

## KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEX-REAKTIONEN

### XVII \*. ASSOZIATIVER HALOGENIDAUSTAUSCH IN *trans*- HALOGENO(TETRACARBONYL)(PHENYL CARBIN)WOLFRAM-KOMPLEXEN

HELMUT FISCHER\* und FRIEDRICH SEITZ

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

(Eingegangen den 14. Mai 1984)

#### Summary

In the presence of free halide ions  $Y^-$  ( $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), the neutral *trans*-halogeno(tetracarbonyl)(phenylcarbyne)tungsten complexes  $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) reversibly exchange the halide ligand  $X^-$  for  $Y^-$  in homogeneous solution. This substitution reaction follows a second-order rate law, first order in the concentrations of  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  and  $Y^-$ . The activation parameters for the replacement of  $\text{I}^-$  by  $\text{Br}^-$  in 1,1,2-trichloroethane are:  $\Delta H^\ddagger$  56.7 kJ mol $^{-1}$  and  $\Delta S^\ddagger$  – 33 J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . Coordinated iodide is substituted more than three times faster by chloride than by bromide. The influence of the leaving halide is relatively small:  $k(\text{Br})/k(\text{I}) = 1.2$  ( $Y = \text{Cl}$ ). The results are in agreement with a nucleophilic, frontier-orbital controlled attack of the halide ion at the carbyne complex in the rate-determining step.

#### Zusammenfassung

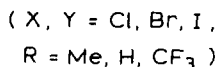
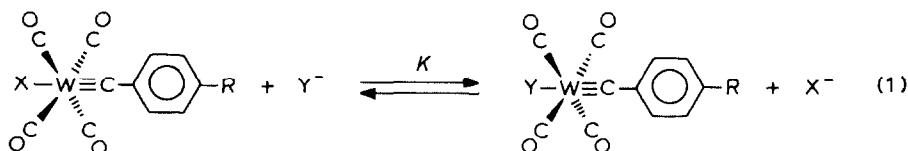
In Gegenwart von freien Halogenidionen  $Y^-$  ( $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) tauschen die neutralen *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)(phenylcarbin)wolfram-Komplexe  $\text{trans-X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in homogener Lösung den Halogenoliganden  $X^-$  gegen  $Y^-$  reversibel aus. Diese Substitutionsreaktion erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, jeweils von erster Ordnung bezüglich der Konzentrationen von  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  und  $Y^-$ . Die Aktivierungsparameter für den Ersatz von  $\text{I}^-$  durch  $\text{Br}^-$  in 1,1,2-Trichlorethan sind:  $\Delta H^\ddagger$  56.7 kJ mol $^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger$  – 33 J mol $^{-1}$  K $^{-1}$ . Koordiniertes Iodid wird durch Chlorid mehr als dreimal rascher substituiert als durch Bromid. Der Einfluss des austretenden Halogenids ist hingegen vergleichsweise gering:  $k(\text{Br})/k(\text{I}) = 1.2$  ( $Y = \text{Cl}$ ). Die Ergebnisse stimmen mit einem

\* XVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

nukleophilen, grenzorbitalkontrollierten Angriff des Halogenidions am Carbin-Komplex im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt überein.

## Einleitung

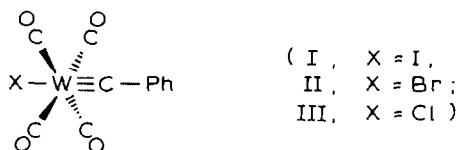
Neutrale *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)(organylcarbin)-Komplexe sind aufgrund ihrer formalen Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung von besonderem Interesse. Einigen Vertretern kommt auch katalytische Bedeutung zu. In Kombination mit z.B.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SnCl}_2$  stellen *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}=\text{CR}$ -Komplexe ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ;  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) auch ungewöhnlich aktive Katalysatoren für die Polymetathese cyclischer Olefine (Cyclopenten, -octen und -dodecen) dar [2]. Die Polymerisation funktionalisierter Alkine lässt sich ebenfalls durch einige Carbin-Komplexe katalysieren [3]. Eine wichtige Rolle bei der Überführung dieser Carbin-Komplexe in die katalytisch aktiven Spezies dürfte dabei dem *trans*-ständigen Halogenoliganden zukommen. Wir fanden nun kürzlich [1], dass die *trans*-Halogenogruppe in *trans*-Halogeno(arylcarbin)(tetracarbonyl)wolfram-Komplexen in polaren organischen Solventien reversibel gegen freie Halogenidionen ausgetauscht werden kann (Gl. 1).



Es zeigte sich, dass die Gleichgewichtskonstante  $K$  nahezu unabhängig von der Art des Substituenten  $R$  ist, hingegen im starken Mass durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussbar ist. Da diesem Halogenidaustausch im Hinblick auf die katalytischen Reaktionen grosse Bedeutung zukommen dürfte, versuchten wir nun, durch kinetische Untersuchungen den Reaktionsablauf zu klären.

## Ergebnisse

Die kinetischen Untersuchungen des Halogenidaustausches wurden an den *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)(phenylcarbin)wolfram-Komplexen I–III durchgeführt.



Die Reaktionen 2–4 wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung (Halogenid/Edukt-Komplex  $\geq 10$ ) in 1,1,2-Trichlorethan als Solvens vermessen. Unter den gewählten Bedingungen liegt das Gleichgewicht für den Halo-

genidaustausch nahezu vollständig auf der Seite des jeweiligen Produkt-Komplexes II bzw. III.



Die nach einem dissoziativen Mechanismus ablaufende CO/Halogenid-Substitution in I–III beeinträchtigte die kinetischen Untersuchungen nicht, da sie in dem

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDO-ERSTER ORDNUNG  $k_{ps}$  DER REAKTION  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh} + \text{Y}^- \rightarrow \text{Y}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh} + \text{X}^-$  IN 1,1,2-TRICHLORETHAN ( $[\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}]_0 = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ )

X	Y	Temperatur (°C)	$[\text{Y}^-]_0 \times 10^3$ (mol l <sup>-1</sup> )	$k_{ps} \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> )
I	Br	8.0	1.33 <sup>a</sup>	3.89
			2.66 <sup>a</sup>	7.75
			3.99 <sup>a</sup>	12.1
I	Br	-2.2	1.88 <sup>b</sup>	2.51
			4.20	5.49
			6.30	7.98
			8.40	10.3
			10.50	13.6
I	Br	-10.8	2.10	1.11
			4.20	2.18
			6.30	3.51
			8.40	4.75
			10.50	5.76
I	Br	-19.7	2.10	0.445
			4.20	0.878
			6.30	1.32
			8.40	1.89
			10.50	2.16
I	Br	-26.7	2.10	0.227
			4.20	0.396
			6.30	0.612
			8.40	0.764
			10.50	0.962
I	Cl	-19.6	2.10	1.48
			4.20	2.83
			6.30	4.53
			8.40	6.04
			10.50	7.31
Br	Cl	-19.5	0.70 <sup>c</sup>	0.571
			1.40 <sup>c</sup>	1.16
			2.10 <sup>c</sup>	1.80
			2.80 <sup>c</sup>	2.37
			3.50 <sup>c</sup>	3.00

<sup>a</sup>  $[\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}]_0 = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . <sup>b</sup>  $[\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}]_0 = 1.88 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . <sup>c</sup>  $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}]_0 = 0.70 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .

ausgewählten Temperaturbereich mindestens 1000 mal langsamer ist als der Halogenidaustausch (Gl. 2–4). Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{ps}$  sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie Fig. 1 zeigt, sind die  $k_{ps}$ -Werte bei allen Messtemperaturen den Halogenidionenkonzentrationen  $[Y^-]_0$  direkt proportional. Der X/Y-Austausch kann somit durch ein Geschwindigkeitsgesetz ausschliesslich zweiter Ordnung—jeweils von erster Ordnung bezüglich der Edukt-Komplex- und der Halogenidkonzentration—beschrieben werden:

$$-d[I]/dt = k[I][Y^-] \text{ bzw. } -d[II]/dt = k[II][Cl^-]$$

mit  $k_{ps} = k[Y^-]$  bzw.  $k_{ps} = k[Cl^-]$ . Ein zusätzlicher Term erster Ordnung ist unter

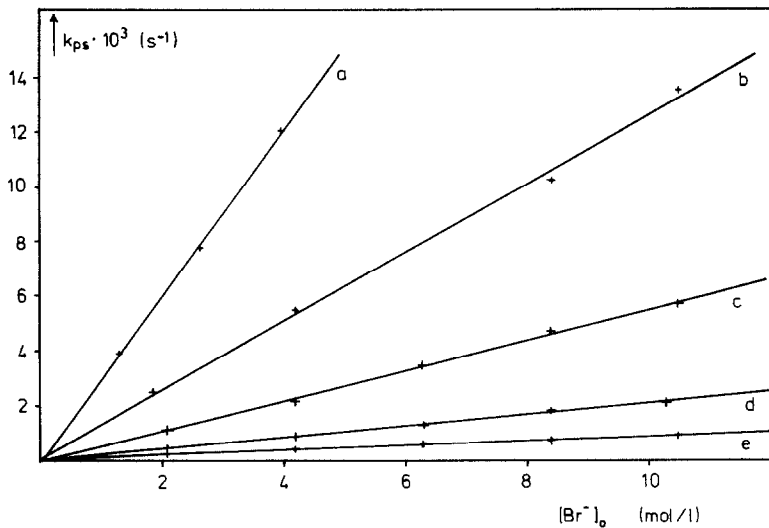


Fig. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{ps}$  der Reaktion  $I(CO)_4W\equiv CPh + Br^- \rightarrow Br(CO)_4W\equiv CPh + I^-$  von der Bromidionenkonzentration und der Temperatur ((a) 8.0 °C; (b) -2.2 °C; (c) -10.8 °C; (d) -19.7 °C; (e) -26.7 °C).

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ZWEITER ORDNUNG DER REAKTION  $X(CO)_4W\equiv CPh + Y^- \rightarrow Y(CO)_4W\equiv CPh + X^-$

X	Y	Temperatur (°C)	k (l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
I	Br	8.0	3.08
I	Br	-2.2	1.25
I	Br	-10.8	0.565
I	Br	-19.7	0.211
I	Br	-26.7	0.0875
I	Cl	-19.6	0.708
Br	Cl	-19.5	0.866

den Reaktionsbedingungen nicht nachweisbar. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind in Tabelle 2 enthalten. Der Zusammenhang zwischen  $\lg(k/T)$  und  $1/T$  ist im untersuchten Temperaturbereich von  $-26.7$  bis  $8.0^\circ\text{C}$  (Reaktion 2) linear (Korrelationskoeffizient:  $-0.9993$ ). Für den I/Br-Austausch errechnen sich daraus die folgenden Aktivierungsparameter (95%-Vertrauensgrenzen in Klammern):

$$\Delta H^* 56.7 (2.5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^* -33 (9) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^* 65.8 (4.9) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (bei } 0^\circ\text{C)}$$

In Übereinstimmung mit dem Gesetz zweiter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Edukt-Komplex von der Art des substituierenden Halogenids abhängig: koordiniertes Iodid wird durch Chlorid mehr als dreimal rascher ersetzt als durch Bromid ( $k(\text{Cl})/k(\text{Br}) = 3.3$ ). Der Einfluss des austretenden Halogenids ist hingegen vergleichsweise gering:  $k(\text{Br})/k(\text{I}) = 1.2$  ( $\text{Y}^- = \text{Cl}^-$ ).

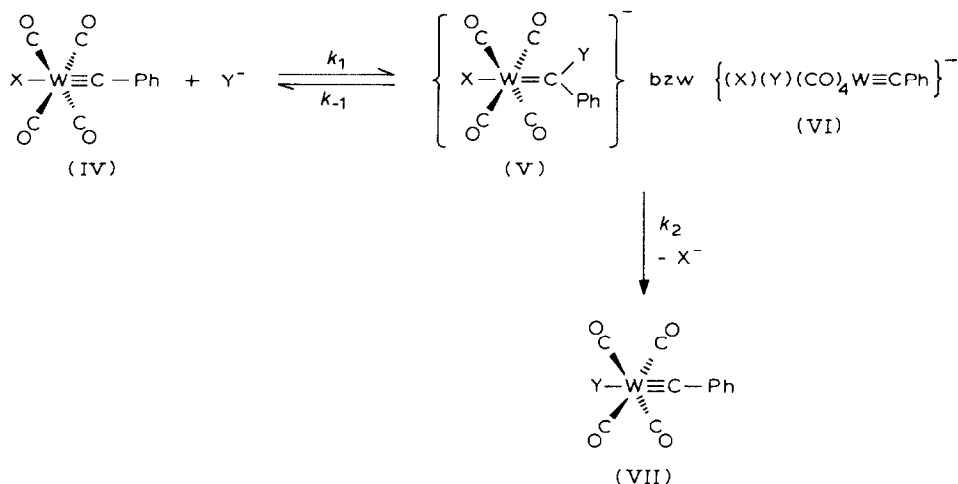
## Diskussion

Das aufgefundene Geschwindigkeitsgesetz sowie die negative Aktivierungsentropie deuten auf einen geschwindigkeitsbestimmenden assoziativen Reaktionsschritt hin. Für einen nukleophilen Angriff von  $\text{Y}^-$  am Carbin-Komplex  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  sind zunächst mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

- (a) Angriff am Kohlenstoffatom eines der vier CO-Liganden,
- (b) Angriff am Zentralmetall und
- (c) Angriff am Carbinkohlenstoffatom.

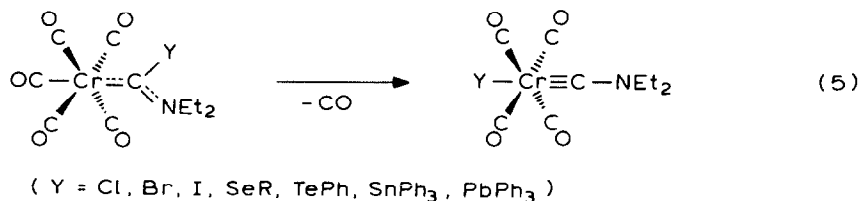
Aus MO-Berechnungen—durchgeführt an neutralen und kationischen Carbin-Komplexen des Typs *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CR}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{N}(\text{Et})_2$ ) [4–6] und *trans*- $[\text{Z}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CR}]^+$  ( $\text{Z} = \text{CO}, \text{PH}_3$ ,  $\text{R} = \text{NH}_2, \text{N}(\text{Et})_2$ ;  $\text{Z} = \text{P}(\text{Me})_3$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) [4,6,7]—folgt, dass das Kohlenstoffatom der Carbonylliganden positiv polarisiert ist, das Carbinkohlenstoffatom geringfügig negativ geladen ist. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) stellt bei den neutralen Phenylcarbin-Komplexen sowie den kationischen Carbin-Komplexen die antibindende Kombination eines Metall-*d*-Orbitals mit einem  $\pi$ -symmetrischen Akzeptororbital am Carbinkohlenstoff dar und ist energetisch isoliert. Bei *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CPh}$  ist es zu 32% am Metall und zu 42% im Carbinliganden lokalisiert [4]. Entsprechend reagieren kationische Aminocarbin-Komplexe mit einer grossen Zahl von anionischen Nukleophilen  $\text{Nu}^-$  unter Addition von  $\text{Nu}^-$  an das Carbinkohlenstoffatom [8], die Reaktion von *trans*- $[(\text{P}(\text{Me})_3)(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CMe}]^+$  mit wasserfreiem Ethanol ergibt *trans*- $(\text{P}(\text{Me})_3)(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$  (65%) [9]. Bei der Umsetzung der neutralen Carbin-Komplexe *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-(p)$  mit  $\text{P}(\text{Me})_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  erfolgt für  $\text{M} = \text{Cr}$  und  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$  Addition von  $\text{P}(\text{Me})_3$  an das Carbinkohlenstoffatom, für  $\text{M} = \text{W}$  und  $\text{R} = \text{Me}$  Addition unter gleichzeitiger Substitution eines CO-Liganden durch  $\text{P}(\text{Me})_3$  [10]. Als Hauptprodukt der sukzessiven Umsetzung von  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CPh}$  mit  $\text{Li}[\text{SPh}]$  und  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  wurde ein Thioacetatderivat isoliert, in dem eine SPh-Gruppe an das ehemalige Carbinkohlenstoffatom gebunden vorliegt [11]. Alle diese Reaktionen lassen sich mit einem grenzorbitalkontrollierten Angriff des Nukleophils am Carbinkohlenstoffatom verstehen. Lediglich bei der Umsetzung von  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-(p)$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) mit  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OEt}^-$  oder  $\text{Ph}^-$  und Aufarbeitung

## SCHEMA 1

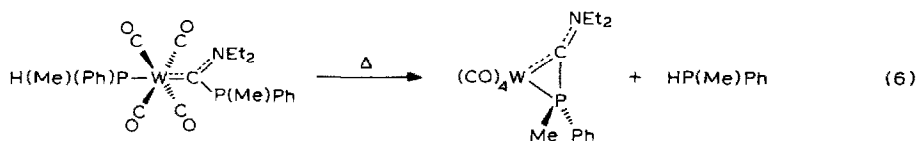


des Reaktionsansatzes mit 4 *n* HCl wurden in 18–40% Ausbeute Produkte erhalten, deren Bildung über einen einleitenden Angriff des Nucleophils an einem der Carbonylliganden erklärt wurde [12]. Für die Reaktionen 2–4 kann daher ebenfalls ein grenzorbitalkontrollierter Angriff des Halogenids am LUMO des Carbin-Komplexes angenommen werden. Bei einer Addition von  $\text{Y}^-$  an das Carbin-Kohlenstoffatom, ähnlich wie bei den Reaktionen kationischer Aminocarbon-Komplexe mit  $\text{Nu}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ , wird der starke  $\pi$ -Akzeptorligand “C–Ph” in eine Gruppe  $[\text{C}(\text{Y})\text{Ph}]^-$  mit einem wesentlich grösseren  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis übergeführt (vgl.  $\text{IV} + \text{Y}^- \rightarrow \text{V}$  in Schema 1). Dies äussert sich in einer beträchtlichen Labilisierung der W–X-Bindung, da der schlechte  $\pi$ -Akzeptor X nicht in der Lage ist, die zusätzliche, durch  $[\text{C}(\text{Y})\text{Ph}]^-$  an das Metall abgegebene Ladungsdichte wieder über die  $\pi$ -Rückbindung abzuführen (Dies ist jedoch im beschränkten Mass durch einen starken  $\pi$ -Akzeptor wie z.B. CO in  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Y})\text{NET}_2]$  möglich!). Abspaltung von  $\text{X}^-$  und gleichzeitige oder nachfolgende Wanderung von Y zum Metall ergibt schliesslich den Produkt-Komplex VII (Schema 1).

Nimmt man an, dass die Wanderung von Y zum Metall intramolekular abläuft, dann kann VII entweder über einen intermediär gebildeten *cis*- $[\text{Y}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{CPh}]$ -Komplex mit nachfolgender rascher *cis/trans*-Isomerisierung oder direkt durch “Hindurchtunneln” von Y durch die Ebene der äquatorialen CO-Gruppen in die *trans*-Position gebildet werden. Parallelen zu diesem Reaktionsschritt ( $\text{V} \rightarrow \text{VII} + \text{X}^-$ ) finden sich in der spontan unter CO-Eliminierung verlaufenden C/Cr-



Wanderung von Y bei bestimmten Chromcarben-Komplexen [13] (Gl. 5) sowie vor allem in der Thermolyse von  $[\text{H}(\text{Me})(\text{Ph})\text{P}(\text{CO})_4\text{W}[\text{C}(\text{PMePh})\text{NEt}_2]]$  [14] (Gl. 6).



Da das LUMO in *trans*-Halogeno(arylcarbin)tetracarbonyl-Komplexen weitgehend gleichmässig auf das Zentralmetall und das Carbinkohlenstoffatom verteilt ist [4], kann ein Angriff von  $\text{Y}^-$  am Zentralmetall nicht ausgeschlossen werden (Bei Wolfram-Komplexen ist eine grosse Zahl von siebenfach-koordinierten Verbindungen bekannt!). In diesem Fall ist V in Schema 1 durch  $(\text{X})(\text{Y})(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$  (VI) zu ersetzen.

Unter Verwendung der Bodenstein-Näherung ergibt sich für den Reaktionsablauf von Schema 1 folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = -d[\text{IV}]/dt = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{IV}][\text{Y}^-]$$

Hierfür sind vor allem zwei Grenzfälle von Bedeutung:

- (A)  $k_2 \gg k_{-1}$ :  $v = k_1[\text{IV}][\text{Y}^-]$ . Die Addition von  $\text{Y}^-$  an IV ist allein geschwindigkeitsbestimmend.
- (B)  $k_2 \ll k_{-1}$ :  $v = k_2 K [\text{IV}][\text{Y}^-]$  mit dem vorgelagerten Additions-gleichgewicht  $K = k_1/k_{-1}$ .

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Fällen ist aufgrund der unterschiedlichen Einflüsse von eintretender Gruppe Y und austretender Gruppe X möglich. Unter analogen Bedingungen wird koordiniertes Iodid bei  $-19.6^\circ\text{C}$  3.3 mal schneller von Chlorid als von Bromid ersetzt. Für die Substitution eines CO-Liganden in  $(\text{NO})_2(\text{CO})_2\text{Fe}$  durch Halogenid wurde  $k(\text{Cl})/k(\text{Br}) = 3.5$  und  $k(\text{Br})/k(\text{I}) = 4.0$  gemessen (bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [15]. Die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechen grössenordnungsmässig der unterschiedlichen Nukleophilie der Halogenide in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln (vgl. z.B. auch die Reaktion der Halogenide mit *n*-Butyl-*para*-brombenzolsulfonat:  $k(\text{Cl})/k(\text{Br}) = 4.5$  (in Aceton bei  $25^\circ\text{C}$ ) [16]). Der Einfluss des austretenden Liganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist hingegen nur sehr gering:  $k(\text{Br})/k(\text{I}) = 1.2$  ( $\text{Y} = \text{Cl}$ ). Bei einer starken Beteiligung des  $k_2$ -Schritts an der Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit (Schema 1 und Fall B) wäre zu erwarten, dass der Iodo-Komplex I deutlich rascher reagiert als der Bromo-Komplex II (also  $k(\text{I}) > k(\text{Br})$ ), da der Einfluss des *trans*-Halogenoliganden X auf die Gleichgewichtskonstante  $K = k_1/k_{-1}$  bei konstantem  $\text{Y}^-$  gering sein sollte, während der W-X-Bindungsbruch ( $k_2$ ) im starken Mass von X abhängen und in der Reihe  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  zunehmen sollte (vgl. hierzu auch [1]). Ein  $\text{Y}^-$ -Sättigungseffekt lässt sich selbst bei den hohen Halogenidkonzentrationen nicht beobachten, d.h.  $k_{\text{ps}}$  ist bis zu den hohen  $\text{Y}^-$ -Konzentrationen der Konzentration von  $\text{Y}^-$  direkt proportional.

Diese Ergebnisse sprechen somit eindeutig für einen "frühen Übergangszustand", bei dem die  $\text{Y}^-$ -Komplex-Bindungs-bildung weitgehend fortgeschritten, während der W-X-Bindungsbruch noch vergleichsweise wenig ausgeprägt ist. Damit wird auch

verständlich, warum sich V bzw. VI weder isolieren noch spektroskopisch nachweisen liessen. Eine eindeutige Entscheidung zwischen einem Angriff von  $Y^-$  am Carbin-kohlenstoffatom und einem solchen am Zentralmetall (V bzw. VI) ist aufgrund der kinetischen Ergebnisse nicht möglich. Da jedoch bei elektrophilen Carben-Komplexen stets eine Addition des Nucleophils an das Carben-kohlenstoffatom und bei kationischen Carbin-Komplexen an das Carbin-kohlenstoffatom beobachtet wurde, ist für den Halogenidaustausch ein Angriff von  $Y^-$  am Carbin-kohlenstoffatom wahrscheinlicher.

Aufgrund des beobachteten assoziativen Ablaufs des Halogenidaustausches in Arylcarbin-Komplexen lassen sich nun Mechanismen ausschliessen, bei denen die Überführung des Carbin- in den katalytisch aktiven Komplex über einen M-X-Bindungsbruch im Carbin-Komplex erfolgt (siehe Einleitung). Die Frage, wie stark eine solche M-X-Dissoziation durch Lewis-Säuren erleichtert wird, lässt sich im Augenblick noch nicht beantworten. In Abwesenheit von Lewis-Säuren erfolgt jedenfalls eine M-CO- wesentlich rascher als eine M-X-Dissoziation. Entsprechend reagieren Carbin-Komplexe bei Raumtemperatur mit Triphenylphosphan nach einem dissoziativen Mechanismus unter CO-Substitution und nicht unter  $X^-/PR_3$ -Austausch [10b,17,18], obwohl stabile *trans*-[( $PR_3$ )(CO) $_4$ M $\equiv$ CR] $^+$ -Komplexe durchaus bekannt sind [19,20].

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Schutz durchgeführt. 1,1,2-Trichlorethan war sorgfältig getrocknet und  $N_2$ -gesättigt. Die Edukt-Komplexe wurden nach Literaturangaben [21] dargestellt,  $[NBu_4]Br$  und  $[NBu_4]Cl$  waren Produkte der Fa. Fluka.

Die Messungen erfolgten auf photometrischem Weg an einem Cary 17 D-Spektrometer, da die Lage der einem Charge-transfer vom Metall zum Carbinliganden zuzuordnenden langwelligsten Bande in I-III geringfügig mit der Art des Halogenoliganden variiert ( $X = I: \lambda_{max} 352 \text{ nm}$ ;  $X = Br: \lambda_{max} 341 \text{ nm}$ ;  $X = Cl: \lambda_{max} 335 \text{ nm}$ ).

Vorher berechnete Volumina von thermostatisierten Lösungen des Komplexes I bzw. II und der Halogenide wurden in der thermostatisierten Messküvette (10 mm-Quarzküvetten) rasch gemischt. Die Extinktion der Reaktionslösung wurde dann bei 375 nm (Reaktionen von I mit  $Br^-$  bzw.  $Cl^-$ ) oder bei 270 nm (Reaktionen von II mit  $Cl^-$ ) kontinuierlich über einen Zeitraum von 8-10 Halbwertszeiten bestimmt. Die Temperatur wurde nach Ende der Umsetzungen mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt (Genauigkeit  $\pm 0.1^\circ C$ ). Die Auswertung erfolgte unter der Annahme, dass der Halogenidaustausch unter den Reaktionsbedingungen praktisch vollständig verläuft. Dies lässt sich anhand der Gleichgewichtskonstanten [1] zeigen (Endkonzentration von  $X(CO)_4W\equiv CPh$ : max. 2.3% der Ausgangskonzentration). Der Zusammenhang zwischen  $\ln(E_t - E_\infty)$  ( $E_t$  = Extinktion zum Zeitpunkt  $t$ ,  $E_\infty$  = Extinktion nach Ende der Umsetzung) und der Zeit  $t$  war mindestens im Bereich der ersten drei Halbwertszeiten linear (Korrelationskoeffizient besser als  $-0.998$ ). Der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ps}$  (mindestens innerhalb von 6% reproduzierbar) wurden i.a. die ersten drei Halbwertszeiten zugrundegelegt. Die in Tabelle 1 enthaltenen  $k_{ps}$ -Werte stellen Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen unter identischen Bedingungen dar.



## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 H. Fischer und F. Seitz, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 247.
- 2 E.O. Fischer und W.R. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) C21.
- 3 T.J. Katz, T.H. Ho, N.Y. Shih und C.C. Han, Fifth International Symposium on Olefin Metathesis, Graz, 22–26 August 1983; *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- 4 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *Organometallics*, 1 (1982) 489.
- 5 D. Saddei, H.-J. Freund und G. Hohlneicher, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 235.
- 6 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 7 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4677.
- 8 Vgl. H. Fischer, The Synthesis of Carbene Complexes in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S.1 und dort zitierte Literatur.
- 9 E.O. Fischer und K. Richter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 345.
- 10 (a) F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 305; (b) E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805; (c) F.R. Kreissl, W. Uedelhofen und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3283.
- 11 E.O. Fischer und W. Röhl, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 205.
- 12 E.O. Fischer und T.L. Lindner, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 713.
- 13 (a) E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) C23; (b) E.O. Fischer, W. Kleine, F.R. Kreissl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) C49; (c) H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 842; (d) H. Fischer, E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3220; (e) H. Fischer, E.O. Fischer, R. Cai und D. Himmelreich, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1009; (f) 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; (g) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 55; (h) H. Fischer, E.O. Fischer und R. Cai, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2707.
- 14 (a) E.O. Fischer, R. Reitmeier und K. Ackermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 411; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 488; (b) E.O. Fischer und R. Reitmeier, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 582.
- 15 D.E. Morris und F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2536.
- 16 S. Winstein, L.G. Savedoff, S. Smith, I.D.R. Stevens und J.S. Gall, *Tetrahedron Lett.* 9 (1960) 24.
- 17 E.O. Fischer und A. Ruhs, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2774.
- 18 H. Fischer und A. Ruhs, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 181.
- 19 E.O. Fischer und K. Richter, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3079.
- 20 (a) H. Fischer, A. Motsch, U. Schubert und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 463; (b) H. Fischer und A. Motsch, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 301.
- 21 E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1673.