

Journal of Organometallic Chemistry, 73 (1974) 331–342
 © Elsevier Sequoia, S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

LXXIII*. KINETIK UND MECHANISMUS DER ISOMERISIERUNG VON *cis*- UND *trans*-TETRACARBONYL-METHOXYMETHYLCARBEN-PHOSPHIN-CHROM(0)-KOMPLEXEN

HELMUT FISCHER und ERNST OTTO FISCHER

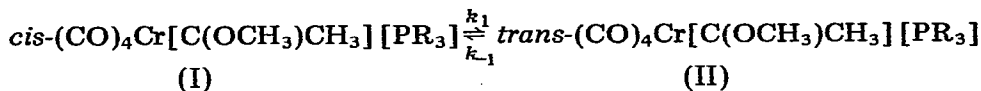
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)
 und HELMUT WERNER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 16. Januar 1974)

Summary

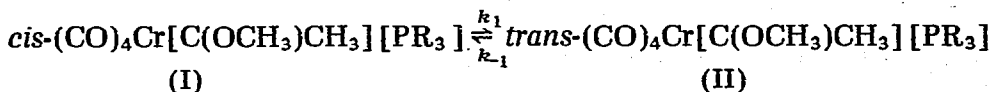
The kinetics of the isomerisation reactions of tetracarbonyl(methoxymethylcarbene)(trialkylphosphine)chromium(0), $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$), according to the equation:



have been studied in methylcyclohexane and toluene. The interconversion of the geometrical isomers follows a first-order rate law: $d[(\text{II})]/dt = k_1[(\text{I})] - k_{-1}[(\text{II})]$. Excess of free phosphine or carbon monoxide has no significant influence on the rate of the reaction. Phosphine exchange experiments also show that the isomerisation takes place via neither a phosphine nor a CO cleavage. The results are discussed on the basis of an intramolecular isomerisation mechanism, which also plausibly explains the very small values of the activation entropies.

Zusammenfassung

Die Kinetik der Isomerisierung von Tetracarbonyl-methoxymethylcarben-phosphin-chrom(0), $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3]$, ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$), gemäss:

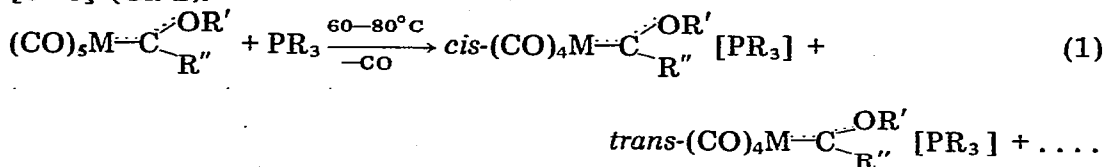


* LXXII. Mitteilung siehe Ref. 1. Zugleich XV. Mitteilung der Reihe: Kinetische Untersuchungen über Reaktionen von Metallkomplexen; XIV. Mitteilung siehe Ref. 2.

wurde in den Lösungsmitteln Methylcyclohexan und Toluol untersucht. Die gegenseitige Umwandlung der geometrischen Isomeren erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung: $d[(II)]/dt = k_1 [(I)] - k_{-1} [(II)]$. Ein Überschuss an freiem Phosphin oder Kohlenmonoxid hat keinen deutlich nachweisbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Phosphinaustauschversuche zeigen ebenfalls, dass die Isomerisierung weder über eine primäre Phosphin- noch über eine primäre CO-Abspaltung erfolgt. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage eines intramolekularen Isomerisierungsmechanismus diskutiert, der zugleich eine plausible Erklärung für die sehr niedrigen Werte der Aktivierungsentropie bietet.

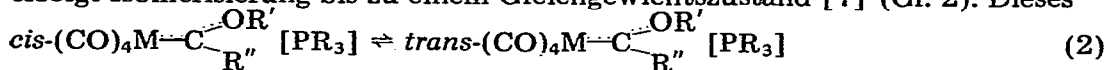
Einleitung

Alkoxy-carben-pentacarbonyl-metall-Komplexe reagieren mit tertiären Phosphinen bei erhöhten Temperaturen unter CO-Abspaltung zu Gemischen aus *cis*- und *trans*-Alkoxy-carben-tetracarbonyl-phosphin-metall-Komplexen [3–6] (Gl. 1).



M = Cr, W; R, R'' = Alkyl, Aryl; R' = Alkyl

Beim Erwärmen von Lösungen sowohl der reinen *cis*- als auch der *trans*-Isomeren erfolgt Isomerisierung bis zu einem Gleichgewichtszustand [7] (Gl. 2). Dieses

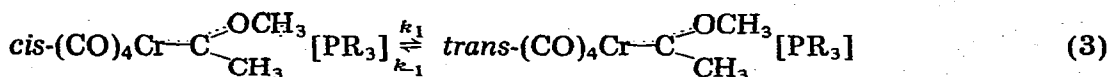


dynamische Gleichgewicht ist durch die Wahl des Lösungsmittels, der Phosphingruppe, des Carbenliganden und des Zentralmetallatoms beeinflussbar. Zunehmende Polarität des Solvens, eine Verringerung der Raumbeanspruchung der Liganden und eine Vergrößerung des Atomradius des Zentralmetalls verschieben das Isomerisierungsgleichgewicht auf die Seite des *cis*-Isomeren; demgegenüber begünstigt eine Abnahme des σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnisses die *trans*-Verbindung. Aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse darf man annehmen, dass die sterischen Einflüsse die elektronischen bei weitem überwiegen [7].

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, durch kinetische und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen näheren Aufschluss über den Reaktionsmechanismus der Isomerisierungsreaktion zu erhalten.

2. Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen

Als Modellsubstanzen für die kinetischen Untersuchungen wurden $(\text{CO})_4\text{-Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ und $(\text{CO})_4\text{-Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]$ ausgewählt.



(a: R = C₂H₅; b: R = C₆H₁₁)

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der nach Gl. 3 formulierten Isomerisierung erwiesen sich infrarotspektrometrische Messungen als am besten geeignet. Die *cis*-Isomeren [6] zeigen im IR-Spektrum vier CO-Valenzschwingungen [(Ia): 2009, 1919, 1911, 1890 cm⁻¹; (Ib): 2004, 1916, 1904, 1884 cm⁻¹], die *trans*-Komplexe [6] dagegen nur drei [(IIa): 2008, 1934, 1890 cm⁻¹; (IIb): 2005, 1930, 1893 cm⁻¹], wobei im Fall von (IIa) und (IIb) die beiden kurzwelligsten Absorptionen nur wenig intensiv sind. Um die Konzentration von (Ia) und (Ib) zu bestimmen, wurde jeweils die Bande bei 2009 bzw. 2004 cm⁻¹ vermessen, da diese als einzige sowohl eine genügend hohe Intensität besitzt als auch nicht mit anderen intensiveren Banden überlappt. Die an gleicher Stelle liegende A_{1g}-Absorption des *trans*-Komplexes stört nicht, da sie eine um mindestens zwei Größenordnungen (Verhältnis ca. 1/100) geringere Intensität aufweist und daher ohne nennenswerten Fehler vernachlässigt werden kann. Vor und nach den kinetischen Messungen aufgenommene Kontrollspektren stellten sicher, dass neben der Isomerisierung keine Zersetzungsreaktionen erfolgten. Diese Aussage wurde durch zusätzliche ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt.

Als Lösungsmittel dienten, vor allem wegen ihrer hohen Siedetemperaturen, Methylcyclohexan und Toluol. Die Verwendung von Diäthylketon als polarem Solvens scheiterte daran, dass hierin im Verlauf der Isomerisierung auch eine Zersetzung eintrat, die eine genaue Konzentrationsbestimmung der Isomeren nicht mehr zuließ. Für die kinetischen Messungen wurden im allgemeinen die *cis*-Isomeren [6] als Ausgangsmaterial benutzt und die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion (*k*₋₁) aus den Werten für die Hinreaktion (*k*₁) und den Gleichgewichtskonstanten errechnet. Zusätzliche Kontrollmessungen, ausgehend von den *trans*-Verbindungen, zeigten gute Übereinstimmung mit den auf diese Weise erhaltenen Ergebnissen. Die beim Auftragen von log(*c* - *c*_∞) gegen die Zeit resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens zwei Halbwertszeiten linear und die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten innerhalb ±5% reproduzierbar.

Figur 1 zeigt am Beispiel von (Ib), und zwar für verschiedene Ausgangskonzentrationen des Komplexes, dass eine lineare Beziehung zwischen log(*c* - *c*_∞) [*c* bzw. *c*_∞ sind die Konzentrationen von (Ib) zum Zeitpunkt *t* bzw. im Gleichgewichtszustand] und der Zeit *t* besteht. Ähnliches gilt für Toluol als Lösungsmittel und für (Ia) als Ausgangsverbindung. Daraus folgt, dass die Isomerisierungsreaktion (3) durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung wiedergegeben werden kann:

$$d[(\text{II})]/dt = k_1 [(I)] - k_{-1} [(II)]$$

In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Hin- (*k*₁) und die Rückreaktion (*k*₋₁) von (Ia) und (Ib) gemäss Gleichung (3) zusammengefasst.

Eine Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten ergibt, dass die Isomerisierungsreaktion im Fall von (Ia) sowohl in Methylcyclohexan als auch in Toluol schneller abläuft als im Fall von (Ib). Die Abhängigkeit der Ge-

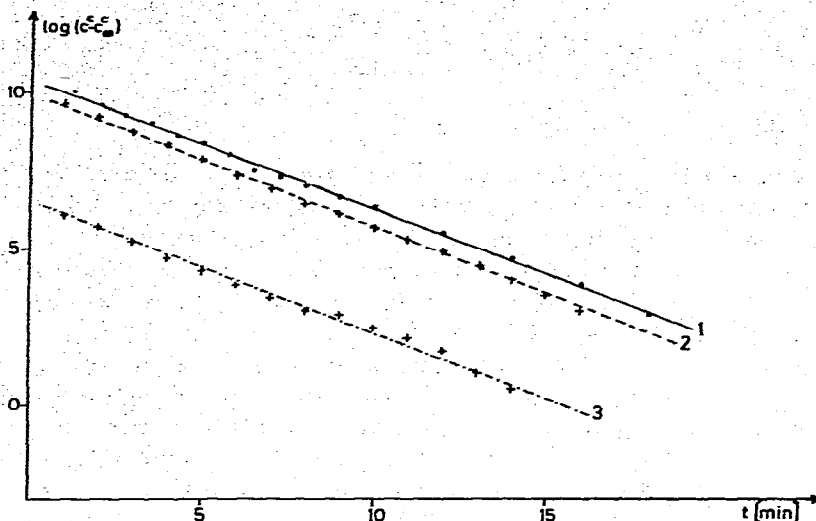


Fig. 1. Graphische Darstellung von $\log(c^c - c_{\infty}^c)$ gegen die Zeit t für die Isomerisierung von (Ib) in Methylcyclohexan bei 55°C und folgenden Ausgangskonzentrationen: 1, 0.0125 mol/l; 2, 0.0068 mol/l; 3, 0.0029 mol/l.

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 UND k_{-1} FÜR DIE HIN- UND RÜCKREAKTION DER ISO-MERISIERUNG VON (Ia) UND (Ib)

(MCH = Methylcyclohexan, T = Toluol).

Komplex	Solvens	Konz. (mol/l)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	$k_1 \cdot 10^3 (\text{s}^{-1})$	$k_{-1} \cdot 10^3 (\text{s}^{-1})$
(Ia)	MCH	0.0134	46	0.57	0.59
	MCH	0.0134	52	1.29	1.20
	MCH	0.0075	62	3.21	3.18
	MCH	0.0134	62	2.83	3.00
	MCH	0.0227	62	3.17	3.27
	MCH	0.0134	71	5.84	7.55
(Ia)	T	0.0410	41	0.42	0.83
	T	0.0410	46	0.68	1.33
	T	0.0410	52	1.52	2.60
	T	0.0410	62	4.41	7.17
	T	0.0227	62	4.29	6.89
	T	0.0114	62	3.76	6.14
	T	0.0410	71	10.50	15.85
(Ib)	MCH	0.0125	50	0.62	0.20
	MCH	0.0125	55	1.16	0.39
	MCH	0.0068	55	1.19	0.43
	MCH	0.0029	55	1.32	0.42
	MCH	0.0125	61	1.85	0.65
	MCH	0.0068	61	2.07	0.63
	MCH	0.0250	65	3.52	1.14
	MCH	0.0250	70	5.28	1.74
(Ib)	T	0.0140	50	1.06	0.48
	T	0.0140	55	1.64	0.74
	T	0.0140	61	2.76	1.57
	T	0.0140	65	5.07	2.36
	T	0.0140	70	7.43	3.68

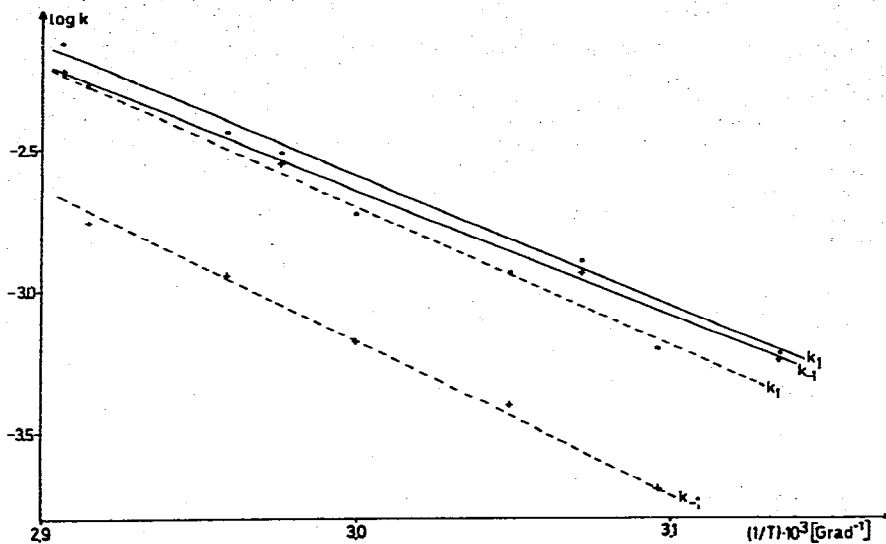


Fig. 2. Graphische Darstellung von $\log k_1$ und $\log k_{-1}$ der Isomerisierungsreaktion von (Ia) [ausgezogene Linie] und (Ib) [gestrichelte Linie] in Methylcyclohexan gegen $1/T$.

schwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} von der Temperatur ist für Methylcyclohexan in Fig. 2 und für Toluol in Fig. 3 wiedergegeben. In Tabelle 2 sind schliesslich die Aktivierungsparameter für die Isomerisierungsreaktion (3) zusammengefasst.

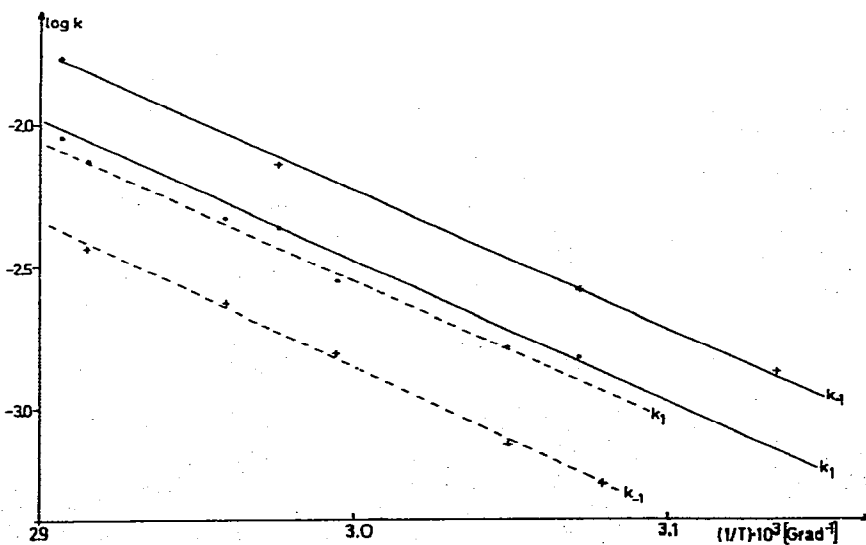


Fig. 3. Graphische Darstellung von $\log k_1$ und $\log k_{-1}$ der Isomerisierungsreaktion von (Ia) [ausgezogene Linie] und (Ib) [gestrichelte Linie] in Toluol gegen $1/T$.

TABELLE 2

AKTIVIERUNGSPARAMETER DER ISOMERISIERUNGSREAKTION (3)

(MCH = Methylcyclohexan, T = Toluol)

Solvens	Reaktionsrichtung	ΔH^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal·mol ⁻¹ ·Grad ⁻¹) ^a
MCH	(Ia) → (IIa)	21.2	-6.5
MCH	(IIa) → (Ia)	22.5	-3.5
T	(Ia) → (IIa)	24.3	+2.8
T	(IIa) → (Ia)	22.2	-2.5
MCH	(Ib) → (IIb)	23.3	-1.5
MCH	(IIb) → (Ib)	25.7	+3.8
T	(Ib) → (IIb)	23.1	-0.8
T	(IIb) → (Ib)	24.9	+5.0

^a Berechnet nach $\Delta S^\ddagger = -R[\ln(h/kT) + \ln k_T] + (\Delta H^\ddagger/T)$ (bei 65°C).

Um den Einfluss von freiem Phosphin oder freiem Kohlenmonoxid auf die Isomerisierungsgeschwindigkeiten zu ermitteln, wurde diese auch in Anwesenheit eines Überschusses von jeder dieser beiden Komponenten bestimmt. Da jedoch sowohl freies PR₃ als auch CO die Polarität des Lösungsmittels und damit die Lage des Isomerisierungsgleichgewichts verändern, wurden die ohne Zuhilfenahme der Gleichgewichtskonstanten bestimmbar Summen der Geschwindigkeitskonstanten ($k_1 + k_{-1}$) verglichen. In Tabelle 3 sind die Werte, die in An- und Abwesenheit der freien Liganden erhalten wurden, gegenübergestellt.

Der deutlich abweichende Wert von (Ib) in Methylcyclohexan bei 70°C und 10-fach molarem Überschuss an freiem Tricyclohexylphosphin ist auf eine bei dieser Temperatur bereits merklich einsetzende Substitutionsreaktion von (Ib) zu *trans*-Tetracarbonyl-bis(tricyclohexylphosphin)-chrom(0) zurückzuführen [3, 8]. Ein Austausch einer CO- gegen eine Phosphingruppe unter

TABELLE 3

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ($k_1 + k_{-1}$) DER ISOMERISIERUNGSREAKTION (3) IN AN- UND ABWESENHEIT VON PR₃ BZW. CO

(MCH = Methylcyclohexan, T = Toluol).

Ausgangskomplex	Solvens	Temperatur (°C)	$(k_1 + k_{-1}) \cdot 10^3$ (s ⁻¹)
(Ia)	MCH	62	5.83
(Ia)	MCH	62	5.78 ^a
(Ia)	MCH	62	6.25 ^b
(Ia)	T	62	10.92
(Ia)	T	62	9.82 ^a
(Ia)	T	62	10.68 ^b
(Ib)	MCH	61	2.71
(Ib)	MCH	61	2.95 ^b
(Ib)	MCH	70	7.02
(Ib)	MCH	70	9.54 ^c
(Ib)	T	65	7.43
(Ib)	T	65	7.22 ^c

^a Fünffach molarer Überschuss an freiem Tri-n-butylphosphin. ^b Lösungsmittel CO-gesättigt. ^c 10-fach molarer Überschuss an freiem Tricyclohexylphosphin.

Bildung von facialem oder meridionalem Tricarbonyl-methoxymethylcarben-bis(tricyclohexylphosphin)-chrom(0) lässt sich jedoch nicht feststellen. Entsprechendes gilt für die Umsetzung von (Ia) mit einem Überschuss an freiem Phosphin.

3. Phosphinaustauschversuche

(A). Beim Versetzen einer Lösung von (Ib) in Toluol- d_8 mit einem doppelt bis dreifach molaren Überschuss an Tri-*n*-butylphosphin ist bei 30°C ¹H-NMR-spektroskopisch folgendes zu beobachten:

(a). Bereits nach 10 Minuten ist etwa die Hälfte des komplex gebundenen Tricyclohexylphosphins gegen Tri-*n*-butylphosphin unter Bildung von *cis*-Tetracarbonyl-methoxymethylcarben-tri-*n*-butylphosphin-chrom(0) und freiem $P(C_6H_{11})_3$ ausgetauscht.

(b). Nach einer Stunde liegen in der Lösung neben sehr geringen Mengen von (Ib) und den Phosphinen fast nur noch *cis*- und jetzt auch *trans*-(CO)₄-Cr[C(OCH₃)CH₃][P(*n*-C₄H₉)₃] vor, wobei die Konzentration des *cis*-Isomeren grösser als im Gleichgewichtszustand [7] ist.

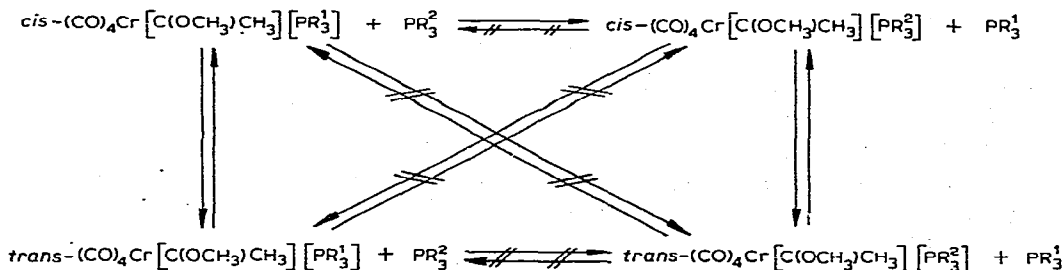
(c). Nach 20 Stunden liegen *cis*- und *trans*-(CO)₄Cr[C(OCH₃)CH₃][P(*n*-C₄H₉)₃] in der Gleichgewichtskonzentration [7] vor, während (Ib) nicht mehr nachweisbar ist.

(B). Im Gegensatz zu (A) lässt sich ein Austausch des Phosphinliganden in *cis*-(CO)₄Cr[C(OCH₃)CH₃][P(*n*-C₄H₉)₃] bei Zugabe eines mehrfach molaren Überschusses von Tricyclohexylphosphin nicht feststellen.

(C). Bei der Einwirkung von Tri-*n*-butylphosphin auf (IIb) in Toluol- d_8 bei 30°C wird nach 10 Minuten noch kein Ersatz des komplex gebundenen durch das freie Phosphin beobachtet. Erst nach teilweiser Isomerisierung von (IIb) zu (Ib) kann ein beginnender Phosphinaustausch nachgewiesen werden.

(D). Zu ganz analogen Ergebnissen gelangt man, wenn man (Ib) bzw. (IIb) durch *cis*- bzw. *trans*-Tetracarbonyl-methoxymethylcarben-tri-*i*-propylphosphin-chrom(0) ersetzt oder an Stelle von *cis*- und *trans*-Tetracarbonyl-methoxymethylcarben-tri-*n*-butylphosphin-chrom(0) (Ia) und (IIa) verwendet.

Die Ergebnisse der unter (A)–(D) beschriebenen Versuche können im Reaktionsschema 1 zusammengefasst werden.

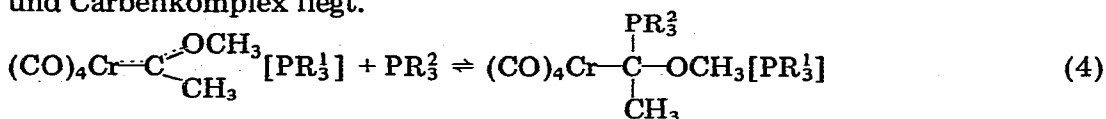


$R^1 = C_6H_{11}$, $R^2 = C_2H_5$; $R^1 = i-C_3H_7$, $R^2 = n-C_4H_9$

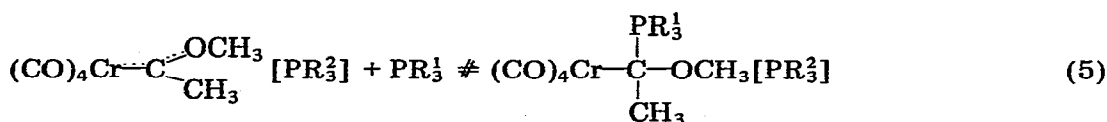
Unter Berücksichtigung der Resultate, die bei den Untersuchungen über die Addition von tertiären Phosphinen an Pentacarbonyl-carben-Komplexen

erhalten wurden [8–10], lassen sich die in dem Schema zusammengestellten Befunde wie folgt deuten.

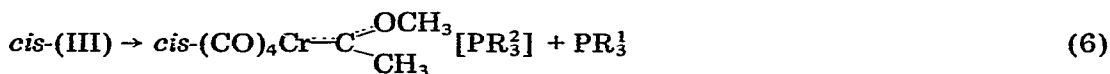
In Pentacarbonyl-methoxymethylcarben-chrom(0) ist der Carbenligand bei Raumtemperatur einem nucleophilen Angriff von PR_3^2 unter Bildung eines ylid-artigen Additionsproduktes leicht zugänglich. Bei Verwendung von PR_3^1 wird eine entsprechende Reaktion, sehr wahrscheinlich aus sterischen Gründen, nur noch bei tiefen Temperaturen ($< -50^\circ\text{C}$) beobachtet. Aus Analogiegründen kann man annehmen, dass auch im Fall der hier diskutierten, disubstituierten Chromtetracarbonyle zwar eine Addition des weniger voluminösen Phosphins PR_3^2 an das Carben-C-Atom von $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3^1]$, nicht jedoch eine Addition des sperrigeren PR_3^1 an das Carben-C-Atom von $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3^2]$ möglich ist (Gl. 4 und 5). Die Beobachtungen bei den Phosphin-austauschversuchen lassen allerdings vermuten, dass auch das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht (4) weitgehend auf der Seite von freiem Phosphin und Carbenkomplex liegt.



(III)



In dem an die Bildung von *cis*-(III) anschliessenden Reaktionsschritt sollte eine Verdrängung des voluminöseren, an das Metallatom gebundenen Phosphins PR_3^1 aus der zum Ylid-Liganden *cis*-ständigen Position durch das an den Carbenrest koordinierte kleinere Phosphin PR_3^2 erfolgen. Dies führt zur Bildung von *cis*-($\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3^2]$ (Gl. 6), das anschliessend zur entsprechenden *trans*-Verbindung isomerisiert.



Eine ähnliche sterische Wechselwirkung zwischen den Phosphinen PR_3^1 und PR_3^2 scheint bei *trans*-(III) aufgrund der räumlichen Entfernung der PR_3^1 -Gruppe vom Ylidliganden nicht mehr möglich und tatsächlich lässt sich auch ein Ersatz des am Zentralmetall koordinierten Phosphins PR_3^1 durch PR_3^2 nicht beobachten. In den System $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3^2]$ /freies PR_3^1 ist wahrscheinlich bereits der erste Reaktionsschritt, nämlich die Ylidbildung, aus sterischen Gründen erschwert, so dass ein Phosphinaustausch (über ein intermediäres Ylid) nicht mehr stattfinden kann.

4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Aufgrund der kinetischen Daten, die belegen, dass die Geschwindigkeitsgesetze sowohl der Hin- als auch der Rückreaktion von Gleichung (3) von erster

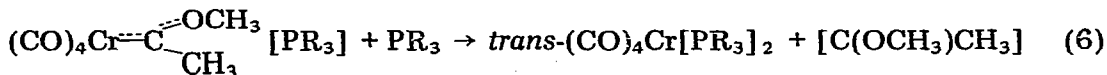
Ordnung sind, lassen sich für den Mechanismus der Isomerisierung prinzipiell folgende Möglichkeiten diskutieren:

- (a) Dissoziation einer Cr—CO-Bindung und Wiederanlagerung des CO-Liganden;
- (b) Dissoziation der Cr—PR₃-Bindung und Wiederanlagerung des PR₃-Liganden;
- (c) Dissoziation der Cr—[C(OCH₃)CH₃]-Bindung und Wiederanlagerung des Carbenliganden;
- (d) intramolekulare (ohne Bindungsspaltung verlaufende) Umlagerung.

Eine Isomerisierung nach (a) sollte (1) durch freies CO verlangsamt werden und (2) in Anwesenheit eines grossen Überschusses an freiem Phosphin zum Austausch einer CO- gegen eine Phosphingruppe unter Bildung eines trisubstituierten Chromcarbonyls führen. Da beides nicht nachweisbar ist, scheidet die Möglichkeit (a) aus.

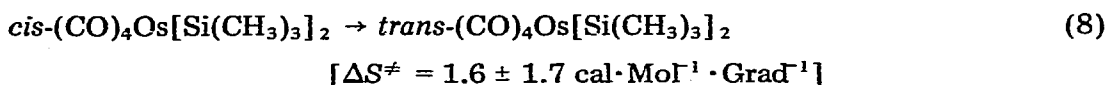
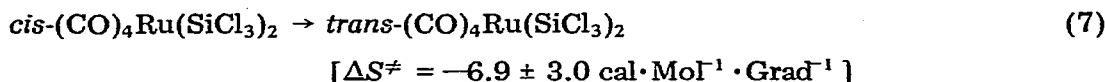
Bei Vorliegen eines Mechanismus gemäss (b) sollte (1) bei einem Überschuss an freiem Phosphin eine Verlangsamung der Isomerisierung eintreten; (2) bei Gegenwart von freiem Kohlenmonoxid ein Ersatz von Phosphin durch CO erfolgen und damit Pentacarbonyl-methoxymethylcarben-chrom(0) entstehen und (3) bei den im Abschnitt 3. beschriebenen Versuchen ein Phosphinaustausch stattfinden. Die erhaltenen Ergebnisse sind auch hiermit nicht in Einklang. In Anwesenheit von freiem CO kann zwar ein geringer Austausch von Phosphin gegen Kohlenmonoxid nachgewiesen werden, jedoch lässt sich dies in Übereinstimmung mit den Phosphinaustauschexperimenten auch über eine CO-Anlagerung an das Carbenkohlenstoffatom und eine nachfolgende Verdrängung des Phosphins durch das Kohlenmonoxid erklären.

Bei einem Reaktionsverlauf nach (c) wäre zu erwarten, dass bei Anwesenheit von freiem CO Pentacarbonyl-phosphin-chrom(0)- und bei Gegenwart von überschüssigem Phosphin Tetracarbonyl-bisphosphin-chrom(0)-Komplexe entstehen. Die Bildung von (CO)₅Cr[PR₃] lässt sich nicht nachweisen, während die Umsetzung von (CO)₄Cr[C(OCH₃)CH₃][PR₃] mit einem grossen Überschuss von PR₃ tatsächlich *trans*-(CO)₄Cr[PR₃]₂ ergibt [3]. Ein Vergleich mit früheren kinetischen Untersuchungen [11] macht allerdings deutlich, dass die Geschwindigkeit der Substitution gemäss Gl. (6) wesentlich geringer als die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist, so dass auch die Möglichkeit (c) mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.



Bei der Isomerisierung der (CO)₄Cr[C(OCH₃)CH₃][PR₃]-Komplexe nach Gleichung (3) dürfte es sich damit um einen intramolekularen Prozess handeln. Beispiele für Umlagerungen oktaedrischer Verbindungen mit ausschliesslich einzähnigen Liganden, die ebenfalls intramolekular erfolgen sollen, sind bisher kaum bekannt. Pomeroy und Graham [12] haben gefunden, dass die Tetracarbonyl-Komplexe (CO)₄ML₂ [M = Ru, Os; L = Si(CH₃)₃, Si(CH₂Cl)₃, Si(CHCl₂)₃] beim Erhitzen auf ~70-100° isomerisieren und dass in Gegenwart von ¹³CO kein Austausch der koordinativ gebundenen, nicht markierten CO-Liganden gegen ¹³CO stattfindet. Nach Untersuchungen von Muetterties et al. [13-15] wird auch bei der Isomerisierung der Dihydrid-Komplexe H₂ML₄ [M = Fe, Ru; L = PR₃, P(OR)₃] in Anwesenheit eines Überschusses von L kein Ligandenaustausch beobachtet. Ein intramolekularer Mechanismus scheint schliesslich noch für

die thermische *trans*—*cis*-Isomerisierung von Tetracarbonyl-bis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-chrom, -molybdän und -wolfram vorzuliegen, während die entsprechende photochemische *cis*—*trans*-Isomerisierung unter Abspaltung und Wiederanlagerung eines CO-Liganden, d.h. über eine fünffach koordinierte Zwischenverbindung, verläuft [16]. Neben den oben angeführten Befunden, die gegen die Möglichkeiten (a), (b) und (c) sprechen, erscheint eine intramolekulare Isomerisierung der $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3]$ -Komplexe auch auf Grund der ermittelten Aktivierungsentropien sehr wahrscheinlich. Da bei einem solchen Vorgang [Möglichkeit (d)] im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt weder eine direkte Bindungsspaltung noch die Knüpfung einer neuen, zusätzlichen Bindung dominiert, sollten die Werte von ΔS^\ddagger nicht allzusehr von Null verschieden sein. Wie Tabelle 2 zeigt, ist dies tatsächlich der Fall. Ganz ähnliche ΔS^\ddagger -Werte resultieren auch für die Isomerisierungsreaktionen nach Gl. (7) und (8), für die, wie schon erwähnt, ebenfalls ein intramolekularer Mechanismus postuliert wird [12].



Bezüglich der Grösse von ΔH^\ddagger ist mehrfach (siehe z.B. Ref. 17) darauf hingewiesen worden, dass eine intramolekulare Isomerisierung ein energetisch wenig begünstigter Prozess sei. Dies trifft bei der Mehrzahl der bisher untersuchten Reaktionen von *cis*- und *trans*-konfigurierten oktaedrischen Chelatkomplexen (bei denen zudem häufig sehr stabile Metall—Ligand-Bindungen vorliegen) wahrscheinlich zu. Bei den hier diskutierten oktaedrischen Metallcarbonylen mit ausschliesslich einzähnigen Liganden dürften jedoch andere Voraussetzungen vorliegen; insbesondere dürften für die Verbindungen $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3]$, wie einleitend bereits erwähnt, eher sterische als elektronische Faktoren für die Geschwindigkeit der Isomerisierung und damit für die Grösse der Aktivierungsenthalpie massgebend sein. Es erscheint bemerkenswert, dass auch die ΔH^\ddagger -Werte der Reaktionen nach Gl. (7) und (8) [24.9 bzw. 17.9 kcal·Mo⁻¹] denen der *cis*—*trans*-Umlagerung der Carbenkomplexe $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3]$ ähnlich sind.

Die mechanistischen Vorstellungen für intramolekulare, ohne Bindungsspaltung verlaufende Isomerisierungsreaktionen von oktaedrischen Chelatkomplexen gründen sich hauptsächlich auf den Bailar- [18] und den Ray und Dutt-Twist [19, 20]. Bei beiden wird für den Übergangszustand eine trigonal-prismatische Konfiguration angenommen. Wie in neuerer Zeit gezeigt wurde [21, 22], sind die genannten Vorschläge als im Prinzip gleichwertig zu betrachten, d.h. dass der Begriff "Twist-Mechanismus" für die Beschreibung des Reaktionsablaufes genügt.

Um die Formulierung solcher Vorgänge auf der Basis topologischer Darstellungsmethoden haben sich Muetterties [23] sowie Gielen und Mitarbeiter [24—26] intensiv bemüht. Nach Gielen [26] lässt sich zeigen, dass für Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CO})_4\text{ML}^1\text{L}^2$ jeweils durch 60°-Drehung einer

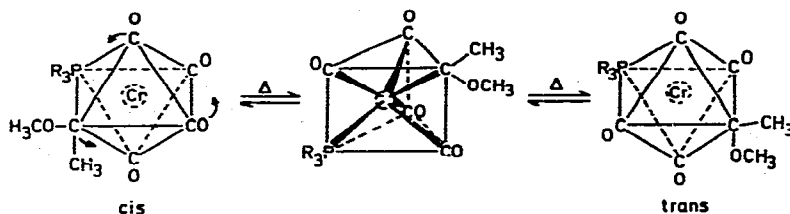


Fig. 4. Vorschlag für die intramolekulare Isomerisierung von $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3]$ -Komplexen durch Drehung einer Oktaederfläche um 120° .

Oktaederfläche um eine der vier Pseudo- C_3 -Achsen insgesamt 4 verschiedene trigonal-prismatische Übergangszustände möglich sind, von denen, bei einer weiteren Drehung um 60° , zwei zur Bildung des entsprechenden Isomeren, zwei dagegen zum Rückerkalt der Ausgangsverbindung führen. In Fig. 4 ist einer der beiden Wege, auf dem durch Drehung einer Oktaederfläche um 120° aus *cis*- $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3]$ die *trans*-Verbindung entsteht, schematisch dargestellt.

Eine Stütze für den skizzierten, intramolekularen Isomerisierungsmechanismus ist schliesslich auch darin zu sehen, dass die Verbindung $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ schneller isomerisiert als der entsprechende Tricyclohexylphosphin-Komplex. Da man annehmen kann, dass die gegenseitige sterische Hinderung der Liganden im trigonal-prismatischen Übergangszustand erheblich grösser als in der oktaedrischen Ausgangsverbindung ist, sollten Komplexe mit voluminöseren Liganden (wie z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$) langsamer isomerisieren als solche mit kleineren Gruppen. Wie die kinetischen Messungen gezeigt haben, trifft dies tatsächlich zu, und zwar sowohl in Methylcyclohexan als auch in Toluol als Lösungsmittel. Inwieweit auch andere oktaedrische Metallcarbonyle mit Carbenen und weiteren Lewis-Basen als Liganden zu einer intramolekularen Isomerisierung fähig sind, sollen im Gang befindliche Untersuchungen klären.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen (I) und (II) wurde bereits in [6] beschrieben. Tricyclohexylphosphin [27] wurde nach Literaturangaben hergestellt. Triäthylphosphin war ein Handelsprodukt der Firma Strem Chemicals Inc., Danvers (U.S.A.), während Tri-*n*-butylphosphin und Tri-*i*-propylphosphin freundlicherweise von der Deutschen Advance Production GmbH, Weinheim, zur Verfügung gestellt wurden. Die Lösungsmittel Methylcyclohexan und Toluol wurden mit Na getrocknet und unter N_2 destilliert.

Die Isomerisierungsreaktionen von (I) und (II) wurden unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer IR-Zelle (RIIC FH-01, NaCl-Fenster) durchgeführt, die zur Temperierung in den RIIC "Water jacket" WJ-1 eingelassen war. Dieser wiederum war an den Umwälzthermostat FT der Firma HAAKE (Temperaturkonstanz $\pm 0.01^\circ\text{C}$) angeschlossen. Die Temperatur wurde mit dem RIIC "Temperature controller" TEM-1 gemessen. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Beckman IR-12-Gerät. Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurden mit einem Varian A-60 Modell, ausgerüstet mit dem Zusatz V-6040, durchgeführt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn—Bad Godesberg, der Deutschen Advance Produktion GmbH, Weinheim, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und B. Dorrer, Chem. Ber. im Druck.
- 2 V. Harder und H. Werner, Helv. Chim. Acta 56 (1973) 549.
- 3 H. Werner und H. Rascher, Inorg. Chim. Acta 2 (1968) 181.
- 4 U. Klabunde, Dissertation Northwestern University, Evanston (Illinois, USA) 1967.
E.O. Fischer und U. Klabunde, unveröffentlichte Arbeiten.
- 5 E.O. Fischer, H. Fischer und H. Werner, Angew. Chem. 84 (1972) 682; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11 (1972) 644.
- 6 E.O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber., 107 (1974) 657.
- 7 H. Fischer und E.O. Fischer, Chem. Ber., 107 (1974) 673.
- 8 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. 106 (1973) 1262.
- 9 H. Fischer, E.O. Fischer und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 64 (1974) C1.
- 10 H. Fischer, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, unveröffentlichte Arbeiten.
- 11 H. Werner und H. Rascher, Helv. Chim. Acta 51 (1968) 1765.
- 12 R.K. Pomeroy und W.A.G. Graham, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 274
- 13 F.N. Tebbe, P. Meakin, J.P. Jesson und E.L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 1068.
- 14 P. Meakin, L.J. Guggenberger, J.P. Jesson, D.H. Gerlach, F.N. Tebbe, W.G. Peet und E.L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 3482.
- 15 P. Meakin, E.L. Muetterties, F.N. Tebbe und J.P. Jesson, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 4701.
- 16 K. Öfele und M. Herberhold, Z. Naturforsch. 28b (1973) 306.
- 17 E.L. Muetterties, Accounts Chem. Res. 3 (1970) 266.
- 18 J.C. Bailar, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem. 8 (1968) 165.
- 19 P. Ray und N.K. Dutt, J. Indian Chem. Soc. 18 (1941) 289.
- 20 P. Ray und N.K. Dutt, J. Indian Chem. Soc. 20 (1943) 81.
- 21 C.S. Springer, Jr., und R.E. Sievers, Inorg. Chem., 6 (1967) 852.
- 22 J.E. Brady, Inorg. Chem. 8 (1969) 1208.
- 23 E.L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5097.
- 24 M. Gielen, G. Mayence und J. Topart, J. Organomet. Chem., 18 (1969) 1.
- 25 M. Gielen und J. Topart, J. Organomet. Chem., 18 (1969) 7.
- 26 M. Gielen und C. Depasse-Delit, Theor. Chim. Acta 14 (1969) 212.
- 27 K. Issleib und A. Brack, Z. anorg. Allg. Chem., 277 (1954) 258.