

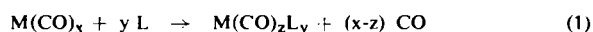
# Kinetische Untersuchungen der Substitutionsreaktionen von Carbonylmetall-Komplexen<sup>[1]</sup>

VON H. WERNER<sup>[\*]</sup>

*Die Ergebnisse der in den letzten Jahren sprunghaft vermehrten kinetischen Untersuchungen der Substitution an reinen Metallcarbonylen sowie an Carbonylmetall-Verbindungen, in welchen neben CO noch andere Liganden – n- oder π-Donoren – an das Zentralatom gebunden sind, eröffnen neue Aspekte für theoretische und präparative Problemstellungen. Der Mechanismus der Substitutionsreaktionen wird hauptsächlich von sterischen und elektronischen Faktoren bestimmt.*

## 1. Einleitung

Seit den klassischen Arbeiten von *Hieber* und seiner Schule ist bekannt, daß Metallcarbonyle bei Zufuhr thermischer oder photochemischer Energie Substitutionsreaktionen nach Gl. (1) eingehen. Der Ligand L ist



dabei in einem weiten Bereich variierbar und kann entweder ein n-Donor (z. B. Amin, Phosphin, Arsin, Stibin, Isocyanid, Thioäther) oder ein π-Donor (z. B. Olefin, Aromat) sein. Auch Carbonylmetall-Verbindungen, in denen neben CO noch eine oder mehrere andere Gruppen X (z. B. NO, H, Halogen, Alkyl) an das Zentralatom gebunden sind, reagieren bereitwillig mit Donoren L. Der Verlauf der Substitution wird in vielen Fällen gerade von der Natur der Nicht-CO-Liganden bestimmt, wobei deren Donor- und Acceptor-eigenschaften von Bedeutung sind.

Allgemeine Aussagen wie diese basierten bisher fast ausschließlich auf den Ergebnissen präparativer Arbeiten<sup>[2]</sup>. Kinetische Untersuchungen über den Mechanismus der Substitutionsreaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen wurden erst in den letzten Jahren in rasch wachsender Zahl angestellt.

Die erste Arbeit, die sich hiermit befaßte, erschien 1959 und war der Kinetik der Umsetzungen der auch in der Technik bedeutsamen Carbonyl-phosphin-nickel-Komplexe gewidmet<sup>[3]</sup>. Darin wurde bereits auf die vorteilhafte Anwendung spektrophotometrischer Methoden zur Konzentrationsbestimmung von Metallcarbonylen aufmerksam gemacht und damit für die weitere Entwicklung ein entscheidender Anstoß gegeben.

Im folgenden soll auf eine Behandlung photochemischer Umsetzungen verzichtet werden, da hierüber eine neuere zusammenfassende Darstellung vorliegt<sup>[4]</sup>.

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

[1] H. Werner, Teil der Habilitationsschrift, Technische Hochschule München, 1966.

[2] Zusammenfassung: T. A. Manuel, *Advances organometallic Chem.* 3, 181 (1965).

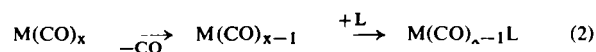
[3] L. S. Meriwether u. M. L. Fiene, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4200 (1959).

[4] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* 76, 873 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 730 (1964); s. auch E. O. Fischer u. M. Herberhold, *Experientia, Suppl.* 1964, 259.

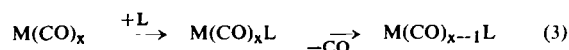
## 2. Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs

Für die in Gl. (1) summarisch wiedergegebene Umsetzung eines Metallcarbonyls  $\text{M}(\text{CO})_x$  mit einem Donor L ( $y = 1, z = x-1$ ) sind hinsichtlich des Reaktionsverlaufs insbesondere zwei Möglichkeiten zu betrachten:

a) im Primärschritt wird eine M–CO-Bindung gespalten, und es bildet sich eine Zwischenverbindung mit einer um eins verringerten Koordinationszahl, die dann mit L reagiert;



b) im Primärschritt greift L direkt das Zentralatom des Ausgangskomplexes an, und es entsteht ein aktivierter Komplex, möglicherweise auch eine Zwischenverbindung mit einer um eins erhöhten Koordinationszahl, aus der dann durch Abspaltung einer CO-Gruppe das Reaktionsprodukt hervorgeht.



Ist der jeweilige Primärschritt auch geschwindigkeitsbestimmend – was bei Substitutionsreaktionen von Komplexverbindungen überwiegend zutrifft – so ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\text{für a)} \quad \frac{d[\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{L}]}{dt} = k[\text{M}(\text{CO})_x] \quad (4)$$

$$\text{für b)} \quad \frac{d[\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{L}]}{dt} = k[\text{M}(\text{CO})_x][\text{L}] \quad (5)$$

Nach der allgemein üblichen, auf *Ingold*<sup>[5]</sup> zurückgehenden Nomenklatur bezeichnet man einen Reaktionsverlauf nach a) als einen  $\text{S}_{\text{N}}1$ -, einen Reaktionsverlauf nach b) als einen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus.

Einem Vorschlag von *Langford* und *Gray*<sup>[6]</sup> folgend, könnte ein  $\text{S}_{\text{N}}1$ - auch als ein D-Mechanismus („dissociative mechanism“), ein  $\text{S}_{\text{N}}2$ - auch als ein A-Mechanismus („associative mechanism“) charakterisiert werden. Diese Bezeichnungsweise vermeidet das Beiwort „nucleophil“, was insofern gerechtfertigt erscheint, als sehr viele Donoren L als Komplexliganden nicht nur Elektronendonoren, sondern auch Elektronenacceptoreigenschaften haben.

[5] C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. 1. Aufl., Cornell University Press, Ithaca 1953, Kap. 5 und 7.

[6] C. H. Langford u. H. B. Gray: *Ligand Substitution Processes*. 1. Aufl., W. A. Benjamin, Inc., New York 1965, Kap. 1.

Nicht immer verlaufen die Substitutionsreaktionen der Carbonylmetall-Verbindungen nach den einfachen Geschwindigkeitsgesetzen (4) und (5). Wie die Erfahrung lehrt, können sowohl mehrere *Parallelschritte* als auch mehrere *Folgeschritte* geschwindigkeitsbestimmend sein. Es resultieren dann Zeitgesetze nichtganzzahliger Ordnung, deren Interpretation an einigen Beispielen in Abschnitt 4 erläutert werden soll.

### 3. Untersuchungsmethoden

Wie schon erwähnt, fußen die für den Erhalt der Geschwindigkeitsdaten notwendigen Konzentrationsbestimmungen bei Reaktionen von Carbonylmetall-Komplexen vorwiegend auf spektrophotometrischen Methoden. Insbesondere die IR-Spektroskopie wird bevorzugt, da die in den IR-Spektren auftretenden CO-Valenzschwingungen meist sehr intensiv sind und daher auch relativ geringe Konzentrationsänderungen während der Umsetzungen genau erfaßt werden können. Ebenso hat sich die Messung der Absorption im sichtbaren Bereich (z. B. bei den Reaktionen der farblosen Metallhexacarbonyle, die im allgemeinen zu farbigen Substitutionsprodukten führen) als vorteilhaft erwiesen. In einigen Fällen wurde die Geschwindigkeit der CO-Entwicklung auch gasvolumetrisch verfolgt; dabei sind jedoch kleine CO-Mengen nur schwierig zu erfassen. Mit markierten Donoren L (z. B.  $^{14}\text{CO}$  oder  $^{14}\text{C}_6\text{H}_6$ ) kann der Fortgang der Substitution an der Aktivitätsabnahme – in der Gasphase oder in Lösung – bestimmt werden. Bei diesen Untersuchungen ermöglichen die von McKay<sup>(7)</sup> angegebenen Gleichungen die Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes.

#### 4. Ergebnisse kinetischer Untersuchungen

#### 4.1. Metallcarbonyle

Von den Verbindungen  $M(CO)_x$  sind die Metallhexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften bisher bevorzugt als Ausgangssubstanzen für kinetische Studien herangezogen worden. Sie reagieren im Gegensatz zu anderen Metallcarbonylen – z.B.  $Fe(CO)_5$ ,  $Co_2(CO)_8$  oder  $Mn_2(CO)_{10}$  – mit n-Donoren in keinem Fall unter Disproportionierung, sondern stets unter Substitution. Eingehende Untersuchungen in verschiedenen Arbeitskreisen haben gezeigt, daß sowohl die Austauschreaktionen von  $M(CO)_6$  (1) mit  $^{14}CO$  in der Gasphase<sup>[8-10]</sup> und in Lösung<sup>[11]</sup> als auch die Umsetzungen mit ein- und mehrzähligen n- und  $\pi$ -Donoren<sup>[12-16]</sup> in einem weiten Konzentrationsbe-

[7] *H. A. C. McKay*, *Nature (London)* **142**, 997 (1938).

[8] G. Pajaro, F. Calderazzo u. R. Ercoli, Gazz. chim. ital. 90, 1486 (1960).

[9] G. Cetini u. O. Gambino, Atti Accad. Sci. Torino, I. Cl. Sci. fisiche, mat. natur 97, 757 (1963).

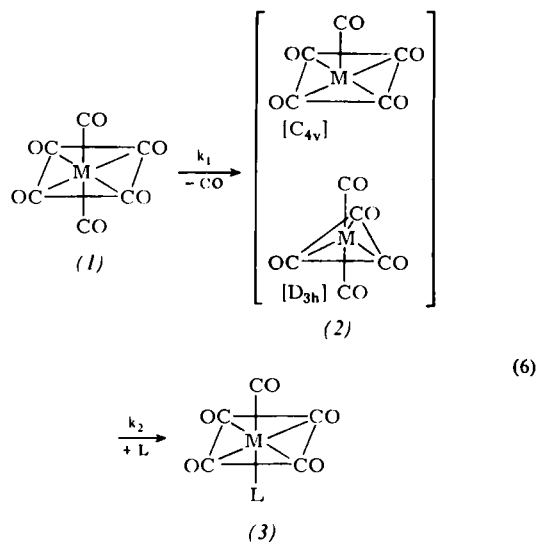
[10] G. Cetini u. O. Gambino, Atti Accad. Sci. Torino, I, Cl. Sci. fisiche, mat. natur 97, 1197 (1963).

[11] G. Cetini, O. Gambino, G. A. Vaglio u. M. Valle, persönliche Mitteilung.

[12] H. Werner u. R. Prinz, Angew. Chem. 77, 1041 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 994 (1965).

[13] D. A. Brown, N. J. Gogan u. H. Sloan, J. chem. Soc. (London) 1965, 6873.

[14] H. Werner u. R. Prinz, J. organometallic Chem. 5, 79 (1966).



reich nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus verlaufen ( $k_2 \gg k_1$ ).

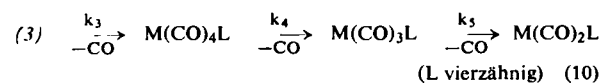
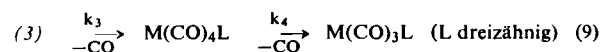
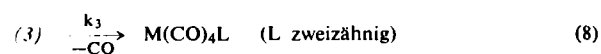
Für die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildeten Zwischenverbindungen (2) steht dabei die Struktur einer tetragonalen Pyramide oder einer trigonalen Bipyramide zur Diskussion. Die durch Bestrahlung von (1) bei  $-180^{\circ}\text{C}$  in einer Matrix entstehenden Moleküle  $\text{M}(\text{CO})_5$  haben entsprechend ihren IR-Spektren  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie<sup>[17]</sup>.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Phosphinmetallpentacarbonylen  $M(CO)_5PR_3$  (4) aus (1) gehorcht bei großem Phosphinüberschuß der Beziehung

$$\frac{d[(4)]}{dt} = k[(I)] + k'[(I)][PR_3] \quad (7)$$

Der Term 2. Ordnung, dessen Gewicht mit der Größe des Zentralatoms zunimmt<sup>[18,19]</sup>, kann mit einem direkten Angriff des Phosphins auf das Metallatom oder auf das C-Atom einer CO-Gruppe erklärt werden.

Bei den Umsetzungen der Metallhexacarbonyle (1) mit mehrzähligen Donoren L entstehen die Verbindungen (3) als Zwischenprodukte. Die Geschwindigkeit der intramolekularen Weitersubstitution



hängt entscheidend von der Natur von L ab<sup>[16]</sup>. Ist L z. B. ein Diamin, so gilt  $k_3 > k_1$ ; in diesem Fall gibt es bei den angewendeten Reaktionsbedingungen keinen Hinweis für die Existenz von Zwischenprodukten. Ist L dagegen ein Diphosphin, dann haben  $k_1$  und

[15] H. Werner, J. organometallic Chem. 5, 100 (1966).

[16] H. Werner u. R. Prinz, Chem. Ber. 99, 3582 (1966).

[17] I. W. Stolz, G. R. Dobson u. R. K. Sheline, J. Amer. chem. Soc. 85, 1014 (1963).

[18] R. J. Angelici u. J. R. Graham, J. Amer. chem. Soc. 88, 3658 (1966).

[19] J. R. Graham u. R. J. Angelici, Inorg. Chem. 6, 2082 (1967).

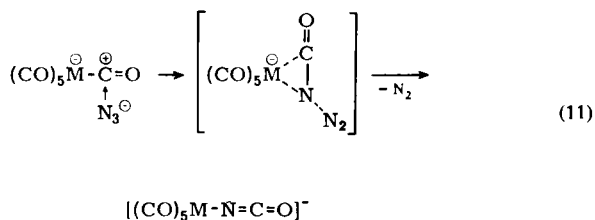
$k_3$  vergleichbare Größenordnungen<sup>[20]</sup>. Mit  $L = C_2H_4[P(C_6H_5)_2]_2$  gelingt es, für  $M = Mo$  eine Verbindung (3) zu isolieren, in der nur eines der beiden Phosphoratome des Diphosphins koordinativ an das Metallatom gebunden ist<sup>[21]</sup>; die Bildung des Chelatkomplexes  $M(CO)_4L$  verläuft in diesem Fall erwartungsgemäß nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Die Aktivierungsenergien der Substitutionsreaktionen der Metallhexacarbonyle nehmen in der Reihe  $M = Mo < Cr < W$  zu (s. Tabelle 1). Der Anstieg findet eine Parallele in der Zunahme der Kraftkonstanten für die  $M-C$ -Valenzschwingung der Verbindungen  $M(CO)_6$ , welche für  $Mo = 1,81$ , für  $Cr = 2,03$  und für  $W = 2,15$  mdyn/Å betragen<sup>[22]</sup>. Die kinetischen Messungen belegen damit auch zahlenmäßig die von präparativen Arbeiten her bekannte größere Reaktivität von  $Mo(CO)_6$  gegenüber  $Cr(CO)_6$  und  $W(CO)_6$  und bestätigen so die allgemeine Erfahrung, daß Komplexe der Elemente der 2. Übergangsreihe sehr oft reaktiver sind als die entsprechenden Verbindungen der Elemente der 1. und 3. Übergangsreihe.

Tabelle 1. Aktivierungsenergien  $E_a$  von Substitutionsreaktionen der Metallhexacarbonyle (kcal/mol).

	Cr	Mo	W	Lit.
$M(CO)_6 + {}^{14}CO$ (Dampf)	39,3	30,8	40,4	[8–10]
$M(CO)_6 + {}^{14}CO$ (Dekalin)	39,0	31,6	40,6	[11]
$M(CO)_6 + P(C_6H_5)_3$ (Dekalin)	40,8	32,3	40,5	[19]
$M(CO)_6 + P(C_6H_5)_3$ (n-Decan)	38,7	30,8	39,6	[16]
$M(CO)_6 + C_7H_8$ (n-Decan)	39,0	30,0		[14, 23]

$Cr(CO)_6$  und  $W(CO)_6$  reagieren mit  $N_3^-$  ohne Eliminierung von CO zu den Anionen  $[M(CO)_5NCO]^-$  ( $M = Cr, W$ ). Nach eigenen Untersuchungen<sup>[24]</sup> ist hierbei ein bimolekularer Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend, der wahrscheinlich der direkte nucleophile Angriff des Azidions auf das C-Atom einer CO-Gruppe ist. Die nachfolgenden Schritte – Abspaltung von  $N_2$  und Knüpfung der  $M-N$ -Bindung – sollten wie beim Säureazidabbau nach Curtius *synchron* ablaufen.



Ein analoger Primärschritt ist auch für die Umsetzungen von (1) mit Carbanionen anzunehmen<sup>[25]</sup>, und ebenso dürfte die Hiebersche Basenreaktion durch

[20] H. Werner u. R. Prinz, Proc. int. Conf. Coordinat. Chem. 1966, 9.

[21] H. Werner u. W. D. Fleischmann, unveröffentlicht, s. [1].

[22] L. H. Jones in B. Jezowska-Trzebiatowska: Theory and Structure of Complex Compounds. Pergamon Press, London 1964, S. 45.

[23] H. Werner u. R. Prinz, unveröffentlicht.

[24] W. Beck, H. Werner, H. Engelmann u. H. S. Smedal, Chem. Ber. 101, 2143 (1968).

[25] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

den nucleophilen Angriff eines  $OH^-$ -Ions auf die CO-Gruppe des Metallcarbonyls eingeleitet werden<sup>[26]</sup>.

$Fe(CO)_5$  ist unterhalb seiner Zersetzungstemperatur (90 °C) weitgehend inert gegenüber markiertem Kohlenmonoxid<sup>[27, 28]</sup> und Phosphinen<sup>[29]</sup>. In Gegenwart von  $CF_3COOH$  tritt jedoch bereits bei –20 °C ein schneller Austausch mit  ${}^{14}CO$  ein<sup>[30]</sup>, wobei die axial gebundenen CO-Liganden bevorzugt substituiert werden. Die Austauschgeschwindigkeit ist unabhängig von der  ${}^{14}CO$ -Konzentration, so daß als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine CO-Abspaltung aus dem protonierten Intermediärkomplex anzunehmen ist. Die Reaktionen von  $Fe(CO)_5$  mit Stickstoff-Basen, z. B. n-Butylamin oder Pyrrolidin, verlaufen wahrscheinlich über einen primären Angriff des Donors auf das C-Atom einer CO-Gruppe<sup>[31, 34a]</sup>.

Im Gegensatz zu  $M(CO)_6$  und  $Fe(CO)_5$  reagiert  $Ni(CO)_4$  (5) bereits bei 0 °C in Toluol mit  ${}^{14}CO$ <sup>[28]</sup> und  $P(C_6H_5)_3$ <sup>[32]</sup>. Die Geschwindigkeit beider Reaktionen wird in 1. Ordnung von der  $Ni(CO)_4$ -Konzentration und in 0. Ordnung von der Ligandkonzentration bestimmt. Trotz dieses Befundes scheint der Mechanismus dieser Umsetzungen nicht der gleiche zu sein, da die Aktivierungsparameter deutlich differieren<sup>[33]</sup> ( $(5) + {}^{14}CO$  in Toluol:  $\Delta H^\ddagger = 12$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = -26$  cal/mol·grad;  $(5) + P(C_6H_5)_3$  in Toluol:  $\Delta H^\ddagger = 21$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = +2$  cal/mol·grad). Überraschend ist vor allem der stark negative Wert der Aktivierungsentropie für den CO-Austausch, der nach allgemeiner Erfahrung gegen einen „normalen“  $S_N1$ -Mechanismus spricht. Möglicherweise ist in diesem Fall der Primärschritt kein Dissoziationsvorgang, sondern eine Umlagerung des tetraedrischen  $Ni(CO)_4$  in die quadratisch-planare Struktur<sup>[34, 34a]</sup>.

Für die Umsetzungen von  $Co_2(CO)_8$  mit markiertem Kohlenmonoxid<sup>[28, 34]</sup> und Alkinen<sup>[35]</sup> ist als einleitender Schritt ebenfalls eine Umlagerung des Komplexes, und zwar unter Aufspaltung einer der beiden CO-Brückenbindungen von (6) zu diskutieren. Eine Stütze findet dieser Vorschlag im Ergebnis von IR-Messungen, wonach in Lösungen (6) und (7) im Gleichgewicht vorliegen<sup>[36]</sup>.

[26] T. Kruck, M. Höfler u. M. Noack, Chem. Ber. 99, 1153 (1966).

[27] D. F. Keeley u. R. E. Johnson, J. inorg. nuclear Chem. 11, 33 (1959).

[28] F. Basolo u. A. W. Wojcicki, J. Amer. chem. Soc. 83, 520 (1961).

[29] E. E. Siefert u. R. J. Angelici, J. organometallic Chem. 8, 374 (1967).

[30] F. Basolo, A. T. Brault u. A. J. Poe, J. chem. Soc. (London) 1964, 676.

[31] W. F. Edgell u. B. J. Bulkin, J. Amer. chem. Soc. 88, 4839 (1966).

[32] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 657 (1963).

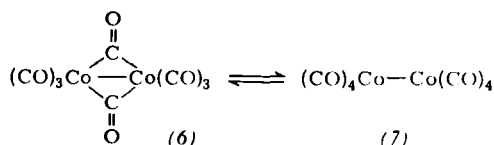
[33] L. R. Kangas, R. F. Heck, P. M. Henry, S. Breitschaft, E. M. Thorsteinson u. F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. 88, 2334 (1966).

[34] S. Breitschaft u. F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. 88, 2702 (1966).

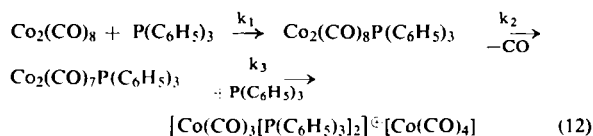
[34a] Anmerkung bei der Korrektur (3. Dez. 1968): Zur Klärung der Widersprüche siehe J. P. Day, F. Basolo, R. G. Pearson, L. F. Kangas u. P. M. Henry, J. Amer. chem. Soc. 90, 1925 (1968).

[35] M. R. Tirpark, J. H. Wotiz u. C. A. Hollingworth, J. Amer. chem. Soc. 80, 4265 (1958).

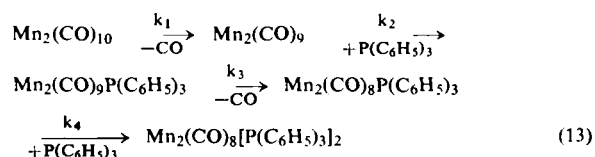
[36] K. Noack, Spectrochim. Acta 19, 1925 (1963); Helv. chim. Acta 47, 1064 (1964).



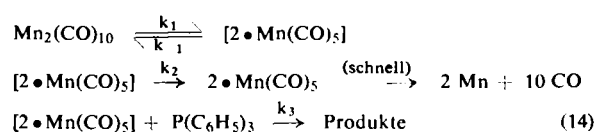
Mit Triphenylphosphin reagiert  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wesentlich schneller als mit  $^{14}\text{CO}$  oder Alkinen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei einem Molverhältnis  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 : \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \leq 1:2$  unabhängig von der Phosphinkonzentration, bei einem Molverhältnis  $> 1:2$  jedoch dieser direkt proportional<sup>[32]</sup>. Die Substitution könnte über ein primär gebildetes 1:1-Addukt ablaufen, dessen Zerfall unter CO-Abgabe geschwindigkeitsbestimmend ist ( $k_1$  und  $k_3 > k_2$ ).



Vom Mechanismus der Reaktion von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit Triphenylphosphin, die nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verläuft, gibt es verschiedene Auffassungen. Während *Wawersik* und *Basolo*<sup>[37]</sup> die Entstehung der substituierten Verbindungen mit einer Reaktionsfolge



( $k_1 < k_2$ ) erklären, vermuten *Hopgood* und *Poe*<sup>[38]</sup> als Primärschritt eine homolytische Spaltung der Mn–Mn-Bindung, d. h. die Bildung von  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikalen, die dann entweder rekombinieren, nach Diffusion aus dem „Lösungsmittelkäfig“ zerfallen oder mit dem Phosphin reagieren können.



Die Aktivierungsenergie von 37 kcal/mol, die erheblich größer als die massenspektrometrisch bestimmte Dissoziationsenergie der Mn–Mn-Bindung (19 kcal/mol) ist, spricht eher für den erstgenannten Vorschlag. Für die Umsetzungen von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit Aminen, die über die Primärstufe  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{L}]^+ [\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  zu den Verbindungen  $[\text{MnL}_6]^{2+} [\text{Mn}(\text{CO})_5]_2^-$  ( $\text{L} = \text{Amin}$ ) führen<sup>[39]</sup>, ist in polaren Lösungsmitteln als einleitender Schritt eine durch das Amin unterstützte heterolytische Spaltung der Mn–Mn-Bindung anzunehmen<sup>[40]</sup>.

[37] *H. Wawersik* u. *F. Basolo*, persönliche Mitteilung; s. auch *H. Wawersik*, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967.

[38] *D. Hopgood* u. *A. J. Poe*, *Chem. Commun.* 1966, 831.

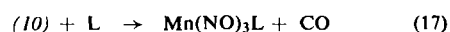
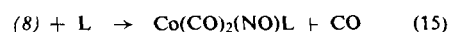
[39] *W. Hieber*, *W. Beck* u. *G. Zeitler*, *Angew. Chem.* 73, 364 (1961).

[40] *H. Werner* u. *E. Deckelmann*, unveröffentlicht.

In den Metaldodecacarbonylen des Eisens, Rutheniums und Osmiums sind sämtliche CO-Gruppen gegen  $^{14}\text{CO}$  austauschbar; die Austauschgeschwindigkeit ist unabhängig von der  $^{14}\text{CO}$ -Konzentration<sup>[41,42]</sup>. Im  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , das sowohl endständige als auch brückenbildende CO-Liganden besitzt, wird zur Erklärung der kinetischen Daten ein ständiger, schneller Bindungswechsel postuliert.

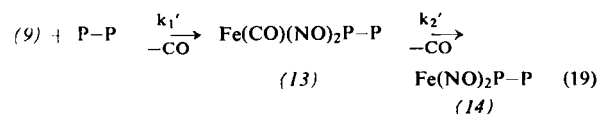
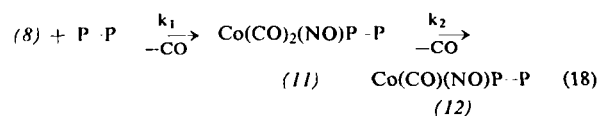
## 4.2. Metallcarbonylnitrosyle

Im Gegensatz zu den Substitutionsreaktionen von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (5) verlaufen die Umsetzungen der ebenfalls tetraedrisch konfigurierten „Pseudo-nickeltetracarbonyl“  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  (8),  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  (9) und  $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$  (10) mit n-Donoren L nach einem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus<sup>[32,43–45]</sup>. Im Übergangszustand ist dabei eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden denkbar.



Die Geschwindigkeit der den Gleichungen (15) bis (17) entsprechenden Reaktionen ist besonders groß, wenn L leicht polarisierbar ist; das bedeutet, daß die Metallatome in den Metallcarbonylnitrosylen als typische „weiche Säuren“<sup>[46]</sup> anzusehen sind. Bei den Umsetzungen von (8) mit  $\text{L} = \text{PR}_3$  besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung und der Polarisierbarkeit des Phosphins<sup>[43]</sup>.

Mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan ( $=\text{P}-\text{P}$ ) reagieren (8) und (9) in Tetrahydrofuran oder Toluol bei 25 °C zunächst zu den IR-spektroskopisch nachweisbaren Zwischenverbindungen (11) bzw. (13), die bei etwas höherer Temperatur in die Chelatkomplexe (12) bzw. (14) übergehen<sup>[44]</sup>. Die Geschwindigkeit der Erstsitution ( $k_1$  bzw.  $k_1'$ ) ist in 1. Ordnung



[41] *G. Cetini*, *O. Gambino*, *E. Sappa* u. *G. A. Vaglio*, *Ricerca sci.* 37, 430 (1967).

[42] *G. Cetini*, *O. Gambino*, *E. Sappa* u. *G. A. Vaglio*, persönliche Mitteilung.

[43] *E. M. Thorsteinson* u. *F. Basolo*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3929 (1966).

[44] *R. J. Mawby*, *D. Morris*, *E. M. Thorsteinson* u. *F. Basolo*, *Inorg. Chem.* 5, 27 (1966).

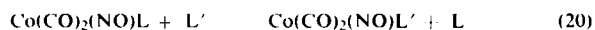
[45] *H. Wawersik* u. *F. Basolo*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 4626 (1967).

[46] Zum Konzept der „harten und weichen Säuren und Basen“ s. *R. G. Pearson*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3533 (1963); *Science* (Washington) 151, 172 (1966); *R. G. Pearson* u. *J. Songstad*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1827 (1967); *H. Werner*, *Chemie in unserer Zeit* 1, 135 (1967); *B. Saville*, *Angew. Chem.* 79, 966 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 928 (1967).

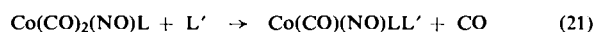
abhängig von der Diphosphinkonzentration, die Geschwindigkeit der Zweitsubstitution ( $k_2$  bzw.  $k_2'$ ) ist unabhängig davon.

Die Umsetzungen der Brückenkomplexe

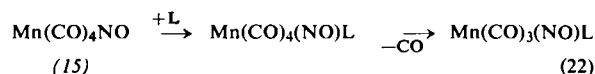
$P-P[Co(CO)_2NO]_2$  und  $P-P[Fe(CO)(NO)_2]_2$  mit  $P-P$  zu (12) bzw. (14) folgen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung<sup>[44]</sup>. Dies gilt ebenso für die Austauschreaktion:



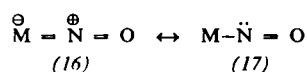
Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei wesentlich von der Art des Liganden  $L$  bestimmt und nimmt für den gleichen Substituenten  $L'$  in der Reihenfolge  $P(C_6H_5)_3 < P(OCH_3)_3 < P(OC_6H_5)_3 < As(C_6H_5)_3 \approx P(OCH_2)_3CCH_3 < CNC_6H_{11}$  zu. Für den gleichen Komplex  $Co(CO)_2(NO)L$  wird eine Abstufung der Reaktivität von  $L'$  entsprechend  $P(OC_6H_5)_3 < P(C_6H_5)_3 < P(C_6H_5)_2C_2H_5 < P(n-C_4H_9)_3$  beobachtet<sup>[47]</sup>. Die Substitution einer zweiten CO-Gruppe (Gl. (21)) geschieht in jedem Fall langsamer als der Ligandenaustausch in Gl. (20).



Der Unterschied im Reaktionsverhalten von Metallcarbonylen und Metallcarbonylnitrosylen fällt nicht nur bei der Gegenüberstellung  $Ni(CO)_4 - Co(CO)_3NO$  auf, sondern auch bei einem Vergleich von  $Fe(CO)_5$  mit  $Mn(CO)_4NO$  (15). Die Verbindung (15), das erste Glied in der Reihe der „Pseudo-eisenpentacarbonyle“, reagiert mit Phosphinen, Phosphiten und Arsinen bei  $\approx 50-70^\circ C$  nach einem  $S_N2$ -Mechanismus<sup>[45]</sup>.



Die relativ geringe Aktivierungsenergie ((15) +  $P(C_6H_5)_3$  in *p*-Xylol:  $E_a = 20$  kcal/mol) weist wie im Falle von  $Co(CO)_3NO$  ((8) +  $P(C_6H_5)_3$  in Toluol:  $E_a = 15$  kcal/mol) darauf hin, daß bei diesen Umsetzungen die Anlagerung eines Liganden  $L$  an den Ausgangskomplex gegenüber der Dissoziation einer  $M-CO$ -Bindung begünstigt ist. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß die Metallatome in den Metallcarbonylnitrosylen entsprechend Resonanzformel (16) eine negative Formalladung haben, die eine stärkere  $M-CO$ -Rückbindung bedingt und damit eine Dissoziation erschwert. Die Werte der Kraftkonstanten der  $M-C$ -Valenzschwingung von  $Ni(CO)_4$  (2,1 mdyne/Å) und  $Co(CO)_3NO$  (2,92 mdyne/Å) unterstützen dieses Argument<sup>[48,49]</sup>.



Der Resonanzformel (17), die am Grundzustand von Metallcarbonylnitrosylen nur wenig beteiligt ist, kommt aber möglicherweise im Übergangszustand

[47] E. M. Thorsteinson u. F. Basolo, Inorg. Chem. 5, 1691 (1966).

[48] L. H. Jones, J. chem. Physics 28, 1215 (1958).

[49] R. S. McDowell, W. H. Horrocks jr. u. J. T. Yates, J. chem. Physics 34, 530 (1961).

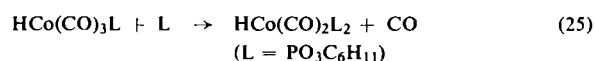
eines bimolekularen Reaktionsschritts ein größeres Gewicht zu. In (17) ist ein Metallorbital niedriger Energie unbesetzt, was die begünstigte Addition eines Donorliganden erklären könnte.

#### 4.3. Carbonylmetallhydride

Die Carbonylmetallhydride  $HMn(CO)_5$  und  $HCo(CO)_4$  gehen sehr viel leichter Substitutionsreaktionen ein als die entsprechenden Metallcarbonyle  $Mn_2(CO)_{10}$  bzw.  $Co_2(CO)_8$ . Die Geschwindigkeit des Austausches



ist unabhängig von der  $^{14}CO$ -Konzentration<sup>[30]</sup>; sie ist wesentlich kleiner als die Geschwindigkeit der Umsetzung des isoelektronischen  $[HFe(CO)_5]^+$ -Kations mit markiertem Kohlenmonoxid, was auf einen höheren  $M=CO$ -Doppelbindungsanteil in dem ungeladenen Pentacarbonylhydridomangan schließen läßt. Die Reaktionen

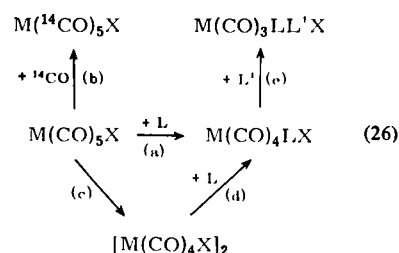


folgen wahrscheinlich auch einem  $S_N1$ -Mechanismus<sup>[32,50]</sup>. Die Bildung einer Zwischenverbindung  $HCo(CO)_3$  durch  $CO$ -Abspaltung aus  $HCo(CO)_4$  ist bereits früher im Rahmen von Untersuchungen über den Mechanismus der Hydroformylierung (Oxo-Synthese) vermutet worden<sup>[51]</sup>.

#### 4.4. Carbonylmetallhalogenide

Die bisher für kinetische Untersuchungen herangezogenen Carbonylmetallhalogenide haben fast ausschließlich oktaedrische Struktur. Es überrascht daher nicht, daß ihre Substitutionsreaktionen bevorzugt nach einem  $S_N1$ -Mechanismus ablaufen.

Besonders eingehend wurden in letzter Zeit die im nachfolgenden Schema angegebenen Umsetzungen der Pentacarbonylmangan- und -rhenium-halogenide untersucht.

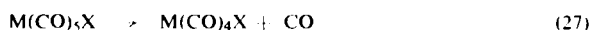


Die Geschwindigkeit der Monosubstitution (26a) ist unabhängig von der Ligandkonzentration  $[L]$ , jedoch abhängig von  $X$ ; sie nimmt bei gleicher Temperatur in

[50] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 87, 2572 (1965).

[51] R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 (1961).

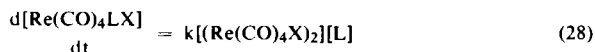
der Reihe  $X = J < Br < Cl$  zu [52, 54, 54a]. Diese Abstufung der Reaktivität dürfte vor allem auf die unterschiedliche Elektronegativität der Halogene zurückzuführen sein: je größer diese ist, desto geringer ist das Ausmaß der  $M-CO$ -Rückbindung und damit die Bindungsstärke  $M-CO$ . Keine befriedigende Erklärung gibt es bis jetzt für den gegenläufigen Trend der Aktivierungsenergien des für die Substitution postulierten Primärschritts



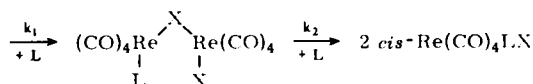
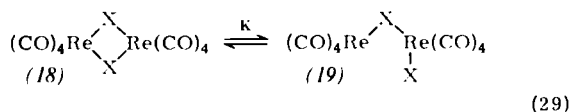
Für  $M = Mn$  nehmen die  $E_a$ -Werte mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu [53], für  $M = Re$  dagegen ab [54]. Bei gleicher Temperatur reagieren die Pentacarbonylmanganhalogenide wesentlich rascher als die entsprechenden Rheniumverbindungen. Bei der Austauschreaktion von  $Mn(CO)_5X$  mit  $^{14}CO$  nach Gl. (26b) scheint entgegen früheren Befunden [52] nur ein geringer Unterschied in der Austauschgeschwindigkeit für die vier äquatorialen und die axiale  $CO$ -Gruppe zu bestehen [55].

Die Darstellung der Zweikernkomplexe  $[M(CO)_4X]_2$  (26c) verläuft wahrscheinlich – wie die Substitution (26a) – über eine  $M(CO)_4X$ -Zwischenstufe [54]. Überraschenderweise ändert sich die Geschwindigkeit der Dimerisierung bei Änderung der Konzentration der  $M(CO)_5X$ -Lösungen, ähnlich wie es bei den Umsetzungen der Metallhexacarbonyl mit aromatischen  $\pi$ -Donoren zu beobachten ist [14]. In beiden Fällen dürfte die Existenz von Gleichgewichten von entscheidender Bedeutung sein.

Die Reaktionen der dimeren Tetracarbonylrheniumhalogenide (18) mit  $P(C_6H_5)_3$  und Pyridin sowie Pyridinderivaten nach Gl. (26d) gehorchen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung [56].



Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  erweisen sich dabei angenähert als eine Funktion der Basizität der Substituenten  $L$ . Zum Mechanismus wird vermutet, daß entweder primär eine Zwischenverbindung mit siebenfach koordiniertem Metallatom entsteht oder daß dem bimolekularen geschwindigkeitsbestimmenden



[52] A. Wojcicki u. F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. 83, 525 (1961).

[53] R. J. Angelici u. F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. 84, 2495 (1962).

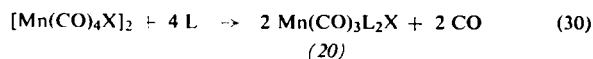
[54] F. Zingales, M. Graziani, F. Faraone u. U. Belluco, Inorg. Chim. Acta 1, 172 (1967).

[54a] W. Hieber u. K. Wollmann, Chem. Ber. 95, 1552 (1962).

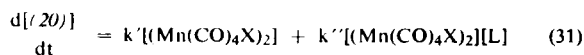
[55] B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. R. Miller, B. H. Robinson, P. W. Robinson u. A. Wojcicki, Chem. Commun. 1967, 379; J. chem. Soc. (London) A 1968, 522.

[56] F. Zingales, U. Sartorelli, F. Canziani u. M. Raveglia, Inorg. Chem. 6, 154 (1967).

Schritt ( $k_1$ ) ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen (18) und (19) vorgelagert ist [56] ( $k_2 > k_1$ ). Die ausschließliche Bildung von *cis*- $Re(CO)_4LX$  findet mit der angegebenen Reaktionsfolge eine plausible Erklärung.

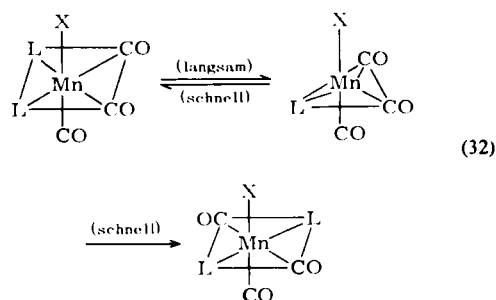


Für die Umsetzung (30) ( $L =$  Pyridin,  $\gamma$ -Picolin, 3-Chlorpyridin) resultiert ein additives Geschwindigkeitsgesetz [57]:



Die geringere Bindungsstärke  $Mn-X$  gegenüber  $Re-X$  könnte erklären, daß in diesem Fall neben einer Addition ( $k''$ ) eine gleichzeitige Dissoziation ( $k'$ ) stattfindet.

Wie die Monosubstitution (26a) gelingt auch die Disubstitution (26e) schon unter relativ milden Bedingungen. Die Geschwindigkeit ist hierbei ebenfalls unabhängig von der Art und Konzentration von  $L'$  und nimmt von den Jod- zu den Chlorverbindungen zu [58, 59]. Sie wird darüberhinaus entscheidend von  $L$  bestimmt: je raumerfüllender und je „härter“ dieser Ligand ist, umso mehr ist die Dissoziation begünstigt. So reagiert z. B.  $Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3Br$  bei  $40^\circ C$  in Tetrachloräthan  $\approx 7$ -mal schneller als  $Mn(CO)_4P(n-C_4H_9)_3Br$  (Phenyl ist größer als *n*-Butyl) und  $Re(CO)_4(C_5H_5N)Br$  bei  $60^\circ C$  in  $CCl_4 \approx 6$ -mal schneller als  $Re(CO)_4P(C_6H_5)_3Br$  (Pyridin ist „härter“ als Triphenylphosphin). Die für  $M = Mn$  nach Gl. (26e) entstehenden Verbindungen  $Mn(CO)_3LL'X$  (oder  $Mn(CO)_3L_2X$ ) liegen primär in der *cis*-Konfiguration vor, lagern sich in Lösung jedoch langsam in die entsprechende *trans*-Form um [60]. Die Isomerisierung erfolgt wahrscheinlich intermolekular und wird durch die Abspaltung von  $L$  eingeleitet.



Mit Vorbehalt ist ein Vorschlag von Cohen und Basolo [61] zum Mechanismus der Substitutionsreaktionen der Tetracarbonyleisendihalogenide mit *n*-Donoren  $L$  ( $L = ^{14}CO$ ,  $P(C_6H_5)_3$ ,  $P(O-C_6H_5)_3$ ,  $As(C_6H_5)_3$ ,  $Sb(C_6H_5)_3$ ) zu betrachten.

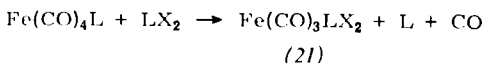
[57] F. Zingales u. U. Sartorelli, Inorg. Chem. 6, 1243 (1967).

[58] R. J. Angelici u. F. Basolo, Inorg. Chem. 2, 728 (1963).

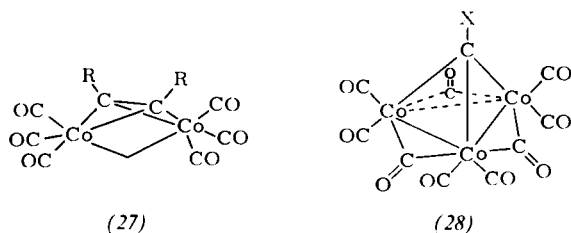
[59] F. Zingales, U. Sartorelli u. A. Trovati, Inorg. Chem. 6, 1246 (1967).

[60] R. J. Angelici, F. Basolo u. A. J. Poe, J. Amer. chem. Soc. 85, 2215 (1963).

[61] I. A. Cohen u. F. Basolo, J. inorg. nuclear Chem. 28, 511 (1966).



Damit wird die schon bei den unsubstituierten Metallcarbonylen gewonnene Erfahrung bestätigt, daß innerhalb einer Verbindungsklasse die Dissoziation einer M-CO-Bindung mit zunehmender Koordinationszahl des Zentralatoms weniger begünstigt ist. Zwei in ihrer Struktur recht bemerkenswerte Carbonylkobaltkomplexe, (27) und (28), in denen ähnlich wie in den Kobaltcarbonylalkylen und -acylen Co-C-σ-Bindungen vorliegen, gehen mit  $^{14}\text{CO}$  bereitwillig CO-Austauschreaktionen ein. Die Austauschgeschwindigkeit ist stets in 1. Ordnung abhängig von der Konzentration des Komplexes und unabhängig von der Konzentration des markierten Kohlenmonoxids [27, 72, 73].



Als Primärschritt für die Umsetzungen von (27) ist eine intramolekulare Umlagerung, eingeleitet durch die Aufspaltung einer Co-C-σ-Bindung, postuliert worden [73]. Bei Änderung der Substituenten an den Acetylen-C-Atomen nehmen die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung in der Reihe  $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}_2\text{H}_2 > \text{C}_2(\text{CH}_2\text{Cl})_2 > \text{C}_2(\text{COOCH}_3)_2 > \text{C}_2(\text{CF}_3)_2$  ab. Die beobachtete Abstufung könnte die unterschiedliche Stärke der Co-Alkin-Bindung widerspiegeln.

#### 4.6. Amin-, Phosphin-, Arsin-, Stibin-, Isocyanid- und Olefinmetallcarbonyle

Substitutionsreaktionen der ausgehend von Metallcarbonylen  $\text{M}(\text{CO})_n$  meist leicht zugänglichen Amin-, Phosphin-, Arsin-, Stibin-, Isocyanid- oder Olefinmetallcarbonyle  $\text{M}(\text{CO})_{n-m}\text{L}_m$  mit  $n$ - oder  $\pi$ -Donoren  $\text{L}'$  können entweder zu einer Verdrängung von CO, von L oder von CO und L führen. Bestimmend für den Reaktionsverlauf ist neben der Art des Donors  $\text{L}'$  vor allem die Zahl und die Art der Liganden L. Am Beispiel der Umsetzungen substituierten Metallcarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs wird der Einfluß dieser Faktoren deutlich ersichtlich:

a) Die Verbindungen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{RNH}_2, \text{PR}_3, \text{CNR}$ ) reagieren mit einzähligen Donoren  $\text{L}'$  bevorzugt unter CO-Substitution. Für  $\text{M} = \text{Mo}$  und  $\text{L}' = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit in



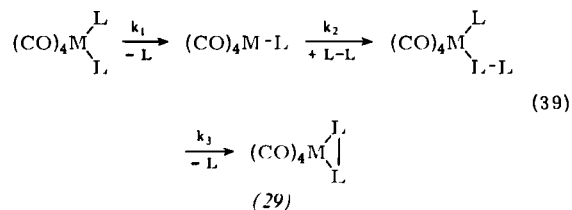
$n$ -Decan bei  $97,8^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von L entsprechend  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 > \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ . Die Bildung von  $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  aus  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

[72] G. Cetini, R. Ercoli, O. Gambino u. G. A. Vaglio, Atti Accad. Sci. Torino, 1, Cl. Sci. fisiche, mat. natur 99, 1 (1965).

[73] G. Cetini, O. Gambino, P. L. Stanghellini u. G. A. Vaglio, Inorg. Chem. 6, 1225 (1967).

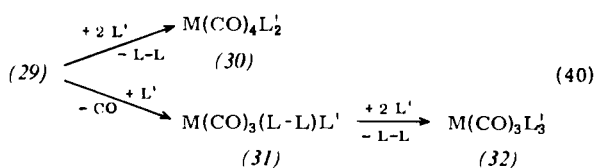
vollzieht sich unter diesen Bedingungen weitgehend nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus [74]. Auch bei den Umsetzungen der Zweikernkomplexe  $[\text{M}(\text{CO})_5]_2\text{L-L}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L-L} = \text{C}_2\text{H}_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ) mit Chelatgruppen  $\text{L}'$  ist ein Dissoziationsschritt (in diesem Fall die Spaltung einer M-P-Bindung) geschwindigkeitsbestimmend [21, 75].

b) Die Disubstitutionsprodukte  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  gehen gegenüber zweizähligen Donoren  $\text{L-L}$  ( $\text{L-L} = \text{C}_2\text{H}_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ , dipy [\*)] bereitwillig einen Ligandenaustausch ein, dessen Geschwindigkeit unabhängig von der Konzentration an  $\text{L-L}$  ist [76, 77]. Folgender Reaktionsverlauf erscheint daher plausibel ( $k_2$  und  $k_3 > k_1$ ):



Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  nimmt für  $\text{M} = \text{Mo}$  und  $\text{L-L} = \text{dipy}$  bei Änderung von L in der Reihenfolge  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{PC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2 < \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \ll \text{Pyridin} \ll \text{PCl}_3$  zu [77]. Für  $\text{M} = \text{Mo}$  und  $\text{L-L} = \text{C}_2\text{H}_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  wird eine Abstufung nach  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \ll \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{PC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2 \ll \text{PCl}_3$  beobachtet [76]. Die Umsetzung von *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  mit dipy verläuft wesentlich rascher als die von *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ , d.h. daß die Dissoziation der Mo-P-Bindung durch einen benachbarten  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, erleichtert wird.

c) Die Chelatkomplexe (29) reagieren im Falle  $\text{M} = \text{Cr}$  und  $\text{L-L} = \text{dipy}$ , *o*-Phenanthrolin oder 1,2-Diamino-2-methylpropan mit Phosphinen und Phosphiten  $\text{L}'$  ausschließlich unter CO-Substitution. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in 1. Ordnung abhängig von  $[(29)]$  und unabhängig von  $[\text{L}']$ , so daß ein primärer Dissoziationsschritt anzunehmen ist [78, 79]. Bei den Umsetzungen der entsprechenden Verbindungen des Molybdäns und Wolframs mit  $\text{L}' (= \text{PR}_3 \text{ oder } \text{P}(\text{OR})_3)$  findet sowohl eine CO-Substitution als auch ein Ligandenaustausch statt (Gl. (40)).



[74] H. Werner, unveröffentlicht; s. [1].

[75] H. Werner, R. Prinz, E. Bundschuh u. K. Deckelmann, Angew. Chem. 78, 646 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 606 (1966).

[\*] 2,2'-Bipyridin.

[76] F. Zingales, F. Canziani u. F. Basolo, J. organometallic Chem. 7, 461 (1967).

[77] M. Graziani, F. Zingales u. U. Belluco, Inorg. Chem. 6, 1582 (1967).

[78] R. J. Angelici u. J. R. Graham, J. Amer. chem. Soc. 87, 5586 (1965).

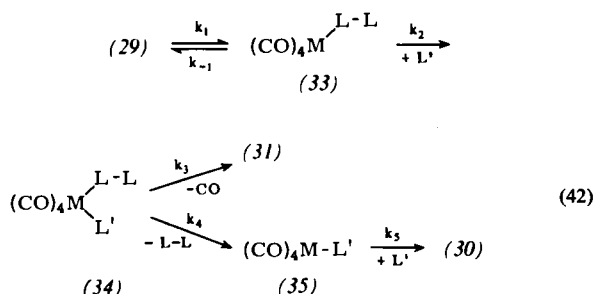
[79] R. J. Angelici u. J. R. Graham, Inorg. Chem. 6, 988 (1967).



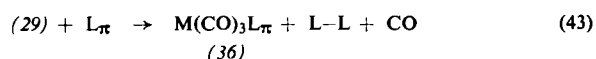
Die kinetischen Daten, die formal mit einem additiven Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[(29)]}{dt} = k[(29)] + k'[(29)][L'] \quad (41)$$

(M = Mo, W) übereinstimmen, sind so interpretiert worden, daß neben einer primären Dissoziation (k) gleichzeitig auch ein direkter Angriff von L' auf das Metallatom des Ausgangskomplexes (k') stattfindet<sup>[80,81]</sup>. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von [L'] könnte jedoch ebenso mit der Reaktionsfolge (42) erklärt werden.



Die Umsetzungen der Tetracarbonylmetall-dien-Komplexe (29) (L-L = Norbornadien, 1,5-Cyclooctadien) mit n-<sup>[23,76,82]</sup> und π-Donoren<sup>[20,83]</sup> verlaufen sehr wahrscheinlich nach einem solchen Mechanismus. Der Primärschritt ist hierbei eine partielle Spaltung der Dien-Metall-Bindung; die Koordinationslücke der entstehenden Zwischenverbindung (33) kann entweder durch Rekombination (k<sub>-1</sub>) oder durch Addition von L' (k<sub>2</sub>) besetzt werden. Für die Umsetzung



(43) ergibt die Anwendung des Bodenstein-Theorems auf eine Reaktionsfolge analog zu (42) die Beziehung

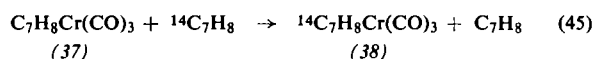
$$\frac{d[(36)]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [(29)][L_\pi]}{k_{-1} + k_2 [L_\pi]} \quad (44)$$

die für M = Cr, L-L = Norbornadien und L<sub>π</sub> = Mesitylen, Hexamethylbenzol, Naphthalin exakt erfüllt ist<sup>[23,83]</sup>.

d) Die Reaktionen der Cycloheptatrien-metall-tricarbonyl C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>M(CO)<sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W) mit Trimethylphosphit führen schon unter sehr schonenden Bedingungen zur Substitution des Triens und Bildung von M(CO)<sub>3</sub>[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. Kinetische Untersuchungen sichern hierfür einen S<sub>N</sub>2-Mechanismus<sup>[84]</sup>. Die Aktivierungsenergie nimmt in der Reihe M = Mo (9,8) < W (11,3) < Cr (16,5 kcal/mol) zu; die E<sub>a</sub>-Werte sind um ≈ 10–15 kcal/mol kleiner als diejenigen der Umset-

zungen der Dien-metall-tetracarbonyl mit n- und π-Donoren.

Für den Austausch

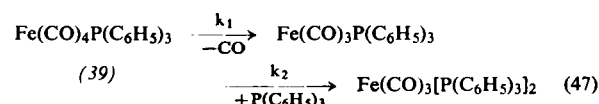


resultiert ein additives Geschwindigkeitsgesetz<sup>[85]</sup>:

$$\frac{d[(38)]}{dt} = k[(37)] + k'[(37)][{}^{14}C_7H_8] \quad (46)$$

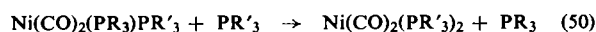
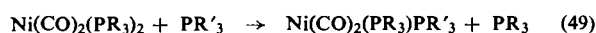
Zusammenfassend läßt sich über den Verlauf der Substitutionsreaktionen der Verbindungen M(CO)<sub>6-n</sub>L<sub>n</sub> (M = Cr, Mo, W) folgendes aussagen: Ist L ein Phosphin, Isocyanid<sup>[86]</sup> oder Olefin, d.h. eine „weiche“ Base, dann überwiegt bei Zunahme von n offensichtlich der Ligandenaustausch verglichen mit der CO-Substitution; in gleicher Weise wird – bei annähernd gleichen sterischen Bedingungen – ein nucleophiler Angriff des Donors L' auf den Ausgangskomplex begünstigt. Ist L dagegen ein Amin, d.h. eine „harte“ Base, so ist die Neigung zu Ligandenaustausch bzw. CO-Substitution weniger eindeutig. Das Wechselspiel von Donor- und Acceptor-Charakter der Liganden L und CO scheint für das Reaktionsverhalten entscheidend zu sein.

Die Substitutions- und Ligandenaustauschreaktionen der Carbonyl-phosphin-Komplexe von Eisen und Nickel beruhen fast ausschließlich auf einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus. Die Aktivierungsenergie für die Abspaltung einer CO-Gruppe aus (39)



(k<sub>2</sub> > k<sub>1</sub>) ist mit E<sub>a</sub> = 43,5 kcal/mol bemerkenswert hoch<sup>[29]</sup> und vergleichbar mit der Umsetzung von Cr(CO)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>[74]</sup>. In Gegenwart von CF<sub>3</sub>COOH in 1,2-Dichloräthan sind drei der vier CO-Gruppen in (39) extrem labil und tauschen selbst bei –30 °C sehr schnell mit <sup>14</sup>CO aus<sup>[30]</sup>.

Der CO-Austausch der Verbindungen Ni(CO)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (40) und Ni(CO)<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (41) verläuft wesentlich langsamer als derjenige von Ni(CO)<sub>4</sub> (5). Bei 25 °C in Toluol verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Umsetzungen von (5), (40) und (41) mit <sup>14</sup>CO wie 420:70:1<sup>[28]</sup>. Die Geschwindigkeit der



Reaktionen (48), (49) und (50) ist unabhängig von [PR'<sub>3</sub>], jedoch deutlich abhängig von der Art des komplex gebundenen Phosphins; dabei wird eine ähnliche Abstufung in der Reaktivität wie bei den Umsetzungen (38) und (39) beobachtet<sup>[3]</sup>.

[85] W. Strohmeier u. H. Mitnacht, Z. physik. Chem. N.F. 34, 82 (1962).

[86] Für Austauschreaktionen von M(CO)<sub>6-n</sub>(CNR)<sub>n</sub> mit <sup>14</sup>CO und <sup>14</sup>CNR s. G. Cetini u. O. Gambino, Atti Accad. Sci. Torino, I, Cl. Sci. fisiche, mat. natur 97, 1189 (1963).

[80] J. R. Graham u. R. J. Angelici, J. Amer. chem. Soc. 87, 5590 (1965).

[81] J. R. Graham u. R. J. Angelici, Inorg. Chem. 6, 992 (1967).

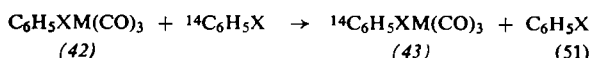
[82] F. Zingales, M. Graziani u. U. Belluco, J. Amer. chem. Soc. 89, 256 (1967).

[83] H. Werner u. R. Prinz, Z. Naturforsch. 22b, 260 (1967).

[84] A. Pidcock u. B. W. Taylor, J. chem. Soc. (London) A 1967, 877.

#### 4.7. Aromaten-metallcarbonyle

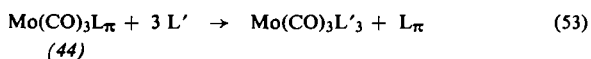
Bei den thermischen Substitutionsreaktionen der Aromaten-metalltricarbonyle wird stets der aromatische Ligand verdrängt. Nach *Strohmeier*<sup>[87–89]</sup> folgt der Ligandenaustausch



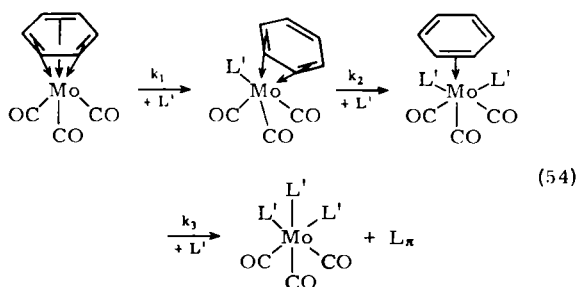
(M = Cr, Mo, W; X = H, Cl, CH<sub>3</sub>) dem Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[(43)]}{dt} = k[(42)]^2 + k'[(42)][{}^{14}\text{C}_6\text{H}_5\text{X}] \quad (52)$$

Die Konstanten  $k$  und  $k'$ , die eine Funktion der Hammettschen  $\sigma$ -Parameter von X sind, nehmen bei gleicher Temperatur in der Reihe M = Cr < W < Mo zu. Bemerkenswert in Gl. (52) ist vor allem der erste Term, der die Bildung eines aktivierten Komplexes aus zwei Molekülen (42) nahelegt. Für den Austausch von  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$  mit  ${}^{14}\text{C}$ -markiertem Naphthalin wird ein Geschwindigkeitsgesetz analog zu (46) gefunden. Die Umsetzungen der Aromaten-molybdäntricarbonyle (44) mit Phosphinen<sup>[90]</sup> und Phosphiten<sup>[91]</sup> verlaufen nach einem „normalen“ S<sub>N</sub>2-Mechanismus.



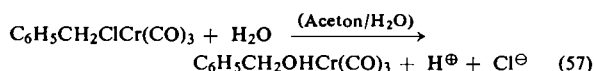
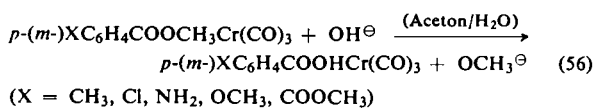
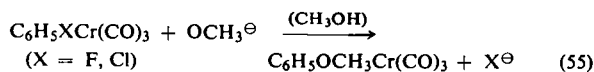
Unter der Annahme eines primären, geschwindigkeitsbestimmenden Angriffs des Substituenten L' auf das Metallatom und nachfolgender sukzessiver Spaltung der Aromat-Molybdän-Bindung ist folgender Reaktionsablauf denkbar ( $k_2$  und  $k_3 > k_1$ ):



Bei Substitution des aromatischen Rings nimmt die Geschwindigkeit mit wachsender Zahl von Methylsubstituenten ab, wie es auch aufgrund bindungstheoretischer Überlegungen zu erwarten ist. Eine Umkehrung der Reaktion (54) ist z.B. für L' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> möglich<sup>[92]</sup>; die Bildung der Verbindung (44) (L<sub>π</sub> =

Mesitylen) erfolgt in polaren Lösungsmitteln wie Dioxan oder Tetrahydrofuran dann weitgehend nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus.

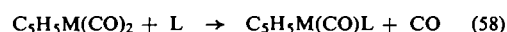
Kinetische Untersuchungen<sup>[93–95]</sup> von Substitutionsreaktionen an den Ringliganden von Aromaten-chromtricarbonylen wie



zeigen nachdrücklich, daß die Reaktivität des komplex gebundenen Aromaten stets größer ist als die des entsprechenden freien Benzolderivates. Bei der nucleophilen Substitution (55) bedeutet dies, daß die Elektronendichte am elektrophilen Zentrum des Ringes durch die Komplexbildung offensichtlich verringert wird, d.h. die Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe wirkt wie ein elektronenanziehender Substituent, dessen Einfluß sehr gut dem einer NO<sub>2</sub>-Gruppe in *para*-Stellung vergleichbar ist<sup>[93]</sup>.

#### 4.8. π-Cyclopentadienyl-metallcarbonyle

Von den monomeren Cyclopentadienyl-metallcarbonylen reagieren die Verbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>2</sub> (M = Co, Rh, Ir) wesentlich bereitwilliger mit n- und π-Donoren als die Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>3</sub> (M = Mn, Tc, Re) sowie C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub>. Umsetzungen nach



(L =  ${}^{14}\text{CO}$ , CNR, PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub>) sind schon unter relativ schonenden Bedingungen – z.B. in Toluol bei 40 °C – möglich; sie gehorchen ausnahmslos einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus<sup>[96,97,97a]</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht nur eine Funktion von L, sondern auch von M: sie nimmt für L = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in der Reihenfolge Ir < Co ≪ Rh zu. Auf eine ähnliche Sonderstellung des 4d-Metalls wurde schon bei den Metallhexacarbonylen hingewiesen (vgl. Abschnitt 4.1.).

Eine Substitution der CO-Gruppen von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> durch L ist bei Zufuhr thermischer Energie bisher nicht gelungen. Bei UV-Bestrahlung, z.B. in n-Hexan, wird dagegen leicht CO abgespalten, und es entstehen Verbindungen des Typs (45). Ist L ein Olefin wie Äthylen, Propylen, Cyclopenten, Cyclohepten oder Cyclo-

[93] D. A. Brown u. J. R. Raju, J. chem. Soc. (London) A 1966, 40.

[94] G. Klopman u. F. Calderazzo, Inorg. Chem. 6, 977 (1967).

[95] J. D. Holmes, D. A. K. Jones u. R. Pettit, J. organometallic Chem. 4, 324 (1965).

[96] A. Wojcicki u. F. Basolo, J. inorg. nuclear Chem. 17, 77 (1961).

[97] H. G. Schuster-Woldan u. F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. 88, 1657 (1966).

[97a] Anmerkung bei der Korrektur (3. Dez. 1968): Ein S<sub>N</sub>2-Mechanismus ist auch für die Reaktion von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> anzunehmen, s. W. Strohmeier u. H. Blumenthal, Z. Naturforsch. 22b, 1351 (1967).

[87] W. Strohmeier u. H. Mitnacht, Z. physik. Chem. N.F. 35, 253 (1962).

[88] W. Strohmeier u. E. H. Staricco, Z. physik. Chem. N.F. 38, 315 (1963).

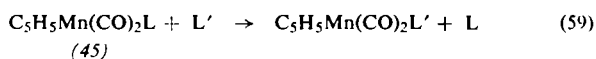
[89] W. Strohmeier u. R. Müller, Z. physik. Chem. N.F. 40, 85 (1964).

[90] F. Zingales, A. Chiesa u. F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. 88, 2707 (1966).

[91] A. Pidcock, J. D. Smith u. B. W. Taylor, J. chem. Soc. (London) A 1967, 872.

[92] H. Werner u. R. Prinz, Chem. Ber. 100, 265 (1967).

octen, so findet in Gegenwart von  $L' (= PR_3, P(OR)_3$  oder  $S(C_6H_5)_2$ ) ein Ligandenaustausch statt.

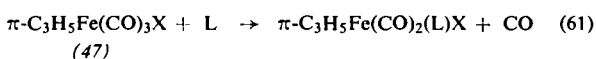
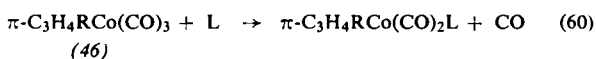


Die Spaltung der Mn–L-Bindung ist hierbei geschwindigkeitsbestimmend [98].

Der CO-Austausch von  $[C_5H_5Ni(CO)]_2$  ist abhängig von der Konzentration an markiertem Kohlenmonoxid [96]. Bei den Umsetzungen der Dicarboxyl-cyclopentadienyl-eisenhalogenide  $C_5H_5Fe(CO)_2X$  mit  $^{14}CO$  wird die Geschwindigkeit entscheidend von der Art des Halogens bestimmt: die Geschwindigkeitskonstanten nehmen unter gleichen Bedingungen für  $X = J, Br, Cl$  im Verhältnis 1:25:500 zu [52].

#### 4.9. $\pi$ -Allyl-metallcarbonyle

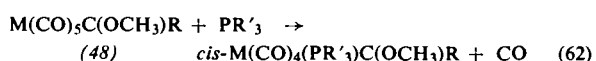
Ähnlich wie der  $\pi$ -Cyclopentadienyl- kann auch der  $\pi$ -Allyl-Rest formal als anionisches, delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem betrachtet werden. Die Bindung  $\pi-C_3H_5-M$  ist im allgemeinen recht stabil und wird bei Umsetzungen mit Lewis-Basen nicht gespalten. Von den bisher dargestellten  $\pi$ -Allyl-metallcarbonylen reagieren die Kobaltverbindungen (46) nach einem  $S_N1$ -, die isoelektronischen Eisenkomplexe (47) dagegen (obwohl das Metall hier im Vergleich zu (46) eine höhere Koordinationszahl besitzt!) nach einem  $S_N2$ -Mechanismus [50, 99, 100] ( $R = H, CH_3, C_6H_5, Cl, Br, COOCH_3; L = P(C_6H_5)_3, PO_3C_6H_{11}$ ).



Der Einfluß der Substituenten  $R$  auf die Geschwindigkeit der Reaktion (60) ist relativ gering. Die Reaktionsfähigkeit von (47) ist ähnlich abhängig von  $X$  wie bei den  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Verbindungen  $C_5H_5Fe(CO)_2X$ .

#### 4.10. Carben-carbonylmetall-Komplexe

Die Verbindungen  $M(CO)_5C(OCH_3)R$  [101] mit einem Carbenrest als Liganden zeigen eine erstaunliche Reaktivität gegenüber nucleophilen Agentien. Mit tertiären Phosphinen reagieren sie „carbonylanalog“, d.h. unter Substitution einer CO-Gruppe.



[98] R. J. Angelici u. W. Loewen, Inorg. Chem. 6, 682 (1967).  
[99] R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. 85, 655 (1963).

[100] R. F. Heck u. C. R. Boss, J. Amer. chem. Soc. 86, 2580 (1964).

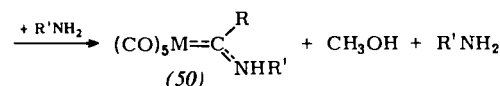
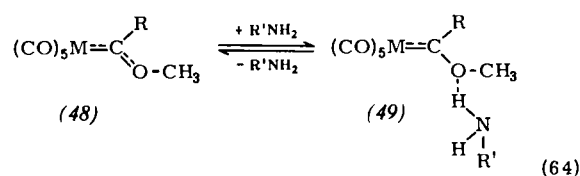
[101] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964).

( $M = Cr, Mo, W; R = CH_3, C_6H_5; R' = C_2H_5, n-C_4H_9, C_6H_{11}, C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$ .) Als dominierender, geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist hierbei die Spaltung einer M–CO-Bindung anzunehmen [102, 103]. Die im Vergleich zu den Umsetzungen der Metallhexacarbonyl relativ niedrigen Aktivierungsenergien für die CO-Substitution ( $M = Cr$  und  $R = CH_3; E_a = 28,2$  kcal/mol;  $M = Cr$  und  $R = C_6H_5; E_a = 27,4$  kcal/mol) lassen darauf schließen, daß der Carbenligand zu einer wesentlichen Stabilisierung des bei der Dissoziation zu durchlaufenden Übergangszustandes beitragen kann. Bei der Einwirkung tertiärer aliphatischer Phosphine auf (48) kommt es teilweise auch zu einer Spaltung der Metall-Carben-Bindung [103].

Die Kinetik der „esteranalogen“ Reaktion von (48) mit primären Aminen  $R'NH_2$  wurde ebenfalls untersucht [104]. Für  $M = Cr, R = C_6H_5$  und  $R' = C_6H_{11}$ ,

$$\frac{d[(50)]}{dt} = k[(48)][R'NH_2]^2 \quad (63)$$

$n-C_4H_9, CH_2C_6H_5$  resultiert in Dioxan ein Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung, das die Bildung der Aminocarben-Komplexe (50) nach einem Mehrstufen-Mechanismus wahrscheinlich macht.



Die Existenz von Wasserstoffbrücken im Primäradukt (49) kann durch NMR-Messungen bewiesen werden.

### 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der bisher angestellten Untersuchungen machen deutlich, daß der Verlauf der Substitutionsreaktionen von Carbonylmetall-Komplexen in erster Linie von sterischen und elektronischen Faktoren bestimmt wird. Komplexe mit einem relativ kleinen Zentralatom, das durch die umgebenden Liganden weitgehend abgeschirmt ist, sind dem direkten Angriff eines Donors  $L$  nur schwer zugänglich; sie reagieren daher bevorzugt nach einem  $S_N1$ -Mechanismus. Ein  $S_N2$ -Mechanismus wird begünstigt, wenn das Metallatom groß ist oder wenn es neben CO noch Liganden wie NO,  $\pi-C_5H_5$  oder  $C_6H_6$  koordiniert hat, die zu einer starken  $\pi$ -Rückbindung fähig sind.

Verallgemeinernde Aussagen wie diese können vorerst nur mit Vorbehalt gemacht werden; die Entwick-

[102] H. Werner, V. Kiener u. H. Rascher, Angew. Chem. 79, 1021 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1001 (1967).

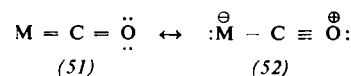
[103] H. Werner u. H. Rascher, Helv. chim. Acta 51, 1765 (1968).

[104] B. Heckl, H. Werner u. E. O. Fischer, Angew. Chem. 80, 847 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 817 (1968); s. B. Heckl, Diplomarbeit, Technische Hochschule München, 1967.

lung ist noch im Fluß, und ihr Ende nicht abzusehen. Trotz dieser Einschränkung ist jedoch der Wert der kinetischen Studien offenkundig: sie geben einen Einblick in den Reaktionsmechanismus und damit die Möglichkeit, eine bestimmte Umsetzung zu lenken, d.h. durch Variation der Bedingungen zu beeinflussen. Die Bedeutung der vorliegenden Resultate geht aber über diesen unmittelbaren Bereich hinaus. Durch sie wurde vor allem die Diskussion über das Phänomen der Bindung in Metallcarbonylen neu entfacht und manche festgefügte Anschauung in Frage gestellt. Als Beispiel seien hier noch einmal die Verbindungen  $M(CO)_n-mL_m$  aus Abschnitt 4.6. herausgegriffen. Es wird allgemein argumentiert, daß die Liganden L, die in ihrer Mehrzahl einen stärkeren Donor- als Acceptorcharakter haben, eine erhöhte Elektronendichte am Metallatom hervorrufen; dies bewirkt eine stärkere Rückbindung und damit eine Zunahme der Bindungsstärke  $M-CO$ . Überträgt man diese Bindungsauffassung auf das Reaktionsverhalten, so sollte man erwarten, daß die Dissoziation einer  $M-CO$ -Bindung in den Komplexen  $M(CO)_n-mL_m$  im Vergleich zu den reinen Metallcarbonylen  $M(CO)_n$  erschwert ist. Das trifft zu, wenn L ein Phosphin oder Phosphit, nicht jedoch wenn L ein Amin ist. Zur Erklärung hierfür ist mehrfach auf das HSAB-Konzept<sup>[46]</sup> Bezug genommen worden: Amine sind „harte“, Phosphine dagegen „weiche“ Basen, die mit „weichen“ Säuren (Metallatome niedriger Oxidationszahl) festere Bindungen eingehen. Der Grund für die unterschiedliche Stärke der  $M-CO$ -Bindungen in Amin- und Phosphinmetallcarbonylen, die sich bei den Substitutionsreaktionen ausdrückt, ist durch diese Aussage aber leider nur wenig berührt. Das HSAB-Konzept (das ja auf thermodynamischen Überlegungen beruht) erscheint hier offensichtlich überbewertet.

Bei der Gegenüberstellung von Bindungscharakter und Reaktivität muß noch ein anderer Gesichtspunkt hervorgehoben werden. Die für die Beschreibung der

$M-CO$ -Bindung vor allem diskutierten Resonanzformeln (51) und (52)



beziehen sich nur auf den Grundzustand; für das Reaktionsverhalten ist jedoch die Energie des Übergangszustandes entscheidend. Möglicherweise tragen gerade Liganden wie Amine zu einer Stabilisierung desselben bei, obwohl die Ursache dafür noch unklar ist. Eine genauere Kenntnis der elektronischen Struktur der angeregten Zustände von Metallcarbonylen wäre also sehr nützlich.

Abschließend sei noch erwähnt, daß im Gefolge der kinetischen Untersuchungen auch präparative Erfolge nicht ausblieben. So führten das Studium des Mechanismus der Substitutionsreaktionen der Metallhexacarbonyle und die Anwendung der dabei gewonnenen Erkenntnisse zur Darstellung des ersten Hexamethylborazin-Übergangsmetall-Komplexes,  $B_3N_3(CH_3)_6-Cr(CO)_3$ <sup>[105]</sup>, dem in der Zwischenzeit noch einige weitere folgten<sup>[106]</sup>. Die Voraussage ist nicht schwer, daß sich auch in Zukunft die Symbiose von kinetischen und präparativen Arbeiten auf diesem Gebiet als sehr fruchtbringend erweisen wird.

*Die hier beschriebenen eigenen Arbeiten entstanden unter Beteiligung vor allen von Dr. R. Prinz, ferner von Dipl.-Chem. Edith Deckelmann, Dipl.-Chem. K. Deckelmann, Dipl.-Chem. B. Heckl sowie von Renate Koneberg und Hermine Rascher. Ihnen allen gilt mein besonderer Dank. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie unterstützten uns mit Beihilfen. Für die Förderung unserer Untersuchungen sei schließlich auch Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer herzlich gedankt.*

Eingegangen am 24. Januar 1968 [A 673]

[105] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967); R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967.

[106] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber., 101 (1968), im Druck.

## ZUSCHRIFTEN

### Eine neue Isocyanat- und Isothiocyanat-Synthese

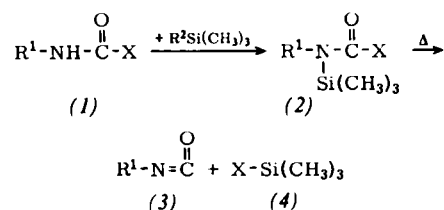
Von G. Greber und H. R. Kricheldorf<sup>[\*]</sup>

Frau Professor E. Husemann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die thermische Spaltung von Carbamidsäurechloriden und -estern (Urethanen) liefert meist nur schlechte Ausbeuten an Isocyanaten, weil die hohen Spaltungstemperaturen (200 bis 300 °C) Nebenreaktionen begünstigen und die erhaltenen Spaltprodukte bereits bei wenig niedrigeren Temperaturen die Rückreaktion eingehen.

Wir fanden, daß Carbamidsäurechloride, -anhydride und -ester (1) nach N-Silylierung zu (2) (z. B. mit Trimethylchlorosilan/Triäthylamin, Mono- oder Bis(trimethylsilyl)-acetamid) schon zwischen -20 und +120 °C in Isocyanat (3) und eine Siliciumverbindung (4) zerfallen.

Da (4) und (3) keine Rückreaktion und auch kaum Nebenreaktionen eingehen, erhält man auch empfindliche oder sehr reaktive Isocyanate in Ausbeuten zwischen 70 und 95%. —



X = Cl, OCOR<sup>3</sup>, OR<sup>3</sup>; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> = Alkyl, Aryl, Cycloalkyl  
R<sup>2</sup> = Cl, CH<sub>3</sub>CONH-, CH<sub>3</sub>-CONSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Bei den Urethanen  $R-NH-COOR^1$  hängt die Spaltungstemperatur bei gleichbleibendem R von R<sup>1</sup> ab; mit zunehmender Stabilität des Anions  $R^1-O^\ominus$  nimmt sie stark ab (Beispiele: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder p-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Spaltung bei 80–110 °C, 50–70 °C, 10 bis 30 °C bzw. -20 bis 0 °C).

Zur präparativen Durchführung kann man vom Amin ausgehen, das man in einer Eintopfreaktion zunächst mit Chlor-