Verbindungen untersucht. Reaktion (54) ist bezüglich der Triphenylphosphan-Konzentration 0. Ordnung und bezüglich der Cobaltkomplex-Konzentration 1. Ordnung. Daraus kann man schließen, daß ähnlich wie bei den Mangansystemen die Dissoziation einer terminalen CO-Gruppe geschwindigkeitsbestimmend ist (vgl. Abschnitt 4). Für ausgewählte Gruppen R in Gl. (54) erhält man folgende Reaktionsgeschwindigkeiten:



Bei den angegebenen Alkylgruppen ist der Effekt erwartungsgemäß klein. Alle Aroylssysteme reagieren viel schneller^[32a]. Bei der stöchiometrischen Reaktion von $Rh_4(CO)_{12}$ mit Olefinen, die zu Aldehyden führt [Gl. (55)], haben Chini

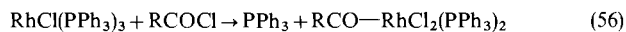
R	$n-C_5H_{11}$	Me	$PhCH_2$
$10^3 \text{ k [s}^{-1}\text{]}$	1.07	0.97	1.32

Bei den angegebenen Alkylgruppen ist der Effekt erwartungsgemäß klein. Alle Aroylssysteme reagieren viel schneller^[32a]. Bei der stöchiometrischen Reaktion von $Rh_4(CO)_{12}$ mit Olefinen, die zu Aldehyden führt [Gl. (55)], haben Chini

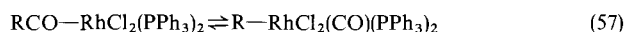


et al.^[33b] anionische Acyl-Clusterverbindungen der Formel $[RCO-Rh_6(CO)_{15}]^{\ominus}$ isoliert. Dies scheint das einzige Beispiel einer Acyl-Metall-Gruppierung in einem Metallcluster zu sein^[102].

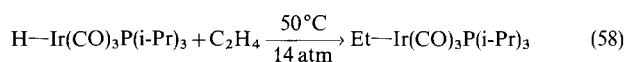
Die oxidative Addition von Acyl- oder Aroylhalogeniden an $RhCl(PPh_3)_3$ liefert RCO-Rhodium(III)-Komplexe^[33a].



In Analogie zu den von Kubota^[53a] beschriebenen Iridium(III)-Komplexen wandeln sich diese Rhodium(III)-Komplexe thermisch leicht in die Alkyl- oder Arylderivate des hexakoordinierten Rhodium(III) um.

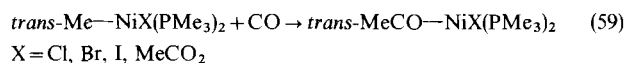


Carbonyliridiumkomplexe sind weniger reaktiv als die Rhodium- und Cobalt-Analoga. Whyman^[105] untersuchte das Verhalten des Hydrids $H-Ir(CO)_3P(i-Pr)_3$ ^[103, 104] gegenüber Ethylen, CO und H_2 [Gl. (58)].



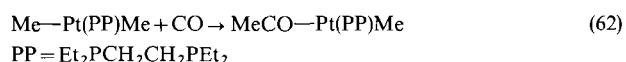
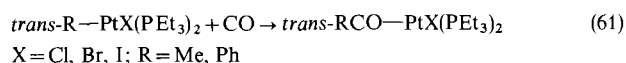
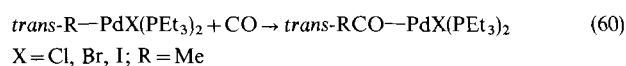
Beim Ersatz von Ethylen durch CO wurde ein IR-Spektrum gemessen, das im Einklang mit der Bildung eines Acylderivats steht, während der Ersatz von Ethylen durch H_2 eine IR-Bande lieferte, die dem Aldehyd zugeordnet werden kann. Diese experimentellen Befunde stützen also das Hydroformylierungsschema auch im Falle von Iridium.

Über isolierbare Produkte der CO-Insertion in Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindungen ist erst kürzlich berichtet worden^[35a, 35b].



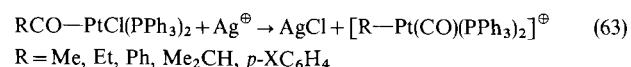
Die Komplexe zeigen starke IR-Absorptionen zwischen 1635 und 1650 cm^{-1} , je nach Halogen.

Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe gehen ebenfalls CO-Insertionen ein^[36a].



Reaktion (62) ist eines der wenigen Beispiele von CO-Insertionen in Dialkyl- (oder Diaryl-) Übergangsmetallkomplexe. Ähnlich wie bei Zirkonium und Hafnium^[22] und im Gegensatz zu Osmium^[31] findet hier die CO-Insertion nur in eine Bindung statt.

Im ersten Schritt der CO-Abstraktion, die unter Konfigurationserhaltung verläuft, muß eine Koordinationsstelle im RCO-Derivat freiwerden. Dies kann nicht nur auf photochemischem^[55, 57], sondern auch auf chemischem Weg erreicht werden^[106]. So wurde Chlorid aus der Koordinationssphäre von RCO-Platin(II)-Derivaten mit Silber-Ionen entfernt.



Reaktion (63) wurde in Aceton beobachtet, während im guten Donor Acetonitril isolierbare RCO-Derivate $[RCO-Pt(PPh_3)_2(NCMe)]^{\oplus}$ entstanden.

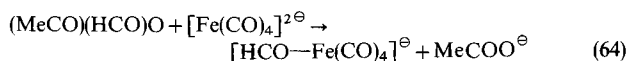
CO-Insertionen in Kupfer-Kohlenstoff- σ -Bindungen sind noch nicht bekannt, doch gibt es experimentelle Hinweise, die auf die Existenz von Acylkupferderivaten als Zwischenstufen schließen lassen^[107]. Bei Behandlung von $[\text{Bu}_2\text{Cu}]^\ominus$ mit CO bilden sich Ketone.

3. CO-Insertion in andere Metall-Ligand-Bindungen

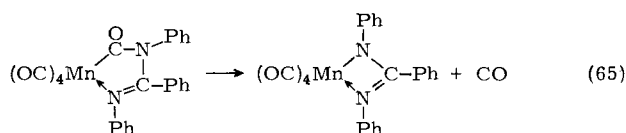
Die Möglichkeit, Produkte von CO-Insertionen in Metall-Ligand-Bindungen $\text{M}-\text{L}$ zu isolieren, ist eng mit der thermodynamischen Stabilität des Systems $\text{M}-\text{CO}-\text{L}$ verglichen mit $\text{M}-\text{L} + \text{CO}$ verknüpft ($\text{L} = \text{H}, \text{NR}_2, \text{OR}, \text{SR}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). In vielen Fällen liegt bei den $\text{CO}-\text{L}$ -Bindungen eine thermodynamisch ungünstigere Situation vor als bei den entsprechenden Acyl- und Aroylverbindungen. Andererseits sind Verbindungen als kinetisch stabil beschrieben worden, die $\text{M}-\text{CONR}_2$ - oder $\text{M}-\text{COOR}$ -Gruppen enthalten und die auf anderem Wege als durch CO-Insertion dargestellt wurden. Es sind auch Reaktionswege bekannt, die im Übergangszustand $\text{M}-\text{CO}-\text{L}$ -Bindungen erfordern oder zumindest nahelegen. Dieser Typ von CO-Insertionen spielt bei katalytischen Carbonylierungen organischer Substrate eine sehr wichtige Rolle^[108].

Trotz bedeutender Anstrengungen sind CO-Insertionen in $\text{M}-\text{H}$ -Bindungen nicht gelungen. Unter Bedingungen, bei denen sich das Acylderivat aus der Alkylverbindung bildet^[45], reagiert Pentacarbonyl(hydrido)mangan praktisch nicht mit CO. Damit im Einklang steht die Beobachtung, daß während der Photolyse von $\text{H}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ^[109] in einer Argonmatrix spektroskopisch keine Formylgruppen nachgewiesen werden können.

Demgegenüber ist aus Ameisensäure-essigsäure-anhydrid ein anionisches Formyleisenderivat dargestellt worden, das sich langsam zum Hydrid zersetzt^[110].

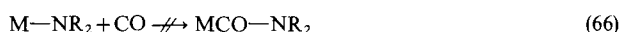


Über das Problem der CO-Insertionen in Metall-Stickstoff-Bindungen ist kürzlich zusammenfassend berichtet worden^[111]. Die Komplexe $\text{MCPX}(\text{CO})_2$ [$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = -\text{N}=\text{CR}_2, -\text{N}(\text{CR}_2)_2, -\text{NR}-\text{C}(=\text{NR})-\text{R}$] ergaben keine Insertionsprodukte. Andererseits lieferte die thermische Behandlung eines Carbamoylmangankomplexes dessen CO-Abstraktionsprodukt [Gl. (65)], das mit CO unter drastischen



Bedingungen (125°C , $p_{\text{CO}} = 200 \text{ atm}$) jedoch nicht mehr das Ausgangsmaterial ergab.

Obwohl die CO-Insertion in Metall-Stickstoff-Bindungen, z. B. in Metall-Dialkylamino-Bindungen, bis jetzt nicht bekannt ist, werden doch Carbamoylkomplexe^[112] als Zwischen-



stufen bei einigen metallkatalysierten Amin-Carbonylierungen^[113] und generell bei Reaktionen von CO mit stickstoffhaltigen Verbindungen^[114] angesehen.

In Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ findet bei höheren Temperaturen in 1,1-Diphenylharnstoff ein Austausch mit ^{14}CO statt^[114]. Dies könnte darauf hindeuten, daß im Übergangszustand $\text{Co}-\text{NPh}_2$ - und $\text{Co}-\text{CONPh}_2$ -Bindungen auftreten.

Ein Beispiel einer CO-Insertion in eine Metall-Alkoxid-Bindung ist in^[116] angegeben.

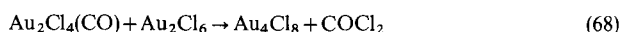
Eine Reaktion, über die bei einem kinetisch stabilen und isolierbaren Komplex anscheinend noch nicht berichtet wurde, ist die CO-Insertion in eine Metall-Halogen-Bindung. Es gibt jedoch Anhaltspunkte, daß $\text{M}-\text{CO}-\text{X}$ -Bindungen in der Übergangsmetallcarbonyl-Chemie als Übergangszustände auftreten. Vor einigen Jahren untersuchte Noack^[115] mit tief-temperatur-IR-spektroskopischen Methoden die Reaktion zwischen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Br_2 oder I_2 . In $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ trat eine Bande bei etwa 1650 cm^{-1} auf, die einer intermediären Spezies $\text{FeBr}(\text{CO})_4(\text{COBr})$ zugeschrieben wurde, welche bei zunehmender Temperatur rasch zu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ zerfällt. In CH_2Cl_2 konnte keine Acylbande entdeckt werden^[116].

$\text{M}-\text{CO}-\text{Cl}$ -Spezies bilden sich bei der Reduktion wasserfreier Metallhalogenide durch CO. Wasserfreies Gold(III)-chlorid, das aus Tetrachlorogoldsäure in Thionylchlorid dargestellt wird^[117], reagiert im gleichen Lösungsmittel weiter mit CO und ergibt in praktisch quantitativer Ausbeute $\text{AuCl}(\text{CO})$ [Gl. (67)].



Eine systematische Untersuchung der Reaktion zwischen Gold(III)-chlorid und $\text{AuCl}(\text{CO})$ unter Stickstoff oder Argon hat ergeben^[118], daß unter diesen Bedingungen ein lösliches, instabiles Carbonylgold-Derivat mit $\nu_{\text{CO}} = 2180 \text{ cm}^{-1}$ gebildet wird. Diese Carbonyl-Streckschwingung hat eine höhere Wellenzahl als diejenige von $\text{AuCl}(\text{CO})$ im gleichen Lösungsmittel (2162 cm^{-1}). Daneben wurde eine schwarze, feuchtigkeitsempfindliche Substanz der analytischen Zusammensetzung AuCl_2 isoliert, deren Ausbeute beim Molverhältnis $\text{AuCl}_3 : \text{AuCl}(\text{CO}) = 3 : 1$ am höchsten war. Bei keiner der Reaktionen wurde eine CO-Entwicklung beobachtet, und spektroskopisch stellte man fest, daß das ursprünglich an Gold(I) in $\text{AuCl}(\text{CO})$ koordinierte CO in COCl_2 umgewandelt wurde. Die Molekülstruktur des Produktes mit der analytischen Zusammensetzung AuCl_2 ist nun durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt worden^[119]. Danach handelt es sich um eine kovalente Gold(III)-Gold(I)-Verbindung der Formel Au_4Cl_8 . Innerhalb des Moleküls haben die Gold(III)- bzw. Gold(I)-Zentren die erwartete planare bzw. lineare Koordination. Die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung AuCl_2 war in der Literatur heftig umstritten^[120].

Sogar festes Au_4Cl_8 reagiert sehr rasch mit CO zu $\text{AuCl}(\text{CO})$. Die lösliche intermediäre Carbonylspezies mit $\nu_{\text{CO}} = 2180 \text{ cm}^{-1}$ [und der wahrscheinlichen Formel $\text{Au}_2\text{Cl}_4(\text{CO})$, ähnlich den Olefin-Mischkomplexen von Hüttel et al.^[121]] spielt bei der Au_4Cl_8 -Bildung eine wichtige Rolle. Da der Verbleib des koordinierten CO bekannt ist, kann die Au_4Cl_8 -Bildung wohl am besten durch Gl. (68) beschrieben werden:



Diese Befunde erfordern eine Chlor-Übertragung von Au_2Cl_6 zu koordiniertem CO und damit die Bildung von kinetisch instabilen $\text{Au}-\text{CO}-\text{Cl}$ -Bindungen.

Der Autor dankt dem National Research Council (C.N.R.), Rom, und der Snam-Progetti S.p.A., Mailand, für die Unterstützung der an der Universität Pisa ausgeführten Arbeiten, sowie all seinen früheren und jetzigen Mitarbeitern.

Eingegangen am 6. August 1976 [A 160]
Übersetzt von Dr. Werner Winter, Tübingen

- [1] T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, J. Org. Chem. 22, 598 (1957).
- [2] F. Bonati, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1964, 179.
- [3] Übersicht: M. F. Lappert, B. Prokai, Adv. Organomet. Chem. 5, 225 (1967).
- [4] A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973).
- [5] J. Falbe: Synthesen mit Kohlenmonoxid. Springer, Berlin 1967.
- [6] D. Forster, J. Am. Chem. Soc. 98, 846 (1976), und dort zitierte Literatur.
- [7] G. P. Chiusoli, Acc. Chem. Res. 6, 422 (1973).
- [8] P. Pino, G. Braca, G. Sbrana, A. Cuccuru, Chem. Ind. (London) 1968, 1732.
- [9] C. W. Bird, Chem. Rev. 62, 283 (1962), und dort zitierte Literatur.
- [10] J. Tsuji: Organic Syntheses by Means of Transition Metal Complexes. Springer, Berlin 1975.
- [11] R. F. Heck: Organotransition Metal Chemistry. Academic Press, New York 1974.
- [12] H. Storch, N. Golumbr, R. Anderson: The Fischer-Tropsch and Related Syntheses. Wiley, New York 1951.
- [13] M. G. Thomas, B. F. Beier, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 98, 1296 (1976).
- [14] J. Halpern, Acc. Chem. Res. 3, 386 (1970).
- [15] J. P. Collman, W. R. Roper, Adv. Organomet. Chem. 7, 53 (1968).
- [16] W. Hieber, F. Lux, C. Herget, Z. Naturforsch. 20b, 1159 (1965).
- [17] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 93, 3793 (1971).
- [18] a) C. M. Mitchell, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 102; b) A. Johnson, R. J. Puddephatt, J. L. Quirk, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 938.
- [19] G. van Koten, J. G. Noltes, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 59.
- [20] G. Fachinetti, C. Floriani, J. Organomet. Chem. 71, C5 (1974).
- [21] G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, S. Merlino, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 522.
- [22] G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, J. Chem. Soc. Dalton, im Druck.
- [23] a) G. Fachinetti, C. Floriani, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 516; b) G. Fachinetti, S. Del Nero, C. Floriani, J. Chem. Soc. Dalton 1976, 203.
- [24] K. W. Barnett, D. L. Beach, T. G. Pollmann, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 131 (1973).
- [25] a) I. S. Butler, F. Basolo, R. G. Pearson, Inorg. Chem. 6, 2074 (1967); b) P. J. Craig, M. Green, J. Chem. Soc. A 1968, 1978; c) ibid. 1969, 157.
- [26] K. W. Barnett, D. L. Beach, S. P. Gaydos, T. G. Pollmann, J. Organomet. Chem. 69, 121 (1974).
- [27] a) F. Calderazzo, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 1, 30 (1962); b) R. J. Mawby, F. Basolo, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 86, 3994 (1964); c) K. Noack, F. Calderazzo, J. Organomet. Chem. 10, 101 (1967); d) K. Noack, M. Ruch, F. Calderazzo, Inorg. Chem. 7, 345 (1968).
- [28] W. Hieber, G. Braun, W. Beck, Chem. Ber. 93, 901 (1960).
- [29] P. Reich-Rohrig, A. Wojcicki, Inorg. Chem. 13, 2457 (1974).
- [30] G. Sbrana, G. Braca, E. Benedetti, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 754.
- [31] F. L'Éplattenier, C. Pélichet, Helv. Chim. Acta 53, 1091 (1970).
- [32] a) R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 85, 651 (1963); b) F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti, Chim. Ind. (Milano) 49, 245 (1967); c) Z. Nagy-Magos, G. Bor, L. Markó, J. Organomet. Chem. 14, 205 (1968).
- [33] a) M. C. Baird, J. T. Mague, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1967, 1347; b) P. Chini, S. Martinengo, G. Garlaschelli, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 709.
- [34] a) R. W. Glyde, R. J. Mawby, Inorg. Chem. Acta 4, 331 (1970); b) M. Kubota, D. M. Blake, S. A. Smith, Inorg. Chem. 10, 1430 (1971).
- [35] a) H.-F. Klein, Angew. Chem. 85, 403 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 402 (1973); b) H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 109, 2524 (1976); c) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto, K. Ataka, J. Am. Chem. Soc. 95, 3180 (1973).
- [36] a) G. Booth, J. Chatt, J. Chem. Soc. A 1966, 634; b) K. Kudo, M. Sato, M. Hidai, Y. Uchida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 2820 (1973); c) L. S. Hegedus, K. Siirala-Hansen, J. Am. Chem. Soc. 97, 1184 (1975).
- [37] a) R. W. Glyde, R. J. Mawby, Inorg. Chem. 10, 854 (1971); b) C. J. Wilson, M. Green, R. J. Mawby, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 421.
- [38] V. I. Telnov, I. B. Rabinovic, V. D. Tikhonov, V. I. Latyaeva, L. I. Vishinskaia, G. A. Razuvaev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 174, 1374 (1967); Chem. Abstr. 68, 43809s.
- [39] F. A. Adedeji, J. A. Connor, H. A. Skinner, L. Galyer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 159.
- [40] D. L. S. Brown, J. A. Connor, H. A. Skinner, J. Organomet. Chem. 81, 403 (1974).
- [41] S. J. Ashcroft, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc. A 1967, 930.
- [42] H. A. Skinner, Adv. Organomet. Chem. 2, 49 (1964).
- [43] M. Tsutsui, N. M. Ely, J. Am. Chem. Soc. 97, 1280 (1975).
- [44] a) E. Cernia, A. Mazzei, Inorg. Chim. Acta 10, 239 (1974), und dort zitierte Literatur; b) T. J. Marks, A. M. Seyam, J. R. Kolb, J. Am. Chem. Soc. 95, 5529 (1973); c) M. Tsutsui, N. Ely, A. Gebala, Inorg. Chem. 14, 78 (1975).
- [45] F. Calderazzo, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] K. Noack, F. Calderazzo, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [47] F. Calderazzo, F. A. Cotton, Chim. Ind. (Milano) 46, 1165 (1964).
- [48] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, Chem. Rev. 76, 219 (1976).
- [49] R. P. Stewart, P. M. Treichel, J. Am. Chem. Soc. 92, 2710 (1970).
- [50] C. P. Casey, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 98, 1166 (1976).
- [51] K. Nicholas, S. Raghu, M. Rosenblum, J. Organomet. Chem. 78, 133 (1974).
- [52] a) R. R. Hitch, S. K. Gondal, C. T. Sears, Chem. Commun. 1971, 777; b) R. Colton, C. J. Common, Aust. J. Chem. 28, 1673 (1975); c) K. G. Caulton, P. Adair, J. Organomet. Chem. 114, C11 (1976).
- [53] a) M. Kubota, D. M. Blake, J. Am. Chem. Soc. 93, 1368 (1971); b) vgl. auch D. Egglestone, M. C. Baird, J. Organomet. Chem. 113, C25 (1976).
- [54] F. Calderazzo, F. A. Cotton, Abstr. Papers, 7th I.C.C.C., Juni 1962, Stockholm, Paper 6H7.
- [55] J. J. Alexander, J. Am. Chem. Soc. 97, 1729 (1975).
- [56] T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, Abstr. Papers, I.C.C.C. London 1959, Paper 26.
- [57] A. J. Rest, J. Organomet. Chem. 25, C30 (1970).
- [58] F. Calderazzo, K. Noack, Organomet. Chem. Rev. 1, 118 (1966).
- [59] a) G. M. Whitesides, D. J. Boschetto, J. Am. Chem. Soc. 91, 4313 (1969); b) P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. R. Rasmussen, J. P. Demers, G. M. Whitesides, ibid. 96, 2814 (1974).
- [60] T. G. Attig, A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. 82, 397 (1974).
- [61] A. Davison, N. Martinez, J. Organomet. Chem. 74, C17 (1974).
- [62] H. Brunner, J. Strutz, Z. Naturforsch. 29b, 446 (1974).
- [63] G. Fachinetti, C. Floriani, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 654.
- [64] J. G. Murray, J. Am. Chem. Soc. 83, 1287 (1961).
- [65] B. Demersemann, G. Bouquet, M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 101, C24 (1975).
- [66] B. Demersemann, G. Bouquet, M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 93, 199 (1975).
- [67] J. W. Lauher, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 1729 (1976).
- [68] J. X. McDermott, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96, 947 (1974).
- [69] H. Stoeckli-Evans, G. Fachinetti, C. Floriani, noch unveröffentlicht.
- [70] J. L. Atwood, W. E. Hunter, D. C. Hrnir, E. Samuel, H. Alt, M. D. Rausch, Inorg. Chem. 14, 1757 (1975).
- [71] V. A. Semion, Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 9, 1046 (1968); Chem. Abstr. 70, 71713r.
- [72] H. M. Seip, R. Seip, Acta Chem. Scand. 24, 3431 (1970).
- [73] G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, Yu. V. Makarov, Zh. Strukt. Khim. 14, 98 (1973); Chem. Abstr. 78, 116315w.
- [74] V. A. Semion, Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 10, 88 (1969); Chem. Abstr. 70, 109823s.
- [75] G. A. Jones, L. J. Guggenberger, Acta Crystallogr. B31, 900 (1975).
- [76] M. R. Churchill, J. P. Fennessey, Inorg. Chem. 7, 953 (1968).
- [77] C. P. Casey, C. A. Bunnell, J. Am. Chem. Soc. 98, 436 (1976).
- [78] I. S. Astakhova, V. A. Semion, Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 10, 508 (1969).
- [79] V. A. Semion, Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 10, 664 (1969); Chem. Abstr. 71, 117377k.
- [80] F. A. Cotton, B. A. Frenz, A. Shaver, Inorg. Chim. Acta 7, 161 (1973).
- [81] G. Huttner, O. Orama, V. Bejenke, Chem. Ber. 109, 2533 (1976).
- [82] C. A. Bertelo, J. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 97, 228 (1975).
- [83] K. Noack, U. Schaerer, F. Calderazzo, J. Organomet. Chem. 8, 517 (1967).
- [84] F. Calderazzo, G. Fachinetti, C. Floriani, J. Am. Chem. Soc. 96, 3695 (1974).
- [85] F. Calderazzo, R. Ercoli, G. Natta in P. Pino, I. Wender: Metal Carbenyls: Preparations, Structure and Properties. Wiley, New York 1968.
- [86] J. J. Alexander, A. Wojcicki, Inorg. Chem. 12, 74 (1973).
- [87] E. O. Fischer, A. Massböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
- [88] C. M. Lukehart, G. P. Torrence, J. V. Zeile, J. Am. Chem. Soc. 97, 6903 (1975).
- [89] C. Floriani, F. Calderazzo, L. Randaccio, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 384.
- [90] H. B. Chin, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 98, 2434 (1976).
- [91] J. P. Collman, J. N. Cawse, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 94, 5905 (1972).
- [92] M. P. Cooke, J. Am. Chem. Soc. 92, 6080 (1970).
- [93] J. P. Collman, S. R. Winter, D. R. Clark, J. Am. Chem. Soc. 94, 1788 (1972).
- [94] M. P. Cooke, R. M. Parلمان, J. Am. Chem. Soc. 97, 6863 (1975).

- [95] J. P. Collman, N. W. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 95, 2689 (1973).
 [96] J. P. Collman, S. R. Winter, R. G. Komoto, J. Am. Chem. Soc. 95, 249 (1973).
 [97] M. L. H. Green, L. C. Mitchard, M. G. Swanwick, J. Chem. Soc. A 1971, 794.
 [98] R. W. Johnson, R. G. Pearson, Inorg. Chem. 10, 2091 (1971).
 [99] F. L'Eplattenier, Inorg. Chem. 8, 965 (1969).
 [100] D. T. Thompson, R. Whyman in G. N. Schrauzer: Transition Metals in Homogeneous Catalysis. Dekker, New York 1971; vgl. auch G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Transition Met. Chem. 1, 77 (1976).
 [101] R. Whyman, J. Organomet. Chem. 81, 97 (1974).
 [102] P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, Adv. Organomet. Chem. 14, 285 (1976).
 [103] L. Malatesta, M. Angoletta, F. Conti, J. Organomet. Chem. 33, C 43 (1971).
 [104] A. J. Drakesmith, R. Whyman, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 362.
 [105] R. Whyman, J. Organomet. Chem. 94, 303 (1975).
 [106] M. Kubota, R. K. Rothrock, J. Geibel, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1267.
 [107] J. Schwartz, Tetrahedron Lett. 1972, 2803, und dort zitierte Literatur.
 [108] a) M. I. Bruce, J. Organomet. Chem. 44, 209 (1972); b) D. M. Fenton, P. J. Steinwand, J. Org. Chem. 39, 701 (1974); c) T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama, ibid. 35, 2976 (1970); d) P. Koch, E. Perrotti, J. Organomet. Chem. 81, 111 (1974).
 [109] A. J. Rest, J. J. Turner, Chem. Commun. 1969, 375.
 [110] J. P. Collman, S. R. Winter, J. Am. Chem. Soc. 95, 4089 (1973).
 [111] a) T. Inglis, M. Kilner, J. Chem. Soc. Dalton 1976, 562; b) T. Inglis, M. Kilner, T. Reynoldson, E. E. Robertson, ibid. 1975, 924.
 [112] W. Jetz, R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. 94, 3799 (1972).
 [113] F. Calderazzo, Inorg. Chem. 4, 293 (1965).
 [114] A. Rosenthal, I. Wender in I. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal Carbonyls. Wiley, New York 1968.
 [115] K. Noack, J. Organomet. Chem. 13, 411 (1968).
 [116] M. F. Faron, G. R. Camp, Inorg. Chim. Acta 3, 395 (1969).
 [117] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, Gazz. Chim. Ital. 103, 1099 (1973).
 [118] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, J. Chem. Soc. Dalton, im Druck.
 [119] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlino, G. Perego, noch unveröffentlicht.
 [120] J. D. Corbett, L. F. Druding, J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 20 (1959), und dort zitierte Literatur.
 [121] R. Hüttel, H. Reinheimer, K. Nowak, Chem. Ber. 101, 3761 (1968).

Das Pauli-Prinzip und seine Anwendung auf die chemische Bindung in Molekülen und Festkörpern^[**]

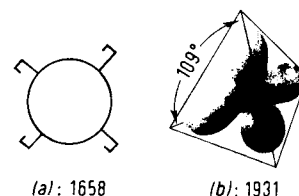
Von Laurens Jansen und Ruud Block^[*]

Ausgangspunkt dieses Beitrags ist eine Diskussion des Konzepts der Austausch-Wechselwirkung und seiner Beziehung zur chemischen Bindung und Wertigkeit. Anschließend untersuchen wir eine Klasse von Phänomenen der schwachen chemischen Bindung (Bindungsenergie $\lesssim 1$ eV) in Molekülen und Festkörpern, wobei als typisches Beispiel der „Superaustausch“ in nicht-leitenden Festkörpern mit paramagnetischen 3d-Kationen behandelt wird. Ein Modell „effektiver Elektronen“ wird für die schwache Bindung auf der Grundlage der Austausch-Störungstheorie entwickelt, bei dem das Pauli-Prinzip besonders berücksichtigt wird. Diese Modellvorstellungen werden angewendet auf: 1. Magnetische Wechselwirkungen in Festkörpern (Wechselwirkungsenergie 10^{-2} bis 10^{-4} eV), 2. Stabilität von Edalgashalogeniden (Bindungsenergie ungefähr 1 eV), 3. Rotationsschwellen in einfachen Molekülen (Höhe der Potentialschwelle in der Größenordnung von 0.1 eV).

1. Einleitung

Wenn auch die Vorstellung einer *chemischen Bindung* zwischen zwei Atomen A und B – in der chemischen Symbolsprache mit A—B bezeichnet – sehr alt ist, weiß man trotz 50 Jahren Quantenmechanik noch nicht genau, was dieses Konzept wirklich bedeutet. *Gassendi* hat in seinem Werk „Syntagma Philosophicum“ (1658) vorgeschlagen, daß sich Atome mit Hilfe von Häkchen an ihrer Oberfläche aneinander heften könnten (a); durch die Zahl der Häkchen werde bestimmt, was wir die „maximale Wertigkeit“ eines Atoms nennen.

In den rund zweieinhalb Jahrhunderten nach *Gassendi* hat das Verständnis der chemischen Bindung keinerlei Fortschritte gemacht; so war zu Zeiten *Kekulé's* – am Ende des 19. Jahrhunderts – das Bild eines Atoms ähnlich dem einer Billardkugel mit einer festgelegten Anzahl von „Knöpfen“ auf der Oberfläche, durch die die Atome miteinander verbunden werden konnten.



(a): 1658

(b): 1931

[*] Prof. Dr. L. Jansen, Dr. R. Block
 Institute of Theoretical Chemistry, University of Amsterdam
 170, Nieuwe Achtergracht, Amsterdam-C (Niederlande)

[**] Nach einem Vortrag bei der Konferenz „A-76: Exploring the Chemical Bond – New Developments“ der Chemical Physics Section der Atomic Physics Division, European Physical Society, in Amsterdam (30. August–1. September 1976).

Bekanntlich haben 1915 *Kossel* und *Lewis* diesen romantischen Vorstellungen dadurch ein Ende bereitet, daß sie dem Strich zwischen den Atomen A und B eine bestimmte „Struk-