

ZUM MECHANISMUS DER UMSETZUNG VON MOLYBDÄNHXACARBONYL MIT AROMATISCHEN UND OLEFINISCHEN π -DONATOREN

HELMUT WERNER UND RICHARD PRINZ

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Juni 1965)

EINLEITUNG

Mit dem Benzolchromtricarbonyl war 1957 ein erstes Brückenglied zwischen den Hexacarbonylverbindungen vom Typ $M(\text{CO})_6$ und den Sechsringaromatenkomplexen vom Typ $M(\text{L}_{\text{Ar}})_2$ bekannt geworden. An die ursprüngliche Darstellung¹ durch Symproportionierung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ schlossen sich bald darauf sehr eingehende Untersuchungen an, die zeigten, dass eine grosse Zahl von Aromatenmetalltricarbonylen der Elemente der 6. Nebengruppe durch direkte Umsetzung des entsprechenden Hexacarbonyls mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zugänglich ist^{2,3,4}. Das im geschlossenen System existierende Gleichgewicht



ist bei höheren Temperaturen unter Normaldruck praktisch ganz auf die rechte Seite verschoben⁵, was in vielen Fällen eine Darstellung der substituierten Komplexe in nahezu quantitativer Ausbeute ermöglicht. Für den Mechanismus der angegebenen Reaktion stand als Primärschritt entweder eine Dissoziation des Metallhexacarbonyls in $\text{M}(\text{CO})_5$ und CO ($S_{\text{N}}1$) oder die Bildung eines Übergangszustandes $[\text{L}_{\text{Ar}}\text{M}(\text{CO})_6^\ddagger]$ ($S_{\text{N}}2$) zur Diskussion. Die Autoren der ersten Arbeiten über die Darstellung von Aromatenmetalltricarbonylen^{2,3} hatten das Vorliegen eines $S_{\text{N}}2$ -Mechanismus für wahrscheinlich gehalten und dabei die Vermutung geäussert, dass die Verdrängung der 3 CO -Liganden aus dem Übergangszustand $[\text{L}_{\text{Ar}}\text{M}(\text{CO})_6^\ddagger]$ nach Art einer Walden'schen Umkehr erfolgen könnte. Um diese zunächst plausible Annahme zu beweisen, führten später Strohmeier *et al.*^{6,7} kinetische Messungen durch, wobei die Geschwindigkeit der Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit verschiedenen Benzolderivaten an Hand der entwickelten Menge Kohlenoxid bestimmt wurde. Der als Resultat erhaltene Ausdruck für die Geschwindigkeit der Bildung z.B. von *p*-Xylolmolybdäntricarbonyl liess jedoch keinen Rückschluss auf den Reaktionsmechanismus zu⁷.

WAHL DER UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Um die Konzentration an Ausgangsverbindung $\text{M}(\text{CO})_6$ und Endprodukt $\text{L}_{\text{Ar}}\text{M}(\text{CO})_3$ während des Ablaufs der Reaktion direkt zu bestimmen, wendeten wir spektrophotometrische Methoden an. Die Menge an gebildetem Aromatenmetalltricarbonyl kann dabei besonders einfach und schnell durch Messung der Absorption

im sichtbaren Gebiet ermittelt werden. Die Ausgangskomponenten $M(\text{CO})_6$ und Aromat stören hier nicht, da diese Verbindungen farblos sind, während die Aromatenmetalltricarbonyle eine hellgelbe bis tiefgelbe Farbe besitzen. Auch die Auswertung der IR-Messungen bereitet keine Schwierigkeiten. Im Gegensatz zu den Metallhexacarbonylen, die auf Grund ihrer oktaedrischen Symmetrie nur eine intensive CO-Valenzschwingung bei $\sim 1950 \text{ cm}^{-1}$ zeigen, besitzen die Aromatenmetalltricarbonyle je nach dem Grad ihrer lokalen Symmetrie zwei oder drei ν_{CO} -Banden im Bereich von $\sim 1880\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 8). Die Bande bei längeren Wellenlängen ist besonders deutlich von derjenigen der Ausgangsverbindung $M(\text{CO})_6$ getrennt und kann daher bevorzugt zur Konzentrationsbestimmung von $L_{\text{Ar}}M(\text{CO})_3$ dienen. Etwas aufwendiger ist die Auswertung der UV-Messungen, da hier in den Spektren eine Überlagerung der Absorptionen von $M(\text{CO})_6$ und $L_{\text{Ar}}M(\text{CO})_3$ stattfindet. Die Maxima dieser Komplexe liegen relativ benachbart und auch die Extinktionskoeffizienten stimmen grössenordnungsmässig überein. Die gemessenen Extinktionen setzen sich also bei Vorliegen eines Verbindungsgemisches aus $M(\text{CO})_6$ und $L_{\text{Ar}}M(\text{CO})_3$ stets aus zwei Komponenten zusammen, doch kann man durch exakte Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der reinen Komplexe bei zwei verschiedenen Wellenlängen die Umsatzvariable berechnen.

Von den Hexacarbonylen der Metalle der 6. Nebengruppe wurde vorerst $\text{Mo}(\text{CO})_6$ als Ausgangssubstanz verwendet. Es besitzt gegenüber dem besser zugänglichen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ den Vorteil, dass eine Substitution der CO-Gruppen im allgemeinen leichter erfolgt und dass es ausserdem bei Normaldruck weniger flüchtig ist, so dass bei genügender Verdünnung nicht die Gefahr eines Heraussublimierens aus der Lösung besteht. Als Aromaten wurden Benzol, Toluol, Mesitylen und Hexamethylbenzol eingesetzt. Die Verwendung unterschiedlich substituierter Benzolderivate sollte den Einfluss der Donatorstärke des Aromaten auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufzeigen. Cycloheptatrien und Norbornadien als olefinische π -Donatoren wurden ebenfalls mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ umgesetzt, da die Frage interessierte, ob eine Änderung des nucleophilen Reaktionspartners eventuell eine Änderung des Mechanismus zur Folge hat. Die Verbindungen $\text{C}_7\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ ⁹ und *nor*- $\text{C}_7\text{H}_3\text{Mo}(\text{CO})_4$ ¹⁰ (*nor*- $\text{C}_7\text{H}_3 = \text{Norbornadien}$) sind schon vor einiger Zeit beschrieben worden. Als Lösungsmittel verwendeten wir bei allen Versuchen ein Gemisch aus Cyclohexan und *n*-Decan, um jede Wechselwirkung von Solvensmolekülen mit intermediär gebildeten Reaktionsprodukten auszuschliessen.

RESULTATE

Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung (k_1) der untersuchten Umsetzungen von Molybdänhexacarbonyl mit aromatischen und olefinischen π -Donatoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie wurden sowohl graphisch durch Auftragen von $\lg(a-x)$ gegen t als auch rechnerisch nach der Gleichung $k_1 = (2.303/t) \lg[a/(a-x)]$ ermittelt. Hierbei bedeutet a die Anfangskonzentration an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und x den davon nach der Reaktionszeit t umgesetzten Anteil. Im allgemeinen wurden während einer Messreihe 10 bis 15 Proben im zeitlichen Abstand von 20 bzw. 30 Minuten entnommen. Die angegebenen Mittelwerte für $10^5 \cdot k_1$ schwanken im ersten Teil der Reaktionen nur wenig ($\pm 3\%$) und zeigen erst ab einem Umsatz von $\sim 50\text{--}60\%$ etwas grössere Abweichungen. Die in Tabelle 1 aufgeführten Versuche 2 und 6 wurden sowohl bei Tageslicht als auch unter völligem Lichtausschluss durch-

TABELLE I

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG DER UMSETZUNGEN VON $\text{Mo}(\text{CO})_6$ MIT π -DONATOREN L BEI $112 \pm 0.2^\circ$

Versuch	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (m.Mol/l)	Donator L	L (m.Mol/l)	Solvens ^a	$10^5 \cdot k_1$ (sec ⁻¹)	Untersuchungs- methode ^b
1	2.62	Benzol	1.13	7D/3C	1.76	Ph
2	2.63	Benzol	6.50	7D/3C	1.88	Ph
3	2.54	Benzol	26.4	7D/3C	1.92	Ph
4	2.51	Benzol	37.6	7D/3C	2.00	Ph
5	0.524	Benzol	2.2	7D/3C	11.6	UV
6	2.61	Mesitylen	6.52	7D/3C	2.56	Ph + IR
7	2.58	Mesitylen	17.5	7D/3C	2.61	Ph + IR
8	2.49	Mesitylen	25.6	7D/3C	2.72	Ph + IR
9	2.50	Mesitylen	33.5	7D/3C	2.88	Ph + IR
10	0.538	Mesitylen	6.14	7D/3C	18.6	UV
11	2.62	Toluol	6.55	7D/3C	1.74	Ph
12	0.534	Toluol	3.2	7D/3C	11.3	UV
13	0.568	Hexamethylbenzol	2.7	7D/3C	13.4	UV
14	2.70	Norbornadien	33.2	7D/3C	30.2	Ph
15	2.64	Norbornadien	10.7	7D/3C	29.8	IR
16	2.69	Cycloheptatrien	36.0	7D/3C	7.55	Ph
17	1.41	Cycloheptatrien	17.9	7D/3C	10.4	Ph
18	1.41	Cycloheptatrien	17.9	6D/4C ^c	5.6 ^d	Ph

^a 7D/3C = 7 Volumenanteile *n*-Decan und 3 Volumenanteile Cyclohexan; 6D/4C = 6 Volumenanteile *n*-Decan und 4 Volumenanteile Cyclohexan. ^b Ph = Photometrie; UV = UV-Spektroskopie; IR = IR-Spektroskopie. ^c Siedetemperatur der Lösung $106 \pm 0.2^\circ$; ^d $E_2 = 30.0$ kcal.

geführt. Die Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten betragen weniger als 5 %, was eine Beeinflussung der Umsetzungen durch Licht ausschliesst.

Aus messtechnischen Gründen wurden bei den einzelnen Bestimmungsmethoden unterschiedlich konzentrierte Lösungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ benutzt, und zwar $\sim 0.5 \cdot 10^{-3}$ molare Lösungen bei Konzentrationsbestimmungen auf UV-spektroskopischem Wege und $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ molare Lösungen bei photometrischen und IR-spektroskopischen Messungen. Wie eine Gegenüberstellung der Versuche 4 und 5, 8 und 10 sowie 11 und 12 zeigt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ganz charakteristisch von den absoluten Konzentrationen der Lösungen an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ab. In grösserer Verdünnung verlaufen die Reaktionen schneller und können dann trotz der Empfindlichkeit der entstehenden Verbindungen bis zu einem vollständigen Umsatz verfolgt werden. In den für die photometrischen und IR-spektroskopischen Messungen verwendeten konzentrierteren Lösungen wurde der Reaktionsablauf im allgemeinen bis zu einem Umsatz von 50 bis 70 % bestimmt.

Die Änderungen in den IR- und UV-Spektren während der Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit π -Donatoren sind aus Fig. 2 und 3 zu ersehen. Das Auftreten eines einzigen isobestischen Punktes in den UV-Spektren beweist, dass das Molybdänhexacarbonyl quantitativ und ohne Nebenreaktionen zu den Aromatenmolybdäntricarbonylen reagiert.

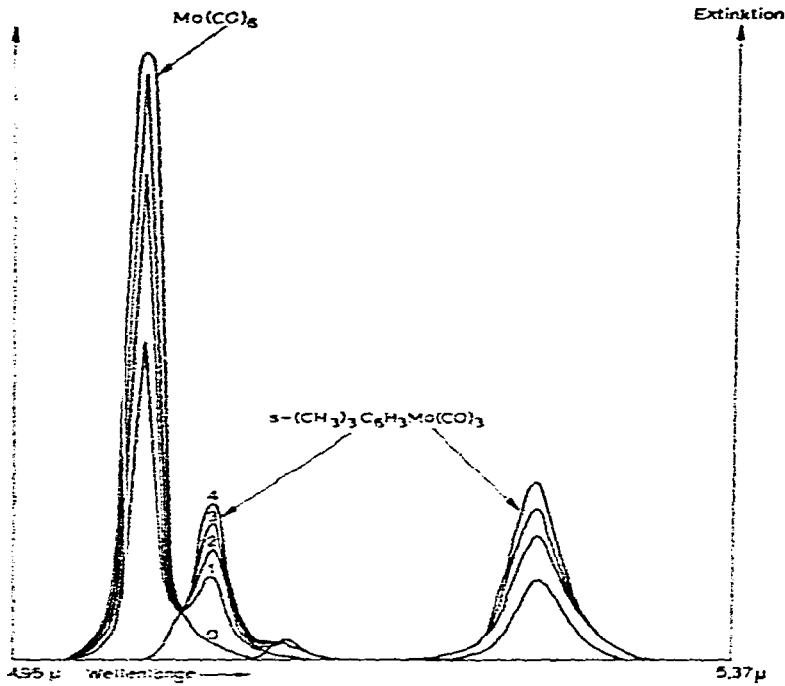


Fig. 1. Änderungen im IR-Spektrum während der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Mesitylen in n -Decan/Cyclohexan bei $112 \pm 0.2^\circ$.

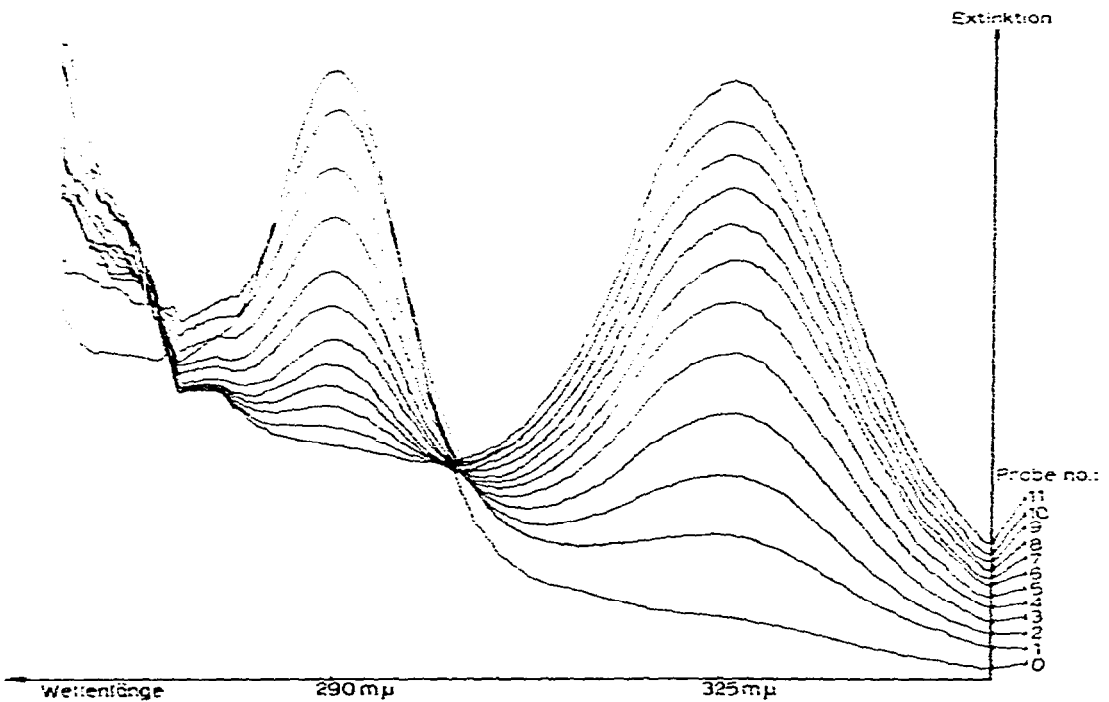


Fig. 2. Änderungen im UV-Spektrum während der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Hexamethylbenzol in n -Decan/Cyclohexan bei $112 \pm 0.2^\circ$. Probe 0: Beginn der Umsetzung: UV-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CO})_6$; Probe 11: Ende der Umsetzung: UV-Spektrum von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Mo}(\text{CO})_2$.

DISKUSSION

Übergangsmetallcarbonyle wie z.B. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ tauschen ihre CO-Gruppen sehr leicht gegen markiertes Kohlenoxid aus, wobei die Geschwindigkeit dieses Austausches unabhängig von der Konzentration an ^{14}CO ist¹¹. Der Reaktionsablauf wird dabei so interpretiert, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch Abspaltung einer CO-Gruppe ein koordinativ ungesättigtes Molekülbruchstück entsteht, das in einem zweiten schnellen Reaktionsschritt die substituierte Verbindung bildet. Für die Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs war ein entsprechender Reaktionsverlauf bei thermischen Substitutionsreaktionen bisher ausgeschlossen worden¹², obwohl diese Komplexe bei photochemischen Substitutionsreaktionen eindeutig nach einem $\text{S}_{\text{N}}\text{I}$ -Mechanismus reagieren^{13, 14, 15}.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die thermischen Umsetzungen von Molybdänhexacarbonyl mit aromatischen und olefinischen π -Donatoren ebenfalls nach erster Ordnung in bezug auf die Konzentration an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ erfolgen*. Wie aus einer vergleichenden Betrachtung der in Tabelle 1 zusammengestellten k_1 -Werte hervorgeht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit für einen bestimmten π -Donator L praktisch unabhängig von der Menge an L (siehe Versuche 1 bis 4 und 6 bis 9), jedoch abhängig von der Nucleophilität von L und von der Verdünnung der Lösung. Diese Ergebnisse lassen nach unserer Meinung in dem in Fig. 3

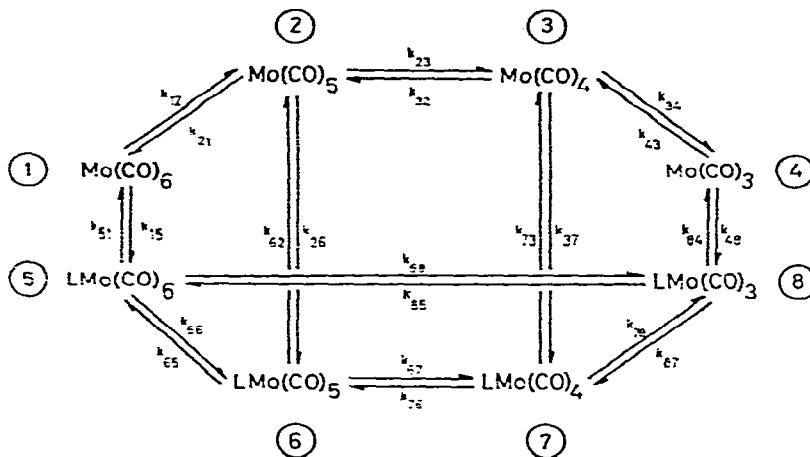


Fig. 3. Reaktionsschema für die Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit aromatischen und olefinischen π -Donatoren L.

angegebenen Reaktionsschema, das mögliche Wege von der Ausgangsverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zu den substituierten Komplexen $\text{LMo}(\text{CO})_3$ aufzeigt, einen Ablauf der Reaktion über die Zwischenstufen 2, 6 und 7 am wahrscheinlichsten erscheinen.

Nach diesem Vorschlag wird im Primärschritt der Reaktion aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ein

* Bei der Abfassung unseres Manuskripts erhielten wir durch eine persönliche Mitteilung von Prof. D. A. Brown, University College, Dublin, davon Kenntnis, dass in seinem Arbeitskreis ebenfalls die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Benzol und Mesitylen kinetisch untersucht wurde. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in erster Ordnung von der Konzentration an $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Wir danken Herrn Prof. D. A. Brown für diese Information.

Molybdänpentacarbonyl-Fragment gebildet, in dessen Koordinationslücke sich der π -Donator einlagert. Die Existenz der Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_5$ und $\text{L}_{\text{Ar}}\text{Mo}(\text{CO})_5$ (L_{Ar} = Aromat), dargestellt durch Bestrahlung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei tiefen Temperaturen ohne und in Gegenwart von Donatormolekülen, gilt vor allem auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen von Sheline *et al.*^{16,17} als gesichert. Das Gleichgewicht zwischen $\text{Mo}(\text{CO})_5$ und $\text{LMo}(\text{CO})_5$ sollte wegen des stark elektrophilen Charakters des Teilchens $\text{Mo}(\text{CO})_5$ nach der Seite der substituierten Verbindung verschoben sein. Es ist weiterhin anzunehmen, dass die Anlagerung des Donators L an $\text{Mo}(\text{CO})_5$ sehr schnell erfolgt, da sonst für einen bestimmten Donator L eine stärkere Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration an L resultieren müsste. Die Zwischenverbindung $\text{LMo}(\text{CO})_5$ reagiert gemäss unserem Vorschlag dann unter weiterer CO-Abspaltung zu $\text{LMo}(\text{CO})_4$ und schliesslich zum Endprodukt $\text{LMo}(\text{CO})_3$. Die Teilschritte von 6 nach 7 und von 7 nach 8 sind unabhängig von der Konzentration an L und entsprechen einer Reaktion erster Ordnung, die man auch – in Analogie zu der in der organischen Chemie üblichen Nomenklatur – als S_Ni -Reaktion ("substitution-nucleophilic-internal") bezeichnen könnte. In dem oben angegebenen Schema entfallen bei Verwendung von Norbornadien als π -Donator die Stufen 4 und 8, und $\text{LMo}(\text{CO})_4$ ist das Endprodukt.

Die Bildung der substituierten Verbindungen $\text{LMo}(\text{CO})_3$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ kann aber nicht nur nach dem Reaktionsweg $1 \rightarrow 2 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8$, sondern gemäss Fig. 3 ebenso über die Zwischenstufen $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 3 \rightarrow 7$ oder $5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ erfolgen. Von diesen Alternativmöglichkeiten messen wir den ersten beiden nur eine geringe Wahrscheinlichkeit zu, da die Anlagerung eines Liganden in die Koordinationslücke von $\text{Mo}(\text{CO})_5$ gegenüber der Abspaltung eines weiteren CO-Moleküls aus dieser Zwischenverbindung energetisch bevorzugt sein sollte*. Die Entstehung des Intermediärkomplexes 6 über ein vorgelagertes Gleichgewicht $1 + \text{L} \rightleftharpoons 5$ und nachfolgende CO-Abspaltung kann vorerst nicht ganz ausgeschlossen werden. Dieses Gleichgewicht müsste sich jedoch wegen der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration an L sehr schnell einstellen. Die bisherigen Ergebnisse kinetischer Untersuchungen von Substitutionsreaktionen an oktaedrischen Metallcarbonylverbindungen sprechen dafür, dass die Abdissoziation einer CO-Gruppe gegenüber der Anlagerung eines zusätzlichen Liganden begünstigt ist.

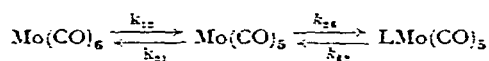
Die Tatsache, dass die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung merklich von der Natur des Donators L abhängen, findet im Rahmen des von uns postulierten Reaktionsablaufs eine plausible Erklärung. Wenn man als Primärschritt die Ausbildung eines Gleichgewichts $\text{Mo}(\text{CO})_6 \rightleftharpoons \text{Mo}(\text{CO})_5 + \text{CO}$ diskutiert, so ist anzunehmen, dass die Lage dieses Gleichgewichts in Gegenwart eines Donators L entscheidend von der Fähigkeit von L zur Weiterreaktion mit dem elektrophilen Teilchen $\text{Mo}(\text{CO})_5$ bestimmt wird. Schwache Donatoren werden das Gleichgewicht, das in einem reinen *n*-Decan/Cyclohexan-Gemisch bei den angewendeten Reaktionstemperaturen praktisch ganz auf der linken Seite liegt, wahrscheinlich wenig beeinflussen, während durch starke Donatoren eine Verschiebung nach rechts zu erwarten ist. So wird es verständlich, dass die gegenüber Sechsringaromaten stärker nucleophilen

* Anmerkung bei der Korrektur: Auf Grund neuerer Untersuchungen zur präparativen Darstellung der postulierten Zwischenverbindungen möchten wir nicht ausschliessen, dass bei den angewendeten Reaktionsbedingungen $\text{Mo}(\text{CO})_5$ z.T. in $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_4$ disproportioniert, und das $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragment mit dem Donator L reagiert.

Olefine merklich schneller als diese mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ reagieren, wobei für die Umsetzungen z.B. von Benzol und Cycloheptatrien unter gleichen Bedingungen ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von $\sim 1:4$ gefunden wird (vgl. Versuche 4 und 16 in Tabelle 1). Eine geringfügige Verschiebung des betrachteten Gleichgewichts nach rechts erfolgt wahrscheinlich auch bei Anwendung eines grösseren Überschusses an Aromaten, wofür das schwache Ansteigen der k_1 -Werte von Versuch 1 nach 4 und von Versuch 6 nach 9 (siehe Tabelle 1) spricht. Die Nucleophilität des π -Donators L beeinflusst möglicherweise auch die Lage der Gleichgewichte $6 \rightleftharpoons 7 + \text{CO}$ und $7 \rightleftharpoons 8 + \text{CO}$, denn es ist bekannt, dass die Geschwindigkeit der Abspaltung einer CO-Gruppe z.B. aus Nickeltricarbonylphosphin-Komplexen¹⁸ oder aus Manganetetracarbonylphosphinhalogeniden¹⁹ sowohl von der Grösse des Phosphinliganden als auch von der Festigkeit der Metall-Phosphor-Bindung abhängt. Über einen ähnlichen Effekt beim Zerfall der von uns diskutierten Zwischenstufen 6 und 7 können jedoch wegen ihrer geringen Stabilität vorerst keine genauen Aussagen gemacht werden.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Verdünnung, d.h. von der Konzentration an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in den verwendeten Lösungen, weist ebenfalls auf die Bedeutung von Gleichgewichtsschritten bei dem Ablauf der untersuchten Reaktionen hin. Sowohl in dem Primärschritt $1 \rightleftharpoons 2 + \text{CO}$ als auch bei den weiteren von uns angenommenen Teilschritten $6 \rightleftharpoons 7 + \text{CO}$ und $7 \rightleftharpoons 8 + \text{CO}$ wird mit zunehmender Verdünnung die Dissoziation gefördert, d.h. die Reaktion gehemmt und damit die Geschwindigkeit der Bildung der CO-ärmeren Verbindungen und die der Endprodukte erhöht. Dies erklärt auch, warum bei früheren Untersuchungen in sehr konzentrierten Lösungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0.05 — 0.25 Mol/l) bei Temperaturen von 121 und 134° selbst nach 16 und mehr Stunden kein vollständiger Umsatz z.B. mit *p*-Nylol erzielt wurde⁷. Bei Substitutionsreaktionen mit starken Donatoren, die das primäre Dissoziationsgleichgewicht praktisch ganz nach der rechten Seite verschieben, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Verdünnung sein, was wir durch orientierende kinetische Messungen über die thermische Substitution von Molybdänhexacarbonyl durch Amine und Phosphine auch bestätigt fanden. Es sei hier erwähnt, dass bei allen früheren kinetischen Untersuchungen über die Substitution von Metallcarbonylverbindungen — mit Ausnahme der Arbeiten von Strohmeier *et al.*^{6,7} — stets *n*-Donatoren wie Amine oder Phosphine als nucleophile Reaktionspartner verwendet wurden, so dass es nicht überrascht, in keiner dieser Publikationen einen Hinweis auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Verdünnung der Lösung zu finden.

Fasst man abschliessend die Diskussion über den von uns gemachten Vorschlag zum Reaktionsablauf noch einmal zusammen, so sprechen die erhaltenen Ergebnisse dafür, dass die thermischen Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit π -Donatoren nach dem gleichen Mechanismus wie die photochemisch induzierten Substitutionen dieses Komplexes erfolgen. Der Primärschritt wäre in beiden Fällen die Bildung eines Molybdänpentacarbonyl-Bruchstücks, das mit der Ausgangsverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_6$ im Gleichgewicht steht. Um die Geschwindigkeit der Hinreaktion dieses Gleichgewichts, d.h. die Konstante k_{12} in Fig. 3 zu bestimmen, bietet sich die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit einzähligen Liganden L an, die gemäss



zu $\text{LMo}(\text{CO})_5$ als Endprodukt führt. Bei Verwendung eines starken Donators L sollte k_{25} sehr viel grösser als k_{21} und auch k_{62} sein, so dass man für die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{LMo}(\text{CO})_5$ die Beziehung

$$\frac{d[\text{LMo}(\text{CO})_5]}{dt} = k_{12}[\text{Mo}(\text{CO})_6]$$

erhält. Es ist bekannt, dass Triphenylphosphin mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:1 praktisch quantitativ zum Monosubstitutionsprodukt $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ reagiert²⁰. Diese Reaktion gehorcht, wie wir durch Konzentrationsbestimmung von Ausgangsverbindung und Endprodukt auf IR-spektroskopischem Wege zeigen konnten, streng einem S_N1 -Mechanismus. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante hat in *n*-Decan/Cyclohexan bei einer Siedetemperatur von $112 \pm 0.2^\circ$ einen Wert von $3.15 \pm 0.15 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ und ist damit um etwa eine Zehnerpotenz grösser als die bei den Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit aromatischen π -Donatoren erhaltenen Konstanten. Bei typischen S_N2 -Reaktionen wird im allgemeinen ein viel stärkerer Einfluss der Nucleophilität des Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, so dass Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten von 10^6 und mehr auftreten können²¹. Unsere Auffassung, dass den Umsetzungen von Molybdänhexacarbonyl mit π - und π -Donatoren ein gemeinsamer Mechanismus zugrunde liegt, wird im übrigen auch dadurch gestützt, dass $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Gegenwart molarer Mengen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und überschüssigem Mesitylen in siedendem *n*-Decan/Cyclohexan ausschliesslich $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bildet. In Vorbereitung befindliche Versuche sollen zeigen, ob durch weitere Variation der Reaktionsparameter und durch Verfeinerung der Methoden für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit die Reaktion mathematisch noch genauer erfasst und damit die Grösse der k -Werte in dem vorgeschlagenen Reaktionsschema bestimmt werden kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit aromatischen und olefinischen π -Donatoren wurden unter hochreinem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel, *n*-Decan und Cyclohexan, waren in Umlaufapparaturen über Calciumhydrid von letzten Spuren Wasser befreit und anschliessend in N_2 -Atmosphäre fraktioniert worden. Die verwendeten Aromaten und Olefine wurden ebenfalls unter N_2 sorgfältig fraktioniert. Die Prüfung auf absolute Reinheit erfolgte auf gaschromatographischem Wege (Säule AM der Fa. Perkin-Elmer). Molybdänhexacarbonyl wurde durch mehrmalige Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

Die Darstellung der für die Eichmessungen benötigten Komplexe, Benzolmolybdäntricarbonyl², Toluolmolybdäntricarbonyl⁶, Mesitylenmolybdäntricarbonyl^{2,3}, Cycloheptatrienmolybdäntricarbonyl¹⁹ und Norbornadienmolybdäntetracarbonyl¹⁰ erfolgte nach Literaturangaben. Hexamethylbenzolmolybdäntricarbonyl, das vorher noch nicht beschrieben war, wurde ganz analog erhalten. Aus 1.0 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0.004 Mol) und 2.0 g $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ (0.012 Mol) in einem Gemisch aus 40 ml *n*-Decan und 10 ml Cyclohexan entstanden nach 12-stündigem Rühren unter Rückfluss und nachfolgendem Abkühlen gelbe Kristalle der Zusammensetzung $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Mo}(\text{CO})_3$. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln nur mässig löslich und zersetzen sich beim Erwärmen ab $\sim 142^\circ$. Ausbeute nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Hexan und

zweimaliger Resublimation 430 mg, 30 % d.Th., bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. (Gef.: C, 52.88; H, 5.40; Mo, 27.81. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{MoO}_3$ ber.: C, 52.64; H, 5.30; Mo, 28.03 %.)

Als Gefäß für alle Reaktionen, die kinetisch verfolgt wurden, diente ein 150 ml Zweihalskolben mit Stickstoffhahn. Der Kolben trug einen Rückflusskühler mit zweifachem Kühlmantel, wie ihn auch Strohmeier *et al.*⁷ für die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit *p*-Xylol verwendet hatten. Durch den oberen Teil fließt ständig Leitungswasser, während der untere Teil während der Reaktion mit warmem Wasser aus einem Thermostaten ($\sim 60^\circ$) und beim Stillstand der Reaktion mit kaltem Wasser beschickt wird. Für die Probenentnahme empfiehlt sich stets eine kurze Unterbrechung der Umsetzung, da beim Öffnen des Reaktionsgefäßes bei Siedetemperatur leicht Verluste an Lösungsmittel eintreten. Als Heizquelle für den Reaktionskolben wird ein Silikonölbad benutzt, das an einen Thermostaten angeschlossen ist. Vor jeder Probenentnahme wechselt man das Heizbad gegen ein gekühltes Ölbad aus, das zur besseren Wärmeabfuhr magnetisch gerührt wird. Nach genau 3 Minuten, wenn die Temperatur des Kolbeninhalts auf $\sim 25^\circ$ gesunken ist, gleicht man den entstandenen Unterdruck durch vorsichtiges Einlassen von Stickstoff aus. Man beendet das N_2 -Einleiten nach genau 2 Minuten. Jetzt ist im Reaktionssystem genügend Überdruck vorhanden, so dass beim Entfernen des Stopfens und gleichzeitigem Aufsetzen der Vorrichtung zur Probenentnahme keine Luft eindringen kann. Es sei an dieser Stelle betont, dass die Aromaten- und Oligoolefin-molybdäncarbonyl-Verbindungen, obwohl in fester Form an Luft praktisch völlig stabil, in Lösung recht oxydationsempfindlich sind, und schon Spuren von Luftsauerstoff die weitere Durchführung der kinetischen Messungen verhindern können. Mit einer mit N_2 gespülten Fortuna-Pipette bringt man die Probe in die Messküvette, verschliesst diese sofort und wechselt dann anschliessend die Vorrichtung zur Probenentnahme gegen den Glasstopfen aus. Die Reaktion wird jetzt wieder in Gang gebracht und nach genau 20 oder 30 Minuten die nächste Probe entnommen.

Für die Bestimmung der Konzentration an Ausgangsverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Reaktionsprodukt $\text{LMo}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{LMo}(\text{CO})_4$ in den einzelnen Proben ist es notwendig, Eichmessungen durchzuführen. Zu diesem Zweck wird eine bestimmte Menge von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{LMo}(\text{CO})_3$ [$\text{LMo}(\text{CO})_4$] in ein kleines, N_2 -gefülltes Schlenkrohr eingewogen, in einem genau abgemessenen Volumen des für die Messung verwendeten Solvens gelöst und danach die dieser Konzentration entsprechende Extinktion bestimmt. Die erhaltenen Eichkurven erlauben dann ein direktes Ablesen der Menge von noch vorhandenem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. schon gebildetem $\text{LMo}(\text{CO})_3$ [$\text{LMo}(\text{CO})_4$] aus den gemessenen Extinktionen.

Die photometrischen Messungen wurden mit einem Photometer "Eppendorf" der Firma Netheler und Hinz, Hamburg, durchgeführt. Für die Aufnahme der UV-Spektren diente ein Beckmann-DK-2-Spektrophotometer unter Verwendung von Zellen mit 0.1 cm Schichtdicke. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, aufgenommen, wobei eine Lithiumfluorid-Optik für optimale Auflösung benutzt wurde.

DANK

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER, danken wir sehr herzlich für sein ausserordentlich förderndes Interesse und die grosszügige

Unterstützung dieser Arbeit, vor allem durch Überlassung der Spektrophotometer. Herrn Priv.-Dozent Dr. J. SAUER, Institut für Organische Chemie der Universität München, schulden wir Dank für wertvolle Diskussionen, FrI. R. KEPPLER für ihre Mitarbeit bei der Aufnahme der IR-Spektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik der Umsetzungen von Molybdänhexacarbonyl mit π -Donatoren L wie Sechsringaromaten und Oligoolefinen wurde mit Hilfe spektrophotometrischer Methoden untersucht. Es wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktionen allein von der Konzentration an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ abhängt und praktisch unabhängig von der Konzentration an L ist. Die Donatorstärke von L hat jedoch einen merklichen Einfluss auf die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten. Dieses Ergebnis wird diskutiert im Rahmen eines mehrstufigen Reaktionsmechanismus, dem als Primärschritt eine Dissoziation von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in $\text{Mo}(\text{CO})_5$ und CO zugrunde liegt. Die Geschwindigkeitskonstante dieses Teilschritts wurde durch Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Triphenylphosphin bestimmt. Die Grösse der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit π -Donatoren zeigt eine charakteristische Abhängigkeit von der Verdünnung der Lösungen, was als ein zusätzlicher Hinweis auf die Bedeutung von Gleichgewichtsschritten beim Ablauf der untersuchten Reaktionen gewertet werden kann.

SUMMARY

The kinetics of the reactions of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ with π -donors L such as benzene derivatives and oligo-olefins have been investigated by using spectrophotometric methods. These reactions are all first order in $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and are practically independent of the donor concentration. The reaction rates depend, however, on the nucleophilic activity of L. These results are discussed in terms of a general reaction scheme involving the dissociation of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ to form $\text{Mo}(\text{CO})_5$ and CO in the first step. The first-order rate constant of this step has been determined by studying the reaction of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ with triphenylphosphine. The first-order rate constants of the reactions of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and π -donors appear to depend on the molar concentration of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ of the solutions which, in addition, points to the significance of equilibrium steps during these reactions.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 2532.
- 2 E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN UND W. SEMMLINGER, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2763.
- 3 R. NICHOLLS UND M. C. WHITING, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 152; *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
- 4 G. NATTA, R. ERCOLI UND F. CALDERAZZO, *Chim. Ind. (Mailand)*, 40 (1958) 1003.
- 5 W. STROHMEIER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2490.
- 6 W. STROHMEIER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 3337.
- 7 W. STROHMEIER, A. E. S. MAHGOUB UND D. V. HOBE, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 35 (1962) 253.
- 8 R. D. FISCHER, Dissert., Univ. München, 1961.
- 9 E. W. ABEL, M. A. BENNET UND G. WILKINSON, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 152.
- 10 R. PETTIT, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1266.
- 11 F. BASOLO UND A. WOJCICKI, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 520.
- 12 W. STROHMEIER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873.

- 13 W. STROHMEIER UND K. GERLACH, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 398.
 14 W. STROHMEIER UND D. V. HOBE, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 761.
 15 G. R. DOBSON, M. F. A. EL SAYED, I. W. STOLZ UND R. K. SHELIN, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 526.
 16 I. W. STOLZ, G. R. DOBSON UND R. K. SHELIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1013.
 17 I. W. STOLZ, H. HAAS UND R. K. SHELIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 716.
 18 L. S. MERIWETHER UND M. L. FIENE, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4200.
 19 R. J. ANGELICI UND F. BASOLO, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 728.
 20 T. A. MAGEE, C. N. MATTHEWS, T. S. WANG UND J. H. WOTIZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3200.
 21 J. O. EDWARDS UND R. G. PEARSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 16.

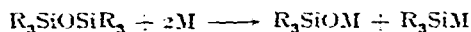
J. Organometal. Chem., 5 (1966) 79-89

SHORT COMMUNICATIONS

Cleavage reactions of some hexasubstituted disiloxanes by alkali metals

A number of studies concerned with the cleavage reactions of disiloxanes using organometallic compounds have been reported*. It was shown that the cleavage reaction of symmetrical hexasubstituted disiloxanes by organolithium compounds gave tetrasubstituted silanes and lithium silanolate.⁶

As products of the alkali metal cleavage of a hexasubstituted disiloxane one would expect a trisubstituted silylmetallic compound and a salt of the corresponding silanol



In the present investigation, the lithium cleavage of hexaphenyldisiloxane in tetrahydrofuran gave, after acid hydrolysis, triphenylsilane (67.3%) and triphenylsilanol (76%). The same reaction in 2-methyltetrahydrofuran gave an 84.6% yield of triphenylsilane and an 83.2% yield of triphenylsilanol. When tetrahydropyran was used as the solvent, triphenylsilane and triphenylsilanol were formed in 80.8% and 79.6% yields, respectively. The cleavage reactions started without an appreciable initial time lag.

The ease with which these disiloxane cleavage reactions started prompted us to study the effect of a small amount of added hexaphenyldisiloxane in the lithium cleavage reaction of hexaphenyldisilane⁸. It was observed that the cleavage reaction started in a shorter length of time when a small amount of hexaphenyldisiloxane was present as compared to an identical run which did not contain the disiloxane.

Cleavage reactions using rubidium and cesium in tetrahydrofuran were also carried out. The rubidium cleavage of hexaphenyldisiloxane gave, after reaction with chlorotriphenylsilane, a 69.4% yield of hexaphenyldisilane. Under similar conditions, an 89.7% yield of hexaphenyldisilane was isolated from the cesium cleavage reaction.

Like hexaphenyldisiloxane, hexa-*p*-tolylidisiloxane was readily cleaved by lithium to give, after acid hydrolysis, a 79.3% yield of tri-*p*-tolylsilane and an 81.6% yield of tri-*p*-tolylsilanol.

The lithium cleavage of the unsymmetrical disiloxane, 1,1,1-trimethyl-3,3,3-triphenyldisiloxane gave, after treatment with chlorotriphenylsilane, a 48.9% yield

* For some general information on cleavage reactions of disiloxanes see refs. 1-7.