

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von
Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen, XV¹⁾

Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, XX²⁾

Reaktionskinetischer Nachweis von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}_2]$ bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[(dimethyloxosulfonio)methanid]- chrom(0) mit tertiären Phosphanen

Helmut Fischer^{*a} und *Lothar Weber*^b

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 7. Dezember 1983

Pentacarbonyl[(dimethyloxosulfonio)methanid]chrom(0), $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**), reagiert mit tertiären Phosphanen PR_3 (**2**) ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(p)$) nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung zu Pentacarbonyl(phosphorylid)chrom(0)-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{PR}_3]$ (**3**), und Dimethylsulfoxid. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Art des Phosphans unabhängig. Die Aktivierungsparameter für die Reaktion in 1,1,2-Trichlorethan im Temperaturbereich von 39.6–68.0°C sind $\Delta H^\ddagger = 28.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = 12.7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Die Reaktion wird durch irreversible Dissoziation von OSMe_2 vom Komplex **1** eingeleitet. An das Carbenkohlenstoffatom des resultierenden Pentacarbonylmethylenchroms, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}_2]$, addiert sich dann **2** in einem raschen Folgeschritt unter Bildung von **3**. Ein Mechanismus über einen geschwindigkeitsbestimmenden $\text{Cr}-\text{CH}_2$ -Bindungsbruch kann ausgeschlossen werden. Diese Ergebnisse sind der erste Nachweis eines neutralen elektrophilen Carbonylmethylen-Komplexes.

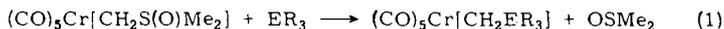
Kinetic and Mechanistic Investigations of Transition Metal Complex Reactions, XV¹⁾

Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XX²⁾

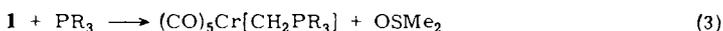
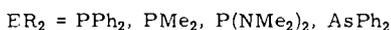
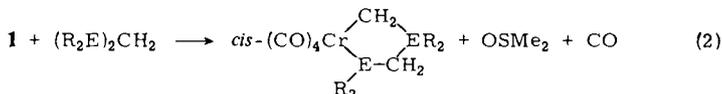
Kinetic Evidence of $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}_2]$ in the Reaction of Pentacarbonyl[(dimethyloxosulfonio)-methanid]chromium(0) with Tertiary Phosphanes

Pentacarbonyl[(dimethyloxosulfonio)methanid]chromium(0), $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Me}_2]$ (**1**), reacts with tertiary phosphanes PR_3 (**2**) ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(p)$) to give pentacarbonyl(phosphonium ylide)chromium(0) complexes, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{PR}_3]$ (**3**), and dimethyl sulfoxide according to the first-order rate law. The reaction rate is independent on the type of the phosphane. The activation parameters for the reaction in 1,1,2-trichloroethane in the temperature range 39.6 to 68.0°C are $\Delta H^\ddagger = 28.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\Delta S^\ddagger = 12.7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The reaction is initiated by irreversible dissociation of OSMe_2 from **1**. Addition of **2** to the carbene carbon of the resulting pentacarbonylmethylenchromium, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}_2]$, yields **3** in a fast succeeding step. A mechanism involving rate determining dissociation of the $\text{Cr}=\text{CH}_2$ bond can be excluded. These results represent the first evidence of a neutral, electrophilic carbonylmethylene complex.

Pentacarbonyl[(dimethyloxosulfonio)methanid]chrom(0) (**1**) bildet mit tertiären Phosphanen und Arsanen Phosphor- bzw. Arsenylid-Komplexe (Gleichung 1)³⁾. Neuartige Chelat-Komplexe entstehen bei der Reaktion von **1** mit Methylenebis(phosphanen) und -(arsanen) (Gleichung 2)⁴⁾.



1



2

3

2, 3	a	b	c	d
R	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-(p)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-(p)$	Ph	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-(p)$

Zur Klärung des Ablaufs dieser Reaktionen führten wir kinetische Untersuchungen anhand der Umsetzung von **1** mit Triphenylphosphan und *p*-substituierten Triarylphosphanen **2** durch (Gleichung 3).

Die Umsetzung von **1** mit **2** im Überschuß verläuft quantitativ, allerdings beobachtet man, daß neben dem Phosphorylid-Komplex **3** noch geringe Mengen des jeweiligen Pentacarbonyl(triarylphosphan)-Komplexes **6** gebildet werden. Da die spektroskopisch bestimmten Ausbeuten an **6** jedoch in allen Fällen deutlich unter 5% lagen, wurden die kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Gl. (3) nicht beeinträchtigt. Wegen der Unlöslichkeit von **1** in unpolaren, nicht polarisierbaren Solventien wurden das polare, aber nur schwach koordinierende 1,1,2-Trichlorethan sowie Toluol als Lösungsmittel verwendet. Alle kinetischen Messungen wurden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung (**2**: **1**-Verhältnis ≥ 10) durchgeführt.

In der Tabelle sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Abwesenheit von Dimethylsulfoxid im Solvens von der Komplexkonzentration, der Phosphankonzentration sowie der Art des Phosphans unabhängig ist. Die Substitution von OSMe_2 in **1** durch PR_3 läßt sich unter diesen Bedingungen somit durch das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben:

$$-d[\mathbf{1}]/dt = k_{ps}[\mathbf{1}]$$

Beim Auftragen von $\log(k_{ps}/T)$ gegen $1/T$ erhält man im vermessenen Temperaturbereich von 39.6 – 68.0°C eine Gerade (Korrelationskoeffizient -0.9998), aus der sich für die Reaktion in 1,1,2-Trichlorethan die folgenden Aktivierungsparameter (95%-Vertrauensgrenzen in Klammern) errechnen.

$$\Delta H^\ddagger = 28.1 (0.6) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 12.7 (1.9) \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 24.0 (1.2) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (bei } 50^\circ\text{C)}$$

In Toluol erfolgt die Umsetzung bei 61.4°C um 48% langsamer als im polareren 1,1,2-Trichlorethan. Ein geringer Zusatz von Dimethylsulfoxid zur Reaktionslösung in 1,1,2-Trichlorethan führt zu einer signifikanten Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung (Tabelle). In reinem Dimethylsulfoxid wird nicht mehr **3** gebildet, man erhält vielmehr ein Gemisch aus dem Pentacarbonyl(phosphan)- und dem Tetracarbonyl(diphosphan)-Komplex.

Tabelle: Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} der Umsetzung von **1** mit PR_3 (**2**)

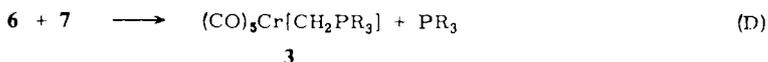
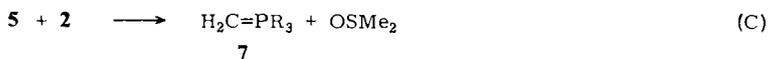
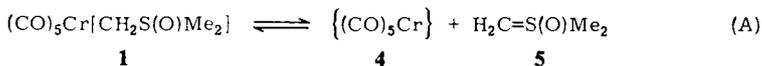
R	Solvens ^{a)}	[1] ₀ (mol/l)	[2] ₀ (mol/l)	[OSMe ₂] ₀ (mol/l)	Temp. (°C)	$k_{ps} \cdot 10^3$ (s ⁻¹)
C ₆ H ₄ OMe-(<i>p</i>)	Tri	0.015	0.30	0	62.0	2.00
C ₆ H ₄ Me-(<i>p</i>)	Tri	0.015	0.30	0	62.0	2.25
C ₆ H ₄ Cl-(<i>p</i>)	Tri	0.015	0.30	0	62.0	2.27
C ₆ H ₅	Tri	0.015	0.30	0	39.6	0.0988
		0.015	0.30	0	45.0	0.204
		0.015	0.30	0	51.4	0.500
		0.015	0.30	0	56.4	0.977
		0.015	0.30	0.075	56.4	0.874
		0.015	0.30	0.15	56.4	0.826
		0.015	0.30	0.30	56.4	0.733
		0.015	0.30	0.40	56.4	0.687
		0.010	0.40	0	62.0	2.14
		0.015	0.20	0	62.0	2.17
		0.015	0.30	0	62.0	2.18
		0.015	0.40	0	62.0	2.10
		0.015	0.60	0	62.0	2.09
		0.020	0.40	0	62.0	2.03
		0.015	0.30	0	68.0	4.45
C ₆ H ₅	Tol	0.005	0.20	0	61.4	1.04
		0.010	0.10	0	61.4	0.986
		0.010	0.20	0	61.4	1.00

^{a)} Tri = 1,1,2-Trichlorethan, Tol = Toluol.

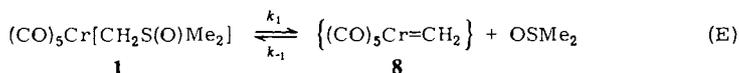
Das Gesetz erster Ordnung sowie die Aktivierungsparameter deuten auf einen dissoziativen Mechanismus hin. Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kommen dafür entweder der Bruch der Cr-CH₂- (Schema 1) oder der CH₂-S(O)Me₂-Bindung (Schema 2) in Frage.

Bei einem Reaktionsablauf nach Schema 1 erfolgt zunächst die Abspaltung von H₂C=S(O)Me₂ vom Komplex **1** unter Bildung des Fragments „(CO)₅Cr“ (**4**) (A in Schema 1). Diese Reaktion stellt im Prinzip die Umkehrung der Darstellung von **1** aus (CO)₅Cr(THF) und **5** dar. Durch Blitzlichtphotolyse von (CO)₆Cr in Cyclohexan/Acetonitril bzw. Cyclohexan/Aceton erzeugtes **4** reagiert rasch unter Anlagerung von Acetonitril [$k_2 = (1.6-1.7) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] bzw. Aceton [$k_2 = (1.0-1.7) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] an die freie Koordinationsstelle⁵⁾. In der gleichen Größenordnung dürften auch die Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von PR_3 (**2**), H₂C=S(O)Me₂

Schema 1



Schema 2



(5) und $\text{H}_2\text{C}=\text{PR}_3$ (7) an das Pentacarbonylfragment 4 liegen. Da 2 jedoch im Vergleich zu den nur als Zwischenstufen auftretenden Verbindungen 5 und 7 in sehr großem Überschuß vorliegt, ist anzunehmen, daß nahezu ausschließlich 2 an 4 addiert wird (B in Schema 1). Die Teilreaktion C ist denkbar, die Darstellung von 3 durch Umsetzung von 6 mit 7 in Tetrahydrofuran wurde von *Kaska* et al. beschrieben⁶⁾. Trotzdem kann ein Reaktionsablauf nach Schema 1 aufgrund der folgenden Beobachtungen ausgeschlossen werden:

(a) Der Komplex 1 reagiert auch mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ unter Bildung von 3 [$\text{PR}_3 = \text{P}(\text{OMe})_3$]. Freies $\text{H}_2\text{C}=\text{P}(\text{OMe})_2$ ist hingegen nicht beständig.

(b) Die Umsetzung von 1 mit 2c (Verhältnis 1:1) liefert ca. 60–70% 3c. Die Ausbeute an 3c ändert sich auch in Gegenwart der doppelt molaren Menge an Isobutyraldehyd nicht wesentlich. Wittig-Reaktionsprodukte werden nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu erhält man bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ bei 70°C mit einer Lösung, die äquimolare Mengen von 1, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{PPh}_3]$ und Isobutyraldehyd in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ enthält, 72 ± 5% 3-Methyl-1-buten. Der Komplex 3c ist ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar³⁾. Im Reaktionsverlauf nach Schema 1 gebildete Phosphorylide sollten somit durch den Aldehyd wirkungsvoll abgefangen und die Bildung von 3 verhindert werden.

(c) Die Teilreaktion (D) ist wesentlich langsamer als die Gesamtreaktion (Gl. 3). Bei 61.4°C hat sich nach 4.5 h in Toluol weniger als 4% $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{PPh}_3]$ ($c_0 = 0.005 \text{ mol/l}$) mit $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ ($c_0 = 0.15 \text{ mol/l}$) zu 3c umgesetzt. Die Halbwertszeit der Reaktion Gl. (3) beträgt dagegen bei der gleichen Temperatur 680 s.

(d) Die Bildung von 3 aus 1 und 2 erfolgt auch in 1,1,2-Trichlorethan nahezu quantitativ. $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ reagiert jedoch bereits bei Raumtemperatur mit 1,1,2-Trichlorethan praktisch augenblicklich unter Salzbildung (vgl. hingegen C).

Bei einem Reaktionsverlauf nach Schema 2 erfolgt im ersten Reaktionsschritt der Bruch der $\text{CH}_2\text{-S(O)Me}_2$ -Bindung. Eine Rückreaktion $3 \rightarrow 8 + \text{PR}_3$, entsprechend einer Dissoziation von PR_3 vom Phosphorylid-Komplex, kann vernachlässigt werden, da $3c$ in Anwesenheit eines 10fach molaren Überschusses von $\text{P}(n\text{Bu})_3$ bei 60°C in 1,1,2-Trichlorethan innerhalb weniger Minuten zu Tetracarbonyl(diphosphan)chrom-Komplexen reagiert. In Anwesenheit eines 1.5fach molaren Überschusses erfolgt die Reaktion wesentlich langsamer. In beiden Fällen gibt es IR-spektroskopisch keine Hinweise für einen $\text{PPh}_3/\text{P}(n\text{Bu})_3$ -Austausch. Eine Rückbildung von 1 läßt sich bei $3c$ auch nach 5 Stunden bei 60°C in reinem Dimethylsulfoxid nicht nachweisen.

Unter Verwendung der Bodenstein-Näherung und unter der Annahme, daß der erste Schritt (Gleichung E) reversibel ist, erhält man für Schema 2 das Geschwindigkeitsgesetz (G).

$$v = -d[1]/dt = \frac{k_1 k_2 [\text{PR}_3]}{k_{-1} [\text{OSMe}_2] + k_2 [\text{PR}_3]} [1] \quad (\text{G})$$

(G) vereinfacht sich für den Fall $k_{-1} [\text{OSMe}_2] \ll k_2 [\text{PR}_3]$ (Abwesenheit von OSMe_2 in der Reaktionslösung, hohe PR_3 -Konzentration) zu einem Gesetz erster Ordnung: $v = k_1 [1]$. Sind hingegen $k_{-1} [\text{OSMe}_2]$ und $k_2 [\text{PR}_3]$ annähernd gleich groß (Zusatz von Dimethylsulfoxid zur Reaktionslösung und Verringerung der Phosphorkonzentration), dann ergibt sich unter der Bedingung, daß $[\text{OSMe}_2]$ und $[\text{PR}_3]$ praktisch konstant gehalten werden:

$$k_{\text{ps}} = \frac{k_1 k_2 [\text{PR}_3]}{k_{-1} [\text{OSMe}_2] + k_2 [\text{PR}_3]} \quad (\text{H})$$

und

$$1/k_{\text{ps}} = \frac{k_{-1} [\text{OSMe}_2]}{k_1 k_2 [\text{PR}_3]} + \frac{1}{k_1} \quad (\text{I})$$

Trägt man bei konstanter Phosphorkonzentration den Kehrwert der experimentell ermittelten k_{ps} -Werte gegen $[\text{OSMe}_2]_0$ auf, so resultiert tatsächlich eine Gerade (Korrelationskoeffizient 0.9996). Daraus errechnen sich $k_1 = 0.935 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (experimenteller Wert: $k_{\text{ps}} = 0.977 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, Abweichung $< 5\%$) und $k_2 = 3.67 \cdot k_{-1}$. Diese Ergebnisse scheinen eine reversible Dissoziation von OSMe_2 von 1 im ersten Reaktionsschritt (Schema 2) zu bestätigen. In Abwesenheit von PR_3 sollte dann allerdings in 1 gebundenes OSMe_2 gegen freies $\text{OS}(\text{CD}_3)_2$ austauschbar sein. Die Thermolyse von 1 bei 60°C in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{OS}(\text{CD}_3)_2$ -(1:1)- bzw. 1,1,2-Trichlorethan/ $\text{OS}(\text{CD}_3)_2$ -(5:1)-Solvensgemischen zeigt jedoch, daß das Integralverhältnis der CH_2 - und $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ -Resonanzen des gebundenen Schwefelylid-Liganden im Verlauf der gesamten Zersetzungsdauer konstant bleibt, d. h. kein Ersatz von koordiniertem $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$ durch freies $\text{OS}(\text{CD}_3)_2$ stattfindet. Der Reaktionsschritt (E) ist also nicht reversibel: $k_{-1} = 0$. Als organisches Hauptprodukt der Thermolyse läßt sich Dimethylsulfoxid nachweisen.

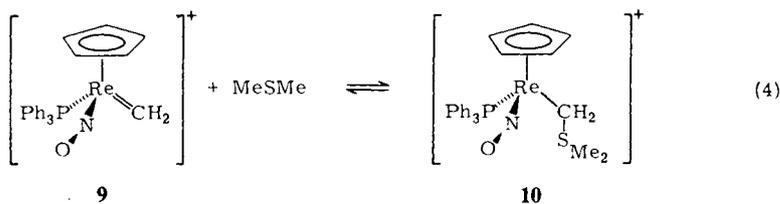
Die Geschwindigkeiten der Reaktion von Gl. (3) und die der thermischen Zersetzung von 1 nehmen mit steigendem Anteil von freiem Dimethylsulfoxid in den Solvensgemischen deutlich ab. Dieser Effekt, der nicht auf eine Reversibilität des Reaktionsschritts (E) zurückgeführt werden kann, läßt sich mit einer Stabilisierung des Grundzustands

von **1** durch spezifische Wechselwirkung mit freiem OSMe_2 erklären. Damit im Einklang steht, daß die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der stark dipolaren Verbindung **1** (**1** ist in unpolaren, nicht polarisierbaren Solventien unlöslich!) in Toluol bei Zusatz von OSMe_2 geringfügig nach tieferen Wellenzahlen verschoben werden.

Diese Ergebnisse deuten auf das intermediäre Auftreten von Pentacarbonylmethylenchrom bei der Reaktion von **1** mit Phosphanen hin. Prinzipiell ist nicht vollständig auszuschließen, daß im ersten Reaktionsschritt gebildetes **8** zunächst ein Solvensmolekül addiert, das dann nachfolgend wieder durch PR_3 verdrängt wird. Dagegen sprechen jedoch die schlechten Koordinationseigenschaften von 1,1,2-Trichlorethan und Toluol und der beobachtete Solvenseffekt: bei 61.4°C reagiert **1** mit **2c** in 1,1,2-Trichlorethan nur um 93% schneller als in Toluol.

Die Irreversibilität des Reaktionsschrittes (E) (Schema 2, $k_{-1} = 0$) überrascht nicht, da der Diphenylcarben-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$ mit Dimethylsulfoxid ebenfalls nicht unter Addition von OSMe_2 an das Carbenkohlenstoffatom und Bildung eines Schwefelylid-Komplexes reagiert, sondern – wahrscheinlich über einen nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms von OSMe_2 am C(Carben)-Atom – unter Metathese. Als Produkte lassen sich Benzophenon (88%)⁷⁾ und $(\text{CO})_5\text{W}[\text{SMe}_2]$ (69%)⁸⁾ isolieren. Auch die Umsetzung von **1** mit **2c** in Dimethylsulfoxid führt nicht mehr zu **3**³⁾. Man erhält vielmehr Mono- und Bis(phosphan)-Komplexe, möglicherweise über einen nucleophilen Angriff von OSMe_2 am intermediär gebildeten **8**. Das als Produkt dieser Reaktion neben OCH_2 und SMe_2 gebildete Fragment **4** addiert dann entweder rasch direkt PPh_3 (vgl. Reaktion B) oder zunächst OSMe_2 , wobei dann in einem nachfolgenden langsameren Schritt koordiniertes OSMe_2 durch PPh_3 substituiert wird. Auf ähnliche Weise dürfte auch das bei der Reaktion von Gl. (3) in geringen Mengen entstehende **6** gebildet werden. Damit stimmt überein, daß die Ausbeute an **6** relativ zu der an **3** mit zunehmender Dimethylsulfoxid-Konzentration in der Reaktionslösung ansteigt (bei abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit).

Im Gegensatz zu diesen Befunden beobachtet man bei dem kationischen Methylen-Komplex **9** reversible Addition von SMe_2 an das Methylenkohlenstoffatom (Gl. 4)⁹⁾.



Analog **1** reagiert **10** mit Triphenylphosphan unter Ersatz von SMe_2 durch PPh_3 , wahrscheinlich unter Durchlaufen der Methylenstufe **9**. Der isolierbare Komplex **9** addiert PPh_3 ebenfalls unter Bildung des entsprechenden Phosphorylid-Komplexes¹⁰⁾. Die Addition von Phosphanen an das Carbenkohlenstoffatom (analog F, Schema 2) ist eine bei elektrophilen Carben-Komplexen häufig beobachtete Reaktion, die auch gelegentlich als Nachweis der Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms verwendet wird. Im Fall von (Alkoxy-carben)chrom- und -wolfram-Komplexen ist die Adduktbildung reversibel¹¹⁾.

Neben der in Form des BF_4^- - oder PF_6^- -Salzes isolierbaren Verbindung **9**^{10,12)} wurden elektrophile Methylen-Komplexe bei einer Reihe von Reaktionen [z. B. Cyclopropanierung, Gleichgewichtseinstellung Methyl(phosphan)- \rightleftharpoons Hydrido(phosphorylid)-Komplex] als reaktive Zwischenstufen postuliert¹³⁾ und in wenigen Fällen auch spektroskopisch charakterisiert¹⁴⁾. In der Regel handelt es sich dabei um kationische, durch starke Donatoren (z. B. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, PR_3 oder $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$) am Ligandmetallfragment stabilisierte Komplexe. Mit **8** konnte nun auch ein neutraler, elektrophiler Carbonylmethylen-Komplex nachgewiesen werden, der neben der Methylengruppe ausschließlich Kohlenmonoxid-Liganden aufweist. Unsere kinetischen Ergebnisse stützen auch das von *Helquist* et al. postulierte Auftreten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{C}(\text{H})\text{R}^1]^+$ als Zwischenstufe bei der thermischen Cyclopropanierung von Olefinen mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CHR}^1\text{SMe}_2)]^+$ ^{13h-i)} sowie die Vermutung, daß bei Komplexen des Typs $\text{L}_m\text{M}-\text{CR}^1\text{-R}^2\text{OR}^3$ sowohl der säureinduzierte Austausch von OR^3 durch andere Nucleophile (Halogene, $\text{SR} \dots$) als auch die Cyclopropanierung von Olefinen mit Hilfe von nur schwach koordinierenden Säuren ebenfalls über $[\text{L}_m\text{M}=\text{CR}^1\text{R}^2]^+$ -Zwischenstufen ablaufen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. P. Hofmann für Diskussionen und $\text{OS}(\text{CD}_3)_2$ und Herrn Dipl.-Chem. A. Zellner für $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und N_2 -gesättigt. Die Verbindungen **1**¹⁵⁾, **2a**¹⁶⁾, **2b**¹⁷⁾ und **2d**¹⁶⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt, **2c** war ein Produkt der Fa. Merck.

Kinetische Messungen wurden mit infrarotspektrometrischen Methoden (Perkin-Elmer-Spektrometer 580) durchgeführt. Abgewogene Proben von **1** wurden in den berechneten Volumina an temperierten Reaktionslösungen (PR_3 bzw. PR_3 und OSMe_2 in 1,1,2-Trichlorethan oder PPh_3 in Toluol) schnell gelöst, die Lösung dann unmittelbar in die thermostatisierte IR-Küvette übergeführt und anschließend die Konzentrationsabnahme von **1** mit Hilfe der A_1 -Absorption von **1** bei 2053.5 cm^{-1} kontinuierlich über einen Zeitraum von 7–10 Halbwertszeiten ermittelt. Die Temperatur wurde in der IR-Küvette während der Umsetzungen mit vorher geeichten Thermistoren bestimmt (Genauigkeit $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Der Zusammenhang zwischen $\log(E_t - E)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E = Extinktion nach Ende der Umsetzung) und der Zeit t war mindestens im Bereich der ersten drei Halbwertszeiten (entsprechend 87.5% Umsatz von **1**) linear (Korrelationskoeffizient besser als -0.9996). Der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten (mindestens innerhalb von 5% reproduzierbar) wurden die ersten drei Halbwertszeiten zugrundegelegt. Die in der Tabelle enthaltenen Konstanten stellen Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen unter gleichen Bedingungen dar.

Die Reaktionen von $(\text{CO})_3\text{Cr}[\text{PPh}_3]$ mit $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ in Toluol und von **3c** ($c_0 = 0.02 \text{ mol/l}$) mit $\text{P}(n\text{Bu})_3$ in 1,1,2-Trichlorethan wurden in thermostatisierten IR-Küvetten durch wiederholte Aufnahme des IR-Spektrums im Bereich $2100-2000$ bzw. $2100-1850 \text{ cm}^{-1}$ in definierten Zeitabständen verfolgt.

- 1) XIV. Mittel.: *H. Fischer*, *Angew. Chem.* **95**, 913 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 874 (1983).
- 2) XIX. Mittel.: *L. Weber* und *R. Boese*, *Angew. Chem.* **95**, 510 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 498 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 620.
- 3) *L. Weber*, *J. Organomet. Chem.* **131**, 49 (1977).
- 4) ^{4a)} *L. Weber*, *D. Wewers*, *W. Meyer* und *R. Boese*, *Chem. Ber.* **117**, 732 (1984). – ^{4b)} *L. Weber*, *R. Boese* und *W. Meyer*, *Angew. Chem.* **94**, 938 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 926 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1934.
- 5) *J. M. Kelly*, *D. V. Bent*, *H. Hermann*, *D. Schulte-Frohlinde* und *E. Koerner von Gustorf*, *J. Organomet. Chem.* **69**, 259 (1974).
- 6) *W. C. Kaska*, *D. K. Mitchell*, *R. F. Reichelderfer* und *W. D. Korte*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2847 (1974).
- 7) *C. P. Casey*, *T. J. Burkhardt*, *C. A. Bunnell* und *J. C. Calabrese*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2127 (1977).
- 8) *H. Fischer* und *S. Zeuner*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) *F. B. McCormick* und *J. A. Gladysz*, *J. Organomet. Chem.* **218**, C 57 (1981).
- 10) *W.-K. Wong*, *W. Tam* und *J. A. Gladysz*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5440 (1979).
- 11) ^{11a)} *H. Fischer*, *E. O. Fischer*, *C. G. Kreiter* und *H. Werner*, *Chem. Ber.* **107**, 2459 (1974). – ^{11b)} *H. Fischer*, *J. Organomet. Chem.* **170**, 309 (1979).
- 12) ^{12a)} *W. Tam*, *G.-Y. Lin*, *W.-K. Wong*, *W. A. Kiel*, *V. K. Wong* und *J. A. Gladysz*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 141 (1982). – ^{12b)} *J. H. Merrifield*, *C. E. Strouse* und *J. A. Gladysz*, *Organometallics* **1**, 1204 (1982).
- 13) ^{13a)} *P. W. Jolly* und *R. Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5044 (1966). – ^{13b)} *M. L. H. Green*, *M. Ishaq* und *R. N. Whiteley*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1508. – ^{13c)} *T. C. Flood*, *F. J. DiSanti* und *D. L. Miles*, *Inorg. Chem.* **15**, 1910 (1976). – ^{13d)} *P. E. Riley*, *C. E. Capshaw*, *R. Pettit* und *R. E. Davis*, *Inorg. Chem.* **17**, 408 (1978). – ^{13e)} *N. J. Cooper* und *M. L. H. Green*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1121. – ^{13f)} *M. Canestrari* und *M. L. H. Green*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1789. – ^{13g)} *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **250**, 319 (1983). – ^{13h)} *S. Brandt* und *P. Helquist*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6473 (1979). – ¹³ⁱ⁾ *E. J. O'Connor* und *P. Helquist*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1869 (1982).
- 14) ^{14a)} *M. Brookhart*, *J. R. Tucker*, *T. C. Flood* und *J. Jensen*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1203 (1980). – ^{14b)} *S. E. Kegley*, *M. Brookhart* und *G. R. Husk*, *Organometallics* **1**, 760 (1982).
- 15) *L. Weber*, *J. Organomet. Chem.* **105**, C 9 (1976).
- 16) *F. G. Mann* und *E. J. Chaplin*, *J. Chem. Soc.* **1937**, 527.
- 17) *A. Michaelis*, *Liebigs Ann. Chem.* **315**, 43 (1901).

[396/83]