

## 101. Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen

9. Mitteilung [1]

### Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Hexamethylborazol-chrom-tricarbonyl mit tertiären Phosphinen und Phosphiten [2]

von E. Deckelmann und H. Werner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(7. III. 69)

*Summary.* Hexamethylborazolechromium tricarbonyl  $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$  reacts with tertiary phosphines and phosphites under surprisingly mild conditions by cleavage of the ring-to-metal bond. For  $L =$  trialkylphosphines and trialkyl- or triaryl-phosphites, compounds of the general composition *cis*- $Cr(CO)_3L_3$  are formed, whereas for  $L =$  triphenyl- and tricyclohexyl-phosphine the complexes *trans*- $Cr(CO)_4L_2$  are obtained.

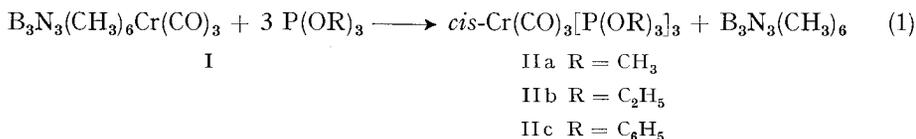
The kinetics of the reaction of  $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$  with phosphites  $P(OR)_3$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) have been studied by means of spectrophotometric methods. The second-order rate law indicates a primary, rate-determining attack of the phosphite to either the metal atom or the ring ligand of the borazole complex. This attack is favoured by an extremely low activation energy. The mechanism of the substitution process is discussed in detail, and the reactivity of the hexamethylborazole compound is compared with that of other half-sandwich type complexes.

**1. Einleitung.** – Im Zusammenhang mit der Diskussion des Bindungsproblems der Hexaalkylborazol-chrom-tricarbonyle [3] [4] hatten wir betont darauf hingewiesen, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen denen der entsprechenden Aromaten-chrom-tricarbonyle in vieler Beziehung sehr ähnlich sind. Ein wesentlicher – zunächst rein qualitativer Unterschied – zeigte sich jedoch in der Reaktivität der genannten Komplexe: Während  $C_6(CH_3)_6Cr(CO)_3$  aus Dioxan-Lösung unverändert zurückerhalten werden kann, findet bei der Einwirkung dieses cyclischen Äthers auf  $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$  bereits ein Ligandenaustausch statt, der zur Bildung der Brückenverbindung  $(CO)_3Cr(C_4H_8O_2)_3Cr(CO)_3$  führt [4] [5]. Diese für die Synthese der Hexaalkylborazol-chrom-tricarbonyle sehr wichtige Beobachtung veranlasste uns, die Reaktionen dieser Verbindungen (und hier besonders diejenigen des sehr bequem zugänglichen  $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$ ) mit *n*-Donoren wie z. B. Phosphinen und Phosphiten näher zu untersuchen und an Hand kinetischer Messungen auch eine Aussage über den Reaktionsmechanismus zu bekommen. Die vorliegende Arbeit gibt das Ergebnis dieser Untersuchungen wieder.

**2. Präparative Ergebnisse.** – Hexamethylborazol-chrom-tricarbonyl (I) reagiert mit tertiären Phosphinen und Phosphiten in zahlreichen organischen Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur. Mit *Triäthylphosphin* und *Tri-*n*-butylphosphin* erfolgt selbst bei einem Molverhältnis  $I : PR_3 = 1 : 3$  in Cyclohexan in mit normalen Methoden unmessbar kurzer Zeit ein vollständiger Umsatz zu *cis*- $Cr(CO)_3[P(C_2H_5)_3]_3$  bzw. *cis*- $Cr(CO)_3[P(n-C_4H_9)_3]_3$ . Der Tri-*n*-butylphosphin-Komplex, der durch CO-Valenzschwingungen bei 1920 und 1828  $cm^{-1}$  charakterisiert ist, geht beim Stehen in Lösung

langsam in *trans*-Cr(CO)<sub>4</sub>[P(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> über. Die Darstellung dieser Verbindung war kürzlich von uns im Rahmen von Untersuchungen über Substitutionsreaktionen der Alkoxyorganylcarben-chrom-pentacarbonyle beschrieben worden [6].

Auch bei der Einwirkung von *Phenyldiäthylphosphin* auf I bildet sich sehr rasch der Tricarbonylkomplex *cis*-Cr(CO)<sub>3</sub>[P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>3</sub>, der in Cyclohexan nur wenig löslich ist und in Form farbloser Kristalle aus der Reaktionslösung ausfällt ( $\nu$  CO: 1925 und 1835 cm<sup>-1</sup>, in KBr). Die geringe Löslichkeit verhindert in diesem Fall wahrscheinlich eine Weiterreaktion zu der *trans*-Tetracarbonylverbindung. Mit *Triphenylphosphin* und *Tricyclohexylphosphin* reagiert I wesentlich langsamer als mit den Trialkylphosphinen. Bei beiden Umsetzungen entstehen ausschliesslich die Tetracarbonyle *trans*-Cr(CO)<sub>4</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [7] und *trans*-Cr(CO)<sub>4</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [6], die sich in den IR.-Spektren durch eine einzige, sehr intensive CO-Bande ausweisen.



Sehr glatt reagiert I auch mit Trialkyl- und Triarylphosphiten. Von den gemäss Gleichung (1) gebildeten Tricarbonylen wurden die Verbindungen II a und II c bereits früher durch Umsetzung von Cycloheptatrien- bzw. Durool-chrom-tricarbonyl mit dem entsprechenden Phosphit dargestellt [8] [9]. Der Komplex II b, der in sehr guter Ausbeute auch aus C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in siedendem Hexan zugänglich ist, bildet farblose, relativ niedrig schmelzende Kristalle, die nur wenig luftempfindlich und in den meisten organischen Solvenzien sehr gut löslich sind. Die *cis*-Konfiguration von II b wird durch die Lage und die Intensität der CO-Banden (Flächenverhältnis von A<sub>1</sub>- und E-Schwingung ~1:2) belegt (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. CO-Valenzschwingungen der Verbindungen *cis*-Cr(CO)<sub>3</sub>[P(OR)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (II a–II c) in Cyclohexan (in cm<sup>-1</sup>)

Verbindung	$\nu$ CO (A <sub>1</sub> )	$\nu$ CO (E)
II a	1967	1878 <sup>a)</sup>
II b	1967	1874
II c	1985	1905 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Lit.: 1965, 1875 cm<sup>-1</sup>, in Nujol [8]; <sup>b)</sup> Lit.: 2008, 1912 cm<sup>-1</sup>, in Nujol [9].

**3. Durchführung und Resultate der kinetischen Untersuchungen.** – Nach den Ergebnissen der präparativen Untersuchungen schienen für kinetische Studien die Substitutionsreaktionen des Hexamethylborazol-chrom-tricarbonyls mit Phosphiten gemäss (1) besonders geeignet zu sein. Für diese Annahme sprach sowohl die Stabilität und gute Löslichkeit der Reaktionsprodukte II a–II c als auch der im Temperaturbereich von ~10–30° spektrophotometrisch glatt erfassbare Ligandenaustausch. Als Messmethode bot sich vor allem die Photometrie, für die Umsetzungen mit Triphenylphosphit zusätzlich auch die IR.-Spektroskopie an (siehe Tab. 1 und vgl.  $\nu$  CO von I: 1963, 1867 cm<sup>-1</sup>, in Cyclohexan [3]). Die Ausgangsverbindung I hat ein Absorptions-

maximum bei 395 nm (in Cyclohexan), während die Absorption der entstehenden Komplexe in diesem Spektralbereich praktisch zu vernachlässigen ist. Die Mehrzahl der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Geschwindigkeitsbestimmungen gründete sich daher auf photometrische Messungen, und zwar unter Verwendung eines EPPENDORF-Photometers und eines dazugehörigen Filters 405 nm. Durch unabhängige Registrierung des Spektrums der Reaktionslösung im Bereich von 250 bis 750 nm war eine Kontrolle über den eindeutigen Verlauf der Substitution gegeben (siehe Fig. 1).

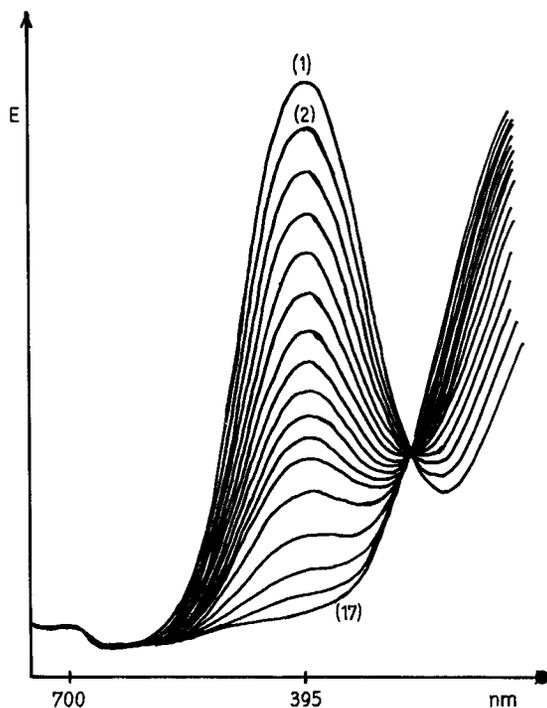


Fig. 1. Änderung der Extinktion  $E$  während der Reaktion von I mit  $P(OC_6H_5)_3$  in  $C_6H_{12}$  bei  $29,5^\circ$   
 Probe (1):  $t = 0$ , Probe (2):  $t = 120$  s, Probe (17):  $t = \infty$

Zu beachten war bei allen Untersuchungen die geringe, jedoch deutlich merkbare Zersetzlichkeit des Hexamethylborazol-chrom-tricarbonyls in Lösung. Während I in Cyclohexan im Dunkeln über Tage, an Tageslicht über mehrere Stunden stabil ist, tritt beim Stehen in 1,2-Dichloräthan schon nach 1–2 Std. eine Trübung der Lösung auf. Das Licht des Photometers beschleunigt die Zersetzung, bei der neben dunklen Flittern (Cr?) Chromhexacarbonyl und Hexamethylborazol entstehen. Die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von I beträgt bei  $29,5^\circ$  in Cyclohexan  $k = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , in 1,2-Dichloräthan  $k = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Um die Zersetzung auszuschalten bzw. hintanzuhalten, mussten daher alle Substitutionsreaktionen von I wesentlich schneller verlaufen, d. h. die  $k$ -Werte um mindestens eine Größenordnung höher liegen als die  $k$ -Werte der Zersetzung. Die in Tab. 2–4 zusammengestellten Geschwindigkeits-

Tabelle 2. *Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ( $k_2$ ) der Reaktion von  $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$  (I) mit Trialkylphosphiten  $P(OR)_3$  in Cyclohexan*  
Komplekonz. stets 0,4266mMol/l

R	[P(OR) <sub>3</sub> ] (mMol/l)	Temp. (°C)	$k_2$ (l/Mol · s)
CH <sub>3</sub>	3,36	12,0	0,81
CH <sub>3</sub>	4,20	12,0	0,75
CH <sub>3</sub>	5,04	12,0	0,79
CH <sub>3</sub>	2,52	20,0	1,09
CH <sub>3</sub>	3,36	20,0	0,98
CH <sub>3</sub>	4,20	20,0	1,05
CH <sub>3</sub>	5,04	20,0	1,07
CH <sub>3</sub>	2,52	29,5	1,36
CH <sub>3</sub>	3,36	29,5	1,44
CH <sub>3</sub>	4,20	29,5	1,45
CH <sub>3</sub>	5,04	29,5	1,42
CH <sub>3</sub>	2,52	38,5	1,93
CH <sub>3</sub>	2,94	38,5	1,86
CH <sub>3</sub>	3,36	38,5	1,90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,75	20,0	0,71
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,50	20,0	0,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,25	20,0	0,74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,00	20,0	0,74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,00	29,5	0,95
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,50	29,5	1,02
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,00	29,5	0,94
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6,75	29,5	0,97
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,50	29,5	1,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,25	29,5	1,10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,87	38,5	1,38
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,24	38,5	1,29
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,62	38,5	1,35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,00	38,5	1,33

Tabelle 3. *Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung ( $k_{ps}$ ) und zweiter Ordnung ( $k_2$ ) der Reaktion von  $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$  (I) mit Triphenylphosphit in Cyclohexan*  
Komplekonz. stets 0,4266mMol/l

[P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] (Mol/l)	Temp. (°C)	$10^3 \cdot k_{ps}$ (s <sup>-1</sup> )	$10^2 \cdot k_2$ (l/Mol · s)
0,032	12,0	0,97	
0,064	12,0	1,89	
0,080	12,0	2,35	
0,096	12,0	2,83	
0,128	12,0	3,78	
0,160	12,0	4,74	2,95
0,032	20,0	1,28	
0,064	20,0	2,61	
0,096	20,0	3,74	
0,128	20,0	5,07	
0,160	20,0	6,42	4,04
0,016	29,5	0,99	
0,032	29,5	1,75	
0,048	29,5	3,01	
0,064	29,5	3,70	
0,080	29,5	4,75	
0,096	29,5	5,79	5,95

konstanten sowie auch der durch zahlreiche spektroskopische Messungen angezeigte vollständige Umsatz bewiesen, dass diese Voraussetzung tatsächlich erfüllt war. Mit Ausnahme einiger weniger, langsam verlaufender Umsetzungen von I mit P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 1,2-Dichloräthan wurde auch keine Niederschlagsbildung in den Reaktionslösungen beobachtet.

Tab.5 gibt eine Übersicht über die Aktivierungsparameter der untersuchten Substitutionsreaktionen wieder.

**4. Diskussion des Reaktionsmechanismus.** – Hexakoordinierte Chromcarbonylkomplexe der Zusammensetzung Cr(CO)<sub>6</sub>, Cr(CO)<sub>5</sub>PR<sub>3</sub> oder Cr(CO)<sub>4</sub>dipy<sup>1)</sup> reagieren mit tertiären Phosphinen und Phosphiten ganz bevorzugt unter CO-Substitution. Nach Aussage kinetischer Untersuchungen verlaufen diese Umsetzungen weitgehend nach einem S<sub>N</sub>1-Dissoziationsmechanismus, d.h. dass die Geschwindigkeit von der Konzentration des Phosphins oder Phosphits unabhängig ist und sehr wahrscheinlich

<sup>1)</sup> dipy = 2,2'-Dipyridyl.

Tabelle 4. *Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung ( $k_{ps}$ ) und zweiter Ordnung ( $k_2$ ) der Reaktion von  $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$  (I) mit Phosphiten  $P(OR)_3$  in 1,2-Dichloräthan*  
Komplexkonzentration stets 0,4266 mMol/l

R	[P(OR) <sub>3</sub> ] (Mol/l)	Temp. (°C)	10 <sup>3</sup> · $k_{ps}$ (s <sup>-1</sup> )	10 <sup>2</sup> · $k_2$ (l/Mol · s)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,009	1,0	0,577	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,0105	1,0	0,675	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,012	1,0	0,798	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,015	1,0	0,997	6,55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,0075	12,0	0,903	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,0105	12,0	1,292	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,012	12,0	1,452	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,015	12,0	1,87	12,24
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,0045	27,0	1,253	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,006	27,0	1,55	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,009	27,0	2,374	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,0105	27,0	2,77	26,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,00525	39,5		49,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,006	39,5		47,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,00675	39,5		49,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,0075	39,5		50,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,096	26,0	1,24	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,128	26,0	1,63	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,16	26,0	2,01	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,256	26,0	3,19	1,25
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,096	36,0	2,22	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,128	36,0	2,93	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,16	36,0	3,57	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,192	36,0	4,30	2,26

Tabelle 5. *Aktivierungsparameter der Reaktion von  $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$  (I) mit Phosphiten  $P(OR)_3$*

R	Solvens	Temp. (°C)	10 · $k_2$ (l/Mol · s)	$E_a$ (kcal/ Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/ Mol · Grad)
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	12,0	7,8		
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	20,0	10,5		
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	29,5	14,2		
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	38,5	19,0	5,9	-40,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	20,0	7,3		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	29,5	10,1		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	38,5	13,4	5,95	-40,9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	12,0	0,295		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	20,0	0,404		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	29,5	0,595	6,9	-43,3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,0	0,655		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	12,0	1,224		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	27,0	2,64		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	39,5	4,915	8,9	-33,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	26,0	0,125		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	36,0	0,226	10,9	-32,9

die Spaltung einer Cr–CO-Bindung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt (für zusammenfassende Arbeiten auf diesem Gebiet s. [10]).

Bei den Reaktionen der Aromaten-chrom-tricarbonyle  $\text{ArCr}(\text{CO})_3$  mit P-Donoren wie z. B.  $\text{PR}_3$  oder  $\text{P}(\text{OR})_3$  erfolgt bei Zufuhr *thermischer* Energie nicht eine Verdrängung der CO-Gruppen sondern des Ringliganden (Ergebnisse *photochemischer* Substitutionsreaktionen von Aromaten-chrom-tricarbonylen s. [11]).



Über den dafür in Frage kommenden Mechanismus ist bisher nichts bekannt. ZINGALES, CHIESA & BASOLO [12] hatten kürzlich versucht, das Geschwindigkeitsgesetz des Ligandenaustausches gemäss (2) für  $\text{L} = \text{PCl}_3, \text{PCl}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  zu bestimmen, waren dabei jedoch zu keinem befriedigenden Ergebnis gelangt. Die Erfolglosigkeit ihrer Versuche führten die Autoren darauf zurück, dass unter den gewählten Bedingungen als Reaktionsprodukte nicht nur die Verbindungen  $\text{cis-Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$  sondern vermutlich noch weitere substituierte Chromcarbonyle entstehen.

Diese Schwierigkeiten gelten nicht für die entsprechenden Umsetzungen des Hexamethylborazol-Komplexes I mit  $\text{L} = \text{P}(\text{OR})_3$  gemäss (1). Wie die in Tab. 2–4 zusammengestellten Resultate belegen, darf hierfür ein  $\text{S}_\text{N}2$ -Assoziationsmechanismus als gesichert angesehen werden. Neben dem Geschwindigkeitsgesetz (3) weisen die

$$-\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_2 [\text{I}] [\text{P}(\text{OR})_3] \quad (3)$$

Abhängigkeit der  $k_2$ -Werte von der Art des Phosphits sowie die Grösse der Aktivierungsparameter (siehe Tab. 5) eindeutig auf eine direkte Beteiligung des substituierenden Liganden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Folgender Vorschlag für den Reaktionsverlauf steht damit zur Diskussion:

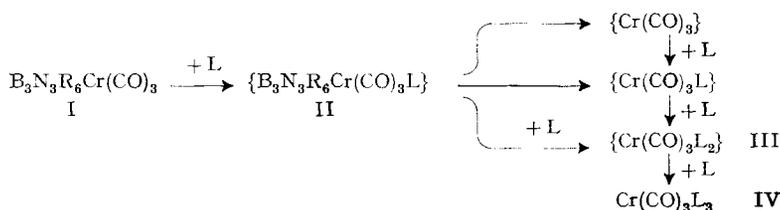


Fig. 2. Vorschlag für den Reaktionsmechanismus ( $\text{L} = \text{P}(\text{OR})_3$ )

Als Primärschritt wird die Bildung eines aktivierten Komplexes II angenommen, für den eine der in Fig. 3 skizzierten Konfigurationen denkbar erscheint.

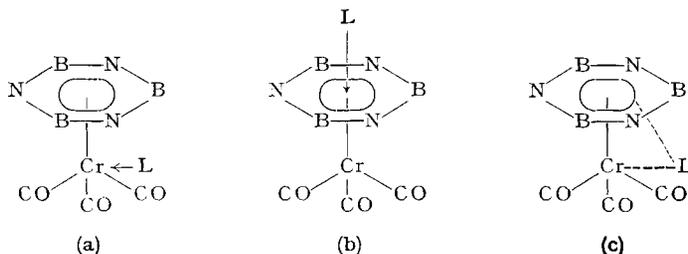


Fig. 3. Mögliche Konfigurationen des aktivierten Komplexes II

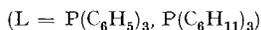
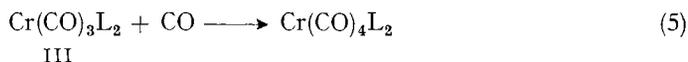
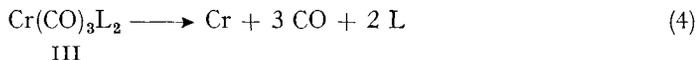
In früheren Arbeiten ist für Substitutionsreaktionen von Metallcarbonylverbindungen, die nach der Art eines  $S_N2$ -Mechanismus verlaufen (so z. B. auch für die Umsetzungen der Aromaten-molybdän-tricarbonyle mit tertiären Phosphinen und Phosphiten [12] analog zu (2)), fast ausnahmslos ein Angriff des substituierenden Liganden *L* auf das Metall, gemäss (a), postuliert worden. Ein solcher Angriff könnte durchaus auch bei den Reaktionen von I mit Phosphiten als einleitender Schritt erfolgen. Neben diesem Vorschlag halten wir jedoch gerade im vorliegenden Fall auch eine Wechselwirkung von *L* mit dem Hexamethylborazol im aktivierten Komplex gemäss (b) oder (c) für sehr wohl möglich. Diese Wechselwirkung könnte vor allem die Boratome des Ringliganden betreffen, die bekanntlich leicht nucleophilen Substitutionsreaktionen, z. B. mit GRIGNARD-Verbindungen, zugänglich sind. Die folgenden Argumente würden nach unserer Meinung eine Formulierung von II gemäss (b) stützen:

1. Nach Aussage der IR.-Spektren besitzt der BN-Sechsring in I einen stärkeren Donor- als Akzeptorcharakter, d. h. dass für die Ring-Metall-Bindung eine Polarisierung entsprechend  $B_3N_3R_6^{\delta+}-Cr(CO)_3^{\delta-}$  anzunehmen ist. Dipolmessungen stehen damit in Einklang [4]. Eine  $\delta+$ -Partialladung am Ring sollte eine Wechselwirkung  $B_3N_3R_6-P(OR)_3$  begünstigen und auch zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Basizität von *L* führen, wie es tatsächlich gefunden ist.

2. Die für die Reaktion (1) ermittelten Aktivierungsparameter (siehe Tab. 5) unterscheiden sich ganz wesentlich von denjenigen ähnlicher Umsetzungen; vor allem die ausserordentlich niedrigen Werte für die Aktivierungsenergie – besonders in Cyclohexan als Solvens – sind nach unseren Kenntnissen ohne Beispiel. Bei  $S_N2$ -Substitutionsreaktionen quadratisch-planarer Komplexe, z. B. des  $Pt^{II}$ , in denen das Metall – bildlich gesehen – oberhalb und unterhalb der Bindungsebene nicht durch weitere Liganden abgeschirmt und damit einem Angriff von *L* bequem zugänglich ist, werden selbst bei Verwendung stark nucleophiler Donoren wie z. B.  $SC(NH_2)_2$  oder  $J^-$   $E_a$ -Werte von mindestens 9–10 kcal/Mol gefunden [13]. Die in  $C_6H_{12}$  deutlich geringere Aktivierungsenergie für die Umsetzungen von I mit Phosphiten (das Chromatom ist in der Ausgangsverbindung formal 6-fach koordiniert!) würde daher bei einer Formulierung des aktivierten Komplexes gemäss (a) zumindest als ungewöhnlich anmuten. Die Tatsache, dass trotz der extrem niedrigen  $E_a$ -Werte die Reaktionsgeschwindigkeit von (1) mit den gewählten Messmethoden überhaupt bestimmt werden kann, ist allein auf die starke Abnahme der Entropie im Übergangszustand zurückzuführen. In diesem ist offensichtlich die Zahl der verfügbaren Freiheitsgrade im Vergleich zur Ausgangsverbindung ganz wesentlich reduziert und somit ein höherer Ordnungsgrad erreicht.

Die Folgeschritte des in Fig. 2 formulierten Reaktionsmechanismus (die rasch verlaufen, d. h. nicht geschwindigkeitsbestimmend sind) bedürfen nur eines kurzen Kommentars. Es sei betont, dass an Hand der kinetischen Messungen nicht entschieden werden kann, auf welchem Wege die Weiterreaktion des aktivierten Komplexes II oder einer möglichen Zwischenverbindung der gleichen Zusammensetzung zu dem Endprodukt IV vor sich geht. Eine mehr als fiktive Existenz sprechen wir der Zwischenverbindung III zu, vor allem wenn man die Ergebnisse der Umsetzungen von I mit  $L = P(C_6H_5)_3$  und  $P(C_6H_{11})_3$  in Betracht zieht. Wir nehmen an, dass in diesen Fällen die Addition eines weiteren Liganden *L* an III aus sterischen Gründen nicht

möglich ist und daher eine teilweise Zersetzung dieses Zwischenproduktes erfolgt. Das hierbei freiwerdende CO reagiert dann sicher bereitwillig mit III unter Bildung von  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ . Diese Verbindungen entstehen eventuell zunächst in der *cis*-Konfiguration und lagern sich erst in einem Sekundärschritt in die energetisch stabilere *trans*-Form um.



Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass nach Arbeiten von KING [14] auch bei den Umsetzungen von Cycloheptatrien-chrom- und -molybdän-tricarbonyl mit Tris-(dimethylamino)-phosphin ausschliesslich die *trans*-Tetracarbonyl-Komplexe  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ;  $\text{L} = \text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ) erhalten werden. Die entsprechende *cis*-konfigurierte Verbindung für  $\text{M} = \text{Mo}$  entsteht primär bei der Umsetzung von 2,5-Dithian-molybdän-tetracarbonyl mit  $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ , lagert sich jedoch bereits wenig oberhalb Raumtemperatur in das *trans*-Isomere um [15]. Eine Bildung von  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$  durch Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$  und CO ist nicht auszuschliessen; wir halten diese Möglichkeit in Anbetracht der bisher stets erfolglos gebliebenen Versuche zur Darstellung von *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ) allerdings für wenig wahrscheinlich.

PIDCOCK & TAYLOR [8] haben kürzlich - zeitlich parallel mit unseren Untersuchungen [2] - gezeigt, dass Cycloheptatrien-chrom-tricarbonyl mit Trimethylphosphit ebenfalls nach einem  $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus reagiert. Die Aktivierungsenergie dieses Substitutionsprozesses beträgt in Methylcyclohexan als Lösungsmittel  $E_a = 16,5 \pm 0,7$  kcal/Mol, die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger = -25 \pm 2$  cal/Mol · Grad. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wie bei den Umsetzungen von I mit Phosphiten in 1,2-Dichloräthan kleiner als in Methylcyclohexan (bei  $t = 50,0^\circ$ :  $k_2 = 4,5 \cdot 10^{-4}$  l/Mol · s, in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ;  $k_2 = 11,0 \cdot 10^{-4}$  l/Mol · s, in  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$ ), was wahrscheinlich mit einer stärkeren Solvatisierung, d. h. einer stärkeren Abschirmung des Ausgangskomplexes in dem stärker polaren Solvens Dichloräthan zu erklären ist.

Bei einem Vergleich der Reaktivität der «Halbsandwich-Verbindungen» des Typs Ringligand- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  gegenüber P-Donoren scheint damit eine Abstufung gemäss  $\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3 > \text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3 > \text{C}_6\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  gegeben. Diese Abstufung könnte in umgekehrter Reihenfolge die Stärke der Ring-Metall-Bindung in den genannten Komplexen widerspiegeln, obwohl eine genauere Aussage hierzu bis jetzt nicht möglich ist. Die aus den IR.-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich zu folgernden Bindungsverhältnisse lassen einen plausiblen Grund für das deutlich unterschiedliche Reaktionsverhalten der Komplexe Ringligand- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  nicht erkennen.

Die ausserordentlich bereitwillig erfolgenden Ligandenaustauschreaktionen der Hexaalkylborazol-chrom-tricarbonyle sind nicht nur vom kinetischen und mechanistischen Standpunkt sondern auch in präparativer Hinsicht von Interesse. Über die Ergebnisse von im Gang befindlichen Untersuchungen zu diesem Problem werden wir demnächst ausführlich berichten.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München, und Herrn Prof. Dr. W. SCHNEIDER, Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich, haben wir für wertvolle Diskussionen, dem letzteren für einen besonders wichtigen Hinweis zur Frage des Reaktionsmechanismus, sehr herzlich zu danken. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie der FONDS DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützte einen Teil der Untersuchungen durch grosszügige Sachbeihilfen.

**Experimentelles.**— Alle Versuche wurden unter geringem Stickstoff mit sorgfältig getrockneten (mit  $\text{CaH}_2$  bzw.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Ausgangsverbindung I wurde nach der von uns angegebenen Methode [4] dargestellt. Von den Phosphinen wurden  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  und  $\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  freundlicherweise von der Fa. DEUTSCHE ADVANCE PRODUCTION GMBH zur Verfügung gestellt.  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und die Phosphite  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  waren Handelsprodukte der Fa. FLUKA und wurden vor ihrer Verwendung umkristallisiert bzw. destilliert.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden immer direkt in den Küvetten des Photometers («EPPENDORF», Fa. NETHELER & HINZ, Hamburg) oder des IR.-Gerätes (PERKIN-ELMER, Modell 21, LiF-Optik) bestimmt. Am Startpunkt der Umsetzungen wurden stets zu der gleichen Menge einer thermostatisierten Lösung von I in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  wechselnde Mengen des Phosphits gegeben und danach die Mischung mit dem Lösungsmittel auf ein jeweils gleiches Volumen aufgefüllt. Die Halterung der Küvette war mit einem Thermostat oder Kryothermat verbunden; die Temperaturkonstanz betrug  $\pm 0,1^\circ$ . Für die zu Kontrollzwecken aufgenommenen Absorptionsspektren im sichtbaren und UV.-Bereich (siehe Fig. 1) diente ein PERKIN-ELMER-Spektrometer 4000 A. Die Berechnung der in Tab. 2–5 zusammengefassten Geschwindigkeitskonstanten pseudorster und zweiter Ordnung basierte auf den in der Standardliteratur angegebenen Beziehungen [16].

*Darstellung von cis-Cr(CO)<sub>3</sub>[P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>.* — a) *Aus Cycloheptatrien-chrom-tricarbonyl:* In einem Zweihalskolben mit Stickstoffzuführung, Rührmagnet und Rückflusskühler mit Hg-Ventil wurden 0,7 g (3,07 mMol)  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$  in 20 ml Hexan gelöst und mit 3 ml (21,65 mMol) Triäthylphosphit versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluss war die zunächst rote Lösung entfärbt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der grösste Teil des Hexans im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der ölige, hellgrüne Rückstand im Hochvakuum bei  $\sim 35^\circ$  von restlichem Lösungsmittel und überschüssigem Phosphit befreit. Das zu einer festen Masse erstarrte Reaktionsprodukt wurde zweimal aus wenig Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 65%.

b) *Aus Hexamethylborazol-chrom-tricarbonyl:* In einem Zweihalskolben wie unter a) beschrieben wurden 100 mg (0,3 mMol)  $\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  mit 0,3 ml (2,165 mMol) Triäthylphosphit in 20 ml Cyclohexan versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Entfärbung gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand nach längerem Belassen im Hochvakuum aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 80%. Smp.  $52\text{--}54^\circ$  (unkorr.)

$\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{CrO}_{12}\text{P}_3$  (634,53) Ber. C 39,75 H 7,15 Cr 8,20% Gef. C 40,47 H 7,29 Cr 8,03%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 8. Mitt.: B. HECKL, H. WERNER & E. O. FISCHER, *Angew. Chem.* 80, 847 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 817 (1968).
- [2] Teil der Diplomarbeit E. DECKELMANN, Technische Hochschule München, März 1968.
- [3] R. PRINZ & H. WERNER, *Angew. Chem.* 79, 63 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 91 (1967).
- [4] H. WERNER, R. PRINZ & E. DECKELMANN, *Chem. Ber.* 702, 95 (1969).
- [5] H. WERNER & E. DECKELMANN, *Angew. Chem.* 80, 564 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 544 (1968).
- [6] H. WERNER & H. RASCHER, *Inorg. chim. Acta* 2, 181 (1968).
- [7] W. HIEBER & J. PETERHANS, *Z. Naturforsch.* 14b, 462 (1959).
- [8] A. PIDCOCK & B. W. TAYLOR, *J. chem. Soc. [A]* 1967, 877.
- [9] T. A. MAGEE, C. N. MATTHEWS, T. S. WANG & J. H. WOTIZ, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3200 (1961).

- [10] D. A. BROWN, *Inorg. chim. Acta Rev.* 7, 35 (1967); R. J. ANGELICI, *Organometal. chem. Rev.* 3, 173 (1968); H. WERNER, *Angew. Chem.* 80, 1017 (1968), *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 930 (1968).
- [11] W. STROHMEIER, *Angew. Chem.* 76, 873 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 730 (1964).
- [12] F. ZINGALES, A. CHIESA & F. BASOLO, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2707 (1966); A. PIDCOCK, J. D. SMITH & B. W. TAYLOR, *J. chem. Soc. [A]* 1967, 872.
- [13] F. BASOLO & R. G. PEARSON «Mechanisms of Inorganic Reactions», II. Edit., Chapter 5, John Wiley and Sons, Inc., New York-London-Sidney 1967.
- [14] R. B. KING, *Inorg. Chemistry* 2, 936 (1963).
- [15] G. R. DOBSON & G. C. FABER, unveröffentlicht; zitiert in: R. B. KING & K. H. PANNEL, *Inorg. Chemistry* 7, 273 (1968).
- [16] A. A. FROST & R. G. PEARSON «Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen», Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

## 102. Zur Synthese von Aminocaprolactam<sup>1)</sup>

von W. Kessler und M. Brenner

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

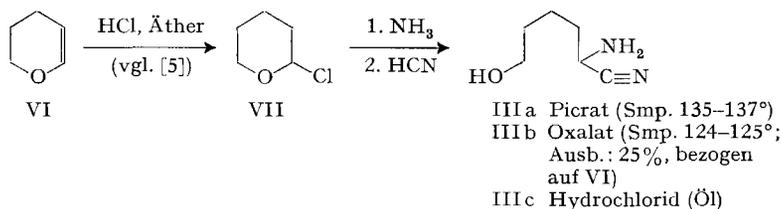
(14. I. 69)

*Summary.*  $\alpha$ -Amino- $\epsilon$ -caprolactam (I), an intermediate for the synthesis of L-lysine, has been synthesized by BECKMANN-rearrangement of  $\alpha$ -amino-cyclohexanoneoxime (XII) in concentrated sulfuric acid (13% yield) or oleum (34% yield). Cyclisation of  $\alpha$ -amino- $\epsilon$ -bromocaproamide hydrobromide (VIII) did not yield I but an isomer of I of unknown structure (compound X). Upon hydrolysis X gave a compound XI which was similar to lysine in its chromatographic and electrophoretic behavior.

$\alpha$ -Amino- $\epsilon$ -caprolactam (I), das  $\epsilon$ -Lactam des Lysins, kann aus  $\epsilon$ -Caprolactam synthetisiert [1] [2] [3] und leicht in die optisch reine L-Form übergeführt werden [1]. Deren saure Hydrolyse liefert optisch und chemisch reines L-Lysin, eine Aminosäure von erheblichem kommerziellem Interesse [3] [4].

Ziel der in den folgenden Abschnitten 1 und 2 beschriebenen Versuche war die Synthese vom I aus Verbindungen, welche keinen vorgebildeten siebengliedrigen Lactamring enthalten.

### 1. Versuche zur Cyclisierung von $\alpha$ -Aminocapronsäurederivaten (s. Schema):



Charakteristisch ist der neue Zugang zur Schlüsselverbindung III, welcher, im Gegensatz zu dem erstmals von ROGERS *et al.* [6] sowie GAUDRY [7] beschrittenen Weg

<sup>1)</sup> Enthält Teile der Dissertation W. KESSLER, Basel 1964.