

- [11] B. KAMBER & W. RITTEL, *Helv.* **51**, 2061 (1968).  
 [12] J. HONZL & J. RUDINGER, *Coll. czech. chem. Commun.* **26**, 2333 (1961).  
 [13] R. B. WOODWARD, R. A. OLOFSON & H. MAYER, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1010 (1961).  
 [14] F. WEYGAND, D. HOFFMANN & E. WÜNSCH, *Z. Naturforsch.* **27b**, 426 (1966).  
 [15] D. WEGMANN, C. TOMLINSON & W. SIMON, «*Microchemical Journal Symposium Series*», Vol. II, «*Microchemical Techniques*», S. 1069, University Park 1961, N. D. Cheronis ed., New York and London 1962.  
 [16] M. A. KUMAR, E. SLACK, A. EDWARDS, H. A. SOLIMAN, A. BAGHDIAZT, G. V. FOSTER & I. MACINTYRE, *J. Endocrinol.* **33**, 469 (1965).  
 [17] E. VON ARX & R. NEHER, *J. Chromatog.* **72**, 329 (1963).  
 [18] E. SCHRÖDER & K. LÜBKE, «*The Peptides*», Academic Press, New York 1965.  
 [19] D. H. SPACKMAN, W. H. STEIN & S. MOORE, *Analyt. Chemistry* **30**, 1190 (1958).

## 118. Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen

11. Mitteilung [1]

### Die Bildung von Tetrakis(triäthylphosphit)nickel(0) aus Nickelocen — eine Reaktion dritter Ordnung

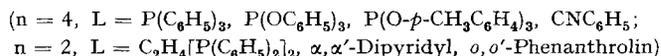
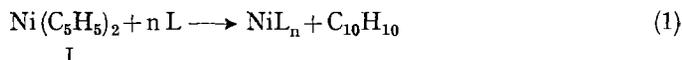
von H. Werner, V. Harder und E. Deckelmann

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(5. IV. 68)

*Summary.* Nickelocene  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  reacts with triethylphosphite in dioxane at 50–70° to give  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$ . Kinetic studies confirm a third-order rate law for this ligand substitution process with the activation parameters  $E_a = 6.8$  kcal/mole and  $\Delta S^\ddagger = -53.8$  e.u. The mechanistic implications of these results are discussed.

Bei der Suche nach neuen Syntheseverfahren für Metall(0)-Komplexe des Typs  $\text{ML}_n$  (L =  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Donor) wurden wir auf Arbeiten von BEHRENS [2] und OLECHOWSKI [3] aufmerksam, in denen über die Darstellung entsprechender Nickel-Verbindungen gemäss Gleichung (1) berichtet wurde.



Es war auffallend, dass die Bildung der angegebenen Reaktionsprodukte  $\text{NiL}_n$  teilweise schon unter sehr milden Temperaturbedingungen erfolgte.

Wir interessierten uns im Zusammenhang mit früheren Arbeiten über Umsetzungen von I mit Elektronenmangel-Verbindungen [4] zunächst vor allem für den Mechanismus dieser bemerkenswerten Ligandenverdrängungsreaktion. Als substituierenden Liganden L wählten wir Triäthylphosphit. Die Darstellung von  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$  (II), durch Reduktion von  $\text{NiX}_2$  bzw.  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_2\text{X}_2$  (X = Halogen) in Gegenwart von  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , war bereits vorher beschrieben worden [5] [6].

**Kinetische Untersuchungen.** – Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion von I mit  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  gründete sich auf spektrophotometrische Messungen. Nickelocen besitzt ein Absorptionsmaximum bei 690 nm [7], während der Triäthylphosphit-Komplex im sichtbaren Spektralbereich praktisch nicht absorbiert. Mit Hilfe eines Filterzusatzes 691 nm zum Photometer «EPPENDORF» konnte daher die Abnahme der Konzentration des Ausgangskomplexes I sehr genau verfolgt werden. Eine gleichzeitige Registrierung des Gesamtspektrums von 400–800 nm garantierte den eindeutigen Verlauf der Reaktion.

Da orientierende Versuche gezeigt hatten, dass die Bildung von II in polaren schneller als in unpolaren Lösungsmitteln erfolgte, wurde Dioxan als Solvens für die kinetischen Untersuchungen verwendet. Edukte und Produkte sind darin sehr gut löslich. Die Reaktionstemperatur wurde so gewählt, dass die Geschwindigkeitsmessungen stets unter Bedingungen pseudoerster Ordnung durchgeführt werden konnten. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ps}$  folgte der Gleichung

$$\lg [I]_t = -\frac{k_{ps}}{2,303} t + \lg [I]_0 \quad (2)$$

wobei für  $\lg [I]_t = \lg(E_t - E_\infty)$  und für  $\lg [I]_0 = \lg(E_0 - E_\infty)$  eingesetzt wurde ( $E =$  Extinktion bei 691 nm).

Beim Auftragen der  $k_{ps}$ -Werte gegen die Phosphitkonzentration  $[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$  resultierten überraschenderweise nicht Geraden, sondern Exponentialkurven (siehe Fig. 1), so dass ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung (d.h. jeweils 1. Ordnung in bezug auf die Konzentration von I und  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) auszuschliessen war. Ein sehr guter linearer Zusammenhang zeigte sich dagegen für  $k_{ps}$  und  $[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^2$  (siehe Fig. 2).

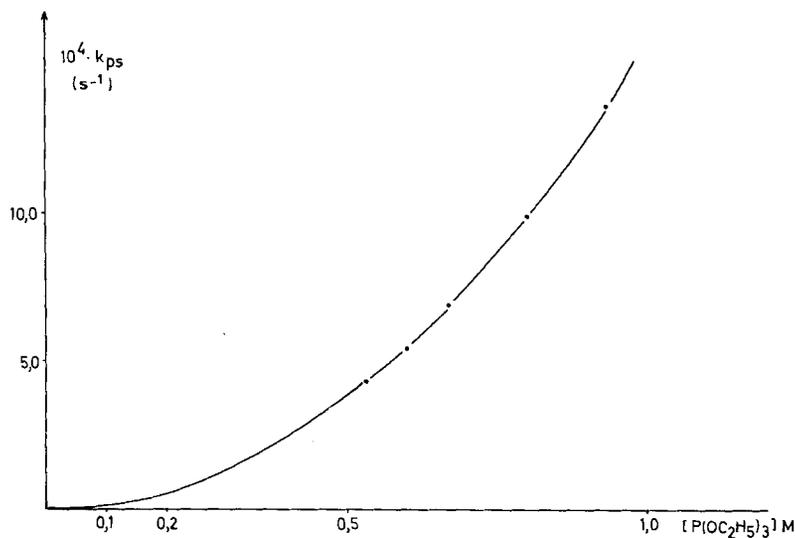


Fig. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung  $k_{ps}$  von der Triäthylphosphit-Konzentration ( $t = 70,0^\circ$ )

Für die Bildung von II gemäss Gleichung (1) ist damit das folgende Geschwindigkeitsgesetz belegt:

$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = \frac{d[\text{II}]}{dt} = k[\text{I}] [\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^2. \quad (3)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ps}$  und  $k$  sind in einer Tabelle zusammengestellt.

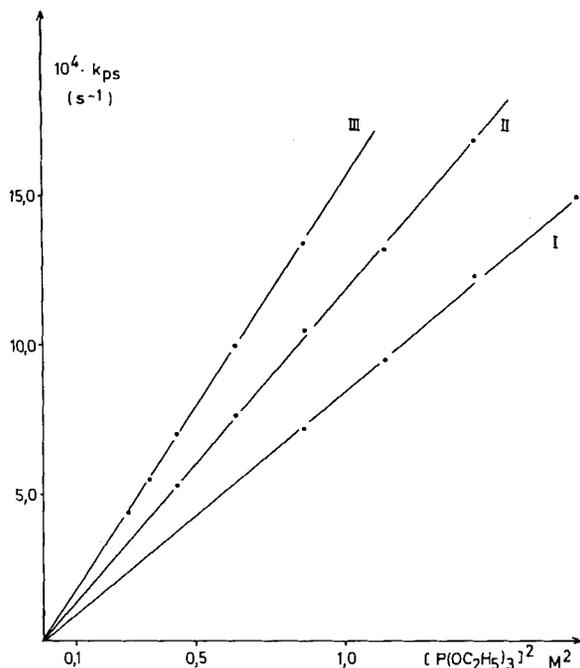


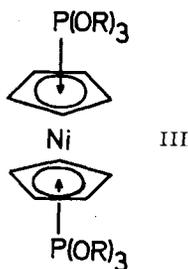
Fig. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung  $k_{ps}$  von dem Quadrat der Triäthylphosphit-Konzentration (I:  $t = 50,0^\circ$ ; II:  $t = 60,3^\circ$ ; III:  $t = 70,0^\circ$ )

Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung  $k_{ps}$  und dritter Ordnung  $k$  der Reaktion von  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (I) und  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  in Dioxan

[I] (Mol/l)	$[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ (Mol/l)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	$10^4 \cdot k_{ps}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$10^4 \cdot k$ ( $\text{l}^2/\text{Mol}^2 \cdot \text{s}$ )
0,0266	0,933	50,0	7,1	
0,0266	1,067	50,0	9,4	
0,0266	1,200	50,0	12,2	
0,0266	1,333	50,0	14,8	
0,0266	1,467	50,0	18,1	8,3
0,0266	0,667	60,3	5,2	
0,0266	0,800	60,3	7,55	
0,0266	0,933	60,3	10,4	
0,0266	1,067	60,3	13,05	
0,0266	1,200	60,3	16,7	11,7
0,0266	0,533	70,0	4,3	
0,0266	0,600	70,0	5,4	
0,0266	0,667	70,0	6,9	
0,0266	0,800	70,0	9,85	
0,0266	0,933	70,0	13,3	15,5



resultiert<sup>1)</sup>. Vorschlag a) würde genau diesem allgemeinen Schema entsprechen. Die Tatsache, dass die Aktivierungsenergie für die Umsetzung I mit  $P(OC_2H_5)_3$  positiv ist, könnte somit eher auf einen Mechanismus gemäss b) hindeuten. Mit der Bildung einer primären Zwischenverbindung  $B'$  stände auch die ausserordentlich stark negative Aktivierungsentropie in Einklang, die anzeigt, dass im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes möglicherweise mehr als nur eine neue Bindung geknüpft wird. Es wäre denkbar, dass bei der Bildung von  $B'$  die Phosphit-Molekeln bevorzugt mit den Fünfringliganden in Wechselwirkung treten (siehe III), was zu einer Schwächung der  $Ni-C_5H_5$ -Bindungen führen und den raschen Verlauf der weiteren Substitution erklären könnte. Ähnliche Überlegungen waren bereits kürzlich von uns im Zusammenhang mit kinetischen Untersuchungen über Umsetzungen von Hexaalkylborazol-chrom-tricarbonylen mit P-Donoren diskutiert worden [9].



Die Ergebnisse der bisher durchgeführten Versuche geben naturgemäss keine genauere Auskunft über die Anzahl und die Zusammensetzung der nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entsprechend a) oder b) gebildeten Zwischenstufen. Ungeklärt ist vorerst auch der Verbleib der Cyclopentadienylreste, die eventuell dimerisiert werden oder aber mit Phosphit- bzw. Solvens-Molekeln reagieren könnten.

Die Darstellung von Metall(0)-Komplexen  $ML_n$  ausgehend von  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen ist nicht nur auf  $M = Ni$  beschränkt. Analoge Palladium-Komplexe  $PdL_n$  ( $L = PR_3, CNR$ ) sind unter ähnlich schonenden Bedingungen durch Umsetzung von  $(\pi-C_5H_5)_2Pd(\pi-C_3H_5)$  oder  $(\pi-C_5H_5)Pd(\pi-C_6H_9)$  mit  $L$  zugänglich [10]. Die Synthese von  $PtL_n$  sollte unter Verwendung von  $Pt(\pi-C_3H_5)_2$  – einer «Offen-Sandwich»-Verbindung – als Ausgangssubstanz gelingen. Untersuchungen über Anwendungsbereich und Mechanismus dieser Reaktionen sind zur Zeit im Gange. Sie sollen auch der Beantwortung der Frage dienen, ob der hier beschriebene und vorher hinsichtlich seines Ablaufes noch nicht näher studierte Ligandenverdrängungsprozess tatsächlich durch einen trimolekularen Primärschritt eingeleitet wird.

**Experimentelles.** – Die kinetischen Untersuchungen wurden unter völligem Ausschluss von Luft durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $Ni(C_5H_5)_2$  und  $P(OC_2H_5)_3$  wurden vor ihrer Verwendung durch mehrfache Sublimation bzw. Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte stets direkt in den Küvetten (110-QS, Schichtdicke 10 mm) des Photometers «EPPENDORF». Am Startpunkt einer Messung wurde zu 2 ml einer thermostatisierten, 0,0532-molaren Lösung von Nickelocen in Dioxan eine bestimmte Menge Phosphit gegeben und danach die Reaktionsmischung mit dem Lösungsmittel auf genau 4 ml auf-

<sup>1)</sup> Ein klassisches Beispiel hierfür ist die Reaktion von  $NO$  und  $O_2$ ; siehe [8].

gefüllt. Die Halterung der Küvette war mit einem Thermostaten verbunden; die Temperaturkonstanz betrug  $\pm 0,1^\circ$ . Die Ableseung der Extinktionswerte erfolgte je nach den Reaktionsbedingungen im Abstand von 20 bis 120 Sekunden. Für die zu Kontrollzwecken aufgenommenen Spektren im Bereich von 500 bis 800 nm diente ein PERKIN-ELMER-Spektrometer 4000 A.

Die Darstellung des für vergleichende Absorptionsmessungen benötigten Reaktionsprodukts  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$  schloss sich eng an die von OLECHOWSKI *et al.* [3] angegebene Vorschrift zur Synthese der entsprechenden Phenylverbindung an. 1,5 g (7,95 mMol)  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und 30 ml (0,1745 Mol)  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  wurden in 30 ml Dioxan bei  $\sim 40^\circ$  während 15 Std. gerührt und danach das Solvens sowie das überschüssige Phosphit im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man farblose Kristalle vom Smp. 107–108° (Lit.: 108° [5]). Ausbeute: 82%.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 10. Mitteilung: H. WERNER, W. BECK & H. ENGELMANN, *Inorg. chim. Acta* 3 (1969), im Druck.  
 [2] H. BEHRENS & K. MEYER, *Z. Naturforsch.* 27b, 489 (1966).  
 [3] J. R. OLECHOWSKI, C. G. McALISTER & R. F. CLARK, *Inorg. Chemistry* 4, 246 (1965).  
 [4] H. WERNER & J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4976 (1968); *idem*, unveröffentlicht; siehe: Annual Report of the Division of Chemistry and Chemical Engineering at the California Institute of Technology, 1964, S. 88.  
 [5] R. S. VINAL & L. T. REYNOLDS, *Inorg. Chemistry* 3, 1062 (1964).  
 [6] K. A. JENSEN, B. NYGAARD, G. ELISSON & P. H. NIELSEN, *Acta chem. scand.* 19, 768 (1965).  
 [7] E. O. FISCHER & R. JIRA, *Z. Naturforsch.* 8b, 217 (1953).  
 [8] A. A. FROST & R. G. PEARSON, «Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen», S. 181, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse 1964.  
 [9] E. DECKELMANN & H. WERNER, *Helv.* 52, 892 (1969).  
 [10] E. O. FISCHER & H. WERNER, *Chem. Ber.* 95, 703 (1962).

### 119. Viminolon, Strukturbeweis

Glykoside und Aglykone, 315. Mitteilung<sup>1)</sup>

von K. Stöckel, H. Hürzeler und T. Reichstein

Physikalische Abteilung der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, und  
 Institut für Organische Chemie der Universität, Basel

(16. IV. 69)

*Summary.* Reduction of di-O-benzoyl-viminolon (1) with  $\text{LiAlH}_4$  gave a mixture of 17-isopregn-5-ene-heptols. Treatment of this mixture with  $\text{NaIO}_4$  produced the amorphous 12-O-formyl sarcostinketone (= 12-O-formyl-3 $\beta$ ,8 $\beta$ ,12 $\beta$ ,14 $\beta$ -tetrahydroxy androst-5-en-20-one) (4). This together with former results proves the structure of 1.

Die Stengel von *Sarcostemma viminale* (L.) R. Br., einer afrikanischen Asclepiadacee, enthalten ca. 2% eines Gemisches von Pregnanglykosiden [2]. Nach milder saurer Hydrolyse wurde, neben Zuckern, ein Gemisch von Geninen erhalten, aus dem 5 reine Stoffe abgetrennt werden konnten, drei weitere wurden chromatographisch nachgewiesen. Von den 8 Stoffen konnten 6 mit bekannten Pregnanderivaten identifiziert werden, zwei (G und H) waren neu. Die Struktur von H = 12-O-benzoyl-desacetyl-metaplexigenin wurde aufgeklärt [3]. Für das zweite unbekannte Genin, als Di-O-

<sup>1)</sup> 314. Mitteilung, vgl. [1].