

phoratoms P2, das bei **14** deutlich tieffeldverschoben ist. Eine ähnliche Lage ($\delta = 84.4$) weist allerdings das entsprechende Phosphoratom in einem Dewar-1,3,5-Triphosphabenzolvanadium-Komplex auf^[6].

Mit der erfolgreichen Synthese des 1,3,5-Triphosphabenzols **13** und seines Dewar-Benzol-Valenzisomers **14** ist es uns jetzt möglich, die Reaktivität dieser neuen Phosphorheterocyclen zu untersuchen. Im Vordergrund stehen dabei zunächst das Cycloadditionsverhalten und die Eigenschaften als Komplexliganden in der Übergangsmetallchemie.

Experimentelles

6a: Zu einer siedenden Lösung von 2.0 g (5.6 mmol) **5a** in 40 mL Xylol werden 1.12 g (11.2 mmol) **1**, gelöst in 10 mL Xylol, in 0.5 h getropft. Nach 0.5 h Rühren bei ca. 140 °C wird das Lösungsmittel bei 0.5 mbar entfernt, der braune Feststoff in 20 mL Pentan aufgeschlämmt, mit einer D3-Fritte abfiltriert, mit Pentan gewaschen und bei 10⁻³ mbar getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man 1.83 g (68%) **6a** als braune Mikrokristalle; Schmp. 163 °C (Zersetzung).

8a: Bei -78 °C werden zu einer Lösung von 4.0 g (11.2 mmol) **5a** in 10 mL Toluol und 10 mL Pentan 3.4 g (34 mmol) **1** getropft und 18 h bei -78 °C gerührt. Die grünbraune Suspension wird bei -78 °C filtriert und der Rückstand zweimal mit je 20 mL Pentan gewaschen. Durch Umkristallisieren aus 10 mL THF erhält man 5.39 g (83%) **8a** als grüne Mikrokristalle; Schmp. ca. 138 °C (Zersetzung).

9b: Zu einer Lösung von 2.08 g (4.32 mmol) **5b** in 30 mL Et₂O werden bei 0 °C 1.3 g (13 mmol) **1** getropft. Nach 1 h wird die Reaktionslösung auf -30 °C gekühlt, die ausgefallenen grünen Kristalle werden abfiltriert und bei 10⁻³ mbar getrocknet; 2.8 g (89%) **9b**; Schmp. 107 °C (Zersetzung).

13: 0.5 g (0.86 mmol) **8a** werden in 30 mL Toluol suspendiert und bei -78 °C 0.2 g (0.86 mmol) Hexachlorethan zugegeben. In 12 h läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen, filtriert geringe Mengen an Feststoff ab und engt das Filtrat bei 0.5 mbar zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 20 mL Pentan gelöst, wenig Unlösliches abfiltriert, das gelbe Filtrat auf 5 mL eingengt und auf -78 °C gekühlt. Nach 8 h sind 0.14 g (53%) **13** als gelber Feststoff ausgefallen; Schmp. 88 °C (Zersetzung).

14: Zu einer Lösung von 1.3 g (1.8 mmol) **9b** in 10 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 425 mg (1.8 mmol) Hexachlorethan gegeben und das Gemisch 2 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel bei 0.5 mbar, nimmt den Rückstand in 40 mL Pentan auf und filtriert unlösliche Bestandteile über Celite ab. Beim Kühlen auf -30 °C fällt noch wenig [Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen]hafniumdichlorid aus, das ebenfalls abfiltriert wird. Das klare Filtrat wird auf ca. 20 mL eingengt, beim Abkühlen auf -30 °C fallen 380 mg (70%) **14** als orangefarbene Mikrokristalle aus; Schmp. ca. 128 °C (Zersetzung).

Eingegangen am 16. Juni 1995 [Z 8104]

Stichworte: Cyclooligomerisierungen · Hafniumverbindungen · Heterocyclen · Phosphaalkine · Phosphorverbindungen

- [1] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83.
- [2] a) P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765; b) T. Wettling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *ibid.* **1992**, *104*, 761–762 bzw. **1992**, *31*, 758–759.
- [3] Übersichtsartikel: a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; c) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, 1. Aufl. (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90–111; d) M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics (OSM 4, Aachen)* (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Wiesbaden, **1993**, S. 93–113.
- [4] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644–645; b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637–645; c) P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1219–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1158–1160; d) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738.
- [5] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907–908.
- [6] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908–909.
- [7] J. Haas, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1988**.

- [8] a) G. Wilke, L. Stehling, unveröffentlicht; b) G. Wilke in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Vol. 3* (Hrsg.: M. Tsutsui), Plenum, New York, **1979**, S. 1–24; c) Arbeitsvorschriften: J. Wicher, Dissertation, Universität Bochum, **1983**; d) ¹H-NMR-Spektren: R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 71–85.
- [9] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19; b) optimiertes Verfahren: W. Rösch, V. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.
- [10] INEPT (optimiert für ¹J(C,H) = 5 Hz, um die Magnetisierung von den Protonen der *tert*-Butylgruppe zu übertragen): Das Experiment wurde mit ¹H-Entkopplung durchgeführt. Wegen der kürzeren Delays [1/4 J(C,H) statt 1/2 J(C,H)] wurde die INEPT- der DEPT-Pulsfolge vorgezogen.
- [11] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [12] a) T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1014; b) B. Geißler, T. Wettling, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, 1337–1343.
- [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12**: C₂₀H₃₆P₄, *M_r* = 400.4, Kristallgröße: 0.16 × 0.30 × 0.37 mm³, *a* = 9.434(2), *b* = 17.130(3), *c* = 14.256(1) Å, β = 91.38(1)°, *V* = 2303.2 Å³, *T* = 100 K, ρ_{ber} = 1.15 g cm⁻³, μ = 3.22 cm⁻¹, *Z* = 4, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, λ = 0.71069 Å, ω -2 θ -Scan, 32 698 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), (unterschiedliche Ψ -Werte), [(sin θ)/ λ]_{max} = 0.83 Å⁻¹, 10 628 unabhängige und 7427 beobachtete Reflexe [*I* ≥ 2 σ (*I*)], 361 verfeinerte Parameter; Direkte Methoden, H-Atom-Positionen gefunden und verfeinert, *R* = 0.043, *R_w* = 0.035 [*w* = 1/ σ^2 (*F_o*)], max. Restelektronendichte 0.60 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59068 angefordert werden.
- [14] M. Hofmann, P. von R. Schleyer, unveröffentlicht; V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2284–2286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2202–2204.
- [15] D. Böhm, F. Knöch, S. Kummer, V. Schmidt, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 251–254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 198–201.
- [16] G. Märkl in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, 1. Aufl. (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 220–257.
- [17] Y. Kobayashi, J. Kumadaki, A. Ohsawa, W. Hamana, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3715–3716.
- [18] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1213–1221.
- [19] J. Fink, W. Rösch, V.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 265–266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 280–281.
- [20] K. Blatter, W. Rösch, V.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 67–68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 85–86.

Beeinflussung des Substitutionsverhaltens von Rhodoximen durch elektronisch gesteuerte trans-Labilisierung**

Carlos Dücker-Benfer, Renata Dreos und Rudi van Eldik*

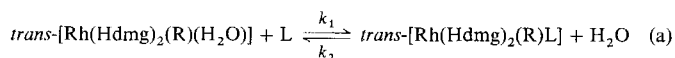
Über Substitutionen der axialen Liganden in Alkylbis(dimethylglyoximato)rhodium(III)-Komplexen wurde bereits berichtet [Gl. (a); Hdmg = Dimethylglyoximat-Anion]^[1–6]. Die Reaktivität der Rh-Komplexe hängt dabei deutlich von der Art des Alkyliganden R ab sowie ihre Labilität von der Größe der Alkylgruppe und vom elektronischen Zustand des nichtlabilen Liganden. Bei allen Komplexen ist die Geschwindigkeit der Substitution nahezu unabhängig von der Nucleophilie des eintretenden

[*] Prof. Dr. R. van Eldik, Dipl.-Chem. C. Dücker-Benfer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-7387
E-mail: vaneldik@anorganik.chemie.uni-erlangen.de
Prof. Dr. R. Dreos
Università di Trieste, I-34127 Triest (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, von MURST und von der Max-Buchner-Forschungstiftung gefördert.

den Liganden L. Diese Beobachtung sowie die thermischen Aktivierungsparameter deuten auf einen Austausch(Interchange)-Mechanismus mit dissoziativem Charakter hin. Die hohe Labilität der Komplexe ist auf zwei Einflüsse zurückzuführen: zum einen auf den starken *trans*-Einfluß der R-Gruppe und zum anderen auf die labilisierende Wirkung des äquatorial koordinierten Chelatliganden Hdmg.

Um genauere Informationen über den Übergangszustand und den Mechanismus der Reaktionen (a) zu erhalten, haben



wir die Druckabhängigkeit des Substitutionsprozesses für diese Rh-Komplexe mit unterschiedlichen Substituenten R und Liganden L untersucht. Die Ergebnisse zeigen einen unerwarteten Wechsel im Mechanismus, der durch die Art der Alkylgruppe R bewirkt wird.

Die Kinetik der Reaktion (a) bei Atmosphärendruck wurde bereits ermittelt^[1–3]. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten werden nicht signifikant von der Nucleophilie der eintretenden Liganden beeinflusst, und in allen Fällen haben die berechneten Aktivierungsentropien negative Werte. Die k_{obs} -Werte sind linear abhängig von der Konzentration des im Überschuß eingesetzten Liganden L [Gl. (b)]. Nur wenn Iodid als

$$k_{\text{obs}} = k_1[\text{L}] + k_2 \quad (\text{b})$$

Ligand L eingesetzt wird, geht die Gerade nicht durch den Nullpunkt; der Achsenabschnitt auf der y-Achse wird der Rückreaktion zugeordnet. Die von uns bei Atmosphärendruck gemessenen Geschwindigkeitskonstanten stimmen gut mit den zuvor gemessenen überein^[1–3].

Die Druckabhängigkeit der Konstanten k_1 für die Hinreaktion ist aus der Druckabhängigkeit der k_{obs} -Werte bei konstanter Ligandenkonzentration [L] bestimmt worden. Für $\text{L} = \text{I}^-$ wurde eine detaillierte Konzentrationsabhängigkeit der Konstanten als Funktion des Drucks gemessen. In diesem Fall wurden k_1 und k_2 aus der Auftragung von k_{obs} versus $[\text{I}^-]$ [siehe Gl. (b)] in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Die Auftragungen von $\ln k_1$ und $\ln k_2$ als Funktion des Drucks ergaben stets Geraden (einige typische Beispiele finden sich in Abb. 1). Die Aktivierungsvolumina ΔV^\ddagger , die auf die übliche Weise aus diesen Auftragungen bestimmt wurden, sind zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten bei Atmosphärendruck und den thermischen Aktivierungsparametern in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die ΔV^\ddagger -Daten folgen einer eindeutigen Tendenz: Sie nehmen positive Werte bei schnelleren Substitutionen ($\text{R} = \text{CH}_3$)

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Reaktion (a) [a].

R	L	k_1 [b] [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]	k_2 [b] [s^{-1}]	ΔH^\ddagger [kJ mol^{-1}]	ΔS^\ddagger [$\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$]	ΔV^\ddagger [c] [$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$]
CH_3	N_3^-	9590	27.2			
	SCN^-	6760	4.36			
	I^-	4660		42 ± 1 [d]	-32 ± 3 [d]	2.1 ± 0.4 (282)
			32.0	52 ± 2 [d]	-41 ± 7 [d]	6.3 ± 0.3 (282)
	Py	4230		45 ± 3 [d]	-22 ± 11 [d]	7.16 ± 0.01 (293)
	TMTU	4600 [d]		43 ± 2 [d]	-30 ± 6 [d]	4.3 ± 0.04 (293)
CH_2Cl	TU	7000		32 ± 1 [b]	-61 ± 4 [b]	
	TU	312		42 ± 2 [b]	-51 ± 16 [b]	-0.6 ± 0.5 (293)
CH_2CF_3	TU	13.2		60 ± 1 [b]	-16 ± 4 [b]	-4.0 ± 0.3 (293)

[a] $[\text{Rh}] = (2-4) \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{L}] = (5-10) \times 10^{-3} \text{ M}$, $I = 1.0 \text{ M}$ (NaNO_3), $\text{pH} = 7.0$ (Phosphat-Puffer). Zu Ligandenabkürzungen siehe Legende zu Abb. 1. [b] Daten aus Lit. [1–5, 7]. k_1 und k_2 wurden bei 293 K bestimmt. [c] Temperatur in Klammern und in K. [d] Diese Arbeit.

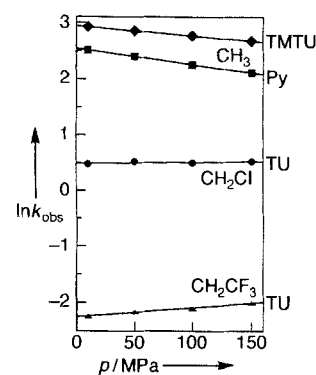


Abb. 1. Druckabhängigkeit der k_{obs} -Werte für Reaktion (a). TU = Thioharnstoff, TMTU = Tetramethylthioharnstoff, Py = Pyridin, p = Druck. Reaktionsbedingungen: $[\text{Rh}] = (2-4) \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{L}] = (5-10) \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.0$ (Phosphat-Puffer), $I = 1.0 \text{ M}$ (NaNO_3), $T = 293 \text{ K}$.

an, sind jedoch eindeutig negativ bei langsameren Reaktionen ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$). Diese Tendenz korreliert sehr gut mit dem Einfluß der Alkylgruppe R in Bezug auf die *trans*-Labilisierung im Grundzustand, die anhand einer Reihe von Pyridinkomplexen ($\text{L} = \text{py}$) untersucht worden ist^[4, 6]. Bei diesen Komplexen verringert sich die Rh-py-Bindungslänge (222, 217.8, 214.5 pm) in der Folge $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2Cl und CH_2CF_3 ^[4, 6]. Dies ist auch für die Rh-O-Bindungslänge der entsprechenden Aquakomplexe zu erwarten. Eine schnellere Reaktion sollte mit dem stärkeren *trans*-Effekt des Liganden R, hier der Methylgruppe, einhergehen, und die Substitutionen in Komplexen mit schwächeren *trans*-Liganden, CH_2Cl und CH_2CF_3 , sollten deutlich langsamer verlaufen. Weiterhin bestimmt die durch den Liganden R bewirkte *trans*-Labilisierung direkt den Mechanismus der Ligandensubstitution. Die stärkeren Donoreigenschaften der Methylgruppe führen zu einem dissoziativen Substitutionsprozeß, wie die deutlich positiven ΔV^\ddagger -Werte zeigen. Dagegen favorisieren die schwächeren Donoreigenschaften von CH_2CF_3 einen eher assoziativen Substitutionsmechanismus, wie durch den eindeutig negativen ΔV^\ddagger -Wert deutlich wird. Die absoluten Größenordnungen der Aktivierungsvolumina ΔV^\ddagger lassen auf einen Austauschprozeß vom I_d - oder I_a -Typ (Interchange-Mechanismus) schließen^[7]. Der Übergangszustand für solch einen Ligandenaustausch kann wie in Abbildung 2 dargestellt werden. Hierbei wird sowohl der Grad der Bindungsspaltung ($\text{Rh}-\text{OH}_2$) als auch der Bindungsknüpfung ($\text{Rh}-\text{L}$) von den Donorfähigkeiten des Liganden R kontrolliert.

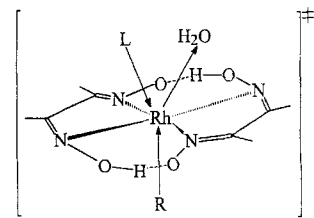


Abb. 2. Detaillierte Ansicht des durch den Liganden R beeinflussbaren Übergangszustandes. $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2Cl , CH_2CF_3 .

Für die Substitution des $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes mit Iodid war es möglich, die Aktivierungsvolumina für die Hin- und Rückreaktion zu messen [Gl. (c)]. Mit diesen Daten konnte ein Volumenprofil für den gesamten Prozeß erstellt werden (Abb. 3). Daraus wird das größere partielle Molvolumen des Übergangszu-

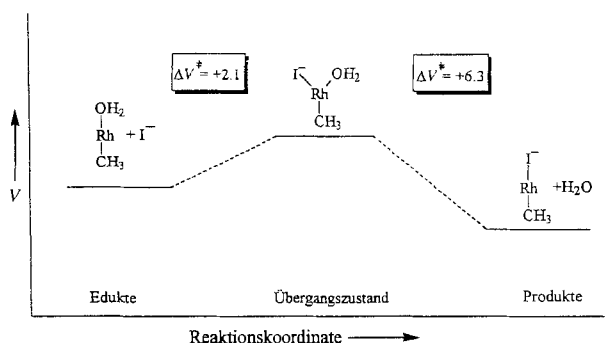
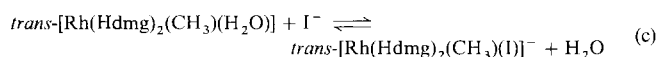


Abb. 3. Volumenprofil für die Reaktion (c). V = relatives partielles Molvolumen in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Reaktionsbedingungen: $[\text{Rh}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{L}] = (5-10) \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.0$ (Phosphat-Puffer), $I = 1.0 \text{ M}$ (NaNO_3), $T = 282 \text{ K}$.

stands im Vergleich zu dem der Produkte und Edukte deutlich. Die *trans*-Labilisierung der Methylgruppe bestimmt den dissoziativen Charakter der Hin- und der Rückreaktion (c). Der



größere positive ΔV^\ddagger -Wert für die Abspaltung von I^- im Vergleich zur Abspaltung von H_2O ist wahrscheinlich auf das größere partielle Molvolumen von Iodid und auf Elektrostriktionseffekte am Komplex durch den geladenen Liganden zurückzuführen. Die ermittelten ΔV^\ddagger -Werte für Reaktion (c) unterstützen die Annahme eines dissoziativen I_a -Austauschmechanismus^[7,8].

Ein Vergleich der Aktivierungsparameter in Tabelle 1 macht deutlich, daß die ΔS^\ddagger -Werte alle negative Vorzeichen haben. Das deutet darauf hin, daß die Reaktion nach einem I_a -Austauschmechanismus abläuft; eine weitere Differenzierung zwischen einem I_a - und I_d -Mechanismus ist jedoch nicht möglich. Es ist bekannt, daß die durch Extrapolation bestimmte Aktivierungsentropie im allgemeinen mit einem großen Fehler behaftet ist. Im Gegensatz dazu werden Aktivierungsvolumina aus einer Auftragung von $\ln k$ gegen den Druck bestimmt und sind im allgemeinen durch einen kleineren Fehler gekennzeichnet^[7]. Eine allzu detaillierte Interpretation der Aktivierungsentropien kann irreführend sein. Dieselben Schlüsse sind bereits in früheren Arbeiten, die thermische und druckabhängige Aktivierungsparameter behandeln, gezogen worden^[7]. Der Wechsel im Reaktionsmechanismus wird in unserem Fall nur durch die ΔV^\ddagger -Werte angezeigt und kann direkt mit den Donoreigenschaften des Liganden R korreliert werden, die ebenfalls die Größe der Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen.

ΔV^\ddagger -Werte sind nur für eine sehr begrenzte Zahl von Komplexen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen gemessen worden. Bei quadratisch-planaren Pt^{II} -Komplexen erhöhte die Einführung einer einzelnen Pt-C-Bindung die Labilität des Metallzentrums um fünf Größenordnungen, jedoch ohne den Mechanismus zu ändern^[9]. Bindet man einen Cp^* -Liganden an ein Metallzentrum, so führt das bei Rh^{III} -Komplexen zu einer enormen Labilisierung; die gemessenen Daten deuten auf einen dissoziativen I_a -Austauschmechanismus hin^[10]. Im Vergleich dazu sind Solvens- oder Ligandenaustauschreaktionen an $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ sehr langsam und erfolgen nach einem assoziativen I_a -Austauschmechanismus^[11]. Sowohl die Einführung der *trans*-ständigen Kohlenstoffbindung (Ligand R) als auch die des Dimethylglyoximato-Liganden in den hier untersuchten Komplexen bringt eine starke Labilisierung mit sich, die zu einem Wechsel im Mechanismus von I_a nach I_d führt.

Die beobachtete mechanistische Feinabstimmung durch den Liganden R ist sehr überraschend. Es ist bekannt, daß solche Gruppen die *trans*-Position labilisieren und somit war es logisch, für diese Reaktion einen I_d -Mechanismus anzunehmen^[1-3]. Die gegenwärtigen Ergebnisse zeigen, wie stark die Labilisierung von den Donoreigenschaften der Alkylgruppe R abhängen. Diese Eigenschaften werden zum Beispiel durch elektronenziehende Substituenten am Alkylrest R gesteuert, was sich dann direkt auf den Mechanismus der Substitution auswirkt. Wir folgern auf der Basis der hier präsentierten Ergebnisse, daß das Substitutionsverhalten von Rhodoximen und vergleichbaren Komplexen durch eine elektronisch abgestimmte Labilisierung gesteuert werden kann.

Experimentelles

Die Komplexe wurden nach Lit. [1-3] synthetisiert. Für die Herstellung der Lösungen wurde ausschließlich Millipore-Wasser verwendet. Alle anderen Substanzen hatten p.A.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, bis auf Pyridin (py), das vor Gebrauch destilliert wurde. Kinetische Messungen bei Atmosphärendruck wurden an einer Durrum-D110- oder einer Biologic-SFM-3-Stopper-Flow-Apparatur durchgeführt. Die Messungen unter hohem Druck wurden an einem selbstentwickelten Hochdruck-Stopper-Flow-Gerät durchgeführt [11]. Alle Geräte wurden auf $\pm 0.1^\circ \text{C}$ thermostatisiert. Für die Analyse der kinetischen Daten wurde das OLIS-KINFIT-Programm benutzt [12].

Die kinetischen Messungen wurden unter den Bedingungen von Reaktionen pseudo-erster Ordnung bei einer Ionenstärke von 1.0 M (NaNO_3) durchgeführt. Die Lösungen der Liganden und Komplexe wurden bei $\text{pH} = 7$ mit Phosphat abgepuffert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich unabhängig vom pH-Wert [2]. Die pK_a -Werte für die Komplexe betragen 9.78 ($\text{R} = \text{CH}_3$), 9.06 ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$) und 8.85 ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$), so daß eine mögliche Schwankung im pH-Wert durch Druckeffekte auf den Puffer die Messung oder den Mechanismus nicht beeinflusst [3]. Die Anfangskonzentration des Komplexes war $2 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ und für die Liganden [L] wurde sie zwischen 5×10^{-3} und $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ variiert. Die Reaktion wurde durch Absorptionsänderungen im Bereich zwischen 340 und 380 nm verfolgt [1-3].

Eingegangen am 11. Mai 1995 [Z 7974]

Stichworte: Kinetik · Reaktionsmechanismen · Rhodiumverbindungen · Substitutionen

- [1] R. Dreos-Garlatti, G. Tauzher, M. Blaschich, G. Costa, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 86, L63.
- [2] R. Dreos-Garlatti, G. Tauzher, M. Blaschich, G. Costa, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 105, 129.
- [3] R. Dreos-Garlatti, G. Tauzher, G. Costa, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 121, 27.
- [4] N. B. Pahor, R. Dreos-Garlatti, S. Geremia, L. Randaccio, G. Tauzher, E. Zangrando, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3437.
- [5] R. Dreos-Garlatti, G. Tauzher, *Polyhedron* **1990**, 9, 2047.
- [6] L. Randaccio, S. Geremia, R. Dreos-Garlatti, G. Tauzher, F. Asano, G. Pelli-zer, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 194, 1.
- [7] a) R. van Eldik, A. E. Merbach, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, 12, 341; b) R. van Eldik in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VCH, Weinheim, **1992**, S. 55.
- [8] J. G. Leipoldt, R. van Eldik, H. Kelm, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 4147.
- [9] M. Schmülling, A. Ryabov, R. van Eldik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1257.
- [10] L. Dacdi, H. Elias, U. Frey, A. Hörnig, U. Koelle, A. E. Merbach, H. Paulus, J. S. Schneider, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 306.
- [11] R. van Eldik, W. Gaede, S. Wieland, J. Kraft, M. Spitzer, D. A. Palmer, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, 64, 1355.
- [12] OLIS KINFIT, On-Line Instruments Systems Inc., Bogart, GA, 30622.