

KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGS-METALLKOMPLEX-REAKTIONEN

X *. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER INSERTION DES SCHWEFELS VON ORGANYLISOTHIOCYANATEN IN DIE METALL—CARBENKOHLENSTOFF-BINDUNG VON (ARYLPHENYLCARBEN)PENTACARBONYLWOLFRAM

HELMUT FISCHER

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

(Eingegangen den 16. Juli 1981)

Summary

(Arylphenylcarbene)pentacarbonyl tungsten complexes, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{-C}_6\text{H}_5]$ (Ia, R = OCH₃; Ib, R = CH₃; Ic, R = H; Id, R = Br; Ie, R = CF₃), react with organylisothiocyanates, R'NCS (IIa, R' = CH₃; IIb, R' = C₂H₅; IIc, R' = C₆H₅), via insertion of the sulfur atom from R'NCS into the metal—carbene bond to yield (arylphenylthioketone)pentacarbonyl tungsten complexes, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{SC}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{C}_6\text{H}_5]$ (III). The decrease of the starting compound I in dibutyl ether follows a second-order rate law: $-\text{d}[\text{I}]/\text{dt} = k[\text{I}][\text{II}]$, but in octane, an additive law. $-\text{d}[\text{I}]/\text{dt} = k_1[\text{I}][\text{II}] + k_2[\text{I}][\text{II}]^2$. Replacement of R = H in I by electron-withdrawing substituents (Br, CF₃) results in an increase, by electron-donating groups (CH₃, OCH₃) in a decrease of the reaction rate. The rate constant k increases in the series R' = C₆H₅, R' = CH₃, R' = C₂H₅. For the reaction of Ic with IIb in dibutyl ether the activation enthalpy is $\Delta H^\ddagger = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, the activation entropy is $\Delta S^\ddagger = -147 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The results are discussed on the basis of an associative stepwise mechanism with a nucleophilic attack of the sulfur from R'NCS at the carbene carbon in the first reaction step.

Zusammenfassung

(Arylphenylcarben)pentacarbonylwolfram-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{-C}_6\text{H}_5]$ (Ia, R = OCH₃; Ib, R = CH₃; Ic, R = H; Id, R = Br; Ie, R = CF₃), reagieren mit Organylisothiocyanaten, R'NCS (IIa, R' = CH₃; IIb, R' = C₂H₅; IIc, R' = C₆H₅), unter Einschiebung des Schwefelatoms von R'NCS in die Metall—

* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Carben-Bindung und Bildung von (Arylphenylthioketon)pentacarbonylwolfram-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{SC}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{C}_6\text{H}_5]$ (III). Die Abnahme der Ausgangsverbindung I erfolgt in Dibutylether nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung: $-\text{d}[\text{I}]/\text{d}t = k[\text{I}][\text{II}]$, in Octan dagegen nach einem additiven Gesetz: $-\text{d}[\text{I}]/\text{d}t = k_1[\text{I}][\text{II}] + k_2[\text{I}][\text{II}]^2$. Ersatz von $\text{R} = \text{H}$ in I durch elektronenziehende Substituenten (Br , CF_3) führt zu einer Erhöhung, durch elektronenspendende Gruppen (CH_3 , OCH_3) zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeitskonstante k nimmt von $\text{R}' = \text{Ph}$ über Me zu $\text{R}' = \text{Et}$ hin zu. Für die Umsetzung von Ic mit Iib in Dibutylether beträgt die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -147 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage eines mehrstufigen Mechanismus mit einem nukleophilen Angriff des Schwefels von $\text{R}'\text{NCS}$ am Carbenkohlenstoffatom im ersten Reaktionsschritt diskutiert.

1. Einleitung

Carben-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{M}[\text{CR}^1\text{R}^2]$ reagieren mit Mehrfachbindungssystemen in verschiedenster Weise. So erhält man z.B. bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ mit Diphenyl-, Dialkyl- bzw. Alkylacetylenen Tricarbonyl-(naphthol)chrom(0)-Komplexe [2], mit Dialkylamino- [3] bzw. Ethoxyacetylenen [4] oder Cyanamiden [5] dagegen erfolgt Einschlebung der Mehrfachbindung ($\text{C}\equiv\text{C}$, bzw. $\text{C}\equiv\text{N}$) in die Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung unter Bildung neuer Carben-Komplexe. Die Reaktion von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren wiederum liefert unter Abspaltung und Übertragung des Carbenliganden Cyclopropanderivate [6] und mit Ethylvinylether in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen α -Methoxystyrol bzw. substituierte Cyclopropane [7].

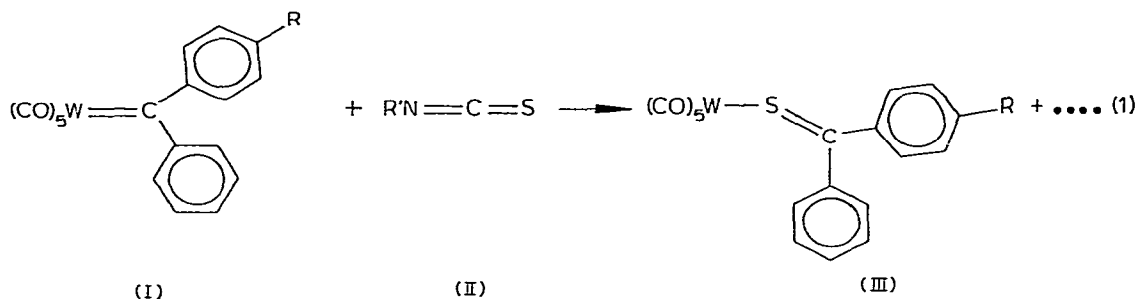
Wie die kinetischen Untersuchungen der Naphthol-Komplex-Bildung [8] ergaben, erfolgt im ersten Reaktionsschritt die Abspaltung eines Kohlenmonoxidliganden, an die sich die Anlagerung des Acetylens an die freie Koordinationsstelle und nachfolgend der Ringschluss (Verknüpfung des Carben-, Acetylen- und eines CO- zum Naphtholliganden) innerhalb der Koordinationssphäre des Metalls anschließen. Nach einem anderen Mechanismus laufen die Insertionen der $\text{C}\equiv\text{C}$ bzw. $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen in die Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung ab. Im ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt ein nukleophiler Angriff des Acetylens [9] bzw. des Cyanamids [10] am C_{Carb} -Atom des Komplexes, gefolgt wahrscheinlich von der raschen Ausbildung eines metallacyclischen Systems und nachfolgender Ringöffnung zum Produkt.

Durch kinetische Untersuchungen sollten Aufschlüsse über den Mechanismus der Einschlebung des Schwefelatoms von Isothiocyanaten in die Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung bei der Umsetzung von Carbenpentacarbonyl-Komplexen mit $\text{R}'\text{NCS}$ erhalten werden. Als Reaktionsprodukte lassen sich dabei Thioketon-Komplexe isolieren [11].

2. Mechanistische und kinetische Untersuchungen

(Arylphenylcarben)pentacarbonylwolfram-Komplexe (Ia—Ie) reagieren bereits bei Raumtemperatur mit den Organylisothiocyanaten IIa—IIc sowohl in

polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln unter Einschlebung des Schwefelatoms von $R'NC\equiv S$ in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung zu den entsprechenden (Arylphenylthioketon)pentacarbonylwolfram-Komplexen IIIa–IIIe.



(I, III: a, R = OCH₃; b, R = CH₃; c, R = H; d, R = Br; e, R = CF₃ .
 II: a, R' = CH₃; b, R' = C₂H₅; c, R' = C₆H₅)

Ausserdem lässt sich noch die Bildung geringer Mengen der Pentacarbonyl-(isonitril)wolfram-Komplexe, $(CO)_5WCNR'$, (<5%) sowie eines weiteren labilen, nicht isolierten Carbonyl-Komplexes (wahrscheinlich als Produkt der Reaktion von $R'NC$ mit I analog [12]) spektroskopisch nachweisen. Die Entstehung von freiem $R'NC$ in grösseren Mengen konnte dagegen nicht beobachtet werden.

Die Reaktion (Gl. 1) kann sowohl im infraroten als auch im sichtbaren Spektralbereich verfolgt werden. Im $\nu(CO)$ -Bereich bleibt die Lage der A_1^2 -Bande beim Wechsel von I zu III zwar nahezu unverändert, die *E*-Absorption dagegen wird um ca. 10 cm⁻¹ und die A_1^1 -Schwingung sogar um ca. 35 cm⁻¹ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben (z.B. Ia: 2066 (A_1^2), 1966 (A_1^1), 1958 cm⁻¹ (*E*); IIIa: 2069 (A_1^2), 1951 (*E*), 1932 cm⁻¹ (A_1^1); jeweils in Octan). In Lösung sind die Verbindungen I tiefrot, die Komplexe III blauviolett gefärbt (z.B. erstes Absorptionsmaximum von Ia: λ_{max} 513 nm (ϵ 24800 l mol⁻¹ cm⁻¹), von IIIa: λ_{max} 550 nm (ϵ 17600 l mol⁻¹ cm⁻¹), jeweils in Hexan).

In den Tabellen 1 bis 3 sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} für die Reaktionen der Komplexe I mit IIb in Dibutylether (Tab. 1), von Ic mit IIa bzw. IIc in Dibutylether (Tab. 2) und von Ic mit IIb in Octan (Tab. 3) zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzungen in Dibutylether durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, jeweils von erster Ordnung bezüglich des Carben-Komplexes und des Isothiocyanats, beschrieben werden kann ($k_{ps} = k[II]$):

$$-d[I]/dt = k[I][II] \text{ (in Dibutylether).}$$

In Octan hingegen beobachtet man keinen linearen Zusammenhang zwischen k_{ps} und der Konzentration von IIb. Beim Auftragen von $k_{ps}/[IIb]$ gegen $[IIb]$ erhält man jedoch eine Gerade, die die Ordinate nicht im Nullpunkt schneidet. Die Reaktion erfolgt somit in Octan nach einem additiven Geschwindigkeitsgesetz zweiter und dritter Ordnung:

$$d[Ic]/dt = k_1[Ic][IIb] + k_2[Ic][IIb]^2 \text{ (in Octan)}$$

Bei 26.0°C ergibt sich für $k_1 = 5.64 \times 10^{-3}$ l mol⁻¹ s⁻¹ und für $k_2 = 1.51 \times 10^{-2}$ l² mol⁻² s⁻¹.

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG k_{ps} FÜR DIE UMSETZUNG DER KOMPLEXE I MIT IIb IN DIBUTYLETHER ([I] = 0.1 mmol/l)

R	Temperatur (°C)	[IIb] (mmol/l)	$k_{ps} \times 10^3$ (s ⁻¹)
OCH ₃	25.6	130	0.392
		260	0.761
		390	1.11
		521	1.54
CH ₃	25.6	130	1.30
		260	2.53
		390	3.83
		521	5.44
H	17.6	130	1.30
		260	2.49
		390	4.01
		521	5.44
	25.6	130	2.02
		260	3.94
		390	6.02
		401	6.28
	33.0	134	3.28
		267	6.17
		401	9.53
	41.2	89.1	3.39
		134	4.85
		267	9.39
		401	14.5
Br	25.6	130	32.9
		260	6.58
		390	9.71
		521	13.7
CF ₃	25.6	57.9	3.13
		86.8	4.53
		130	6.50
		260	13.6

Die Konstanten zweiter Ordnung (in Dibutylether) sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Wie ein Vergleich der k -Werte bei 25.6°C zeigt, erhöhen elektronenziehende Substituenten (Br, CF₃) am Phenylring des Carbenliganden die Geschwindigkeit der Reaktion mit IIb im Vergleich zum unsubstituierten Kom-

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG k_{ps} FÜR DIE UMSETZUNG VON Ic MIT IIa BZW. IIc IN DIBUTYLETHER BEI 41.2°C ([Ic] = 0.1 mmol/l)

R'	[II] (mmol/l)	$k_{ps} \times 10^3$ (s ⁻¹)
IIa	CH ₃	137
		274
		411
IIc	C ₆ H ₅	361
		542
		722

TABELLE 3

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG k_{ps} FÜR DIE UMSETZUNG VON Ic MIT IIb IN OCTAN BEI 26,0°C ([Ic] = 10 mmol/l)

[IIb] (mmol/l)	$k_{ps} \times 10^3$ (s ⁻¹)
230	2.11
312	3.18
350	3.78
415	5.05
625	9.39

TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ZWEITER ORDNUNG FÜR DIE UMSETZUNG DER KOMPLEXE I MIT II IN DIBUTYLETHER

R	R'	Temp. (°C)	$k \times 10^3$ (l mol ⁻¹ s ⁻¹)
OCH ₃	C ₂ H ₅	25.6	2.95
CH ₃	C ₂ H ₅	25.6	10.0
H	C ₂ H ₅	17.6	9.97
H	C ₂ H ₅	25.6	15.4
H	C ₂ H ₅	33.0	23.7
H	C ₂ H ₅	41.2	36.4
Br	C ₂ H ₅	25.6	25.4
CF ₃	C ₂ H ₅	25.6	52.0
H	CH ₃	41.2	33.3
H	C ₆ H ₅	41.2	5.59

plex (Ic). Elektronenschiebende Gruppen erniedrigen sie andererseits. So reagiert Ic ca. 18 mal schneller mit IIb als Ia. Der Organylrest des Isothiocyanats beeinflusst die Geschwindigkeitskonstante ebenfalls. Bei 41.2°C verhalten sich die k -Werte wie $k^{\text{Ph}}/k^{\text{Me}}/k^{\text{Et}} = 1/6.0/6.5$. Zunehmende Fähigkeit von R', die Elektronendichte im NCS-Molekülteil zu erhöhen, führt somit zu einer Beschleunigung der Umsetzung.

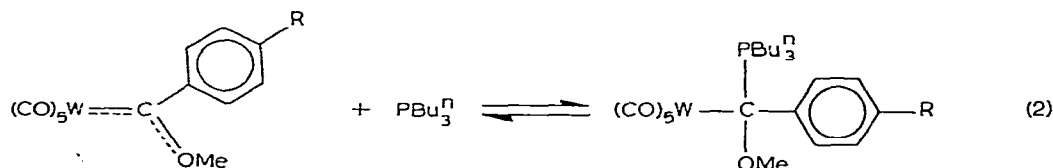
Die Aktivierungsenthalpie (bestimmt für die Reaktion von Ic mit IIb) ist gering: $\Delta H^\ddagger = 40 \pm 2$ kJ mol⁻¹, die Aktivierungsentropie stark negativ: $\Delta S^\ddagger = -147 \pm 6$ J mol⁻¹ K⁻¹.

Diskussion

Aus dem aufgefundenen Geschwindigkeitsgesetz kann auf einen assoziativen Ablauf der Insertionsreaktion geschlossen werden. Damit in Einklang steht der niedrige Wert für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ der Umsetzung von Ic mit IIb sowie die sehr stark negative Aktivierungsentropie von -147 J mol⁻¹ K⁻¹. Dieser Wert ist noch stärker negativ als der für die Insertion von Dimethylcyanamid in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung von Ic gefundene von $\Delta S^\ddagger = -133$ J mol⁻¹ K⁻¹. Während die Einschiebungsreaktion im polaren Dibutylether durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschreibbar ist, beobachtet man

im unpolaren Octan zusätzlich noch einen Term dritter Ordnung. Möglicherweise wird jedoch in Dibutylether die Rolle des zweiten R'NCS-Moleküls durch das polare Solvens übernommen. In diesem Fall erhält man $k = k_1 + k_2[\text{Dibutylether}]$, so dass ebenfalls ein Geschwindigkeitsgesetz ausschliesslich zweiter Ordnung beobachtet wird. Wegen des geringen Unterschieds der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} bei gleicher Konzentration von EtNCS in Octan und Dibutylether musste jedoch auf eine experimentelle Überprüfung dieser Annahme verzichtet werden.

Der Ort des Angriffs von R'NCS am Carben-Komplex kann aus dem Einfluss von Substituenten in *para*-Stellung am Ring in I abgeleitet werden. Elektronenziehende Gruppen sollten die am Carbenkohlenstoffatom vorhandene positive Partialladung gegenüber Ic erhöhen und, im geringeren Ausmass, die negative Partialladung am Zentralmetall erniedrigen. Der umgekehrte Effekt ist von elektronenspendenden Substituenten R zu erwarten. Die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k für die Reaktion von I mit IIb in der Reihe von Ia zu Ie hin deutet somit auf einen nukleophilen Angriff von R'NCS am Carbenkohlenstoffatom im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Die k -Werte für Ib–Ie korrelieren sehr gut mit den Hammett'schen σ -Konstanten (Korrelationskoeffizient: 0.9997). Eine Ausnahme bildet lediglich die Verbindung Ia. Hier findet man, dass Ia um den Faktor 2.7 langsamer reagiert als aufgrund der k/σ -Abhängigkeit zu erwarten wäre. Ähnliche Abweichungen von den errechneten k -Werten findet man beim *para*-Methoxyphenylcarben-Komplex allerdings auch für die Insertionen von Dimethylcyanamid [10] bzw. 1-Dimethylaminopropin [9] in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung. Alle Geschwindigkeitskonstanten (für Ia–Ie) hingegen korrelieren sehr gut mit den Gleichgewichtskonstanten K für die Addition von PBU_3^n an $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{OCH}_3]$ [13] (Gl. 2, Fig. 1), für die die Koordination des Phosphors an den Carbenkohlenstoff gesichert ist [14].



Auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Ic mit IIa–IIc deutet auf einen nukleophilen Angriff von II an I hin, da zunehmendes induktives Donorvermögen von R' in II ($c < a < b$) zu einer Beschleunigung der Umsetzung führt: die k -Werte korrelieren mit den Taft-Konstanten σ^* [15]. Für das Carbenkohlenstoffatom als Ort der nukleophilen Addition (prinzipiell ist auch ein nukleophiler Angriff an einem der Carbonyl-Liganden denkbar) sprechen auch die an $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ durchgeführten (a) MO-Berechnungen, die eine weitgehende Lokalisierung des LUMOs am Carbenkohlenstoffatom ergaben [16] und (b) ESR-Untersuchungen, nach denen sich das ungepaarte Elektron in $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]^-$ hauptsächlich im Carben-Liganden aufhält [17]. Allerdings ist für die Bisarylcarbenwolfram-Komplexe I eine etwas stärkere Delokalisierung auch über den Metallcarbonylteil (a) des LUMOs zu erwarten sowie (b) des ungepaarten Elektrons in Ic nachgewiesen [17].

Für einen Angriff an I kommen zwei nukleophile Zentren in II in Betracht:

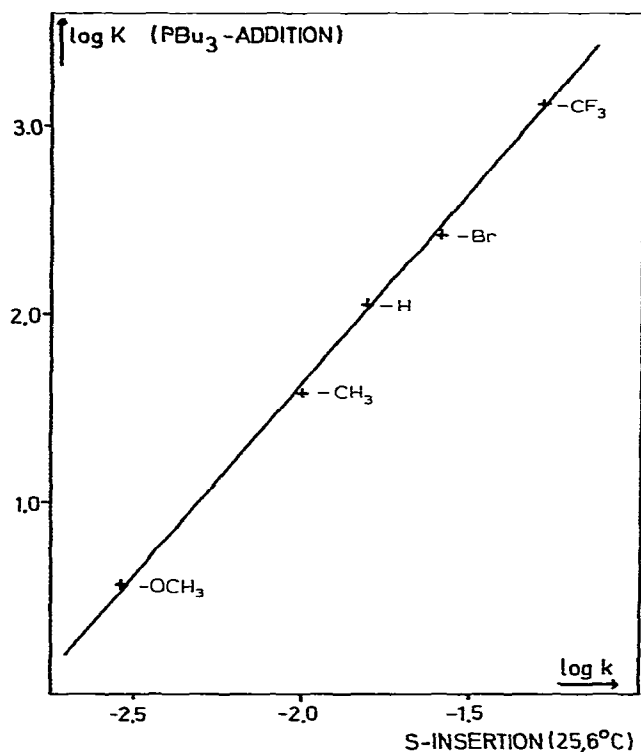


Fig. 1. Zusammenhang zwischen $\log k$ für die Insertion von S aus EtNCS in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung der Komplexe I bei 25,6°C und $\log K$ der Addition von PBu₃ an (CO)₅W[C(OMe)C₆H₄R] bei –10,0°C.

das N- und das S-Atom der NCS-Gruppierung. Aus den mikrowellenspektroskopischen [18] und Elektronendiffraktions-Untersuchungen [19] ergeben sich eine lineare Anordnung von N, C und S und ein C–N–C-Winkel zwischen 140° und 150° in R'NCS sowie, im Fall von EtNCS, eine Bevorzugung der Konformation in der die Methyl- "eclipsed" zur Thiocyanat-Gruppe bezüglich der CH₂–N-Bindung ist [18d]. Aus den Dipolmomentbestimmungen einer Reihe von Organylisothiocyanaten wurde abgeleitet, dass der negative Pol des Dipols hauptsächlich am Schwefel lokalisiert ist [20]. Die Berechnungen der Ladungsdichteverteilung in IIc lieferten unterschiedliche Ergebnisse: während die Bestimmung nach einer modifizierten INDO-Technik annähernd gleich grosse negative Partialladungen am Schwefel- und am Stickstoffatom ergaben (–0.30 für S, –0.27 für N) [18b] wurden nach der SCF-Methode in der PPP-Approximation eine um den Faktor 2.5 grössere negative Ladung am N- gegenüber dem S-Atom (–0.087 für S, –0.219 für N) errechnet [21]. Für IIa ergeben sich nach der letzteren Methode: –0.087 für S und –0.251 für N [21]. Mit diesen Ergebnissen in Einklang steht, dass (a) Organylisothiocyanate bei der Umsetzung mit HSO₃F in flüssigem SO₂ am Stickstoffatom protoniert werden [22], (b) bei der Wasserstoffbrücken-Bildung mit Phenol der Wasserstoff wahrscheinlich über den Stickstoff mit RNCS wechselwirkt [23] (Wayland und Gold postulieren allerdings eine Bindung über das Schwefelatom [24]), (c) R'NCS im allge-

meinen mit Lewis-Säuren wie z.B. B_2H_6 [25], $PhBCl_2$ [26] oder Et_2AlCl [27] unter Insertion der $N=C$ -Bindung des Organylisothiocyanats in die BH -, BCl -, BPh - bzw. $Al-C$ -Bindung reagieren und (d) aus den kinetischen Untersuchungen der Umsetzung von **Ic** mit einer Reihe von in *para*-Stellung substituierten Benzaldehyden für den nukleophilen Reaktionsweg ein Angriff des Stickstoffatoms von **Ic** am Kohlenstoff der Carbonylgruppe abgeleitet wurde [28]. Demgegenüber werden (a) für das beim Lösen von AlI_3 in **Ib** resultierende $Al(SCNet)_6^{3+}$ eine Koordination von **Ib** über das Schwefelatom angenommen [29], (b) bei der Reaktion von $SbCl_5$ mit **Ib** ebenfalls eine S-Koordination von **Ib** an das Antimonatom im ersten Reaktionsschritt postuliert [30] und schliesslich bei der schonenden Umsetzung von Ta_2Cl_{10} mit $R'NCS$ S-gebundene $TaCl_5$ -($SCNR'$)-Komplexe erhalten [31]. Eindeutige Hinweise darauf, ob im ersten Schritt der Reaktion der Komplexe **I** mit **II** eine S- oder eine N-Addition des Organylisothiocyanats an **I** erfolgt, sind somit weder den physikalisch-chemischen noch den reaktionschemischen Ergebnissen zu entnehmen. Aufgrund der erhaltenen Produkte dürfte jedoch eine Koordination über den Schwefel an das Carbenkohlenstoffatom wahrscheinlicher sein als über das Stickstoffatom. Davon ausgehend (obwohl eine Addition von **II** über die $S=C-\pi$ -Elektronen an **I** nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann) lässt sich die Umsetzung der Carben-Komplexe **I** mit den Isothiocyanaten **II** am besten durch folgendes Reaktionsschema (Fig. 2) beschreiben: Im ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt eine Addition von **II** über das Schwefelatom am Carbenkohlenstoffatom von **I**. Dies beinhaltet eine Umhybridisierung des sp^2 -Carbenkohlenstoffs in **I** zu einem sp^3 -Alkylkohlenstoff in **Z1**, verbunden mit einem

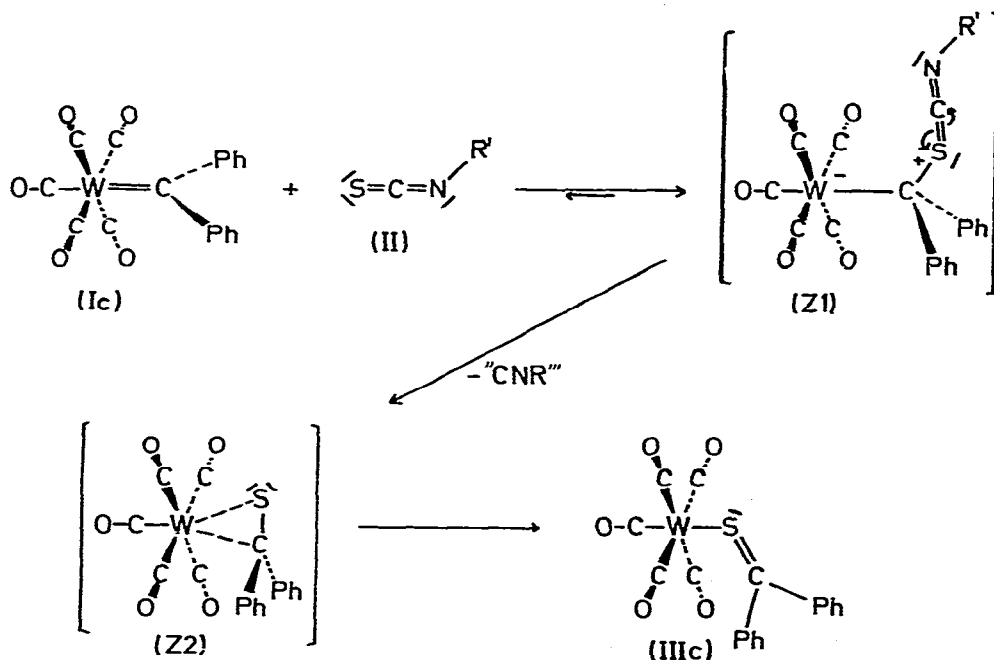
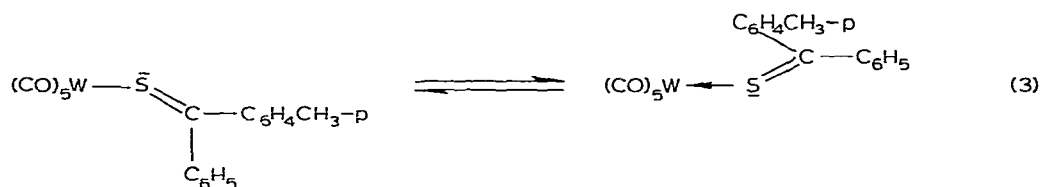


Fig. 2. Reaktionsschema am Beispiel der Umsetzung von **Ic** mit **II**.

Abklappen der beiden Phenylgruppen "nach unten" und einer Aufweitung der ehemaligen W=C(Carb)-Bindung (W=C(Carb) in $(\text{CO})_5\text{WPh}_2$: 21.3–2.15 Å [32], W–C(Alkyl) in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Ph})(\text{OMe})\text{H}]^-$: 2.34 Å [33]) sowie der C=S-Bindung. Abspaltung von "R'NC" führt zu dem η^2 -gebundenen Thioketon-Komplex Z2, der sich anschliessend unter Drehung des Thioketon-Liganden um 90° relativ zur Ebene der äquatorialen CO-Liganden zum σ -Komplex II umlagert (Wie die Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{SCMe}_2)$ [34] zeigt ist der Thioketon-Ligand über eines der beiden freien Elektronenpaare am Schwefel an das Zentralmetall gebunden: Cr–S–C-Winkel 120.8(4)°). Der η^2 -Komplex Z2 stellt auch eine mögliche Zwischenstufe für die rasche Isomerisierung der Verbindung IIIb nach Gl. 3 dar:



In ^1H -NMR-Spektren von IIIb beobachtet man bis -70°C nur eine Methylnresonanz, die erst bei -90°C in zwei Signale aufspaltet. Auch in $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{SCMe}_2]$ findet man bis -100°C nur einen Peak für die beiden Methylgruppen [35].

4. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Solventien waren getrocknet (Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und N_2 -gesättigt. Messgeräte: IR: Perkin–Elmer-Spektrometer 580. UV-VIS: Cary 17D. Die Komplexe Ia [10], Ib [36], Ic [32,36], Id [10] und Ie [36] wurden nach Literaturangaben dargestellt, die Organylisothiocyanate waren Handelsprodukte: IIa (Fluka), IIb und IIc (Merck, Darmstadt).

Die kinetischen Untersuchungen der Reaktionen von I mit II in Dibutylether wurden im sichtbaren, diejenigen in Octan hingegen im infraroten Spektralbereich durchgeführt. Hierfür wurden thermostatisierte Lösungen der Verbindungen I und II schnell gemischt und unmittelbar in die thermostatisierte Messküvette übergeführt. Die Abnahme der Extinktion der Reaktionslösung wurde dann bei den photometrischen Geschwindigkeitsmessungen bei 455 nm (Ia–Ic, Ie) bzw. 470 nm (Id), bei den infrarotspektrometrischen Bestimmungen bei 1970 cm^{-1} kontinuierlich über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten gemessen. Die Temperatur wurde während (IR) bzw. nach Ende der Umsetzung (VIS) mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt. Kontrollmessungen stellten sicher, dass während der Umsetzungen keine Zersetzung eintrat. Die beim Auftragen von $\log(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E_∞ = Extinktion nach Ende der Umsetzung) gegen die Zeit t resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens drei Halbwertszeiten linear. Der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten (mindestens innerhalb 5% reproduzierbar) wurden die ersten drei Halbwertszeiten zugrunde gelegt.

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln, sowie den Herren Prof. Dr. P. Hofmann und Dipl. Chem. R. Märkl für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, bin ich für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Literatur

- 1 H. Fischer und A. Motsch, *J. Organometal. Chem.*, **220** (1981) 301.
- 2 (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 644; (b) K.H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 2033; (c) K.H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 1555.
- 3 (a) K.H. Dötz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 309; (b) K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 78.
- 4 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 7282.
- 5 (a) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20** (1981) 461; (b) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 6 E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 1273; (b) K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 1356.
- 7 E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3966.
- 8 H. Fischer, K.H. Dötz, J. Mühlemeier und R. Märkl, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 9 H. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 193.
- 10 H. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **197** (1980) 303.
- 11 H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 12 (a) R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 954; (b) C.G. Kreiter und R. Aumann, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 1223.
- 13 H. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) 309.
- 14 (a) F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1262. (b) H. Fischer, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Werner, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2459.
- 15 R.W. Taft, Jr., in *Steric Effects in Organic Chemistry* (Ed. M.S. Newman) Wiley, New York, 1956, Kap. 13.
- 16 T.F. Block, R.F. Fenske und C.P. Casey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 441.
- 17 P.J. Krusic, U. Klabunde, C.P. Casey und T.F. Block, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2015.
- 18 (a) R.G. Lett und W.H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 4730. (b) R.J. Higgins, L.L. Combs, T.B. Malloy, Jr., und R.L. Cook, *J. Mol. Struct.*, **28** (1975) 121. (c) M. Onda, S. Kambayashi, T. Sakaizumi und I. Yamaguchi, *J. Mol. Struct.*, **34** (1976) 299. (d) T. Sakaizumi, O. Ohashi und I. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **49** (1976) 948.
- 19 D.W.W. Anderson, D.W.H. Rankin und A. Robertson, *J. Mol. Struct.*, **14** (1972) 385.
- 20 K. Antoš, A. Martvoň und P. Kristián, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **31** (1966) 3737.
- 21 V.B. Zabrodin, A.A. Bagatur'yants und S.G. Entelis, *Russ. J. Phys. Chem.*, **42** (1968) 1229.
- 22 G.A. Olah, J. Nishimura und P. Kreienbühl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 7672.
- 23 S. Stankovsky, S. Kováč, M. Dandarova und M. Livar, *Tetrahedron*, **29** (1973) 1825.
- 24 B.B. Wayland und R.H. Gold, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 154.
- 25 R. Molinelli, S.R. Smith und J. Tanaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1363.
- 26 M.F. Lappert und B. Prokai, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4223.
- 27 J.R. Horder und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2004.
- 28 V. Knoppová, E. Komanová, K. Kada, A. Jurašek und J. Kováč, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39** (1974) 3728.
- 29 H. Haraguchi und S. Fujiwara, *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) 3467.
- 30 G.J. Goetz-Grandmont und M.J.F. Leroy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** (1977) 1527.
- 31 (a) H. Böhland und F.-M. Schneider, *Z. Chem.*, **12** (1972) 28; (b) H. Böhland und F.-M. Schneider, *Z. Chem.*, **12** (1972) 63.
- 32 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2127.
- 33 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 3045.
- 34 B.A. Karcher und R.A. Jacobson, *J. Organometal. Chem.*, **132** (1977) 387.
- 35 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, **132** (1977) 377.
- 36 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 656.