

Journal of Organometallic Chemistry, 195 (1980) 55–61
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEX-REAKTIONEN

V *. VOM CARBEN- ZUM CARBIN-KOMPLEX: KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER C, Cr-WANDERUNG DER $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -GRUPPE IN $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

HELMUT FISCHER

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

(Eingegangen den 28. Februar 1980)

Summary

The rearrangement of pentacarbonyl[diethylamino(triphenylstannyl)carbene]chromium(0) with CO-elimination to *trans*-tetracarbonyl(diethylaminocarbyne)(triphenylstannyl)chromium follows a first-order rate law. Free carbon monoxide is without, the polarity of the solvent almost without influence on the reaction rate. The activation enthalpy ΔH^\ddagger is 102 kJ mol^{-1} , the activation entropy ΔS^\ddagger $34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The results are discussed on the basis of an intramolecular C, Cr migration of the triphenylstannyl group.

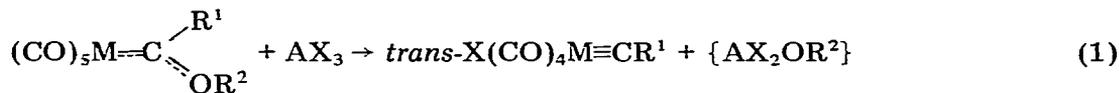
Zusammenfassung

Die Umlagerung von Pentacarbonyl[diethylamino(triphenylstannyl)carben]-chrom(0) unter Kohlenmonoxid-Abspaltung zu *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(triphenylstannyl)chrom erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Freies Kohlenmonoxid ist ohne, die Polarität des Lösungsmittels nahezu ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger ist 102 kJ mol^{-1} , die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger $34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage einer intramolekularen C, Cr-Wanderung der Triphenylstannylgruppe diskutiert.

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

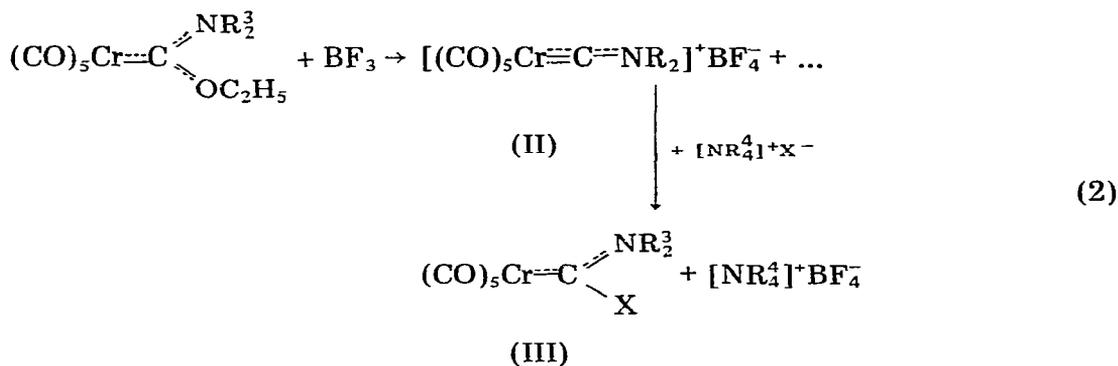
1. Einleitung

Für die Darstellung von *trans*-Carbin(tetracarbonyl)halogeno-metall-Komplexen aus Carben(pentacarbonyl)metall-Komplexen und Bor-, Aluminium- oder Galliumhalogeniden entsprechend Gl. 1 [2] stellen Pentacarbonyl(halogenocarben)metall-Komplexe $[(CO)_5M=C(R^1)X]$ (I) mögliche Zwischenstufen dar.



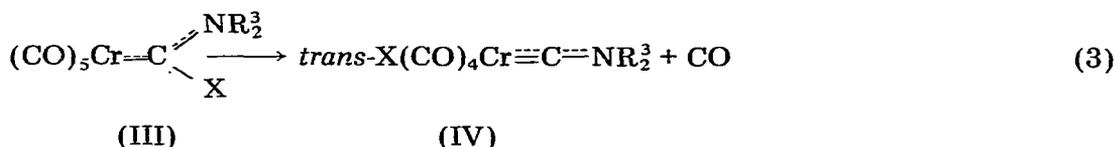
(M = Cr, Mo, W; R¹ = Alkyl, Aryl, NR₂; R² = Alkyl; A = B, Al, Ga; X = Cl, Br, I)

Synthese und Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindungen sind somit für die Klärung des Ablaufs dieser Reaktion (Gl. 1) von grosser Bedeutung. Die entsprechenden Pentacarbonyl(halogenoorganylcarben)metall-Komplexe (R¹ = Alkyl, Aryl) konnten allerdings bisher weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu gelang es jedoch Verbindungen des Typs I mit R¹ = N(C₂H₅)₂ (X = F, Cl, Br, I) [3–5] und R¹ = N(CH₃)₂, NC₅H₁₀ (X = Cl) [6,7] im allgemeinen nach Gl. 2 darzustellen.



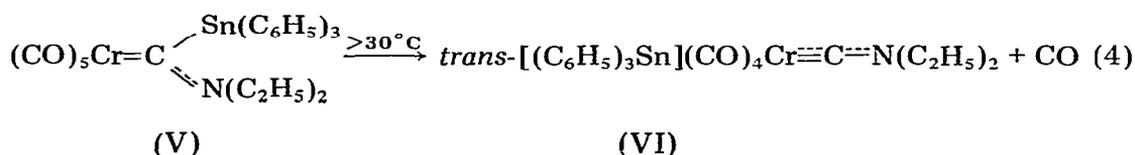
	a	b	c	d	e	f
NR ₂ ³	N(C ₂ H ₅) ₂	N(CH ₃) ₂	NC ₅ H ₁₀			
X	F	Cl	Br	I	Cl	Cl

Die Komplexe IIIb–III f lagern sich in Lösung spontan unter CO-Abspaltung in die entsprechenden Carbin-Komplexe IV um (Gl. 3) [8].



Eine Ausnahme bildet lediglich IIIa, das bis 100°C thermisch stabil ist und sich dann ohne nachweisbare Bildung von IVa zersetzt [7]. Die kinetische

Untersuchung der Reaktion Gl. 3 [8] ergab ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($-d[\text{III}]/dt = k[\text{III}]$) mit einem Bruch bzw. einer Aufweitung der $\text{C}_{\text{carb}}-\text{X}$ -Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Während einerseits ein Ablauf der Reaktion unter Beteiligung von Ionen ausgeschlossen werden konnte, war eine eindeutige Entscheidung zwischen einem intramolekularen Mechanismus und einem radikalischen Ablauf nicht möglich. Eine Ausdehnung der Untersuchung auf andere, im Sinne von Gl. 3 abreagierende Carben-Komplexe sollte weitere Information über den Reaktionsablauf liefern. Dies wurde möglich, als es kürzlich gelang, mit Pentacarbonyl[diethylamino-(triphenylstannyl)carben]chrom(0) (V) den ersten Carben-Komplex darzustellen [9], der ein Hauptgruppenmetall an den Carbenkohlenstoff gebunden enthält. Analog IIIb—IIIc lagert sich V beim Erwärmen in Lösung unter CO-Abspaltung in den Carbin-Komplex VI um (Gl. 4) [10].



Die Reaktion erfolgt praktisch quantitativ, eine etwaige Bildung von Hexacarbonylchrom lässt sich nicht nachweisen. Die Umlagerung (Gl. 4) läuft auch oberhalb 30°C im Festkörper ab, wobei die Kristalle jedoch amorph werden.

2. Durchführung und Ergebnis der kinetischen Untersuchung

Die kinetische Untersuchung der Reaktion 4 wurde in einer Reihe verschiedener Lösungsmittel mit infrarotspektrometrischen Methoden durchgeführt. Sowohl V als auch VI zeigen im IR-Spektrum vier Absorptionen: V bei 2052m, 1937s, 1931vs und 1925(sh) cm^{-1} (in Octan); VI bei 2045m, 1982s, 1963vs und 1952s cm^{-1} (in Octan). Die Banden der beiden Verbindungen liegen jedoch deutlich voneinander getrennt, so dass eine quantitative Ermittlung der einzelnen Komponenten ohne Schwierigkeiten möglich ist. Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion erfolgte im allgemeinen mit Hilfe der Abnahme der intensivsten Absorption von V (*E*-Bande). In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten k in 1,1,2-Trichlorethan zusammengestellt.

Die Umlagerung erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG k DER UMLAGERUNGS-ELIMINIERUNGS-REAKTION VON V IN 1,1,2-TRICHCLORETHAN ($[\text{V}] 5.0 \text{ mmol l}^{-1}$)

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	$k \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
20.7	0.27
25.5	0.57
28.7	0.83
32.4	1.41
41.6	4.80
49.3	12.20

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG k DER UMLAGERUNGS-ELIMINIERUNGS-REAKTION VON V IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN BEI 28.7°C ($[V]$ 5.0 mmol l⁻¹, ϵ_{20} = Dielektrizitätskonstante bei 20°C)

Solvens	ϵ_{20}	$k \times 10^3$ (s ⁻¹)
Octan	1.95	0.85
1,2-Dichlorethan	10.6	0.82
1,1,2-Trichlorethan	7.52	0.83
1,1,2-Trichlorethan ^a		0.83
1,1,2,2-Tetrachlorethan	8.20	0.91
Nitromethan	37.5	1.00

^a Lösungsmittel CO-gesättigt.

$$-d[V]/dt = k[V].$$

Wie die Konstanten in Tabelle 2 zeigen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des Lösungsmittels nahezu unabhängig. So erfolgt die Umlagerung in dem polaren Nitromethan (ϵ_{20} 37.5) nur um 17% schneller als im unpolaren Octan (ϵ_{20} 1.95).

Ähnlich wie bei der Abreaktion der Halogenocarben-Komplexe wird die Geschwindigkeit der Umlagerung von der Anwesenheit von freiem CO nicht beeinflusst. Selbst unter 30 atm CO-Druck wird die Reaktion nicht signifikant verlangsamt. Aus den in Tabelle 1 aufgeführten Konstanten errechnen sich die Aktivierungsparameter zu

$$\Delta H^\ddagger = 102 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

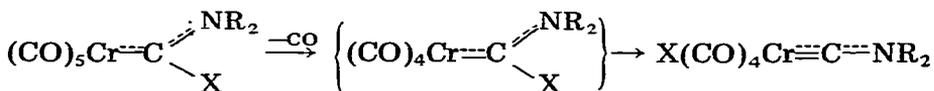
$$\Delta S^\ddagger = 34 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die Aktivierungsenthalpie ist damit geringfügig grösser als diejenige des entsprechenden Chlorokomplexes IIIb, die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger hingegen doppelt so gross (für IIIb: ΔS^\ddagger 17 J mol⁻¹ K⁻¹ [8]).

3. Diskussion

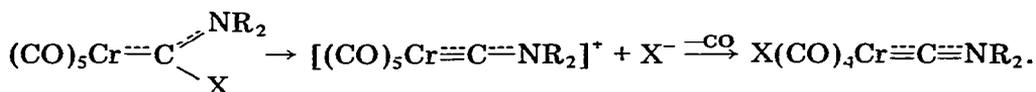
Unter der plausiblen Annahme, dass sich alle Carben-Komplexe IIIb–IIIc und V in Lösung nach dem gleichen Mechanismus zu den Carbin-Komplexen umlagern, sind aufgrund der beobachteten Reaktionsordnung prinzipiell folgende Reaktionswege zu diskutieren:

(a) Abspaltung eines CO-Liganden im ersten und langsamsten Reaktionsschritt (fünffach koordinierter Übergangszustand) und anschliessend Wanderung der Gruppe X [Cl, Br oder Sn(C₆H₅)₃] vom Carbenkohlenstoff in die *trans*-Stellung am Metall:

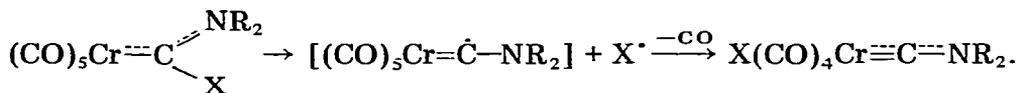


(b) Heterolytischer Bruch der Carbenkohlenstoff–X-Bindung, nachfolgende

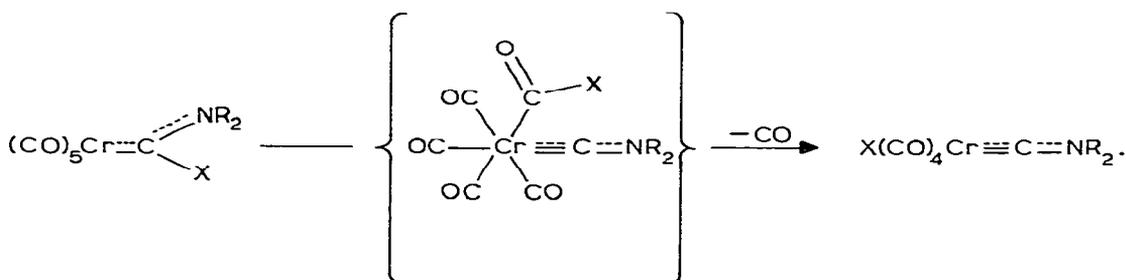
CO-Abspaltung und Wiederanlagerung von X^- in *trans*-Stellung:



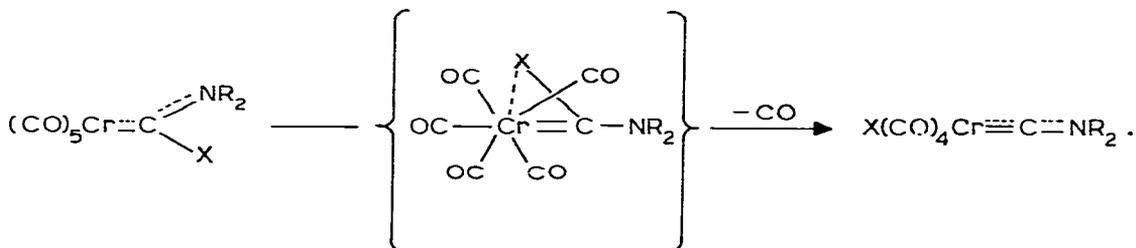
(c) Homolytischer Bruch der $\text{C}_{\text{Carb}}-\text{X}$ -Bindung, CO-Abspaltung und Wiederanlagerung von X^\cdot in *trans*-Stellung (radikalischer Ablauf):



(d) Nukleophiler Angriff von X an einem der δ^+ -polarisierten Kohlenstoffatome der *cis*-ständigen CO-Liganden gefolgt von CO-Abspaltung und Umlagerung zum Produkt:



(e) Wanderung von X ans Zentralmetall (siebenfach koordinierter Übergangszustand), CO-Abspaltung und Umlagerung zum Carbin-Komplex:



Wegen der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von freiem Kohlenmonoxid kann ein Mechanismus nach (a) ausgeschlossen werden, desgleichen einer nach (b) wegen des geringen Einflusses der Solvenspolarität. Da bei allen sich umlagernden, bisher röntgenographisch untersuchten Carben-Komplexen IIIb [11], IIIc [12] und V [9] ein gegenüber Erwartungswerten verlängerter Carbenkohlenstoff-Heteroatom X-Bindungsabstand aufgefunden wurden, liegt es nahe, einen radikalischen Reaktionsablauf zu vermuten. Wie die Gegenüberstellung von Bindungsenergien $D(\text{H}_3\text{C}-\text{Y})$ [13] und den Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger verschiedener Carben-Komplexe in Tabelle 3 zeigt, sollte in diesem Fall jedoch für V ein wesentlich niedrigerer Wert von ΔH^\ddagger erhalten werden.

Ähnlich wurden auch bei der Umlagerung von IIIb zu IVb weder ein Einfluss von Radikalfängern (Hydrochinon) noch von Radikalinitiatoren (Azo-bis-isobutyronitril) beobachtet.

TABELLE 3

BINDUNGSENERGIEN D VON H_3C-Y [13] UND AKTIVIERUNGSENTHALPIEN ΔH^\ddagger VON VERSCHIEDENEN CARBEN-KOMPLEXEN $(CO)_5Cr[C(X)N(C_2H_5)_2]$ (IIIb und V in 1,1,2-Trichlor-ethan, IIIc in Methylenchlorid) [8]

Y	$D(H_3C-Y)$ (kJ mol ⁻¹)	Komplex	X	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
Cl	350	IIIb	Cl	99
Br	292	IIIc	Br	71
Sn(CH ₃) ₃	223	V	Sn(C ₆ H ₅) ₃	102

Ein für X = Cl und Br denkbarer nukleophiler Angriff von X an einem der δ^+ -polarisierten Kohlenstoffatome der *cis*-ständigen CO-Gruppen scheidet für den Komplex V wegen des Fehlens von freien Elektronenpaaren ebenfalls aus (Weg d).

Für die verbleibende Möglichkeit einer Wanderung von Sn(C₆H₅)₃ zum Zentralmetall schliesslich spricht allerdings nicht nur das "Ausschlussprinzip", sondern auch (1) dass im ersten und langsamsten Reaktionsschritt eine Aufweitung bzw. ein Bruch der C_{Carb}-Sn-Bindung erfolgen muss, (2) der niedrige Wert der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von 34 J mol⁻¹ K⁻¹, und (3) dass Zinn ganz allgemein stark zu inter- und intramolekularen elektrophilen Wechselwirkungen mit anderen Atomen unter Erhöhung seiner Koordinationszahl neigt [14].

Stabile, am Zentralmetall siebenfach koordinierte Carbonyl-Komplexe ((C₁₀H₈N₂)(CO)₃ClMo(SnCl₂CH₃) [15,16], (C₄H₁₀S₂)(CO)₃ClW(SnCl₂CH₃) [17]), in denen Zinn zusätzlich mit einem zweiten Liganden (Cl) elektrophil wechselwirkt, sind zumindest von Molybdän und Wolfram bekannt. Die Koordinationszahl des Zinns wird dabei auf fünf erhöht. In Einklang mit einem Mechanismus nach e stehen auch die Befunde der Röntgenstrukturanalyse [9] (Die Umlagerung von V erfolgt auch im Festkörper!). Danach ist die C_{Carb}-Sn-Bindung gegenüber Erwartungswerten aufgeweitet und die aus N, C_{Carb} und Sn gebildete Ebene steht etwa auf Lücke zu den *cis*-Carbonylgruppen. Der C-Cr-C-Winkel, den die beiden Zinn nächstgelegenen *cis*-CO-Gruppen mit dem Metall einschliessen, ist mit 96.7(8)° deutlich grösser als die übrigen drei C-Cr-C-Winkel (86.0(8)° bis 88.7(7)°).

Somit scheint sich für die Umlagerung von V zu VI folgendes Bild zu ergeben: Unter starker Aufweitung der C_{Carb}-Sn-Bindung wandert die Sn(C₆H₅)₃-Gruppe in Richtung der aus dem Zentralmetall und den *cis*-CO-Liganden gebildeten Ebene. Der so entstehende "siebenfach koordinierte" Übergangszustand könnte durch elektrophile Wechselwirkungen zwischen Sn und dem Metall einerseits und Sn und den benachbarten CO-Gruppen andererseits stabilisiert werden. Der Abspaltung eines CO-Liganden im nächsten Schritt (ob aus einem verzerrt bipyramidalen oder einem metallacyclischen System heraus lässt sich noch nicht beantworten) folgt die endgültige Bildung des Produkts VI. Ob dabei eine *cis*- oder eine *trans*-ständige CO-Gruppe abgespalten wird, ist zur Zeit Gegenstand der Untersuchung.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und N₂-gesättigt. IR-Spektrometer Perkin—Elmer 580; Umwälzthermostat NB der Fa. Lauda (Temperaturkonstanz ±0.01°).

Für die kinetischen Messungen wurden abgewogene Proben von V in den berechneten Mengen an temperiertem Solvens schnell gelöst, die Lösung unmittelbar in die thermostatisierte IR-Küvette übergeführt und dann deren Extinktion bei der Wellenlänge der E-Bande von V kontinuierlich über einen Zeitraum von 8—10 Halbwertszeiten ermittelt. Die Temperatur wurde während der Umsetzung mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt. Die beim Auftragen von $\log(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E_∞ Extinktion nach Ende der Umsetzung) gegen die Zeit resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens drei Halbwertszeiten linear. Die Geschwindigkeitskonstanten waren mindestens innerhalb 5% reproduzierbar.

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln sowie Herrn Dr. R.B.A. Pardy für die Überlassung von Substanzproben von V.

Literatur

- 1 H. Fischer und K.H. Dötz, Chem. Ber., 113 (1980) 193.
- 2 E.O. Fischer und U. Schubert, J. Organometal. Chem., 100 (1975) 59.
- 3 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 646; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 616.
- 4 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C23.
- 5 E.O. Fischer, W. Kleine, F.R. Kreissl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, J. Organometal. Chem., 128 (1977) C49.
- 6 A.J. Hartshorn und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1976) 761.
- 7 H. Fischer und A. Motsch, unveröffentlicht.
- 8 H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine, Angew. Chem., 90 (1978) 914; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 842.
- 9 E.O. Fischer, R.B.A. Pardy und U. Schubert, J. Organometal. Chem., 181 (1979) 37.
- 10 E.O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R.B.A. Pardy, Angew. Chem., 91 (1979) 929; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 871.
- 11 G. Huttner, A. Frank, E.O. Fischer und W. Kleine, J. Organometal. Chem., 141 (1977) C17.
- 12 D. Neugebauer, H. Fischer und A. Motsch, unveröffentlicht.
- 13 J.D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London 1970, S. 517.
- 14 Y.K. Ho und J.J. Zuckerman, J. Organometal. Chem., 49 (1973) 1.
- 15 M. Elder, W.A.G. Graham, D. Hall und R. Kummer, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 2189.
- 16 M. Elder und D. Hall, Inorg. Chem., 8 (1969) 1268.
- 17 M. Elder und D. Hall, Inorg. Chem., 8 (1969) 1273.