

## KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXREAKTIONEN

### II \*. KINETIK UND MECHANISMUS DER REAKTION VON *trans*- BROMO(TETRACARBONYL)PHENYLCARBINWOLFRAM MIT TERTIÄREN ARYLPHOSPHANEN, -ARSANEN UND -STIBANEN

HELMUT FISCHER \* und ALEXANDER RUHS

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,  
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. Oktober 1978)

#### Summary

The kinetics of the reaction of *trans*-bromo(tetracarbonyl)phenylcarbyne-  
 tungsten (IIIb) with  $N = PPh_3, AsPh_3, SbPh_3, P(p-C_6H_4CH_3)_3, P(p-C_6H_4Cl)_3,$   
 $P(p-C_6H_4F)_3, P(p-C_6H_4NMe_2)_3, Ph_2AsCH_2AsPh_2$  and  $P(OPh)_3$  have been studied  
 in octane, *n*-butyl bromide, 1,1,2-trichloroethane and various other solvents.  
 The formation of the monosubstituted carbyne complex follows a first-order  
 rate law. The rates of reaction depend neither on the nature of the substituting  
 nucleophile nor on its concentration. The rates decrease with increasing polarity  
 of the solvent. Under high CO-pressure the substitution is partially reversible.  
 The activation parameters are  $\Delta H^\ddagger 98-108 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta S^\ddagger 26-53 \text{ J K}^{-1}$   
 $\text{mol}^{-1}$ . The results are discussed on the basis of a dissociative mechanism.

#### Zusammenfassung

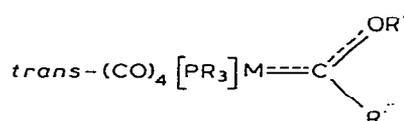
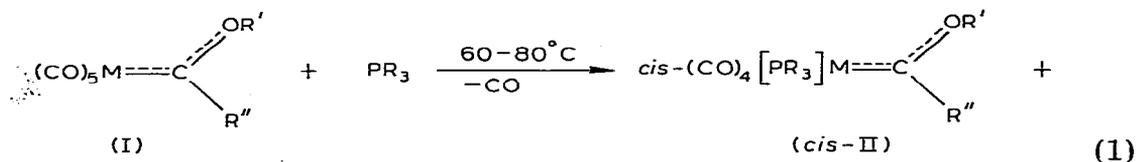
Die Kinetik der Reaktion von *trans*-Bromo(tetracarbonyl)phenylcarbinwolfram  
 (IIIb) mit  $N = PPh_3, AsPh_3, SbPh_3, P(p-C_6H_4CH_3)_3, P(p-C_6H_4Cl)_3, P(p-C_6H_4F)_3,$   
 $P(p-C_6H_4NMe_2)_3, Ph_2AsCH_2AsPh_2$  und  $P(OPh)_3$  wurde in Oktan, *n*-Butylbromid,  
 1,1,2-Trichlorethan und verschiedenen anderen Lösungsmitteln untersucht. Die  
 Bildung des monosubstituierten Carbinkomplexes erfolgt nach einem Geschwin-  
 digkeitsgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist unabhängig  
 von der Konzentration und der Art des substituierenden Nukleophils. Mit zuneh-  
 mender Polarität des Lösungsmittels nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.  
 Unter hohem CO-Druck ist die Substitution partiell reversibel. Die Aktivierungs-

\* I. Mitteilung siehe Ref. 1.

parameter sind  $\Delta H^\ddagger$  98–108 kJ mol<sup>-1</sup> und  $\Delta S^\ddagger$  26–53 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage eines dissoziativen Mechanismus diskutiert.

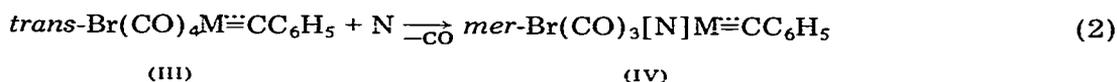
## 1. Einleitung

Alkoxy-carben(pentacarbonyl)metall-Komplexe (I) reagieren mit tertiären Phosphanen bei erhöhten Temperaturen unter CO-Abspaltung zu Gemischen aus *cis*- und *trans*-Alkoxy-carben(tetracarbonyl)phosphanmetall-Komplexen (II) [2–5] (Gl. 1).



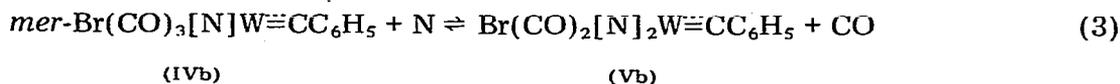
(M = Cr, W ; R, R'' = Alkyl, Aryl ; R' = Alkyl)

Ähnlich erfolgt bei der Umsetzung von *trans*-Bromo(tetracarbonyl)phenyl-carbin-Komplexen (III) mit tertiären Arylphosphanen, -phosphenen, -arsanen und -stibanen im Verhältnis 1/1 bereits unterhalb Raumtemperatur zunächst Austausch einer CO-Gruppe gegen den neu eintretenden Donorliganden N [6,7] (Gl. 2).



(a, M = Cr; b, M = W; N = P(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, SbPh<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>)

Im Gegensatz zu den Verbindungen II, bei denen bisher keine weitere Substitution von CO gegen Phosphan unter Bildung von Alkoxy-carben(tricarbonyl)-bisphosphanmetall-Komplexen nachgewiesen werden konnte, reagieren die Wolframkomplexe von (IV) mit überschüssigem Donorligand N bereitwillig unter Austausch einer weiteren CO-Gruppe bis zu einem Gleichgewichtszustand. Durch Entfernen von CO kann die Reaktion jedoch leicht quantitativ gestaltet werden [6–8] (Gl. 3).



(N = PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>)

Kinetische Untersuchungen der Umsetzung von I (M = Cr, R' = R'' = CH<sub>3</sub>) mit

verschiedenen Phosphanen  $\text{PR}_3$  ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PPhEt}_2$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P-n-Bu}_3$ ) ergaben ein additives Geschwindigkeitsgesetz mit einem Term erster und einem Term zweiter Ordnung [2,9].

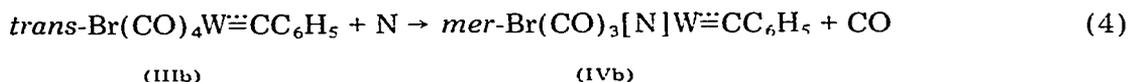
$$-\text{d}[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]/\text{dt} = k_1[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3] + k_2[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3][\text{PR}_3]$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  wurde jedoch nur für  $\text{PR}_3 = \text{Triethylphosphan}$  und  $\text{Tributylphosphan}$  als deutlich von Null verschieden gefunden. Der Term erster Ordnung entspricht sehr wahrscheinlich einem dissoziativen Reaktionsmechanismus, während der Term zweiter Ordnung durch einen assoziativen Reaktionsweg mit einem nukleophilen Angriff des Phosphans auf das  $\delta^+$ -polarierte Carbenkohlenstoffatom erklärt werden kann [2,9,10].

In diesem Zusammenhang war es somit von besonderem Interesse, durch kinetische Untersuchungen zu klären, ob die formale Analogie der Reaktionen von Gl. 1 und Gl. 2 auch in einem ähnlichen Reaktionsmechanismus ihre Entsprechung findet. Des weiteren war es Ziel dieser Untersuchungen, mit Hilfe der kinetischen Daten genauere Aufschlüsse über die Ursachen der bereits früher rein qualitativ beobachteten grösseren Labilität und Reaktivität von Carbinen gegenüber Carbenkomplexen zu erhalten.

## 2. Durchführung der kinetischen Untersuchungen

Als Modellsubstanz für die kinetischen Untersuchungen wurde wegen der gegenüber den Chromverbindungen grösseren Stabilität und somit besseren Handhabbarkeit *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  (IIIb) ausgewählt. IIIb reagiert bereits bei Temperaturen um  $20^\circ\text{C}$  in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie in Ethern und Alkylhalogeniden mit tertiären Arylphosphanen, -arsanen, -stibanen und -phosphiten entsprechend Gl. 4 zu IVb.



( $\text{N} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ,  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ ,  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ ,  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$ )

Die Substitutionsreaktionen verlaufen mit den verwendeten Donorliganden N unter den für die kinetischen Messungen gewählten Bedingungen praktisch quantitativ. IVb reagiert jedoch mit überschüssigen Liganden im Sinne von Gl. 3 unter Zweitsubstitution und Bildung von Vb bis zu einem Gleichgewichtszustand weiter. Durch Parallelversuche und kinetische Vermessung der Reaktion Gl. 3 [8] konnte sichergestellt werden, dass Vb aus IVb entsteht und nicht direkt aus IIIb gebildet wird. Parallel- oder Zersetzungsreaktionen traten während der Umsetzung nicht auf. Die Substitution wurde zunächst eingehend mit Triphenylphosphan als Nukleophil untersucht. Später wurden dann Messungen zusätzlich noch mit Triphenylarsan, -stiban und -phosphit sowie mit ringsubstituierten Triphenylphosphanen und Bis(diphenylarsino)methan durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten hauptsächlich Oktan, n-Butylbromid und 1,1,2-Trichlorethan. Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Solvens

genauer zu ermitteln, wurden die Messungen auch auf Dibutylether, Benzol, Toluol, Trichlorethylen und mehrere halogenierte Alkane ausgedehnt.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion (Gl. 4) können photometrische Messungen (Abnahme der Absorptionsschulter bei 400 nm) verwendet werden. Besser eignen sich allerdings infrarotspektrometrische Methoden. So zeigt IIIb im IR-Spektrum zwei CO-Valenzschwingungen (2126 ( $A_1$ ) und 2041 ( $E$ )  $\text{cm}^{-1}$  in 1,1,2-Trichlorethan), während die Monosubstitutionsprodukte (IVb) durch drei [z.B. *mer*-Br(CO)<sub>3</sub>[PPh<sub>3</sub>]W≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 2082, 2008 und 1994  $\text{cm}^{-1}$  in 1,1,2-Trichlorethan] und die Disubstitutionsprodukte (Vb) wiederum durch zwei Absorptionen (z.B. Br(CO)<sub>2</sub>[PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>W≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 2008 und 1942  $\text{cm}^{-1}$  in 1,1,2-Trichlorethan) charakterisiert sind (Fig. 1). Für die exakte Konzentrationsbestimmung von IIIb wurde im allgemeinen die Absorption bei 2041  $\text{cm}^{-1}$  verwendet, da diese Schwingung von allen Banden der Reaktionsprodukte IVb und Vb deutlich getrennt liegt und zudem sehr hohe Intensität aufweist.

Die auf photometrischem Weg ermittelten Geschwindigkeitskonstanten stimmen mit denen der infrarotspektrometrischen Bestimmungen befriedigend

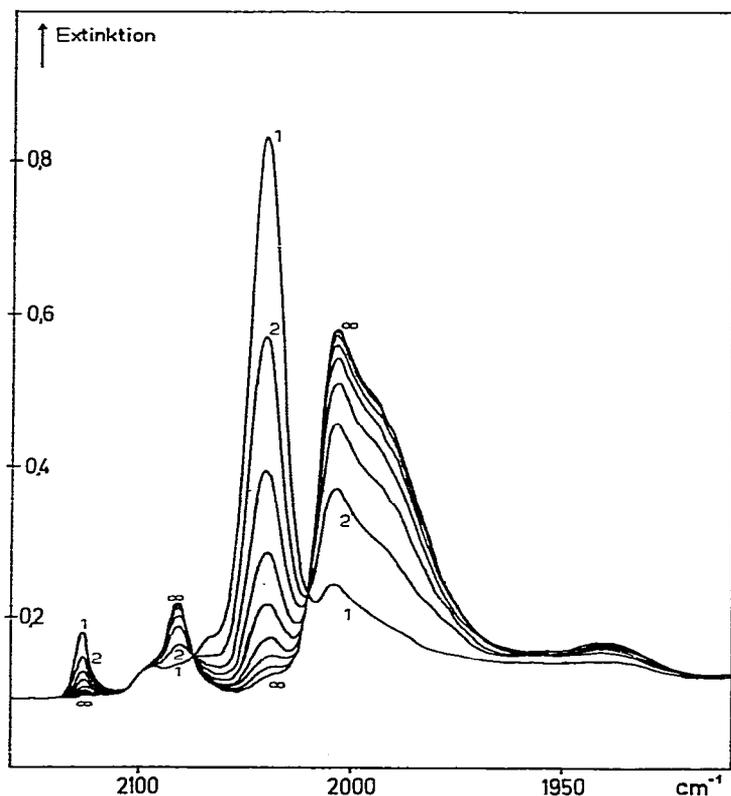


Fig. 1. Änderung des  $\nu(\text{CO})$ -Spektrums im Bereich zwischen 2160 und 1910  $\text{cm}^{-1}$  bei der Umsetzung von IIIb mit Triphenylphosphan in 1,1,2-Trichlorethan bei 40°C. Zeitabstand zwischen zwei Messungen: 2 min. 0 = Beginn der Reaktion;  $\infty$  = Ende der Reaktion.

gut überein. Alle Messungen wurden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung (grosser Überschuss an freiem Donorliganden) durchgeführt.

### 3. Ergebnisse

#### (a) Geschwindigkeitsgesetz

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  für die Reaktion von IIIb mit Triphenylphosphan in n-Butylbromid, 1,1,2-Trichlorethan und verschiedenen anderen Lösungsmitteln zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die  $k_{\text{obs}}$ -Werte von der Konzentration an Triphenylphosphan unabhängig sind. Die Umsetzung von IIIb mit den verwendeten Donorliganden kann somit durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung wiedergegeben werden:

$$-d[\text{IIIb}]/dt = k[\text{IIIb}]$$

Die beobachtete Streuung der  $k_{\text{obs}}$ -Werte bei verschiedenen Phosphankonzen-

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k_{\text{obs}}$  DER UMSETZUNG VON IIIb MIT TRIPHENYLPHOSPHAN IN n-BUTYLBROMID

[IIIb] (mmol l <sup>-1</sup> )	[PPh <sub>3</sub> ] (mmol l <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	$k \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
1.35	13.5	21.9	0.643
1.35	27.0	21.9	0.664
1.35	67.6	21.9	0.598
1.35	6.82	26.4	1.34
1.35	13.6	26.4	1.31
1.35	27.0	26.4	1.29
1.35	40.4	26.4	1.21
1.35	54.0	26.4	1.20
1.35	67.4	26.4	1.17
1.35	135.0	26.4	1.14
1.35	27.0	30.2	2.08
1.00	10.0	30.6	2.15
1.35	6.88	30.6	2.33
1.35	27.2	30.6	2.33
5.00	50.7	30.6	2.15
10.00	50.6	30.6	2.00
10.00	102.0	30.6	2.03
10.00	102.0	30.6	2.03
10.00	201.0	30.6	2.13
101.00	1010.0	30.6	2.01
1.35	13.6	34.5	3.90
1.35	27.0	34.5	3.35
1.35	67.5	34.5	3.45
1.35	6.85	36.8	4.43
1.35	13.5	36.8	4.64
1.35	27.0	36.8	4.64
1.35	67.8	36.8	4.90
10.0	100.0	37.2	5.29

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k_{\text{obs}}$  DER UMSETZUNG VON IIIb MIT TRIPHENYLPHOSPHAN IN 1,1,2-TRICHLORETHAN

[IIIb] (mmol l <sup>-1</sup> )	[PPh <sub>3</sub> ] (mmol l <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	$k \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
2.00	20.0	32.5	1.27
1.35	13.6	35.9	2.10
1.35 <sup>a</sup>	13.5	36.1	1.99
1.35	6.75	36.9	2.24
1.35	13.5	36.9	2.37
1.35	27.0	36.9	2.29
1.35	67.5	36.9	2.35
1.00	10.0	37.3	2.70
10.0	101.0	37.3	2.64
98.9	992.0	37.3	2.73
2.00	20.1	41.7	4.77
2.00	20.0	47.0	9.17

<sup>a</sup> CO als Schutzgas, Lösungsmittel CO-gesättigt.

trationen ist zufallsbedingt und liegt im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 5\%$ .

### (b) Lösungsmittelabhängigkeit

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zu ermitteln, wurde die Reaktion von IIIb mit Triphenylphosphan sowohl in einer Reihe verschiedener Solventien als auch in Lösungsmittelgemischen aus Oktan und 1,1,2-Trichlorethan mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen untersucht. In den Tabellen 4 und 5 sind die ermittelten  $k$ -Werte und die aus den Dielektrizitätskonstanten  $D$  bestimmten Polaritätsparameter  $q = (D - 1)/(2D + 1)$  [11] für die einzelnen Solventien zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Solvens relativ gering ist. So ändert sich der  $k$ -Wert beim Übergang vom unpolaren Oktan zum polaren 1,1,2-Trichlorethan nur um den Faktor 4. Eine sehr gute Korrelation zwischen  $\log k$  und dem Polaritätsparameter  $q$  beobachtet man im Lösungsmittelgemischsystem (Korrelationskoeffizient  $-0.997$ ), während die Werte für die reinen Lösungsmittel deutlich streuen. Teilt man die verwendeten Solventien jedoch in zwei Gruppen (1) Oktan und Alkylhalogenide sowie (2) Aromaten und Polyhalogenalkane ein, so ergeben sich erneut Gerade mit innerhalb der Gruppen befriedigender Korrelation (Korrelationskoeffizient  $-0.991$  für die Lösungsmittel der Gruppe 1 und  $-0.944$  für diejenigen der Gruppe 2) (Fig. 2). In jedem Fall stellt man eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Polarität des Solvens fest.

### (c) Variation des Nukleophils N

Das Geschwindigkeitsgesetz legt für den ersten und langsamsten Reaktionsschritt einen Bruch der W—CO-Bindung nahe. Erst in einem nachfolgenden schnellen Schritt erfolgt dann die Anlagerung des Nukleophils N an das Komplex-

TABELLE 3

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k_{\text{obs}}$  DER UMSETZUNG VON IIIb MIT TRIPHENYLPHOSPHAN  
IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

[IIIb] (mmol l <sup>-1</sup> )	[PPh <sub>3</sub> ] (mmol l <sup>-1</sup> )	Temp. (°C)	$k \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
<b>(a) Octan</b>			
2.00	20.00	22.8	1.29
2.00	20.00	26.8	2.30
2.00	20.00	32.6	5.08
2.00	20.00	37.4	9.79
<b>(b) Benzol</b>			
0.41	2.6	31.0	2.07
0.41	24.9	31.0	1.93
0.41	49.8	31.0	2.00
1.35	13.4	37.0	4.87
1.35	27.1	37.0	4.49
1.35	67.7	37.0	4.62
<b>(c) Toluol</b>			
1.35	13.4	37.0	5.66
1.35	27.1	37.0	5.46
1.35	67.5	37.0	5.56
<b>(d) n-Butylether</b>			
1.35	13.5	37.0	6.60
1.35	27.2	37.0	6.03
1.35	67.5	37.0	6.54
<b>(e) Diethylenglykoldimethylether</b>			
15.0	150.0	22.5	0.57
20.0	200.0	26.1	1.04
0.86	116.0	31.0	1.95
<b>(f) n-Butylchlorid</b>			
1.35	13.6	37.0	4.28
1.35	27.1	37.0	4.36
1.35	67.6	37.0	4.23
<b>(g) sec-Butylchlorid</b>			
1.35	13.5	37.0	4.56
1.35	26.7	37.0	4.48
1.35	67.5	37.0	4.39
<b>(h) n-Pentylchlorid</b>			
1.35	13.7	37.0	4.73
1.35	27.2	37.0	5.10
1.35	67.7	37.0	4.76
<b>(i) 1,2-Dichlorethan</b>			
1.35	13.6	37.0	2.73
1.35	27.0	37.0	2.56
1.35	67.3	37.0	2.68
<b>(j) 1,2-Dibromethan</b>			
1.35	27.0	26.2	0.71
1.35	13.5	37.0	3.08
1.35	27.0	37.0	2.99
1.35	67.5	37.0	3.18
<b>(k) Trichlorethylen</b>			
1.35	13.6	37.0	4.25
1.35	26.9	37.0	4.02
1.35	67.8	37.0	4.30

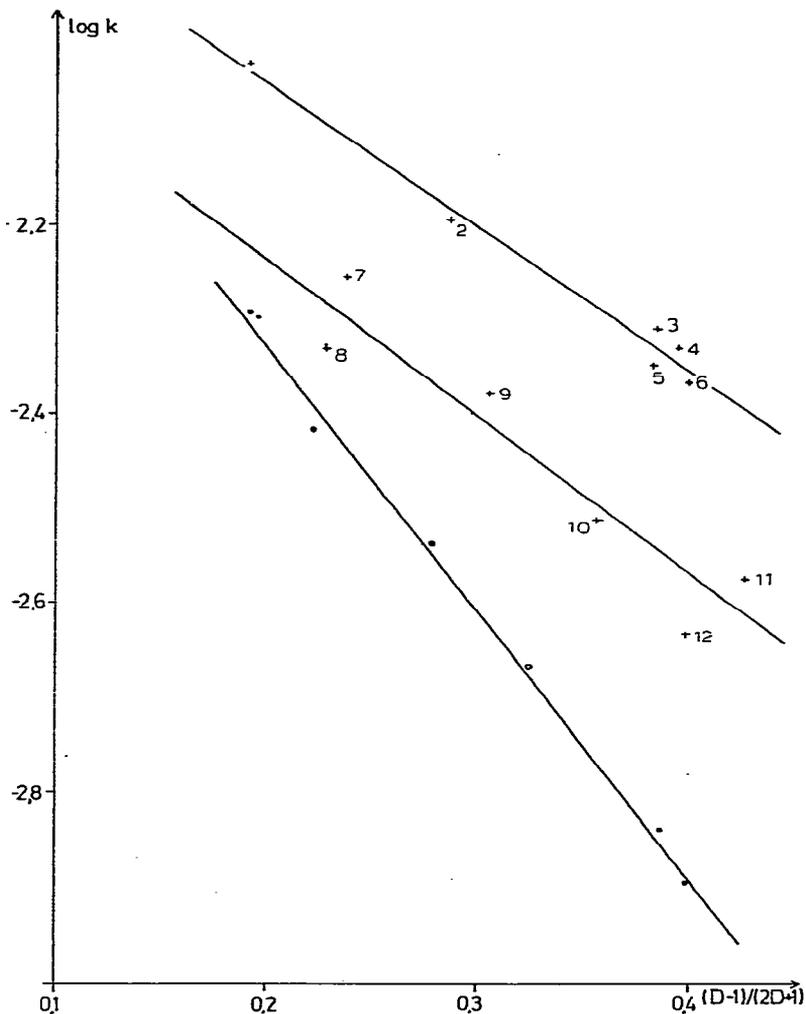


Fig. 2. Graphische Darstellung von  $\log k$  gegen  $q = (D - 1)/(2D + 1)$  der Umsetzung von IIIb mit Triphenylphosphan im Solvensgemischsystem Oktan/1,1,2-Trichlorethan (o) bei  $32.6^\circ\text{C}$  und in verschiedenen Lösungsmitteln (+) bei  $37.0^\circ\text{C}$  (zur Numerierung vergleiche Tabelle 4).

fragment. Somit sollte auch die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion von der Basizität von N unabhängig sein. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde die Reaktion von IIIb mit verschiedenen parasubstituierten Arylphosphanen sowie mit Triphenylarsan, -stiban und -phosphit und mit Bisdiphenylarsinmethan untersucht. Wie die in Tabelle 6 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten zeigen, sind die  $k$ -Werte tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Art des Nucleophils.

#### (d) Aktivierungsparameter

Die Abhängigkeit der  $\log(k/T)$ -Werte von der Temperatur ist für die Reaktion von IIIb mit Triphenylphosphan in Oktan, Butylbromid und 1,1,2-Trichlorethan in Fig. 3 wiedergegeben. Daraus errechnen sich die Aktivierungsparameter zu:

TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG  $k$  DER UMSETZUNG VON IIIb MIT TRIPHENYLPHOSPHAN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER POLARITÄT DES LÖSUNGSMITTELS BEI 37.0° C. DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTEN  $D$  NACH [12–14]

Nr.	Solvens	$D$	$D - 1 / (2D + 1)$	$k \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
1	Oktan	1.93	0.191	9.32
2	n-Butylether	3.02	0.287	6.37
3	n-Pentylchlorid	5.95	0.384	4.86
4	n-Butylbromid	6.59	0.394	4.66
5	sec-Butylchlorid	5.88	0.382	4.47
6	n-Butylchlorid	6.91	0.399	4.29
7	Toluol	2.35	0.237	5.56
8	Benzol	2.25	0.227	4.66
9	Trichlorethylen	3.36	0.306	4.18
10	1,2-Dibromethan	4.71	0.356	3.06
11	1,2-Dichlorethan	9.70	0.426	2.66
12	1,1,2-Trichlorethan	6.86	0.398	2.31

TABELLE 5

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG  $k$  DER UMSETZUNG VON IIIb MIT TRIPHENYLPHOSPHAN IM LÖSUNGSMITTELGEMISCHSYSTEM OKTAN/1,1,2-TRICHLOR-ETHAN BEI 32.6° C. DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTEN BEI 37° C.  $c(\text{IIIb})$  2.00 mmol l<sup>-1</sup>,  $c(\text{PPh}_3)$  20.0 mmol l<sup>-1</sup>

Solvens <sup>a</sup>	$D$	$D - 1 / (2D + 1)$	$k \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
Oktan	1.93	0.191	5.08
O/T = 99/1	1.96	0.195	5.02
O/T = 9/1	2.19	0.221	3.82
O/T = 7/3	2.86	0.277	2.70
O/T = 1/1	3.75	0.323	2.14
O/T = 1/9	6.09	0.386	1.45
1,1,2-Trichlorethan	6.86	0.398	1.27

<sup>a</sup> O = Oktan, T = 1,1,2-Trichlorethan. Die angegebenen Verhältniswerte beziehen sich auf Volumenverhältnisse.

TABELLE 6

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG  $k$  DER UMSETZUNG VON IIIb MIT VERSCHIEDENEN NUKLEOPHIEN N IN n-BUTYLBROMID BEI 30.6° C BZW. 1,1,2-TRICHLOR-ETHAN BEI 37.3° C.  $c(\text{IIIb})$  = 10.0 mmol l<sup>-1</sup>,  $c(\text{N})$  = 100 mmol l<sup>-1</sup>

Nukleophil N	Solvens <sup>a</sup>	$k \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B	2.11
PPh <sub>3</sub>	B	2.13
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	B	2.08
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>3</sub>	B	2.10
AsPh <sub>3</sub>	B	2.10
P(OPh) <sub>3</sub>	B	2.30
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	T	2.77
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T	2.74
PPh <sub>3</sub>	T	2.67
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	T	2.64
P( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>3</sub>	T	2.73
AsPh <sub>3</sub>	T	2.72
SbPh <sub>3</sub>	T	2.79
Ph <sub>2</sub> AsCH <sub>2</sub> AsPh <sub>2</sub>	T	2.81

<sup>a</sup> B = n-Butylbromid, T = 1,1,2-Trichlorethan.

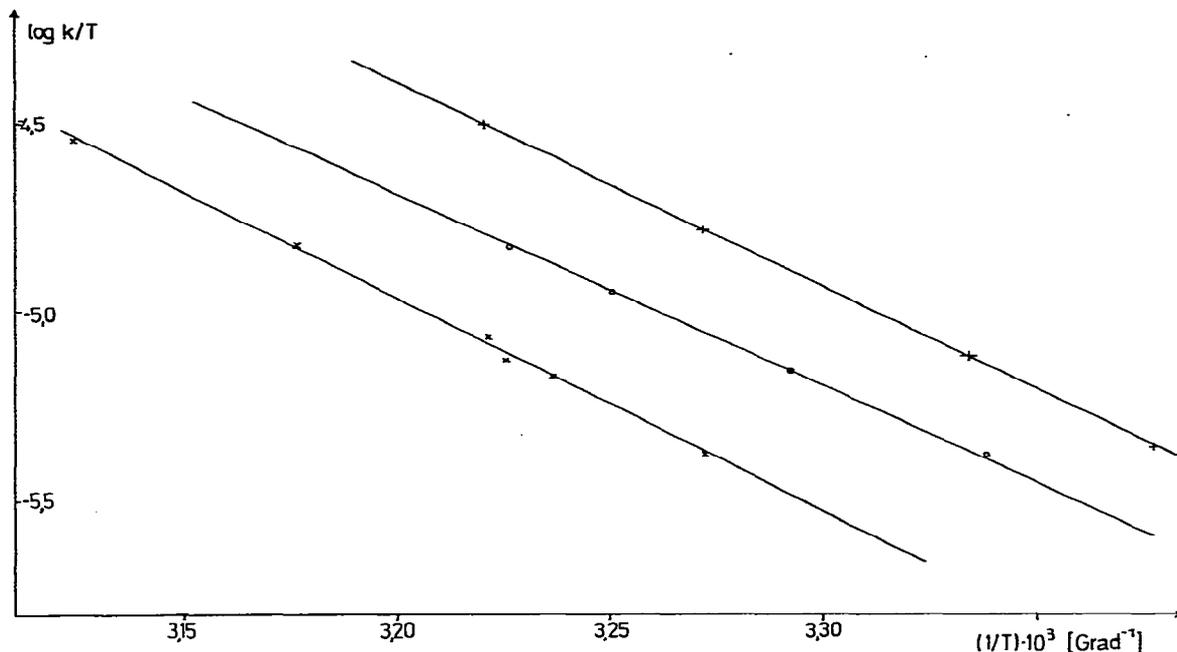


Fig. 3. Graphische Darstellung von  $\log(k/T)$  gegen  $1/T$  der Umsetzung von IIIb mit Triphenylphosphan in Octan (+), 1,1,2-Trichlorethan (X) und n-Butylbromid (o).

$$\Delta H^\ddagger = 104 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta S^\ddagger = 52 \pm 6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (in Octan)}$$

$$\Delta H^\ddagger = 98 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta S^\ddagger = 26 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (in n-Butylbromid)}$$

$$\Delta H^\ddagger = 108 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta S^\ddagger = 53 \pm 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (in 1,1,2-Trichlorethan)}$$

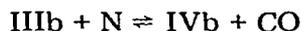
#### (e) Reversibilität der Substitution

Die Geschwindigkeit der Substitution wird durch freies CO unter Normalbedingungen nicht beeinflusst. Bei Verwendung des sehr sperrigen Bisdiphenylarsinmethan (dam) als Nukleophil kann die Substitution unter CO-Druck jedoch partiell wieder rückgängig gemacht werden. So erfolgt bei *mer*-Br(CO)<sub>3</sub>-damW≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*c* = 5 mmol l<sup>-1</sup>) unter 65 atm CO-Druck und Raumtemperatur in 1,1,2-Trichlorethan Austausch von dam gegen CO unter Rückbildung von IIIb. Nach vier Stunden waren unter den gewählten Versuchsbedingungen ca. 22% dam durch CO ersetzt. Bei *mer*-Br(CO)<sub>3</sub>P(OPh)<sub>3</sub>W≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> dagegen blieb unter ähnlichen Bedingungen (85 atm CO-Druck, Raumtemperatur) die Bildung von IIIb unter 4%.

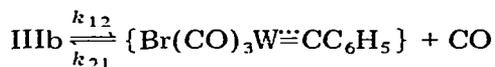
#### 4. Diskussion

Wie die Ergebnisse der kinetischen Messungen und der CO-Druck Untersuchungen gezeigt haben, ist die Reaktion des Carbinkomplexes IIIb mit den im Vergleich zu den Trialkylen schwächer basischen Triarylen der fünften Haupt-

gruppe prinzipiell reversibel. Unter Normalbedingungen verläuft die Substitution jedoch quantitativ.



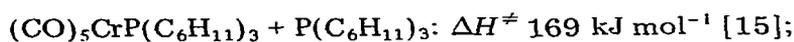
Aus der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration und der Art des neu eintretenden Donators N folgt, dass der substituierende Ligand nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Dies deutet auf einen dissoziativen Mechanismus mit einer Spaltung der W—CO-Bindung und Bildung eines fünffach koordinierten Übergangszustands im langsamsten Reaktionsschritt hin.

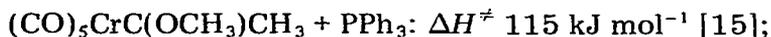


Die sekundär erfolgende Addition des Liganden N an das Komplexfragment verläuft dann unter den gewählten Reaktionsbedingungen wesentlich schneller als die Rekombination. Dies steht in Einklang mit der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von freiem CO und von der Basizität von N sowie der erst unter hohem CO-Druck erfolgenden partiellen Umkehrung der Substitutionsreaktion. Somit ergibt sich für die Abnahme von IIIb unter Anwendung des "steady-state-Prinzips" und der Annahme von  $k_{21}[\text{CO}] \ll k_{23}[\text{N}]$  die folgende Gleichung:

$$-d[\text{IIIb}]/dt = k_{12}[\text{IIIb}]$$

Das gleiche Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreibt die Umsetzung von Übergangsmetallcarbenkomplexen wie z.B.  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  mit Triphenylphosphan, während mit Tributylphosphan ein additives Gesetz erster und zweiter Ordnung beobachtet wurde [15]. Im Gegensatz dazu reagiert (IIIb) mit Triphenylphosphan nach einem Gesetz ausschliesslich zweiter Ordnung [16]. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch für CO-Substitutionsreaktionen an Carbinkomplexen das allgemein für Metallhexacarbonyle und -pentacarbonylverbindungen aufgefundene additive Geschwindigkeitsgesetz [9] gilt, wobei jedoch für die "schwachen" Basen der 5. Hauptgruppe ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  usw.) der assoziative (entsprechend dem Term zweiter Ordnung) gegenüber dem dissoziativen Reaktionsmechanismus (Term erster Ordnung) nur eine untergeordnete Rolle spielt. Für die "starken" Basen ( $\text{P-n-Bu}_3$ ) sollte dann das umgekehrte Verhalten gelten. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus stehen die Aktivierungsparameter. Wie für einen dissoziativen Reaktionsweg zu erwarten, ist die Aktivierungsentropie in allen verwendeten Lösungsmitteln sowohl positiv als auch deutlich von Null verschieden. Auffallend jedoch sind die sehr niedrigen Werte für die Aktivierungsenthalpie von 98 bis  $108 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sie liegen wesentlich unter denen vergleichbarer Substitutionsreaktionen von Wolframkomplexen (z.B.  $\text{W}(\text{CO})_6 + \text{PPh}_3$ :  $\Delta H^\ddagger 162 \text{ kJ mol}^{-1}$  [17]), aber auch niedriger als diejenigen von Chromkomplexen:





dissoziative Chelatisierung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ :  $\Delta H^\ddagger 135 \text{ kJ mol}^{-1}$  [18]. Dieser Befund bestätigt die Vermutung, dass die bisher rein qualitativ beobachtete leichte Zersetzlichkeit der Carbinkomplexe auf die Labilität der Metall—CO-Bindung zurückzuführen ist. Tatsächlich zersetzen sich diese Verbindungen in CO-gesättigten Lösungsmitteln mit CO als Schutzgas wesentlich langsamer als unter Stickstoff in  $\text{N}_2$ -gesättigten Solventien [16].

Die geringe Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Wechsel des Solvens steht ebenfalls in Übereinstimmung mit einem dissoziativen Mechanismus. Für Reaktionen, bei denen sowohl im Ausgangs- als auch im Übergangszustand nur neutrale polare Moleküle auftreten, sind nur geringe Solvenseffekte zu erwarten. Die Beobachtung, dass die verwendeten Lösungsmittel in zwei deutlich unterscheidbare Gruppen eingeteilt werden können, deutet jedoch darauf hin, dass neben den rein elektrostatischen Anziehungskräften noch andere Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfinden müssen. Aus der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Polarität des Solvens kann gefolgert werden, dass der Komplex im Übergangszustand weniger polar ist als die Ausgangsverbindung. Eine ähnlich negative Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Solvens wurde bei der Reaktion von  $(\text{CO})_5\text{MnX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit  $\text{AsPh}_3$  [19] beobachtet. Im allgemeinen findet man jedoch bei den vorwiegend über einen dissoziativen Mechanismus ablaufenden Substitutionsreaktionen von Metallcarbonylkomplexen, dass die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ebenfalls zunimmt, so z.B. bei der Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $\text{PPh}_3$  [17], von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  [15] und von  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  mit  $\text{AsPh}_3$  (für den  $k_1$ -Term in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln) [20].

Eine mögliche Erklärung für diese Polaritätsabnahme wäre eine Verkürzung entweder der Br—W- oder der W—CPh-Bindungslänge beim Wechsel vom Grund- zum Übergangszustand. Aus den bisherigen physikalisch-chemischen Untersuchungen und den Röntgenstrukturanalysen an Carbinkomplexen ergibt sich folgendes Bild: Die Carbonylgruppen fungieren in diesen Verbindungen im Vergleich zu anderen Carbonylkomplexen hauptsächlich als Donorliganden. Dies zeigt sich besonders deutlich in den  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen. So liegt die Kraftkonstante  $k(\text{CO})$  der Carbonylgruppen in IIb mit  $17.28 \text{ N cm}^{-1}$  noch deutlich höher als in  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit  $16.41 \text{ N cm}^{-1}$  [21]. Der Anstieg ist gegenüber Carben- ( $k(\text{CO})_{\text{cis}}$   $15.90 \text{ N cm}^{-1}$  in  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ) und Phosphankomplexen ( $k(\text{CO})_{\text{cis}}$   $15.85 \text{ N cm}^{-1}$  in  $(\text{CO})_5\text{WPPH}_3$  [22]) noch stärker ausgeprägt. Aus den Röntgenstrukturanalysen folgt, dass beim Austausch eines starken Donors wie Phosphan gegen CO zwar die Metall—Halogen-Bindung signifikant verkürzt wird (Cr—Br-Bindungslänge in *mer*- $\text{Br}(\text{CO})_3\text{PMe}_3\text{Cr}\equiv\text{CCH}_3$ :  $260.3(5) \text{ pm}$  [23], in *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ :  $256.2(4) \text{ pm}$  [24]), der Cr—C<sub>Carbin</sub>-Abstand (in beiden Fällen  $168 \text{ pm}$ ) dagegen innerhalb der Standardabweichung konstant bleibt. Die Abspaltung des "Donorliganden" CO beim Übergang vom Grund- in den Übergangszustand sollte zu einem ähnlichen Effekt führen, d.h. Verkürzung des W—Br-Abstands in Übereinstimmung mit der aus den kinetischen Daten gefolgerten Polaritätsabnahme des Moleküls. Eine Verringerung der W—C<sub>Carbin</sub>-Bindungslänge darf aufgrund der röntgenographischen Befunde als unwahr-

scheinlich gelten, zumal der Metall—Carbinkohlenstoff-Abstand (182(4) pm in  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CCH}_3$  [25]) bereits extrem kurz ist. Inwieweit zusätzlich noch Polarisierungseffekte — bedingt durch die leichte Polarisierbarkeit des Bromoliganden — hinzukommen, lässt sich im Augenblick nur schwer abschätzen.

## 5. Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na bzw. Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und  $\text{N}_2$ -gesättigt.

IIIb [26],  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$  [27],  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$  [28],  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$  [29],  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$  [30],  $\text{AsPh}_3$  [31],  $\text{SbPh}_3$  [32],  $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$  [33], *mer*- $\text{Br}(\text{CO})_3\text{-damW}\equiv\text{CPh}$  [7] und *mer*- $\text{Br}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}\equiv\text{CPh}$  [6] wurden nach Literaturangaben hergestellt.  $\text{PPh}_3$  war ein Handelsprodukt der Fa. Merck,  $\text{P}(\text{OPh})_3$  ein Produkt der Fa. Bayer.

Die kinetischen Untersuchungen im IR-Bereich wurden in einer IR-Küvette (RIIC FH-01) durchgeführt, die zur Temperierung in den RIIC-“Water-jacket” WJ-1 eingelassen war. Dieser wiederum war an den Umwälzthermostaten NB der Fa. Lauda (Temperaturkonstanz  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ) angeschlossen. Die Aufnahmen erfolgten am IR-Spektrometer Perkin—Elmer 580.

Die photometrischen Geschwindigkeitsmessungen wurden direkt in der temperierten Messküvette (Fa. Hellma) an einem Cary-17D-Gerät durchgeführt. Die Messküvette befand sich in einem temperierbaren Küvettenhalter. Die Temperatur wurde während (IR) bzw. nach Ende (UV) der Umsetzung mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt.

Alle Versuche wurden in Gegenwart eines grossen Phosphanüberschusses durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung frisch in ein temperiertes Gefäss eingewogen, in der berechneten Menge an thermostatisiertem Solvens gelöst und diese Lösung dann unmittelbar in die Messküvette übergeführt. Die Reaktion wurde anschliessend über einen Zeitraum von 8 bis 10 Halbwertzeiten verfolgt. Die beim Auftragen von  $\log(E - E_\infty)$  gegen die Zeit ( $E = \text{Extinktion zum Zeitpunkt } t, E_\infty = \text{Extinktion nach Ende der Umsetzung}$ ) resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens zwei, im allgemeinen jedoch von drei bis vier Halbwertzeiten linear. Die Geschwindigkeitskonstanten waren innerhalb 10% oder besser reproduzierbar. Die Steigung der Geraden von  $\log(k/T)$  gegen  $1/T$  wurde nach der Methode der minimalen quadratischen Abweichung bestimmt (Korrelationskoeffizient besser  $-0.999$ ).

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln, Herrn G. Jakob für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmittelgemischen sowie Herrn Dipl.-Chem. K. Eberl für die Mithilfe bei der Durchführung der Druckexperimente.

## Literatur

- 1 H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Werner und H. Rascher, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 181.

- 3 U. Klabunde, Dissertation Northwestern University, Evanston, IL, 1967; E.O. Fischer, H. Fischer und U. Klabunde, unveröffentlichte Arbeiten.
- 4 E.O. Fischer, H. Fischer und H. Werner, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 644.
- 5 E.O. Fischer und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 657.
- 6 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 7 E.O. Fischer und A. Ruhs, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2774.
- 8 H. Fischer und A. Ruhs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 285.
- 10 H. Fischer, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Werner, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2459.
- 11 J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 351.
- 12 R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 55. Auflage, CRC Press, Cleveland, 1974.
- 13 A.A. Maryott und E.R. Smith, *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*, National Bureau of Standards Circular 514, 1951.
- 14 Landolt-Börnstein, *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*, 6. Teil, Springer Verlag, 1959.
- 15 H. Werner und H. Rascher, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 1765.
- 16 H. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 17 H. Werner und H. Prinz, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3582.
- 18 J.A. Connor und P.I. Riley, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 55.
- 19 R.J. Angelici und F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2495.
- 20 G. Carciaci, S.M. Murgia und A. Foffani, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 265.
- 21 G.R. Dobson, J.W. Stolz und R.K. Sheline, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 8 (1966) 1.
- 22 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 23 G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 609.
- 24 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *Israel J. Chem.*, 15 (1976/77) 133; G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) C27.
- 25 D. Neugebauer, E.O. Fischer, N.Q. Dao und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) C41.
- 26 E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1673.
- 27 A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, 315 (1901) 43.
- 28 F.G. Mann und E.J. Chaplin, *J. Chem. Soc.*, (1937) 527.
- 29 A.W. Johnson und H.L. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5232.
- 30 E. Koenigs und H. Friedrich, *Liebigs Ann. Chem.*, 509 (1934) 138.
- 31 P. Pfeiffer und H. Pietsch, *Chem. Ber.*, 37 (1904) 4621.
- 32 P. Pfeiffer und J. Heller, *Chem. Ber.*, 37 (1904) 4621.
- 33 W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.