

Redoxreaktivität Phosphido-verbrückter Heterodimetallkomplexe

Ekkehard Lindner* und Torsten Funk

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 19. November 1990

Key Words: Reduction / Halogenation / Voltammetry, cyclic / Heterodimetallic complexes

Redox Reactivity of Phosphido-Bridged Heterodimetallic Complexes

The metal-metal bond in $(OC)_4Mn - PR_2 - Fe(CO)_3L$ (**3a, b, e**) [$L = CO; R = Ph$ (**a**), Cy (**e**); $L = PMe_3; R = Ph$ (**b**)] is cleaved reductively, oxidatively, and by nucleophiles by using $Na[HBz_3]$, bromine or iodine, and PMe_3 , respectively. The action of PMe_3 on **3a** affords $Me_3P(OC)_4Mn - PPh_2 - Fe(CO)_4$ (**5**), which is photolyzed to give **3b**. While the reduction of **3a** can be regarded as a nucleophilic bond opening functional-

izing only manganese, oxidation of **3a, b** with halides results in the formation of the complexes $XMn(CO)_4 - PPh_2 - Fe(X)(CO)_3L$ (**4a – d**) [$L = CO; X = I$ (**a**), Br (**c**); $L = PMe_3; X = I$ (**b**), $X = Br$ (**d**)], which provide two functionalized metals. To elucidate the redox behavior of **3a** cyclovoltammetric investigations were carried out. They indicate a complex reaction scheme including reactions of higher order.

Seit mehreren Jahren finden Phosphido-verbrückte Heterodimetallkomplexe in verschiedener Hinsicht Interesse^{1–3}. So beeinflußt die Hetero-Metall-Metall-Bindung nicht nur die Reaktivität^{4–7}, sondern auch die katalytischen Eigenschaften^{8–11} dieser Verbindungsklasse, da die beiden Metall-Zentren die Möglichkeit besitzen, unterschiedliche Substrate zu aktivieren. Die Phosphido-Brücke dient meist zur Wahrung der Integrität des Komplexes, wenngleich Fälle bekannt sind, in denen sie am Reaktionsgeschehen teilnimmt^{12,13}. Bemerkenswerterweise zeigen Phosphido-verbrückte heterodimetallische Komplexe aber auch ein von entsprechenden homometallischen Systemen abweichendes Substitutions- und Redoxverhalten. Als hervorstechend erweist sich die häufig recht ausgeprägte Polarität des Hetero-Metall-Metall-Kontakts, die eine reversible Öffnung dieser Bindung durch Nucleophile^{6,13,14} – in einem Fall bereits durch CH_3CN ¹⁵ – erlaubt. Ligandensubstitution^{16–18} und CO-Eliminierung^{19,20} werden durch kooperative Effekte der Metalle erleichtert oder in eine bestimmte Richtung gelenkt. Relativ wenige Studien^{21,22} liegen über die sich im Vergleich zu homometallischen Komplexen^{12,23–27} als komplizierter erweisenden Redoxeigenschaften polarer M-M-Wechselwirkungen vor. In dieser Arbeit wird das Reduktions- und Oxidations-Verhalten von Komplexen des Typs $(OC)_4Mn - PPh_2 - Fe(CO)_3L$ (**3**) mit polarer Fe–Mn-Bindung¹⁴ in präparativer Hinsicht und analytisch mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die reduktive oder oxidative Funktionalisierung beider Metalle sollte eine prinzipielle Möglichkeit für den Zugang zu Heterocyclen oder Clustern eröffnen. Derartige Funktionalisierungen sind nach unserer Kenntnis bisher nur am Brückenatom vorgenommen worden^{28–30}.

Resultate und Diskussion

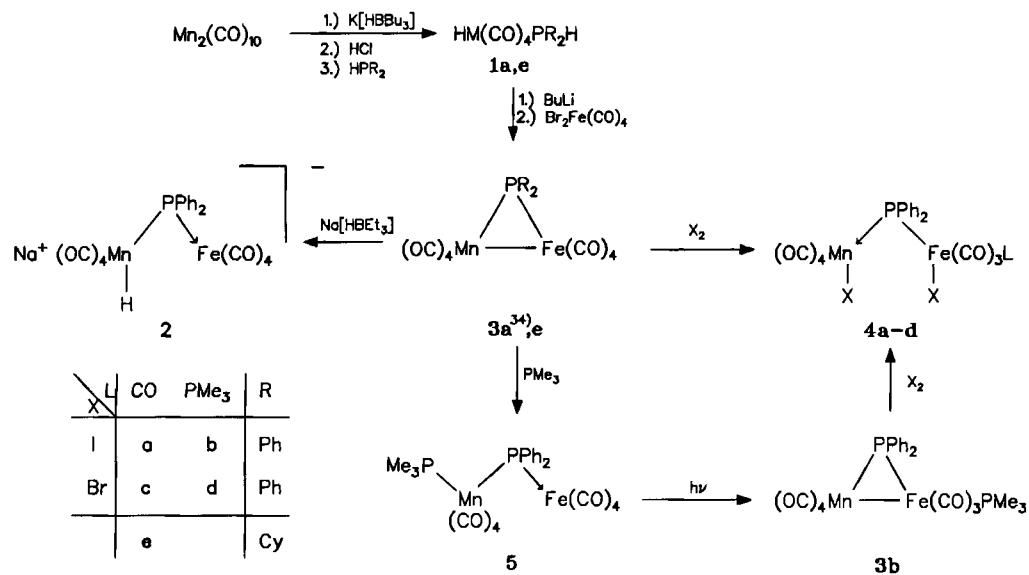
Hochnucleophile Phosphidometallate haben sich als günstige Bausteine für den Aufbau von zueinander isolobalen

Phosphamettacyclopropanen erwiesen^{31–33}. Hierzu zählen auch Phosphido-verbrückte Heterodimetallkomplexe. Ausgehend von $Mn_2(CO)_{10}$ haben wir eine simple Eintopsynthese gefunden, die zu den Komplexen **3a, e** führt. Dabei wird gemäß Schema 1 die Reaktionssequenz $Mn_2(CO)_{10} \rightarrow Na[Mn(CO)_5] \rightarrow HMn(CO)_5 \rightarrow HMn(CO)_4PR_2H$ (**1a, e**) $\rightarrow Li_2[Mn(CO)_4PR_2]$ durchschritten³². Aus der Dilithiumverbindung gelangt man durch Umsetzung mit $Br_2Fe(CO)_4$ schließlich in einem Zug zu dem bekannten Komplex **3a**^{31,34,35} und zu seinem Analogon **3e**.

Bekanntlich¹⁴ besitzt die M–M-Bindung in Komplexen vom Typ **3a, e** Donor-Akzeptor-Charakter. Nucleophile greifen deshalb leicht am Mangan-Atom unter Spaltung des Mn–Fe-Kontakts an, eine Möglichkeit, die sich zur Derivatisierung des Dreirings **3a** eignet, der im Gegensatz zum schwächer basischen PPh_3 (vgl. Lit.¹⁴) mit PMe_3 quantitativ den offenkettigen Komplex **5** liefert. Bereits beim Stehenlassen von **5** im diffusen Tageslicht, schneller bei direkter UV-Belichtung, erfolgt bei milden Bedingungen Umwandlung zum Heterocyclo **3b** unter Rückbildung einer Mn–Fe-Bindung und Wanderung des PM_3 -Liganden vom Mangan zum Eisen. Dieser Austausch läßt sich anhand der Linienbreite im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (in Toluol), durch das Verschwinden der ^{55}Mn - ^{31}P -Kopplung im CP/MAS-Spektrum³⁶ und anhand des Auftretens der Fragmente $Fe(PMe_3)(PPh_2)^+$ und $FePM_3^+$ im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum von **3b** bestätigen.

Eine ähnliche Reaktionsfolge beobachteten Vahrenkamp et al.¹⁶ an analogen Arsenido-verbrückten Eisen-Cobalt- und Eisen-Mangan-Komplexen. Allerdings isolierten sie primär eine Verbindung, in der der P-Ligand zunächst an Cobalt bzw. Mangan gebunden war. Eine Wanderung zum Eisen findet erst bei erhöhter Temperatur statt. Die Einwirkung von PM_3 auf den zu **3a** verwandten Komplex $(OC)_4Ru - PPh_2 - Co(CO)_3$ ¹⁸ führt dagegen nicht über eine mit **5** vergleichbare offenkettige Spezies, sondern zu direkter, thermisch induzierter CO-Substitution am Ruthenium. Diese Beispiele verdeutlichen, daß verschiedene Metalle und deren Koope-

Schema 1



ration in Heterodimetallkomplexen, neben dem ebenfalls festzustellenden Einfluß des Brückenliganden, die Reaktivität entscheidend mitbestimmen.

Zur reduktiven Spaltung homonuclearer M—M-Bindungen eignen sich neben Alkalimetallen, die bei **3a** jedoch nicht zu definierten Produkten führen, auch Trialkylhydridoboranate³⁷⁾. Sie greifen gelegentlich auch die M—P-Bindung Phosphido-verbrückter Komplexe an^{12,38)}. Ein solcher Schritt kann jedoch für **3a** aufgrund der Größe der P—H-Kopplungskonstanten in den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren von **2** ausgeschlossen werden. Vielmehr reagiert der Dreiring **3a** mit Na[HBEt₃] zu dem spektroskopisch charakterisierten, ziemlich lufempfindlichen, braunen Hydridokomplex **2**, der sich auch mit starken Basen wie Butyllithium nicht in ein Phosphido-verbrücktes Dianion überführen lässt. Ebenso wie PMe₃ bewirkt Na[HBEt₃] in **3a** eine nucleophile Substitution des Fe(CO)₄-Fragments durch H[−] am Mangan-Atom unter Lösung der M—M-Bindung. Offensichtlich handelt es sich um eine weitgehend hydridische Mn—H-Funktion, wobei das 18e-Fe-Fragment nicht mehr reduziert werden kann (vgl. Schema 1). Ähnlich verhält sich auch die polare M—M-Bindung in (OC)₅W—PPh₂—Re(CO)₄¹⁵⁾.

Da die reduktive Spaltung der M—M-Bindung in **3a** nicht zu den gewünschten difunktionalisierten Komplexen führte, wandten wir uns der oxidativen Öffnung des polaren heteronuclearen Metall-Metall-Kontakts mit Halogenen zu. Auslösendes Moment ist ein elektrophiler Angriff der Halogene an der M—M-Bindung^{26,27,39,40)}. Auf diese Weise wird die Empfindlichkeit von **3a,b** gegenüber Nucleophilen umgangen. Bei der Umsetzung von **3a,b** mit I₂ entstehen fast quantitativ die tiefroten Diiodokomplexe **4a,b**. Ebenso erhält man aus **3b** mit Br₂ rotbraunes **4d**. Dagegen reagiert die Stammverbindung **3a** mit Br₂ weniger spezifisch. Hinzu kommen die geringe thermische Stabilität und ungünstige Löslichkeitseigenschaften des Komplexes **4c**, die seiner Isolierung im Wege stehen. **4c** gibt sich jedoch in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionslösungen von **3a** mit Br₂ in CH₂Cl₂ durch das Auftreten eines zu **4a** vergleichbaren Signals bei δ = −10.1 zu erkennen.

Die Dihalogenoheterodimetallkomplexe **4a,b,d** zersetzen sich oberhalb −10°C in Lösung und im festen Zustand innerhalb weniger Stunden. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen lösen sie sich mäßig, in polaren Solventien jedoch gut. In den Felddesorptions-Massenspektren von **4a,b,d** treten keine M⁺-Peaks auf, sondern nur solche für die CO-ärmeren Fragmente. Die Leichtigkeit der Halogenabstraktion in **4a,b,d** unter Rückbildung der Edukte **3a,b** zeigt sich jeweils durch das Auftreten eines intensiven M⁺-Peaks für diese Spezies. Außerdem beobachtet man einen Massenpeak, der durch Spaltung der Mn—PPh₂-Bindung entsteht. In den Spektren von **4b,d** findet man einen zusätzlichen Peak für die Masse XFe(CO)₄PPh₂⁺, der sich durch den im Massenspektrometer eintretenden Austausch von PMe₃ und CO zwischen den Metallen erklärt. Bei einem Vergleich der FD-Massenspektren von **4a,b,d** mit der offenkettigen Verbindung **5**, die im wesentlichen nur den M⁺-Peak aufweist, erkennt man die deutlich größere Labilität sämtlicher Metall-Ligand-Bindungen in den Dihalogenodimetallkomplexen **4a,b,d**. Dieses Verhalten steht im Einklang mit ihrer thermischen Empfindlichkeit.

Mit dem Ziel, durch zweifache Halogensubstitution zu vier- oder höhergliedrigen Heterocyclen und durch deren Umlagerung eventuell auch zu Clustern zu gelangen, wurden die funktionalisierten Komplexe **4a,b,d** mit verschiedenen Nucleophilen (z.B. K₂[Fe(CO)₄], Na₂[Fe₂(CO)₈], Li₂[Mn(CO)₄PPh₂], (SiMe₃)₂Fe(CO)₄ oder Li₂PPh) umgesetzt. Besitzen diese jedoch reduzierenden Charakter, so tritt praktisch ausschließlich Halogenabstraktion unter Rückbildung der Heterocyclen **3a,b** ein. Nur bei der Einwirkung von PhP(SiMe₃)₂ auf **4a** lässt sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (in Diethylether) eine wegen ihrer Thermolabilität und ungünstigen Löslichkeitseigenschaften allerdings nicht isolierbare Verbindung nachweisen, in der sich der P—Ph-Baustein in *cis*-Stellung zur Phosphido-Brücke befindet (AX-System: δ = −21.5, 11.4; ²J_{PP} = 30.4 Hz). Dieser Komplex enthält das auch in **4a** vorhandene Mn—P—Fe-Gerüst, da sich bei der Umsetzung mit CH₃I/AgSbF₆ **3a** zurückbildet.

In den im 5-μm-Bereich sehr bandenreichen IR-Spektren der Heterodimetallkomplexe **2–5** lässt sich mit Hilfe von Vergleichsmaterial^{16,33,41)} eine Zuordnung der CO-Absorp-

tionen zu den verschiedenen $M(CO)_n$ -Gruppierungen nur bei **2**, **3** und **5** vornehmen (vgl. Tab. 1). Hieraus folgt, daß die Absorptionen der *Mn*-gebundenen CO-Liganden gegenüber denen der *Fe*-fixierten in **3** um ca. 50 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Dies steht in Übereinstimmung mit einer koordinativen $P \rightarrow Mn$ - bzw. $Fe \rightarrow Mn$ -Bindung in den Grenzformen von **3** (vgl. Lit.¹⁴⁾) und gilt selbst dann, wenn sich am Eisen-Atom ein PM_{3} -Ligand befindet. Die durch PM_{3} eingebrachte Elektronendichte verteilt sich offensichtlich über die $Fe \rightarrow Mn$ -Bindung auf beide Metalle. In den geöffneten Strukturen **2** und **5** kehrt sich dieses Verhalten um. Hier sind die $Fe(CO)_4$ -Absorptionen infolge der jetzt koordinativen Bindung zwischen Phosphor und Eisen (vgl. Schema 1) gegenüber den $Mn(CO)_4$ -Absorptionen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die enge Verwandtschaft der IR-Spektren von **2** und **5** bestätigt noch einmal die schon aus der Reaktivität abgeleitete Tatsache, daß die Reaktion zwischen **3a** und $Na[HBEt_3]$ als nucleophile Substitution des $Fe(CO)_4$ -Restes durch H^- am Mangan aufzufassen ist und keine Reduktion der Metalle stattfindet. Auffallend ist die kurzwellige Lage der Banden der Mangan-gebundenen CO-Liganden. Das Hydrid in **2** überträgt also weniger Elektronendichte auf das Mangan als das Trimethylphosphan in **5**.

Tab. 1. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von **2–5**

2^{a)}	2100ss ^{b)}	2046m ^{b)}	2019st ^{c)}	1963st ^{c)}	1951sst ^{d)}	1932sst ^{e)}	1920m ^{d)}	
3a^{b)}	2092m ^{c)}	2039sst ^{c)}	2023Sch. ^{b)}	2018sst ^{c)}	1997st ^{b)}	1987m ^{b)}	1968m ^{b)}	1950m ^{b)}
3b^{b)}	2055m ^{c)}			2000st ^{b)}	1975sst ^{c)}	1957m ^{b)}	1936m ^{b)}	1930m ^{b)}
3e^{b)}	2084st ^{c)}	2030sst ^{c)}	2016m ^{b)}	2002sst ^{c)}	1995st ^{c)}	1979m ^{b)}	1953m ^{b)}	1947m ^{b)}
4a^{b)}	2093ss	2078m	2045ss	2021st	2012sst	2003m	1966m	
4b^{c)}	2088m	2066m	2030sst		2008st		1974st	1961sst
4d^{d)}	2095s	2076s	2040st		2013m		1981sst	
5^{c)}	2073s ^{b)}	2033sst ^{c)}	2022s ^{b)}	1979sst ^{c)}	1960st ^{c)}	1926st ^{c)}	1911m ^{c)}	

^{a)} THF. — ^{b)} Hexan. — ^{c)} CCl_4 . — ^{d)} CCl_4/CH_2Cl_2 . — ^{e)} $v(Fe-C \equiv O)$. — ^{f)} $v(Mn-C \equiv O)$.

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (-30°C ; δ -Werte) von **2–5**

	$\mu\text{-PR}_2$	PM_{3}	$^2J_{PP}$ (Hz)
2^{a)}	47.9 (s)		
3a^{b)}	178.4 (s) ^{c)}		
3b^{d)}	173.0 (d)	13.1 (d)	24.4
3e^{e)}	208.2 (s)		
4a^{e)}	-2.2 (s)		
4b^{f)}	58.5 (d)	0.8 (d)	59.5
4d^{f)}	66.7 (d)	3.3 (d)	64.3
5^{d,g)}	40.0 (d)	14.0 (d)	10.5

^{a)} THF. — ^{b)} $CHCl_3$. — ^{c)} Lit.³¹⁾: $\delta = 178.3$ (s). — ^{d)} Toluol. — ^{e)} Diethylether. — ^{f)} CH_2Cl_2 . — ^{g)} -80°C .

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a,b,e** (vgl. Tab. 2) zeigt sich im Vergleich zu denjenigen der offenkettigen Ver-

bindungen **2**, **4a,b,d** und **5** vor allem die dem Ringeffekt⁴²⁾ zuzuschreibende starke Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Signale, die als Charakteristikum für das Vorhandensein einer $M-M$ -Bindung in Phosphido-verbrückten Komplexen gilt⁴³⁾. Die in Tab. 2 getroffene Zuordnung wurde für **5** durch die für $\mu\text{-PPh}_2$ -Gruppen typische starke Anisotropie des Signals bei $\delta = 40.0$ im CP/MAS-Spektrum³⁶⁾ und für **4d** durch selektive Entkopplung der Phenyl- bzw. Methylprotonen bestätigt. Auffallend ist die Hochfeldverschiebung der ($\mu\text{-PPh}_2$)-Resonanz im Spektrum von **4a**. Für dieses Phänomen gibt es im Augenblick noch keine Erklärung. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** weist neben dem Multiplett der Phenylprotonen das Dublett ($^2J_{PH} = 51.93$ Hz) des Hydridliganden im erwarteten Bereich bei $\delta = -11.74$ auf.

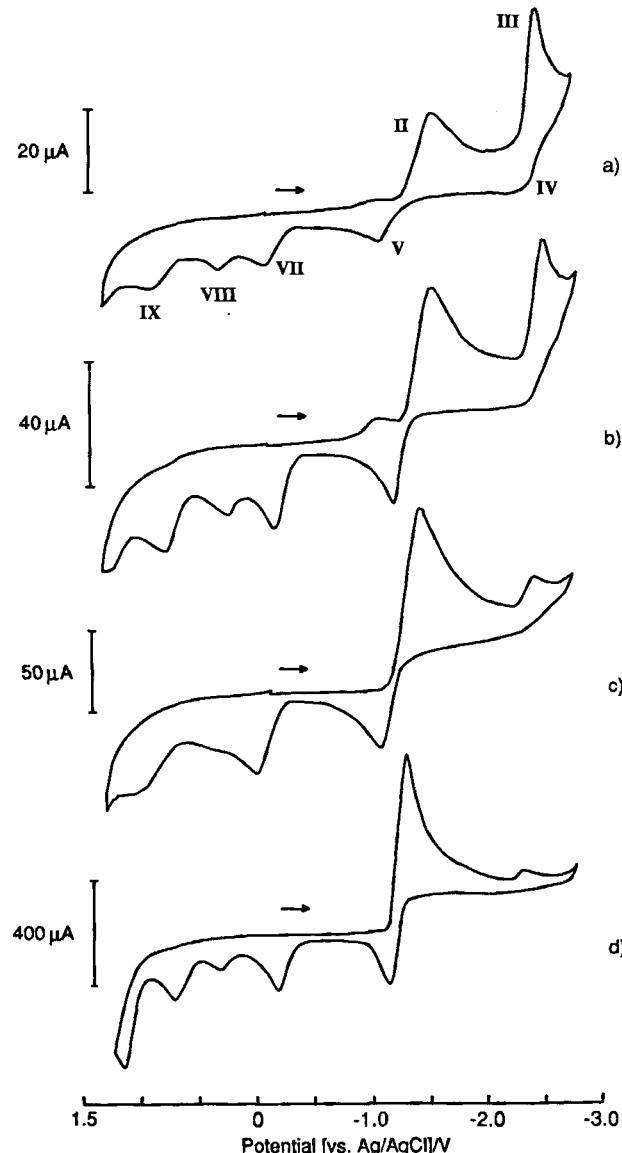


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von **3a** in $CH_3CN/0.1\text{ M TBAPF}_6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $v = 100\text{ mV/s}$. — a) $c = 5.9 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$. — b) $c = 1.26 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$. — c) $c = 3.70 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$. — d) $c = 1.41 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$

Elektrochemische Untersuchungen

Die Cyclovoltammetrie hat sich vielfach als wertvolles Instrument erwiesen, um Vorgänge, die bei einer Elektronenübertragung oder in deren Folge ablaufen, aufzuklären⁴⁴⁾. Insbesondere trifft dies auch auf mehrkernige Organometallverbindungen zu, bei denen speziell auf Reduktionen häufig chemische Reaktionsschritte folgen⁴⁵⁾, z.B. Ligandendissoziation^{22,46,47)}, Öffnung von Metall-Metall-Bindungen^{24,48)} oder strukturelle Isomerisierungen^{49,50)}. Da chemische Reduktionen bei **3a,b** nicht den erwarteten Verlauf nahmen, versuchten wir mit dieser elektrochemischen Methode einen Einblick in den Reduktionsmechanismus von **3a,b** zu gewinnen. Untersucht man zunächst verdünnte Lösungen [$c = 0.59 \text{ mmol/l}$, vgl. Abb. 1a)] von **3a** in CH_3CN , so findet man auf eine chemisch irreversible Welle (II) folgend eine zweite Reduktionsstufe (III), die mit steigender Scangeschwindigkeit relativ zur ersten zunimmt. Bei Kon-

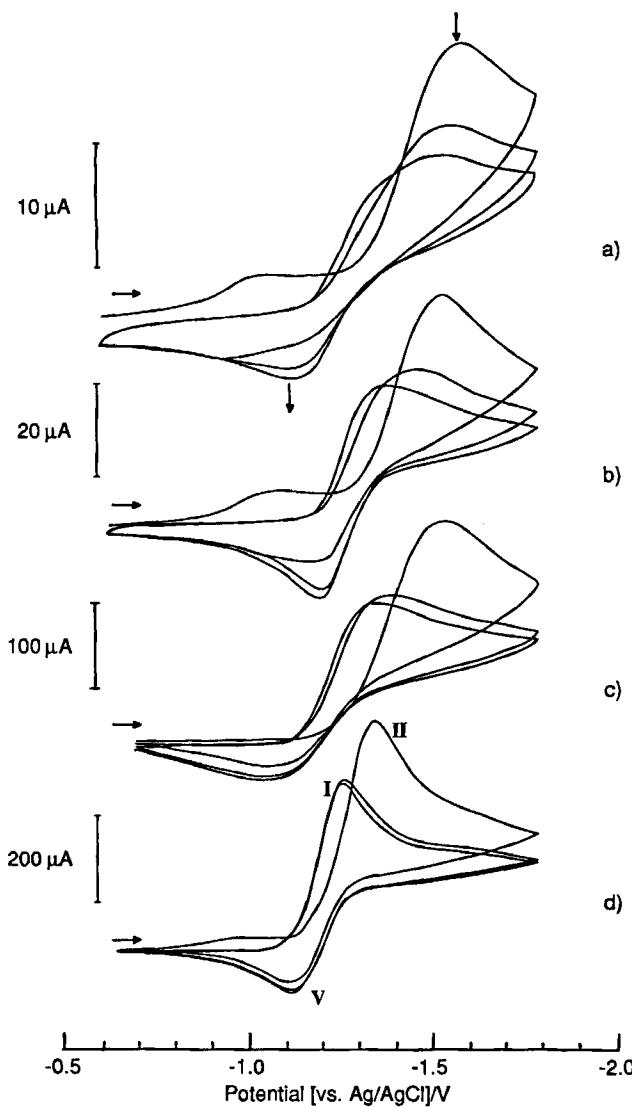


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von **3a** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAPF}_6$, $T = 25^\circ\text{C}$, $v = 100 \text{ mV/s}$. — a) $c = 5.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. — b) $c = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. — c) $c = 8.54 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. — d) $c = 1.41 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

zentrationserhöhung verschwindet Welle III allmählich [vgl. Abb. 1a)–d)].

Daraus folgt, daß anschließend an die erste Elektronenübertragung eine chemische Reaktion zweiter Ordnung⁵¹⁾ ablaufen muß, die die bei III reduzierbare Spezies verbraucht. Die gegenüber den kathodischen Wellen halbierten Stromstärken der Reoxidationen legen hierfür die Bildung von Dimeren nahe, was einer Halbierung der Ausgangskonzentration gleichkommt. Auch die zweifach reduzierte Spezies reagiert chemisch weiter, wie aus der sehr geringen Stromstärke der Reoxidation (IV, vgl. Abb. 1) im Umkehrvorschub hervorgeht.

Besonders interessant ist der Potentialbereich zwischen -0.5 und -1.5 V. Fährt man mehrere Cyclen innerhalb dieses Abschnitts, so bildet sich nach einer von der Konzentration und der Vorschubgeschwindigkeit abhängigen Anzahl von Cyclen ein quasireversibles Redoxpaar [I und

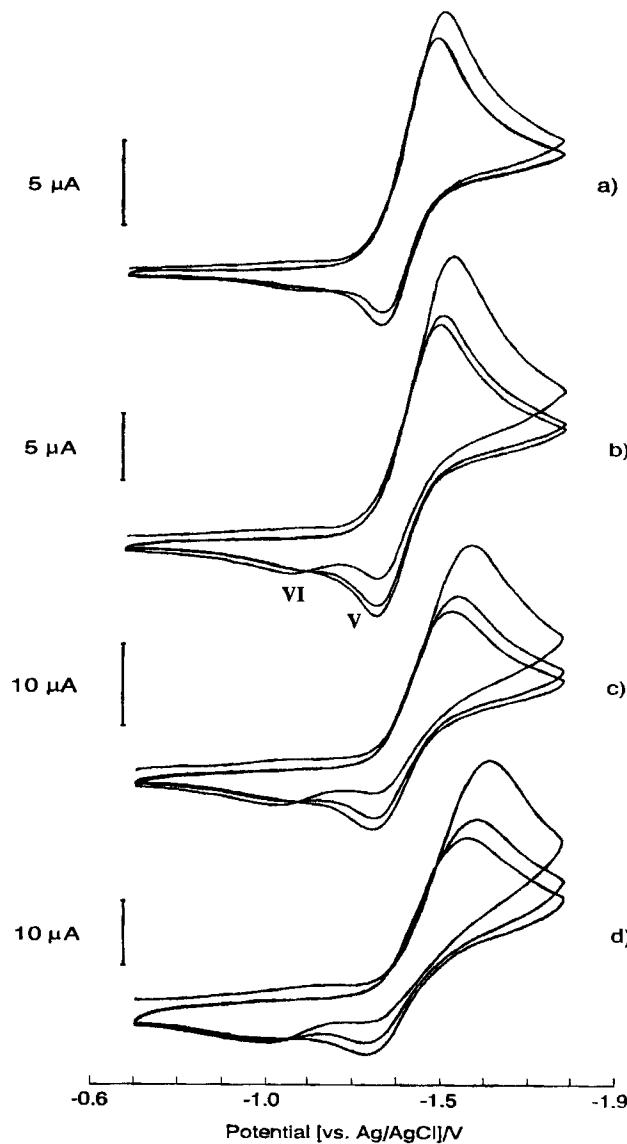


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von **3a** in $\text{THF}/0.1 \text{ M TBAPF}_6$, $T = -10^\circ\text{C}$, $c = 8.8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. — a) $v = 50 \text{ mV/s}$. — b) $v = 100 \text{ mV/s}$. — c) $v = 200 \text{ mV/s}$. — d) $v = 400 \text{ mV/s}$

Redoxreaktivität Phosphido-verbrückter Heterodimetallkomplexe

V, vgl. Abb. 2 ($\Delta E_p = 107 \text{ mV}$ für $v = 25 \text{ mV/s}$, $c = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) aus, dessen reduzierte Form aus der oben erwähnten Reaktion zweiter Ordnung hervorgeht. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten bzw. niedrigen Konzentrationen wird dieser chemische Schritt langsam im Vergleich zur Zeitskala des Experiments, und man beobachtet die Abnahme der Welle V [vgl. Abb. 3 und Abb. 2a)] zugunsten der Oxidation [VI, vgl. Abb. 3] einer neuen Spezies.

Also muß das primäre Reduktionsprodukt von **3a** vor der Reaktion zweiter Ordnung noch eine weitere schnelle Reaktion eingehen, die die bei VI gefundene Verbindung liefert. Schließlich wird mit der Oxidationsstufe VII der ungeladene Zustand wieder erreicht. Die mit VIII und IX bezeichneten Wellen lassen sich mit Hilfe der bisher beschriebenen Reaktionen nicht erklären, sind jedoch eine Folge der ersten Reduktionsstufe (II). Sie deuten auf weitere Nebenreaktionen hin. Bei Welle IX könnte es sich auch bereits um die Oxidation einer aus Welle VII hervorgegangenen Neutralverbindung handeln. Beginnt man das Experiment mit dem anodischen Vorschub, wird **3a** bei $E_{pa} = 1.23 \text{ V}$ irreversibel oxidiert. Die bei den Reduktionen beobachteten Potentiale sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Schema 2 zeigt nun einen möglichen Mechanismus zur Erklärung der elektrochemisch beobachteten Vorgänge. Da HOMO und LUMO in Dimetallkomplexen normalerweise der M – M-Bindung zuzuordnen sind⁵²⁾, reduziert die erste Elektronenübertragung die M – M-Bindungsordnung in **B** auf 1/2 und ermöglicht so die leichte Öffnung dieses Kontakts. In der Literatur wird auch die reversible Dissoziation eines Liganden als Folge einer Einelektronenreduktion beschrieben^{22,46,47)}. Dies kann für **3a** jedoch ausgeschlossen werden. Beim Austausch des Schutzgases gegen CO treten

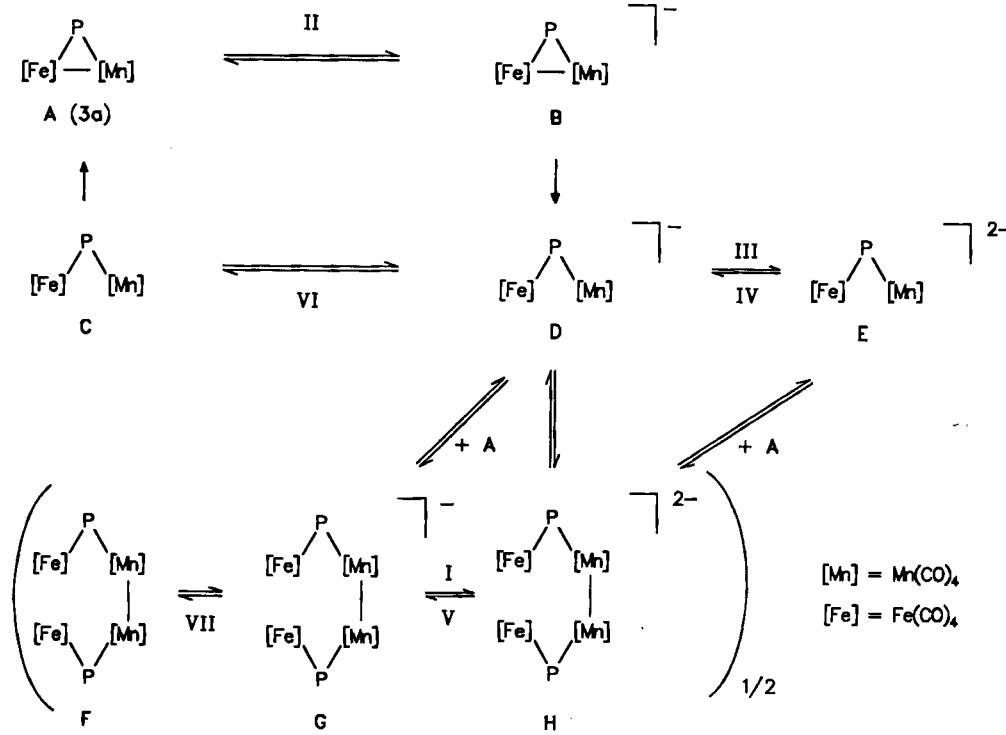
Tab. 3. Potentiale^{a)} in den Cyclovoltammogrammen von **3a**

Welle ^{b)}	E_{pc}	Welle ^{b)}	E_{pa}
I/V	-0.98 ^{c)}	IV	-2.25
II	-1.51	VI	-0.38 ^{d)}
III	-2.42	VII	-0.15
		VIII	0.25
		IX	0.81

^{a)} Alle Potentiale sind in V vs. Ag/AgCl angegeben und auf den internen Standard $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ (+0.352 V vs. Ag/AgCl) geeicht; $c = 0.59 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAPF}_6$, $v = 50 \text{ mV/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$. — ^{b)} Vgl. Abb. 1a), 2d) und 3d). — ^{c)} $E_{1/2}$, $v = 25 \text{ mV/s}$, $c = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$. — ^{d)} $c = 3.70 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $v = 10 \text{ V/s}$.

in den Cyclovoltammogrammen keinerlei Veränderungen auf. Eine reversible CO-Abspaltung müßte unter diesen Bedingungen aber zurückgedrängt werden. Andererseits haben die präparativen Untersuchungen ergeben, daß die schwächste „Ligand“-Metall-Wechselwirkung in **3a** der $\text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$ -Kontakt ist. Man kann also auch die Öffnung dieser Bindung als Ligandendissoziation im weiteren Sinne auffassen. Das hierbei entstehende offenkettige Radikal anion **D** wird unter Bedingungen, unter denen eine Reaktion zweiter Ordnung relativ zur Zeitskala des Experiments langsam ist, zum Dianion **E** weiterreduziert (III) bzw. im anodischen Vorschub zur offenkettigen Neutralverbindung **C**, die unter Rückbildung der M – M-Bindung zu **3a** reagieren kann, oxidiert (VI). In Lösungen höherer Konzentration gewinnt zunehmend die beobachtete Reaktion zweiter Ordnung an Bedeutung. Hierfür kommt entweder eine Dimerisierung des Radikal anions zu dem elektronisch abgesättigten, zweifach negativ geladenen Dimeren **H** in Frage, oder unter Berück-

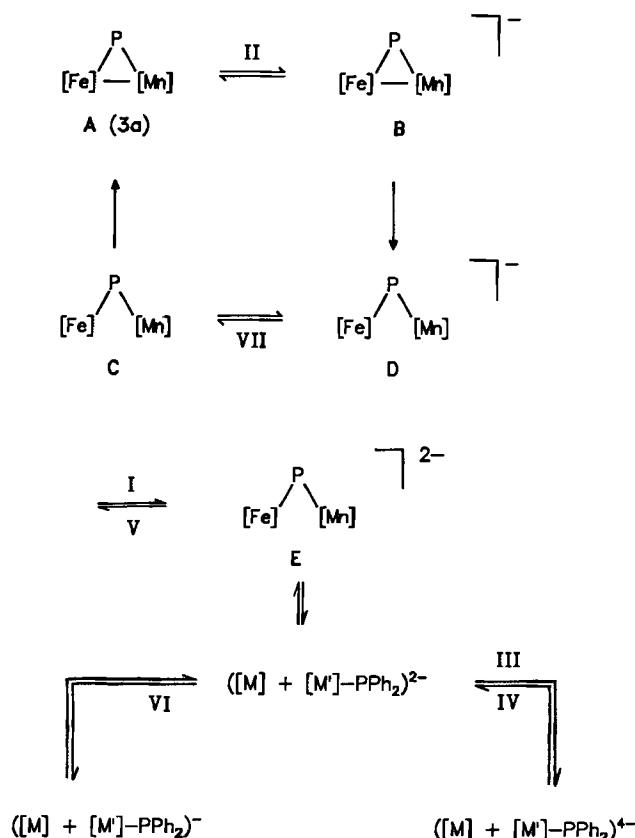
Schema 2



sichtigung der Empfindlichkeit von **3a** gegenüber Nucleophilen ein Angriff von **D** auf **3a** unter Bildung von **G**. Da **G** jedoch leichter reduziert wird als **3a**, geht es in dem betrachteten Potentialbereich spontan in **H** über. Ebenso ist für die Folgereaktion der Reduktionsstufe III eine nucleophile Addition von **E** an **3a**, bei der wiederum **H** entsteht, in Betracht zu ziehen. Dies steht mit der Beobachtung in Einklang, daß der anodische Ast des Voltammogramms unverändert bleibt, gleichgültig ob man die Vorschubrichtung vor oder nach der Reduktionsstufe III umkehrt. Das Dianion **H** kann in zwei Oxidationsschritten (V und VII) wieder entladen werden. Die erste dieser Stufen ist die einzige chemisch reversible Elektronenübertragung im Cyclovoltammogramm von **3a**, wie aus den Multisweepexperimenten hervorgeht (vgl. Abb. 2).

Der Potentialbereich zwischen 0 und -2 V ähnelt stark den Cyclovoltammogrammen, die bei ECE-Mechanismen⁴⁴⁾ erhalten werden, falls die zweite Elektronenübertragung leichter erfolgt als die erste. Die Wellen II und III sowie die Oxidation von **3a** sind in diesem Fall jeweils als Zweielektronenübergänge zu verstehen, und das monomere Dianion **E** entsteht bereits in der ersten Reduktionsstufe (vgl. Schema 3). Die Reoxidationen V und VII entsprechen der Überführung von **E** in **D** und **D** in **C**. Um die Konzentrationsabhängigkeit der Cyclovoltammogramme zu erklären, muß hierbei eine reversible Spaltung der Phospido-Brücke in **E** angenommen werden, deren Rückreaktion die geforderte Reaktion zweiter Ordnung darstellt und deren Produkte bei

Schema 3



III zweifach reduziert werden. Auch ist eine Übertragung von 4 Elektronen auf das intakte Molekülgerüst von **3a** nicht vorstellbar.

Eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Mechanismen ist anhand der vorliegenden Daten und einer rein qualitativen Diskussion nicht möglich, jedoch erscheint uns der Dimerisierungsmechanismus wahrscheinlicher, der sowohl mit der beobachteten Kinetik im Einklang steht, als auch unter dem Blickwinkel der Reaktivität von **3a** plausibler erscheint. Die Stromstärken der Reduktion von **3a** und der Oxidation der Eichsubstanz Ferrocen sind, bezogen auf die Konzentration, gleich groß. Unter der Voraussetzung, daß beide Diffusionskoeffizienten sich nicht wesentlich unterscheiden, spricht dieser Befund ebenfalls für einen Ein-elektronenübergang und damit für den in Schema 2 vorgestellten Mechanismus. Da die Cyclovoltammetrie prinzipiell keine Aussagen über die Natur der elektrochemisch aktiven Spezies machen kann, sind die in Schema 2 aufgeführten Verbindungen **B**–**H** nur als Strukturvorstellungen zu verstehen.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Schering AG* sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Heinze, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, und Herrn Dr. B. Speiser, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, danken wir für wertvolle Diskussionen sowie Herrn Prof. Dr. M. Hanack, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, für die Bereitstellung der Geräte für die elektrochemischen Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschuß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon durchgeführt. Als hochwirksamer Absorber zur Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel⁵³⁾. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Ar-gesättigt. THF wurde jeweils vor der Reaktion frisch über Natrium/Benzophenon destilliert.

IR: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. – ¹H-NMR: Bruker AC 80 (80 MHz, int. Standard TMS). – ³¹P-NMR: Bruker WP 80 (32.391 MHz, ext. Standard 85proz. H₃PO₄/[D₆]Aceton). – MS (FD): Finnigan MAT 711 A (8 kV, 50°C). – Cyclovoltammetrie: EG&G PAR 273 Potentiostat/Galvanostat mit IBM PC-Datenstation; Arbeitselektrode: Glaskohle (Scheibe, d = 3 mm), Referenzelektrode: AgCl-belegter Ag-Draht, Gegenelektrode: Pt-Draht. – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 3a,e: Zu einer Lösung von 585 mg (1.5 mmol) Mn₂(CO)₁₀ in 100 ml THF gibt man 3 ml einer 1.0 M Lösung von K-Selektrid (K[HB(s-C₄H₉)₃]) in THF und röhrt 1 h bei Raumtemp. Man kühl auf -30°C, fügt 5 ml ges. etherische HCl hinzu und entfernt überschüssige HCl i. Vak. Nach Zugabe von 3.0 mmol HPR₂ läßt man langsam auftauen und röhrt weitere 3 h bei Raumtemp. Zu dieser Lösung tropft man eine 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan bis zur beginnenden Rotfärbung und anschließend weitere 3.8 ml (6.0 mmol) der gleichen n-BuLi-Lösung. Die dunkelrote Reaktionsmischung tropft man zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.310 g (4.0 mmol) Br₂Fe(CO)₄ in 200 ml THF. Nach Erwärmen

Redoxreaktivität Phosphido-verbrückter Heterodimetallkomplexe

auf Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., extrahiert den Rückstand dreimal mit je 50 ml heißem *n*-Hexan und chromatographiert die vereinigten Extrakte mit Petrolether (60/90) an Kieselgel (*l* = 30 cm, *d* = 2 cm, Merck Si 60, 40–63 µm, Akt. I). Das Produkt wird dabei als erste, orangefarbene Fraktion erhalten. Nach Entfernen des Elutionsmittels i. Vak. kristallisiert man aus *n*-Hexan um.

1) *Tetracarbonyl-μ-(diphenylphosphido)(tetracarbonyleisen)mangan(Fe-Mn)* (**3a**)³⁴: Einwaage 581 mg (1.5 mmol) Mn₂(CO)₁₀ und 0.56 ml (3.0 mmol) HP(C₆H₅)₂. Ausb. 502 mg (32%), Schmp. 167°C (Lit.³⁵ 164°C). – MS (70 eV): *m/z* = 520 [M⁺].

2) *Tetracarbonyl-μ-(dicyclohexylphosphido)(tetracarbonyleisen)mangan(Fe-Mn)* (**3e**): Einwaage 585 mg (1.5 mmol) Mn₂(CO)₁₀ und 0.59 ml (3.0 mmol) HP(C₆H₁₁)₂. Ausb. 465 mg (29%), Schmp. 184°C. – MS (FD): *m/z* = 532 [M⁺].



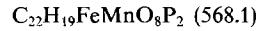
Ber. C 45.14 H 4.17 Fe 10.49 Mn 10.32
Gef. C 45.23 H 4.29 Fe 9.83 Mn 9.37

3) *Tetracarbonyl-μ-(diphenylphosphido)(tetracarbonyleisen)(trimethylphosphan)mangan* (**5**): Zu einer Lösung von 1000 mg (1.92 mmol) **3a** in 50 ml *n*-Hexan gibt man 0.20 ml (2.0 mmol) PMe₃ und röhrt 12 h bei Raumtemp. Danach filtriert (P3) man das ausgefallene, gelbe Produkt ab, wäscht zweimal mit 5 ml *n*-Hexan und trocknet i. Hochvak. Ausb. 913 mg (80%), Schmp. 142°C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.78 [d, ²J_{PH} = 9.95 Hz, P(CH₃)₃], 7.3–8.1 [m, P(C₆H₅)₂]. – MS (FD): *m/z* = 596 [M⁺], 568 [M⁺ – CO].



Ber. C 46.34 H 3.21 Fe 9.37 Mn 9.22
Gef. C 46.87 H 3.14 Fe 9.03 Mn 8.74

4) *Tetracarbonyl-μ-(diphenylphosphido)/tricarbonyl(trimethylphosphan)eisen/mangan(Fe-Mn)* (**3b**): 913 mg (1.53 mmol) **5** in 150 ml Toluol werden 4 h bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe Hanau TQ 150). Man filtriert (P3), entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert die orangefarbene Verbindung aus *n*-Hexan um. Ausb. 667 mg (77%), Schmp. 179°C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.82 [d, ²J_{PH} = 9.85 Hz, P(CH₃)₃], 7.35–7.70 [m, P(C₆H₅)₂]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 568 (11) [M⁺], 484 (45) [M⁺ – 3 CO], 456 (78) [M⁺ – 4 CO], 428 (54) [M⁺ – 5 CO], 400 (98) [M⁺ – 6 CO], 372 (100) [M⁺ – 7 CO], 317 (27) [Fe(PMe₃)(PPh₃)⁺], 296 (30) [M⁺ – 7 CO – PMe₃], 241 (23) [FePPh₃⁺], 240 (21) [MnPPh₃⁺], 132 (11) [FcPMe₃⁺].

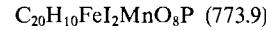


Ber. C 46.51 H 3.37 Fe 9.83 Mn 9.67
Gef. C 46.76 H 3.38 Fe 9.24 Mn 9.11

5) *Natrium-tetracarbonyl-μ-(diphenylphosphido)hydrido(tetracarbonyleisen)manganat* (**2**): Zu 0.35 ml (0.17 mmol) einer 0.5 M THF-Lösung von Na[HBEt₃] in 20 ml THF tropft man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 90.0 mg (0.17 mmol) **3a** in 20 ml THF. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit zweimal 10 ml *n*-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 81.7 mg (89%). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.48 [m, P(C₆H₅)₂], –11.74 (d, ²J_{PH} = 51.93 Hz, MnH).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dihalogenodimetall-Komplexe **4a,b,d**: Zu einer Lösung von **3a** bzw. **3b** in 25 ml Diethylether (X = I) bzw. CH₂Cl₂ (X = Br) tropft man bei –30°C (X = I) bzw. –78°C (X = Br) innerhalb von 0.5 h 20 ml einer Lösung des Halogens im selben Lösungsmittel, lässt noch weitere 0.5 h röhren, filtriert (P3) und entfernt das Solvens i. Vak. Man digeriert mit 5 ml *n*-Pentan, filtriert (P3), wäscht mit 5 ml *n*-Pentan nach und trocknet i. Hochvak. Die gesamte Aufarbeitung wird bei –30°C durchgeführt.

7) *Tetracarbonyl-μ-(diphenylphosphido)iodo(tetracarbonyliodoeisen)mangan* (**4a**): Einwaage 132 mg (0.25 mmol) **3a** und 63 mg (0.25 mmol) I₂. Ausb. 167 mg (85%). – MS (FD): *m/z* = 746 [M⁺ – CO], 690 [M⁺ – 3 CO], 619 [M⁺ – CO – I], 606 [M⁺ – 6 CO], 520 [M⁺ – 2 I], 480 [M⁺ – IMn(CO)₄].



Ber. C 31.04 H 1.30 Fe 7.22 Mn 7.10 I 32.80
Gef. C 30.78 H 1.50 Fe 7.14 Mn 6.94 I 32.53

8) *Tetracarbonyl-μ-(diphenylphosphido)iodo/tricarbonyliodo(trimethylphosphan)eisen/mangan* (**4b**): Einwaage 212 mg (0.37 mmol) **3b** und 94 mg (0.37 mmol) I₂. Ausb. 243 mg (79%). – MS (FD): *m/z* = 793 [M⁺ – CO], 765 [M⁺ – 2 CO], 737 [M⁺ – 3 CO], 605 [M⁺ – 5 CO – PMe₃], 568 [M⁺ – 2 I], 528 [M⁺ – IMn(CO)₄], 480 [(OC)₄FePPh₂⁺].



Ber. C 32.15 H 2.33 Fe 6.79 Mn 6.68 I 30.88
Gef. C 31.54 H 2.25 Fe 6.46 Mn 6.31 I 30.67

9) *Bromotetracarbonyl-μ-(diphenylphosphido)/bromotricarbonyl(trimethylphosphan)eisen/mangan* (**4d**): Einwaage 237 mg (0.42 mmol) **3b** und 67 mg (0.42 mmol) Br₂. Ausb. 216 mg (71%). – MS (FD): *m/z* = 700 [M⁺ – CO], 672 [M⁺ – 2 CO], 568 [M⁺ – 2 I], 480 [M⁺ – BrMn(CO)₄], 432 [(OC)₄BrFePPh₂⁺].



Ber. C 36.30 H 2.63 Fe 7.67 Mn 7.55 Br 21.95
Gef. C 35.92 H 2.59 Fe 7.48 Mn 7.45 Br 21.18

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **3a**: Die Messungen wurden in CH₃CN bzw. THF mit Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF₆, 0.1 M) als Leitsalz durchgeführt. Alle Potentiale sind auf Ag/AgCl bezogen und wurden auf Ferrocen (+0.352 V vs. Ag/AgCl) als internen Standard geeicht. Die gemessenen Potentiale sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

CAS-Registry-Nummern

2: 132699-17-3 / **3a**: 32649-18-6 / **3b**: 132699-22-0 / **3e**: 132699-18-4 / **4a**: 132699-19-5 / **4b**: 132699-20-8 / **4d**: 132699-21-9 / **5**: 132699-23-1 / Mn₂(CO)₁₀: 10170-69-1 / Br₂Fe(CO)₄: 14878-20-7 / Mn: 7439-96-5 / Fe: 7439-89-6

¹⁾ D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 6, S. 763, Pergamon Press, Oxford 1982.

²⁾ M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.* **283** (1985) 339.

³⁾ B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 29, Elsevier, Amsterdam 1986.

⁴⁾ S. Guesmi, N. J. Taylor, P. H. Dixneuf, A. J. Carty, *Organometallics* **5** (1986) 1964.

⁵⁾ S. Guesmi, P. H. Dixneuf, G. Süss-Fink, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **8** (1989) 307.

⁶⁾ S. Rosenberg, S. P. Lockledge, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **5** (1986) 2517.

⁷⁾ D. J. Chandler, R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, *Organometallics* **3** (1984) 1830.

⁸⁾ H. Vahrenkamp, H.-J. Langenbach, E. Keller, *Angew. Chem.* **89** (1977) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 188.

⁹⁾ R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 167.

¹⁰⁾ T. Adatia, K. Henrick, A. D. Horton, M. J. Mays, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1206.

¹¹⁾ L. Gelmini, D. W. Stephan, *Organometallics* **7** (1988) 849.

¹²⁾ A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta* **100** (1985) 125.

¹³⁾ R. Regragui, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **9** (1990) 2234 und darin zit. Lit.

¹⁴⁾ H. Vahrenkamp, A. Mayr, W. Ehrl, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3860.

¹⁵⁾ W. C. Mercer, R. R. Whittle, E. W. Burkhardt, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **4** (1985) 68.

- ¹⁶⁾ H.-J. Langenbach, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3390; **112** (1979) 3773.
- ¹⁷⁾ S. Rosenberg, W. S. Mahoney, J. M. Hayes, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **5** (1986) 1065.
- ¹⁸⁾ R. Regragui, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **5** (1986) 1.
- ¹⁹⁾ J. Powell, E. Fuchs, M. R. Gregg, J. Phillips, M. V. R. Stainer, *Organometallics* **9** (1990) 387.
- ²⁰⁾ J. Schwald, P. Peringer, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C51.
- ²¹⁾ R. G. Finke, G. Gaughan, C. Pierpont, M. E. Cass, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1394.
- ²²⁾ R. T. Baker, J. C. Calabrese, P. J. Krusic, M. J. Therien, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8392.
- ²³⁾ T. J. Meyer, *Progr. Inorg. Chem.* **19** (1975) 1.
- ²⁴⁾ J. P. Collman, R. K. Rothrock, R. G. Finke, E. J. Moore, F. Rose-Munch, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 146.
- ²⁵⁾ W. E. Geiger, T. Gennett, W. K. McVicar, W. A. Herrmann, *Organometallics* **6** (1987) 1634.
- ²⁶⁾ V. Riera, M. A. Ruiz, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) C19.
- ²⁷⁾ V. Riera, M. A. Ruiz, F. Villafaña, Y. Jeannin, C. Bois, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) C4.
- ²⁸⁾ R. B. King, W.-K. Fu, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2394.
- ²⁹⁾ H. Schäfer, W. Leske, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **552** (1987) 50.
- ³⁰⁾ H. Vahrenkamp, M. Müller, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2311; **116** (1983) 2322.
- ³¹⁾ E. Lindner, D. Goth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3856.
- ³²⁾ E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **379** (1989) 107.
- ³³⁾ E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1421.
- ³⁴⁾ B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1506.
- ³⁵⁾ K. Yasufuku, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) 415.
- ³⁶⁾ K. Eichele, geplante Dissertation, Universität Tübingen, 1991.
- ³⁷⁾ J. A. Gladysz, *Aldrichim. Acta* **12** (1979) 13.
- ³⁸⁾ S.-G. Shyu, M. Calligaris, G. Nardin, W. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3617.
- ³⁹⁾ J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, J. S. Field, R. J. Haines, M. McMahon, *J. Organomet. Chem.* **181** (1979) 117.
- ⁴⁰⁾ R. J. Haines, A. L. du Preez, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2341.
- ⁴¹⁾ H.-J. Langenbach, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1206.
- ⁴²⁾ P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.
- ⁴³⁾ A. J. Carty, S. A. MacLaughlin, D. Nucciarone in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Eds.), Bd. 8, S. 559, VCH, Weinheim 1987.
- ⁴⁴⁾ J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831.
- ⁴⁵⁾ W. E. Geiger, *Progr. Inorg. Chem.* **33** (1985) 275.
- ⁴⁶⁾ D. Astruc, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1189.
- ⁴⁷⁾ K. Hinkelmann, J. Heinze, H.-T. Schacht, J. S. Field, H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5078.
- ⁴⁸⁾ R. E. Dessy, P. M. Weissman, R. L. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5117.
- ⁴⁹⁾ J. G. Gaudiello, T. C. Wright, R. A. Jones, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 888.
- ⁵⁰⁾ R. D. Moulton, D. J. Chandler, A. M. Arif, R. A. Jones, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5714.
- ⁵¹⁾ Eine höhere Reaktionsordnung als zwei lässt sich aus den experimentellen Daten zwar nicht ausschließen, ist hier aber prinzipiell unwahrscheinlich.
- ⁵²⁾ U. Honrath, H. Vahrenkamp, Z. *Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 1190.
- ⁵³⁾ H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Techn.* **16** (1968) 260.

[380/90]