

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von  
 Übergangsmetallkomplex-Reaktionen, IV<sup>1)</sup>  
 Reaktionen von Komplexliganden, XVIII<sup>2)</sup>

## Kinetik und Mechanismus der Einschlebung von 1-(Diethylamino)-1-propin in die Metall-Carbenkohlenstoff- Bindung von Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)chrom(0) und -wolfram(0)

Helmut Fischer\* und Karl Heinz Dötz

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
 Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. März 1979

Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{OCH}_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{Br}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ) (**1a–g**) addieren 1-(Diethylamino)-1-propin (**2**) unter Einschlebung des Alkins in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung. Die Bildung von Pentacarbonyl[(diethylamino)(2-aryl-2-methoxy-1-methylethenyl)carben]chrom(0) und -wolfram(0) (**3a–g**) in Octan erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung:  $d[\mathbf{3}]/dt = k[\mathbf{1}][\mathbf{2}]$ . Die Wolframkomplexe reagieren schneller als die entsprechenden Chromverbindungen. Ersatz von  $\text{R} = \text{H}$  durch elektronenziehende Substituenten ( $\text{Br}, \text{CF}_3$ ) führt zu einer Erhöhung, durch elektronenspendende Gruppen ( $\text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ) zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  sind niedrig ( $25.1 - 39.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), die Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  stark negativ ( $-129$  bis  $-145 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Die Ergebnisse werden auf der Grundlage eines mehrstufigen Mechanismus mit einem Angriff des Inamins am Carbenkohlenstoff im ersten Reaktionsschritt diskutiert.

**Kinetic and Mechanistic Investigations of Transition Metal Complex Reactions, IV<sup>1)</sup>**  
**Reactions of Complex Ligands, XVIII<sup>2)</sup>**

**Kinetic and Mechanism of the Insertion of 1-(Diethylamino)-1-propyne into the Metal-Carbene Bond of Pentacarbonyl(arylmethoxycarbene)chromium(0) and -tungsten(0)**

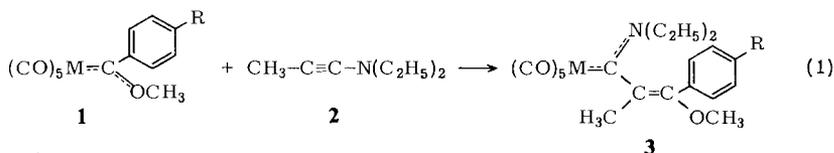
Pentacarbonyl(arylmethoxycarbene) complexes  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{OCH}_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{CF}_3, \text{Br}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ) (**1a–g**) add 1-(diethylamino)-1-propyne (**2**) via insertion of the alkyne into the metal-carbene bond. The formation of pentacarbonyl[(diethylamino)(2-aryl-2-methoxy-1-methylethenyl)carbene]chromium(0) and -tungsten(0) (**3a–g**) in octane follows a second-order rate law:  $d[\mathbf{3}]/dt = k[\mathbf{1}][\mathbf{2}]$ . The tungsten complexes react faster than the analogous chromium compounds. Replacement of  $\text{R} = \text{H}$  by electron withdrawing substituents ( $\text{CF}_3, \text{Br}$ ) results in an increase, by electron donating groups ( $\text{CH}_3, \text{OCH}_3$ ) in a decrease of the reaction rate. The activation enthalpies  $\Delta H^\ddagger$  are low ( $25.1 - 39.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), the activation entropies  $\Delta S^\ddagger$  strongly negative ( $-129$  to  $-145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). The results are discussed on the basis of an associative stepwise mechanism with an attack of the ynamine at the carbene carbon in the first reaction step.

Insertionen von Alkenen und Alkinen in Metall-Kohlenstoff-Bindungen werden bei einer Reihe von z. T. technisch sehr bedeutsamen Reaktionen als Teilschritte diskutiert, so z. B. bei der Olefinpolymerisation mit Katalysatoren des Ziegler-Natta-Typs<sup>3,4)</sup> und der Übergangsmetall-katalysierten Oligomerisierung und Polymerisierung von Alkinen<sup>3-5)</sup>. Während jedoch über den Ablauf dieser Reaktionen, für die die Anlagerung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs an eine freie Koordinationsstelle der katalytisch aktiven Metallkomplexspezies im ersten Schritt postuliert wird, eine Vielzahl von Untersuchungen vorliegt, ist über Einschleibsreaktionen an koordinativ gesättigten oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen noch wenig bekannt.

Wir versuchten daher, durch kinetische Untersuchungen Aufschlüsse über den Ablauf der Insertion von Inaminen in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von Carben-Carbonyl-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe<sup>6-8)</sup> zu erhalten.

### Präparative Ergebnisse

Die Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)-Komplexe des Chroms (**1a, b**) und Wolframs (**1c-g**) reagieren bereits bei Raumtemperatur rasch mit 1-(Diethylamino)-1-propin (**2**) unter Einschleibung des Inamins in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung nach Gl. (1).



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>
M	Cr	Cr	W	W	W	W	W
R	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	Br	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

Die Reaktion verläuft stereoselektiv; neben dem *E*-Isomeren (**3**) lassen sich teilweise noch geringe Mengen des jeweiligen *Z*-Isomeren nachweisen<sup>8)</sup>.

### Kinetische Untersuchungen

Die Insertionsreaktion Gl. (1) verläuft mit **2** im Überschuß quantitativ. Alle kinetischen Untersuchungen wurden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung durchgeführt (**2:1**-Verhältnis > 10). Um Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den Reaktionspartnern auf ein Minimum zu reduzieren, wurde Octan als Solvens ausgewählt.

In Tab. 5 (exp. Teil) sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung  $k_{ps}$  zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Umsetzung von **1** mit **2** von erster Ordnung bezüglich des Carbenkomplexes **1** und des Inamins **2** ist. Die Reaktion von Gl. (1) wird durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben:

$$-d[1]/dt = k[1][2] \quad (2)$$

mit  $k_{ps} = k[2]$ .

Ein Vergleich der  $k$ -Werte bei 20°C (Tab. 1) ergibt, daß die Insertionsreaktion bei den Wolframkomplexen um einen Faktor von ca. 3 schneller abläuft als bei den entsprechenden Chromverbindungen. Wird der Substituent am Phenylring bei gleichem Zentralmetall variiert, so beobachtet man, daß im Vergleich zum unsubstituierten Carbenkomplex

(1e) die Reaktionsgeschwindigkeit durch elektronenspendende Gruppen ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) verringert und durch elektronenziehende Substituenten ( $\text{CF}_3$ , Br) erhöht wird. So reagiert **1c** mit **2** ca. 50mal schneller als **1g**. Ähnlich steigt die Aktivierungsenthalpie (Tab. 1) der Reaktion von  $\text{R} = \text{CF}_3$  über  $\text{H}$  zu  $\text{R} = \text{OCH}_3$  hin kontinuierlich an. Mit  $25.1$  bis  $39.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  sind die Werte von  $\Delta H^\ddagger$  nur niedrig. Die Aktivierungsentropien sind unabhängig vom Substituenten relativ konstant und mit  $-129$  bis  $-145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  sehr stark negativ. Ein gegenüber den restlichen Komplexen abweichendes Verhalten zeigt **1b**. In diesem Fall weist die  $\log(k/T)/(1/T)$ -Kurve von  $\Delta H^\ddagger$  eine geringe, jedoch signifikante Abweichung von der Linearität auf (Abb.).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k$  und Aktivierungsparameter der Umsetzung von **1** mit **2** in Octan bei  $20^\circ\text{C}$

Ausgangs-komplex	$k[\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$\Delta H^\ddagger [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta S^\ddagger [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
<b>1a</b>	1.71	$28.0 \pm 1.0$	$-145 \pm 4$
<b>1b</b>	0.26	$33.5 \pm 4.2^{\text{a)}}$	$-142 \pm 16^{\text{a)}}$
<b>1c</b>	5.36	$25.1 \pm 0.9$	$-145 \pm 3$
<b>1d</b>	1.76	$31.6 \pm 1.1$	$-132 \pm 4$
<b>1e</b>	0.873	$32.7 \pm 1.7$	$-134 \pm 6$
<b>1f</b>	0.334	$36.5 \pm 1.3$	$-130 \pm 4$
<b>1g</b>	0.105	$39.4 \pm 1.2$	$-129 \pm 3$

<sup>a)</sup> Ermittelte Werte unter Berücksichtigung des gesamten Temperaturbereichs (vergleiche Text).

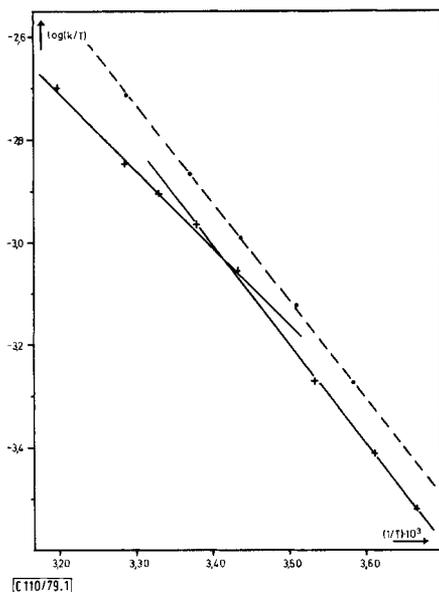


Abb. Graphische Darstellung von  $\log(k/T)$  gegen  $1/T$  der Reaktion von **2** mit **1b** (+) bzw. **1e** (•)

Mit steigender Temperatur wird  $\Delta H^\ddagger$  geringer. Die Berechnung der Aktivierungsparameter im oberen Temperaturbereich (23.0–33.5°C) ergibt:  $\Delta H^\ddagger = 28.5 \text{ kJmol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = -158 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , im unteren Bereich (–0.4 bis 18.3°C) hingegen  $\Delta H^\ddagger = 37.9 \text{ kJmol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = -126 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

## Diskussion

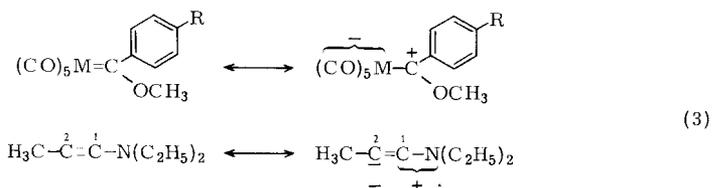
Das für die Umsetzung von **1** mit **2** gefundene Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung deutet auf einen assoziativ ablaufenden Reaktionsmechanismus hin. Damit steht in Einklang, daß die Reaktion bei den Wolframkomplexen schneller als bei den entsprechenden Chromverbindungen abläuft. Darüber hinaus sind die Aktivierungsentropien stark negativ und weisen auf einen hohen Ordnungsgrad des aktivierten Komplexes hin.

Für einen assoziativen Reaktionsweg kommen für den ersten Reaktionsschritt prinzipiell sowohl

(a) ein nucleophiler Angriff des  $\delta^-$ -polarisierten C-2-Atoms von **2** [Gl. (3)] am  $\delta^+$ -polarisierten Carbenkohlenstoffatom als auch

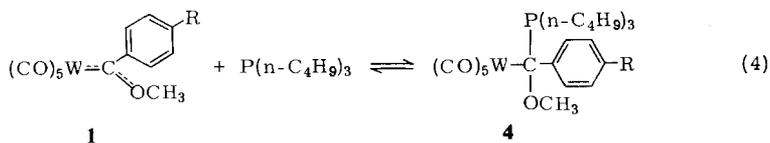
(b) ein elektrophiler Angriff des  $\delta^+$ -Stickstoff- bzw. C-1-Atoms am Zentralmetall in Frage.

Ein Angriff des Inamins an einem der Carbonylliganden kann als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden.



Eine Entscheidung zwischen den beiden Angriffswegen kann durch Variation des *para*-ständigen Phenylsubstituenten in **1** getroffen werden. So sollten elektronenziehende Gruppierungen (Br,  $\text{CF}_3$ ) zu einer Verringerung der Elektronendichte am Carbenkohlenstoff und in geringem Umfang auch am Zentralmetall führen. Dies wiederum sollte einen nucleophilen Angriff am Carbenkohlenstoff *erleichtern*, einen elektrophilen Angriff am Metall jedoch *erschweren*. Bei einem Reaktionsablauf nach (a) wäre damit gegenüber dem unsubstituierten Komplex eine Erhöhung, bei einem Ablauf nach (b) dagegen eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Tatsächlich reagieren **1c** und **d** schneller, die elektronenspendende Substituenten enthaltenden Verbindungen **1f** und **g** hingegen langsamer als **1e** (Tab. 1). Dies spricht somit eindeutig für einen Ablauf nach (a). Der primäre Angriffsort des Inamins am Carbenkohlenstoff wird durch die gute Korrelation (Korrelationskoeffizient von  $\log k$  gegen  $\log K$ : 0.992) der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Insertionsreaktion [Gl. (1)] und der Gleichgewichtskonstanten  $K$ <sup>9)</sup> der reversiblen Addition von Tributylphosphan an die Komplexe **1c**–**g** [Gl. (4)] bestätigt (Tab. 2). In den Addukten des Typs **4** ist die Koordination des Phosphors an das Carbenkohlenstoffatom gesichert<sup>10,11)</sup>.

Da durch die Addition des Inamins an das Carbenkohlenstoffatom die Rückbindung vom Metall zu diesem aufgehoben, die Elektronendichte am Metall somit erhöht wird, dürfte es im nächsten Reaktionsschritt zur Bindung des Inamin-1-Kohlenstoffs an das

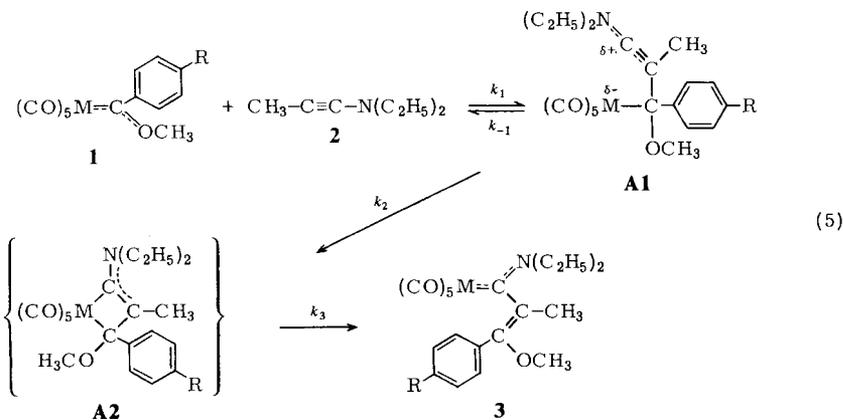


Tab. 2. Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reaktion von **1c–g** mit **2** und der Gleichgewichtskonstanten  $K$  des Additions-Dissoziations-Gleichgewichts von **1c–g** mit  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  [Gl. (4)], jeweils bei  $-10^\circ\text{C}$

Ausgangs-komplex	$\log k^{a)}$	$\log K$	Ausgangs-komplex	$\log k^{a)}$	$\log K$
<b>1c</b>	0.171	3.107	<b>1f</b>	-1.266	1.596
<b>d</b>	-0.441	2.434	<b>g</b>	-1.834	0.573
<b>e</b>	-0.771	2.058			

<sup>a)</sup> Aus der  $\log(k/T) - (1/T)$ -Abhängigkeit berechnet.

Metallatom kommen unter vorübergehender Ausbildung eines metallacyclischen Systems, das sich in einem nachfolgenden schnellen Schritt zum Aminocarbenkomplex **3** umlagert (Gl. 5). Damit läßt sich die bei der Umsetzung von **1b** mit **2** beobachtete Abweichung der  $\log(k/T)/(1/T)$ -Kurve von der Linearität gut erklären<sup>12)</sup>: Mit steigender Temperatur nimmt die Aktivierungsenthalpie ab, die Aktivierungsentropie wird stärker negativ.



Die Stereochemie des Insertionsprodukts muß durch folgende Schritte bestimmt sein:

- (1) Die Seite des Inaminangriffs am Carbenkohlenstoff (von „oben“ bzw. „unten“),
- (2) eine eventuelle Rotation des metallkoordinierten Alkenylliganden um die Metall-Kohlenstoff-Bindung im Additionsprodukt **A1**,
- (3) die Richtung der Ringöffnung des Metallacyclus.

Da beide Isomeren von **A1** energetisch gleich begünstigt sein sollten, kann die bemerkenswerte Stereoselektivität der Reaktion erst im dritten Reaktionsschritt (**A2** → **3**) induziert werden, bei dem eine Drehung der  $\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{Ph})$ - gegen die  $\text{M}-\text{C}(\text{N})-\text{C}(\text{CH}_3)$ -Ebene erfolgen muß.

Bei den über Insertionen von Olefinen oder Alkinen in Metall-Kohlenstoff- bzw. Metall-Wasserstoff-Bindungen ablaufenden Übergangsmetall-katalysierten Oligo- und Polymerisierungen wird zunächst eine Anlagerung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs an das Zentralmetall angenommen<sup>5,13</sup>). Dies setzt am Metall entweder eine bereits vorhandene Koordinationslücke oder deren Ausbildung als Folge einer vorgelagerten Wanderung eines Liganden voraus, wie sie für die CO-Insertion in die Mangan-Methyl-Bindung von  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$  (Wanderung der  $\text{CH}_3$ - zu einer *cis*-ständigen CO-Gruppe) als gesichert gilt<sup>14,15</sup>). Ein ähnlicher Ablauf dürfte auch bei der Einschiebung von Tetrafluorethylen in  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$  unter Bildung von  $(\text{CO})_5\text{MnCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$  vorliegen<sup>16</sup>).

Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Insertion von Inaminen in die Metall-Carben-Bindung der Angriff des Alkins im ersten Reaktionsschritt nicht am Metall, sondern am Liganden. Erst dann wird die Bindung zwischen dem Metall und dem Kohlenstoff des neuen Liganden geknüpft. Dieser Ablauf stellt somit einen neuen Reaktionstyp für Insertionen dar. Es liegt die Vermutung nahe, daß Carbenkomplexe auch mit anderen polaren Mehrfachbindungssystemen (z. B. Isonitrilen, Enolethern, Enaminen, Inethern usw.) nach einem ähnlichen Schema reagieren. Ob dies tatsächlich der Fall ist, wird zur Zeit geprüft.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na bzw. Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, Fa. Merck) mit  $\text{N}_2$  gesättigt. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580 bzw. 577. — UV-Spektren: Cary 17D. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360. — Massenspektren: Varian MAT 311A.

*Ausgangsverbindungen:* Die Komplexe **1a**<sup>17</sup>), **1b**<sup>18</sup>), **1c**<sup>19</sup>), **1e**<sup>20</sup>), **1f**<sup>19</sup>) und **1g**<sup>19</sup>) wurden nach Literaturangaben dargestellt. 1-(Diethylamino)-1-propin (**2**) war ein Produkt der Fa. Fluka.

*[(4-Bromphenyl)methoxycarben]pentacarbonylwolfram(0)* (**1d**): Darstellung wie in Lit.<sup>18</sup>) für **1b** beschrieben. Dunkelrote Kristalle, Schmp. 130 °C. — IR ( $\nu_{\text{CO}}$ , Octan): 2072 m, 1985 w, 1963 s, 1950 vs, 1946  $\text{cm}^{-1}$  vs. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 4.95$  (s, 3), 7.75 (m, 4).

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrO}_6\text{W}$  (523.0) Ber. C 29.86 H 1.35

Gef. C 30.02 H 1.40 Molmasse 523 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$  und  $^{80}\text{Br}$ )

*Reaktionsprodukte:* Die Komplexe **3b** und **e** wurden bereits früher beschrieben<sup>7</sup>). Analysenwerte, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Isomerenverhältnisse der neu synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 3, die spektroskopischen Daten in Tab. 4 zusammengestellt. Als charakteristische Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **3a–g** wird die Synthese des Komplexes **3g** angeführt.

*Pentacarbonyl{(diethylamino)[2-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-1-methylethenyl]carben}wolfram(0)* (**3g**): Eine Lösung von 0.39 g (0.82 mmol) **1g** in 5 ml Hexan wird unter Rühren bei Raumtemp. tropfenweise mit 0.12 ml (0.86 mmol) **2** versetzt, wobei eine Farbaufhellung der Lösung eintritt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 2 ml Methylenchlorid/Pentan (1:1) gelöst und an Kieselgel mit Methylenchlorid/Pentan (1:1) chromatographiert. Aus

Tab. 3. Analytische Daten, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Isomerenverhältnisse der Komplexe 3

Name	Schmp. (°C)	Ausb. in % (bez. auf 1) <sup>a)</sup>	Summenformel Molmasse	Analyse			
				Ber. C Gef. C	H H	N N	Cr Cr
<b>3a</b> Pentacarbonyl{(diethyl- amino)[2-methoxy- 1-methyl-2-[4-(trifluor- methyl)phenyl]ethenyl]- carben}chrom(0)	97	67 <sup>b)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> CrF <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> Ber. 491.4 Gef. 491 <sup>c)</sup>	51.33 51.56	4.10 4.37	2.85 2.75	10.58 10.47
<b>3c</b> Pentacarbonyl{(diethyl- amino)[2-methoxy- 1-methyl-2-[4-(trifluor- methyl)phenyl]ethenyl]- carben}wolfram(0)	100	69 <sup>b)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> W Ber. 623.2 Gef. 623 <sup>c,d)</sup>	40.47 40.77	3.23 3.17	2.25 2.27	
<b>3d</b> {[2-(4-Bromphenyl)- 2-methoxy-1-methyl- ethenyl](diethylamino)- carben}pentacarbonyl- wolfram(0)	83	45 <sup>e)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> BrNO <sub>6</sub> W Ber. 634.1 Gef. 634 <sup>c,d,f)</sup>	37.88 38.33	3.18 3.21	2.21 2.21	
<b>3f</b> Pentacarbonyl{(diethyl- amino)[2-methoxy- 1-methyl-2-(4-methyl- phenyl)ethenyl]carben}- wolfram(0)	65	78 <sup>b)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>6</sub> W Ber. 569.3 Gef. 569 <sup>c,d)</sup>	44.31 44.05	4.07 4.04	2.46 2.38	
<b>3g</b> Pentacarbonyl{(diethyl- amino)[2-methoxy- 2-(4-methoxyphenyl)- 1-methylethenyl]- carben}wolfram(0)	99	61 <sup>g)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>7</sub> W Ber. 585.3 Gef. 585 <sup>c,d)</sup>	43.09 43.13	3.96 4.03	2.39 2.35	

<sup>a)</sup> Nach Chromatographie bestimmt. — <sup>b)</sup> Nur *E*-Isomeres isolierbar. — <sup>c)</sup> Massenspektrometr. — <sup>d)</sup> Bez. auf <sup>184</sup>W. — <sup>e)</sup> *E*:*Z* = 5:1. — <sup>f)</sup> Bez. auf <sup>80</sup>Br. — <sup>g)</sup> *E*:*Z* = 10:1.

der hellgelben ersten Fraktion erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Anreiben mit Pentan 30 mg des *Z*-Isomeren (6%, bez. auf **1g**). Die folgende intensiv gelbe Hauptzone liefert das *E*-Isomere (290 mg, 61%, bez. auf **1g**).

*Kinetische Messungen*: Gleiche Volumina von thermostatisierten Lösungen von **1** und **2** wurden schnell gemischt und dann unmittelbar in die thermostatisierten Meßküvetten übergeführt. Bei den photometrischen Geschwindigkeitsmessungen (Farbe von **1**: rot, von **3**: gelb) wurde die Extinktion der Reaktionslösung bei 410 nm in Abhängigkeit von der Zeit kontinuierlich ermittelt. Die kinetischen Untersuchungen im IR-Bereich erfolgten durch wiederholte Aufnahme des Absorptionsspektrums im Bereich von 2100–1850 cm<sup>-1</sup> in definierten Zeitabständen. Die auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten stimmten mit denen der photometrischen Messungen gut überein. Die Temperatur wurde während (IR) bzw. nach Ende der Umsetzung (UV) mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt. Die Reaktionen verfolgte man jeweils über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten. Die beim Auftragen von log(*E<sub>t</sub>* - *E<sub>∞</sub>*) (*E<sub>t</sub>* = Extinktion zum Zeitpunkt *t*, *E<sub>∞</sub>* = Extinktion nach Ende der Umsetzung) gegen die Zeit *t* resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens drei, im allgemeinen jedoch von vier bis fünf Halbwertszeiten linear. Die Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 5) sind Mittelwerte von mindestens drei Messungen unter gleichen Bedingungen. Die Konstanten waren mindestens innerhalb 5% reproduzierbar.

Tab. 4. Spektroskopische Daten der Komplexe 3<sup>a,b</sup>)

IR <sup>c)</sup> :	ν(C=O) <sup>d)</sup>		ν(C=N) <sup>e)</sup>	
<b>3a</b>	2055 m	1941 s (sh)	1935 vs	1917 s
<b>c</b>	2063 m	1941 s (sh)	1932 vs	1916 s
<b>d</b>	2063 m	1940 s (sh)	1931 vs	1915 s
<b>f</b>	2063 m	1938 s (sh)	1929 vs	1912 s
<b>g</b>	2063 m	1937 s (sh)	1929 vs	1910 s

<sup>1</sup> H-NMR <sup>f)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OCH <sub>3</sub>	NCH <sub>2</sub> (Z, E)	NCH <sub>2</sub> (E)	=C-CH <sub>3</sub>	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (Z)	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (E)
<b>3a</b>	7.27 (m, 4)	3.17 (s, 3)	3.50 (m, 3)	2.53 (m, 1)	1.89 (s, 3)	0.87 (t, 3)	0.46 (t, 3)
<b>c</b>	7.32 (m, 4)	3.17 (s, 3)	3.47 (m, 3)	2.58 (m, 1)	1.89 (s, 3)	0.82 (t, 3)	0.44 (t, 3)
<b>d</b>	7.09 (m, 4)	3.14 (s, 3)	3.42 (m, 3)	2.55 (m, 1)	1.84 (s, 3)	0.78 (t, 3)	0.39 (t, 3)
<b>f<sup>g)</sup></b>	7.06 (m, 4)	3.29 (s, 3)	3.58 (m, 3)	2.65 (m, 1)	1.94 (s, 3)	0.92 (t, 3)	0.54 (t, 3)
<b>g</b>	7.00 (m, 4)	3.34 (s, 3)	3.52 (m, 3)	2.68 (m, 1)	1.94 (s, 3)	0.87 (t, 3)	0.51 (t, 3)

<sup>a)</sup> Zu **3b** und **e** vgl. Lit. <sup>7)</sup>. — <sup>b)</sup> Elektronenspektren von **3a** und **b**:  $\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 3.96 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), von **3e-g**:  $\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4.07 \pm 0.05 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). — <sup>c)</sup> In  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>d)</sup> In Octan. — <sup>e)</sup> KBr-Preßling. — <sup>f)</sup>  $\delta$ -Werte, int. TMS, [D<sub>6</sub>]Benzol, Raumtemp., korrigiert auf  $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.27$ . — <sup>g)</sup> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>  $\delta = 2.09$  (s, 3).

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung  $k_{ps}$  der Umsetzung von **1** mit **2** in Octan (Komplekonzentration 0.15 mmol/l)

Ausgangs-komplex	Temp. [°C]	[ <b>2</b> ] [mmol·l <sup>-1</sup> ]	$k_{ps} \cdot 10^3$ [s <sup>-1</sup> ]	Ausgangs-komplex	Temp. [°C]	[ <b>2</b> ] [mmol·l <sup>-1</sup> ]	$k_{ps} \cdot 10^3$ [s <sup>-1</sup> ]	
<b>1a</b>	-6.6	31.9	15.6	<b>1d</b>	-0.8	31.9	19.2	
	2.3	31.9	24.7		6.6	31.9	29.6	
	3.8	2.7	2.2		12.7	31.9	40.1	
	3.8	6.8	5.4		20.2	15.9	28.3	
	3.8	13.7	11.8		20.2	31.9	57.6	
	9.1	31.9	33.9		27.0	15.9	38.8	
	17.6	31.9	48.8		<b>1e</b>	-2.7	31.9	8.15
	21.9	31.9	60.4			3.6	31.9	11.90
27.2	15.9	36.9	3.8	7.0		2.60		
<b>1b</b>	-0.4	7.5	0.62	3.8		14.0	5.36	
		15.1	1.26	3.8		28.1	10.90	
		30.2	2.50	9.2		31.9	16.40	
	3.7	7.5	0.78	11.6		7.0	3.87	
		15.1	1.60	11.6		14.0	8.08	
		30.2	3.23	11.6		28.1	16.40	
	9.9	7.5	1.15	16.5		31.9	23.5	
		15.1	2.26	22.2	31.9	31.2		
		30.2	4.72	28.9	6.4	7.97		
	18.3	7.5	1.89	28.9	15.9	20.5		
		12.1	3.16	28.9	31.9	41.9		
		15.1	3.88	<b>1f</b>	0.1	31.9	3.29	
30.2	7.78	3.8	7.2		0.93			
23.0	3.0	1.03	3.8		14.3	1.93		
	7.5	2.46	3.8		28.6	3.82		
	15.1	4.66	5.9		31.9	4.75		
27.1	30.2	9.54	11.6		7.0	1.44		
	3.0	1.17	11.6		14.0	2.89		
	7.5	2.85	11.6		28.0	6.01		
9.9	15.1	5.69	11.9		31.9	6.87		
	30.2	10.90	17.8		31.9	9.56		
	31.4	3.0	1.44	23.5	31.9	12.90		
7.5		3.27	31.1	7.9	4.66			
15.1		6.16	31.1	15.9	9.26			
39.5	30.2	12.70	31.1	31.9	18.80			
	3.0	1.93	<b>1g</b>	3.8	6.7	0.26		
	7.5	4.50		3.8	13.5	0.50		
15.1	9.56	3.8		27.0	1.07			
<b>1c</b>	-14.3	31.9		38.6	13.4	31.9	2.26	
	-7.7	31.9		53.2	18.7	31.9	3.10	
	-3.4	31.9		63.4	23.5	15.2	2.00	
	-1.2	31.9		70.0	23.5	30.5	3.90	
	6.1	8.0		24.6	24.7	31.9	4.44	
	11.0	8.0		29.1	30.1	31.9	5.91	
	20.3	8.0		43.3	36.2	31.9	8.31	
			41.1		8.0	2.65		
			41.1		16.0	5.32		
	41.1	31.9	10.70					

**Literatur**

- <sup>1)</sup> III. Mittel.: *H. Fischer*, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- <sup>2)</sup> XVII. Mittel.: *K. H. Dötz* und *I. Pruskil*, *Chem. Ber.* **113** (1980), im Druck.
- <sup>3)</sup> *M. M. Taqui Khan* und *A. E. Martell*, *Homogenous Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 2, Academic Press, New York 1974.
- <sup>4)</sup> *H. Alper*, *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 2, Academic Press, New York 1978.
- <sup>5)</sup> *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*, *Coordination and Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim-New York 1977.
- <sup>6)</sup> *K. H. Dötz* und *C. G. Kreiter*, *J. Organomet. Chem.* **99**, 309 (1975).
- <sup>7)</sup> *K. H. Dötz*, *Chem. Ber.* **110**, 78 (1977).
- <sup>8)</sup> *K. H. Dötz* und *I. Pruskil*, *Chem. Ber.* **111**, 2059 (1978).
- <sup>9)</sup> *H. Fischer*, *J. Organomet. Chem.*, **170**, 309 (1979).
- <sup>10)</sup> *F. R. Kreißl*, *E. O. Fischer*, *C. G. Kreiter* und *H. Fischer*, *Chem. Ber.* **106**, 1262 (1973).
- <sup>11)</sup> *H. Fischer*, *E. O. Fischer*, *C. G. Kreiter* und *H. Werner*, *Chem. Ber.* **107**, 2459 (1974).
- <sup>12)</sup> Vgl. hierzu *J. F. Bunnett* in *E. S. Lewis*, *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, S. 405ff., Wiley-Interscience, New York 1974.
- <sup>13)</sup> *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*, *Top. Curr. Chem.* **67**, 107 (1976).
- <sup>14)</sup> *K. Noack* und *F. Calderazzo*, *J. Organomet. Chem.* **10**, 101 (1967).
- <sup>15)</sup> *D. L. Thorn* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2079 (1978).
- <sup>16)</sup> *J. B. Wilford*, *P. M. Treichel* und *F. G. A. Stone*, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 218.
- <sup>17)</sup> *E. O. Fischer*, *C. G. Kreiter*, *H. J. Kollmeier*, *J. Müller* und *R. D. Fischer*, *J. Organomet. Chem.* **28**, 237 (1971).
- <sup>18)</sup> *E. O. Fischer*, *B. Heckl*, *K. H. Dötz*, *J. Müller* und *H. Werner*, *J. Organomet. Chem.* **16**, P 29 (1969).
- <sup>19)</sup> *E. O. Fischer*, *A. Schwanzer*, *H. Fischer*, *D. Neugebauer* und *G. Huttner*, *Chem. Ber.* **110**, 53 (1977).
- <sup>20)</sup> *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).

[110/79]