

sowie  $\nu_6(E) \triangleq \delta_{as}(\text{MoS}_3)$ , 475 ( $\nu_4(E) \wedge \nu_{as}(\text{MoS})$ ) und  $265 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_5(E) \wedge \rho_r(\text{MoS}_3)$ ). (2) zeigt stark nach längeren Wellen verschobene Valenzschwingungen (838, 460 und  $440 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei Annahme einer diagonalen MVFF<sup>[3]</sup>-F-Matrix erhält man folgende Kraftkonstanten:  $f_{\text{MoO}} = 5,89$  (5,85),  $f_{\text{MoS}} = 3,11$  (3,18),  $f_{\text{MoS/MoS}} = 0,30$  (0,27),  $f_{\text{SMoS}} = 0,24$  (0,23),  $f_{\text{OMoS}} = 0,21$  und  $f_{\text{SMoS/SMoS}} = 0,00$  (0,00) mdyn/Å (in Klammern entsprechende Werte für  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{MoS}_4^{2-}$ <sup>[4]</sup>). Aus der Ähnlichkeit der Kraftkonstanten folgt, daß in allen drei Ionen gleiche Metall-Chalkogen-Bindungsordnungen und entsprechende Abstände vorliegen.

Das Elektronenabsorptionsspektrum von  $\text{MoOS}_3^{2-}$  zeigt charakteristische Bandenmaxima bei 21500 ( $\epsilon = 2,3 \cdot 10^3$ ), 25500 ( $\epsilon = 8,7 \cdot 10^3$ ,  $f = 0,10$ ), 32000 ( $\epsilon = 6,6 \cdot 10^3$ ,  $f = 0,09$ ), 38500 (Sch), 44100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $f = 0,3$ ). Die ersten Banden sind Elektronenreduktionsübergängen  $\text{S} \rightarrow \text{Mo}$  zuzuordnen<sup>[5]</sup>. Aus den großen Werten der Oszillatorenstärke  $f$  ergeben sich starke kovalente Mo-S- und Mo-O-Bindungen. Das Reflexionsspektrum von (1) im sichtbaren Bereich ist mit dem Lösungsspektrum identisch. Dies zeigt, daß in Lösung und im festen Zustand isolierte  $\text{MoOS}_3^{2-}$ -Ionen vorliegen.

(1) reagiert in wässriger Lösung neutral. Die zugrundeliegende Säure ist also stark dissoziiert. Die Äquivalentleitfähigkeit des  $\text{MoOS}_3^{2-}$ -Ions beträgt  $\Lambda_{25}^{\infty} = 77 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$  ( $\text{MoO}_4^{2-}$ : 74,5  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1}$ ).

Eingegangen am 25. Juli 1968 [Z 855]

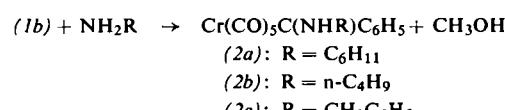
[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Müller, cand. chem. E. Diemann und Dr. B. Krebs  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9  
Dr. M. J. F. Leroy  
Laboratoire de Chimie Minérale,  
Faculté de Sciences de l'Université  
Strasbourg (Frankreich)

- [1] Vgl. M. J. F. Leroy, G. Kaufmann, R. Charlionet u. R. Rohmer, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 263, 601 (1966).  
[2] G. Gattow u. A. Franke, Naturwissenschaften 52, 493 (1965); Z. anorg. allg. Chem. 352, 11 (1967).  
[3] Vgl. A. Müller, B. Krebs, W. Rittner u. M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 182 (1967).  
[4] A. Müller u. B. Krebs, J. molecular Spectroscopy 24, 180 (1967).  
[5] A. Müller, B. Krebs u. E. Diemann, Z. anorg. allg. Chem. 353, 259 (1967).

## Kinetik der Aminolyse von Methoxyphenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)<sup>[1,2]</sup>

Von B. Heckl, H. Werner und E. O. Fischer [\*]

Methoxyorganycarben - pentacarbonyl - chrom - Komplexe  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}'$  ((1a):  $\text{R}' = \text{CH}_3$ , (1b):  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>[3]</sup>) verhalten sich gegenüber Aminen esteranalog. (1a) reagiert z.B. mit  $\text{NH}_3$ <sup>[4]</sup> und  $\text{NH}_2\text{R}$ <sup>[5]</sup> unter Substitution der Methoxygruppe und Bildung von Aminocarben-Komplexen. Wie wir jetzt fanden, findet auch bei der Einwirkung primärer Amine auf (1b) in Lösungsmitteln wie n-Hexan, Äther oder Dioxan bei  $\sim 30^\circ\text{C}$  eine Aminolyse statt:



Die Verbindungen (2) bilden gelbe, diamagnetische Kristalle, die in organischen Solventien sehr gut löslich und gegen Oxidationsmittel nur wenig empfindlich sind.

Zur Bestimmung der Aminolysegeschwindigkeit können spektrophotometrische Methoden dienen ((1b):  $\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$ , (2a) - (2c):  $\lambda_{\text{max}} = 362$  -  $366 \text{ nm}$ ; in Hexan<sup>[6]</sup>). In Tabelle 1 sind als Beispiel die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung für  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$  zusammengestellt.

Die graphische Darstellung von  $k_{\text{ps}}$  gegen  $[\text{NH}_2\text{R}]$  führt in allen Fällen zu Exponentialkurven, so daß ein Geschwindig-

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  (1b) mit  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  bei  $32,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

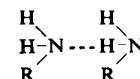
$[(1b)]$ (mmol/l)	$[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}]$ (mmol/l)	Solvans	$k_{\text{ps}} \cdot 10^3$ (sec $^{-1}$ )
0,33	60	n-Decan	0,46
0,33	80	n-Decan	1,10
0,33	90	n-Decan	1,86
0,33	100	n-Decan	2,79
0,33	110	n-Decan	4,29
0,33	120	n-Decan	5,13
0,33	16,6	Dioxan	0,58
0,33	20,0	Dioxan	0,80
0,33	23,3	Dioxan	1,28
0,33	26,6	Dioxan	1,65
0,33	30,0	Dioxan	2,11
0,33	36,6	Dioxan	3,34
0,33	43,3	Dioxan	4,79

keitsgesetz zweiter Ordnung (d.h. jeweils erster Ordnung bezogen auf Komplex- und Amin-Konzentration) mit Sicherheit auszuschließen ist. Ein sehr guter linearer Zusammenhang besteht dagegen in n-Decan für  $k_{\text{ps}}$  und  $[\text{NH}_2\text{R}]^3$ , in Dioxan für  $k_{\text{ps}}$  und  $[\text{NH}_2\text{R}]^2$ .

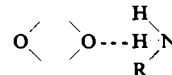
$$\text{n-Decan: } \frac{d[(2)]}{dt} = k[(1b)] [\text{NH}_2\text{R}]^3$$

$$\text{Dioxan: } \frac{d[(2)]}{dt} = k'[(1b)] [\text{NH}_2\text{R}]^2$$

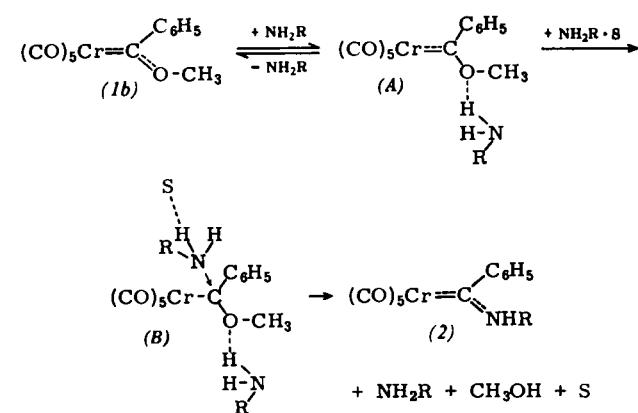
Auf Grund dieser unerwarteten und zunächst sehr überraschenden Ergebnisse wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Im Primärzustand entsteht ein Addukt (A) aus je einem Molekül Carbenkomplex und Amin. Nach  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen<sup>[7]</sup> gilt die Existenz von Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Protonen und dem Sauerstoffatom der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe als gesichert. Die Brückebildung schwächt den Doppelbindungsanteil zwischen O und C<sub>Carben</sub> und erleichtert so eine nucleophile Substitution am Carben-Kohlenstoffatom. In n-Decan kommt als angreifendes Agens ein durch ein zweites  $\text{NH}_2\text{R}$ -Molekül polarisiertes Amin



oder ein Ionenpaar ( $\text{NH}_3\text{R}^+ \cdot \text{NHR}^-$ ), in Dioxan dagegen ein durch das Solvens polarisiertes Amin

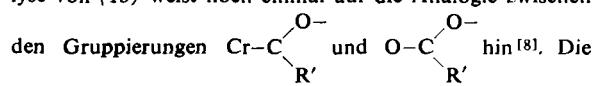


in Betracht. Diese Annahme erklärt unseres Erachtens plausibel die unterschiedliche Reaktionsordnung in den genannten Lösungsmitteln und die in Dioxan größere Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Tabelle 1).



n-Decan: S =  $\text{NH}_2\text{R}$   
Dioxan: S =  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Der angegebene Vorschlag für den Mechanismus der Aminolyse von (1b) weist noch einmal auf die Analogie zwischen



wesentlich größere Reaktivität im ersten Fall spricht für eine geringere Mesomeriestabilisierung und stützt die schon früher<sup>[3]</sup> geäußerte Vermutung, daß die  $\pi$ -Rückbindung  $\text{Cr} \rightarrow \text{C}_{\text{Carben}}$  nur schwach ausgeprägt ist.

Ein gegangen am 1. August 1968 [Z 856]

[\*] Dipl.-Chem. B. Heckl, Doz. Dr. H. Werner [\*\*] und Prof. Dr. E. O. Fischer  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Neue Anschrift: Prof. Dr. H. Werner  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[1] 8. Mitteilung der Reihe: Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen. – 7. Mitteilung: H. Werner u. H. Rascher, *Helv. chim. Acta* 51 (1968), im Druck.  
[2] 10. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 9. Mitteilung: E. Moser u. E. O. Fischer, *J. organometallic Chem.* 13 (1968), im Druck.

[3] E. O. Fischer u. A. Maasböhl, *Angew. Chem.* 76, 645 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 580 (1964); *Chem. Ber.* 100, 2445 (1967).

[4] U. Klabunde u. E. O. Fischer, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 7141 (1967).

[5] E. O. Fischer, U. Klabunde u. J. A. Connor, unveröffentlicht.

[6] B. Heckl, Diplomarbeit, Technische Hochschule München, 1967.

[7] Für die Durchführung und Diskussion der NMR-Messungen danken wir Herrn Dr. C. G. Kreiter, Technische Hochschule München.

[8] Zum Mechanismus der Aminolyse von Carbonsäureestern siehe: M. Gordon, J. G. Miller u. A. R. Day, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 1946 (1948); 71, 1245 (1949); E. Arnett, J. G. Miller u. A. R. Day, *ibid.* 72, 5635 (1950); F. H. Wetzel, J. G. Miller u. A. R. Day, *ibid.* 75, 1150 (1953).

## Elementarschritte in der Säure-Base-Katalyse. Protonenübertragungsreaktionen in wässrigen Lösungen

Von M.-L. Ahrens und G. Maas<sup>[\*]</sup>

Für Protonenübertragungsreaktionen nach dem einfachen Mechanismus



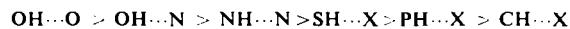
gilt eine verallgemeinerte Brønsted-Beziehung<sup>[1]</sup>:

$$\frac{d \log \overline{k}}{d \Delta pK} = \alpha \quad (2a) \quad \text{und} \quad \frac{d \log \overline{k}}{d \Delta pK} = -\beta = -(1-\alpha) \quad (2b)$$

$\overline{k}$  und  $\overline{k}$  sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Protonenübertragung vom Donor  $\text{YH}$  auf den Acceptor  $\text{X}$  bzw. für die Rückreaktion.  $\Delta pK$  ist definiert durch  $\Delta pK = pK_X - pK_Y$ . Im Reaktionsschema (1) ist der Protonenübergang vereinfacht dargestellt. Im allgemeinen Fall müssen Protopolyse und Hydrolyse von  $\text{XH}$  und  $\text{YH}$  sowie die Möglichkeit, daß der Protonenübergang über ein oder mehrere Wassermoleküle abläuft, berücksichtigt werden. Der zuletzt genannte Punkt kann vernachlässigt werden, während in einigen Fällen bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten eine Korrektur für die Hydrolyse notwendig ist.

Der in Gleichung (2a) definierte Koeffizient  $\alpha$  kann nur Werte  $0 \leq \alpha \leq 1$  annehmen. Für  $\Delta pK \geq 0$ , d.h.  $pK_X \geq pK_Y$ , ist der Protonenübergang diffusionskontrolliert, d.h. die Geschwindigkeit kann auch bei weiterer Vergrößerung der  $pK$ -Differenz nicht mehr gesteigert werden; damit nimmt  $\alpha$  den

Grenzwert 0 an, und entsprechend wird  $\beta = 1$ . Das umgekehrte Verhalten gilt für  $\Delta pK \leq 0$ . In diesem Fall läuft die Rückreaktion mit maximaler Geschwindigkeit (diffusionskontrolliert) ab; damit wird  $\beta = 0$  und  $\alpha = 1$ . Bei etwa gleicher Acidität von  $\text{X}$  und  $\text{Y}$ , d.h. für  $\Delta pK \approx 0$ , wird das Proton mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit mit dem einen oder dem anderen Partner rekombinieren und damit auch  $\alpha$  von 0 oder 1 verschieden sein. Im Idealfall ist dieser Übergang auf einen relativ engen Bereich um  $\Delta pK \approx 0$  beschränkt. Tatsächlich umfaßt aber bei den meisten Systemen dieser Bereich mehrere Größenordnungen. Das wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Protonenübergang in einer Wasserstoffbrücke zwischen Acceptor und Donor erfolgt. Daher ist zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Protonenübertragung parallel zur Wasserstoffbrückenbildungstendenz der Reaktionspartner verläuft. Dementsprechend sollten die Geschwindigkeitskonstanten in der Reihenfolge der Systeme



abnehmen und der Übergangsbereich  $0 < \alpha < 1$  breiter werden. Neben diesen Einflüssen können sterische Hinderung oder Ladungsdelokalisierung infolge von Resonanzstabilisierung in den Reaktionspartnern zu einer weiteren Reduzierung der Geschwindigkeit der Protonenübertragung führen und Abweichungen vom idealen Verhalten bewirken. Allgemein erwartet man immer dann einen Wert  $\alpha \neq 0$  oder 1, wenn der Protonenübergang zwischen Donor und Acceptor in beiden Richtungen mit der Überwindung eines größeren Aktivierungsberges verbunden ist.

Durch frühere Untersuchungen<sup>[2]</sup> konnte die Gültigkeit der verallgemeinerten Brønsted-Beziehung (2a,b) bestätigt werden. Die vorliegenden Messungen stellen eine Erweiterung auf Protonenübertragungsreaktionen zwischen Systemen mit geringer H-Brückenbildungstendenz dar wie es z.B. bei Übergängen zwischen Mercaptogruppen der Fall ist. Es wurde jeweils ein Acceptor  $\text{X}$  mit einer Reihe chemisch ähnlicher Donoren  $\text{YH}$  verschiedener Acidität untersucht.

Die sehr schnellen Reaktionen wurden mit Ultraschallrelaxationsverfahren im Frequenzbereich von 0,3 bis 100 MHz gemessen<sup>[2,3]</sup>. In den Tabellen 1 bis 5 sind die Geschwindig-

Tabellen 1 bis 5. Geschwindigkeitskonstanten für den Protonenübergang zwischen Acceptor  $\text{X}$  und Donor  $\text{YH}$ .  $\mu = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ .

Tabelle 1.  $\text{X} = \text{Acetat}$ ,  $pK_X = 4,75$ .

$\text{YH}$	$\Delta pK$	$\overline{k}$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )	$\overline{k}$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )
Dichloressigsäure	3,27	$1,1 \cdot 10^{10}$	$5,8 \cdot 10^6$
Monochloressigsäure	1,9	$2,1 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^7$
Ameisensäure	1,0	$1,0 \cdot 10^9$	$4,9 \cdot 10^8$
Propionsäure	-0,12	$2,9 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^8$
Malonsäure	-0,95	$6,2 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^8$
Kakodylsäure	-1,44	$6,2 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^9$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	-2,45	$1,7 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^9$

Tabelle 2.  $\text{X} = \text{Imidazol}$ ,  $pK_X = 7,0$ .

$\text{YH}$	$\Delta pK$	$\overline{k}$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )	$\overline{k}$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )
Pyridinium	1,82	$1,8 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^7$
$\alpha$ -Picolinium	1,03	$6,7 \cdot 10^8$	$6,4 \cdot 10^7$
$\alpha, \gamma$ -Lutidinium	-0,14	$3,7 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^8$
s-Kollidinium	-0,31	$3,3 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^8$
Ammonium	-2,25	$1,5 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^9$
Propylammonium	-3,75	$1,4 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^9$

Tabelle 3.  $\text{X} = \text{Methoxycarbonylmethylthiolat}$ ,  $pK_X = 7,8$ .

$\text{YH}$	$\Delta pK$	$\overline{k}$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )	$\overline{k}$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )
Pyridinium	2,62	$6,2 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^6$
$\alpha$ -Picolinium	1,83	$5,7 \cdot 10^8$	$8,4 \cdot 10^6$
Imidazolium	0,8	$6,5 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$
s-Kollidinium	0,49	$3,7 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^7$
Morpholinium	-0,9	$5,5 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^7$