

Auch auf die Reaktionskoordinate wirkt sich die Zweiphasigkeit der Additionsreaktion aus. Bis zu einem C—H-Abstand von 1.3 Å bleibt der H—H-Abstand relativ klein (0.90 Å). Dann steigt er bei kürzer werdendem C—H-Abstand rasch auf seinen Endwert von 1.85 Å an. Für mittlere C—H-Abstände (1.25–1.40 Å) gibt es dabei jeweils zwei lokale Energieminima für zwei verschiedene H—H-Abstände (Abb. 4). Bei einem C—H-Abstand von über 1.3 Å liegt das Minimum mit dem kleineren H—H-Abstand tiefer, während bei kürzeren C—H-Abständen (≤ 1.25 Å) das Minimum mit dem längeren H—H-Abstand begünstigt ist.

Sterische Konsequenzen und damit chemische Auswirkungen hat die Zweiphasigkeit der Reaktion nicht in dem hier betrachteten Fall, wohl aber bei den ganz analog ablaufenden Insertionsreaktionen der Carbene^[12, 13].

Eingegangen am 18. Februar, in veränderter Form am 17. März 1972
[Z 650]

- [1] G. Modena u. U. Tonellato, *Advan. Phys. Org. Chem.* 9, 185 (1971).
- [2] A. E. Lodder, H. M. Buck u. L. J. Oosterhoff, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 89, 1229 (1970); H. Hogeveen u. C. F. Roobeek, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3343.
- [3] H.-U. Wagner u. R. Gompper, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4061, 4065.
- [4] M. Vestal u. J. H. Futrell, *J. Chem. Phys.* 52, 978 (1970).
- [5] H. Fischer u. H. Kollmar, *Theor. Chim. Acta* 13, 213 (1969).
- [6] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, S129 (1965).
- [7] H. Kollmar, *Battelle Inform.* 1971, Nr. 10, 10.
- [8] H. Kollmar u. H. O. Smith, *Theor. Chim. Acta* 20, 65 (1971).
- [9] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen u. Y. K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1251 (1971).
- [10] J. L. Franklin et al.: Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions. National Bureau of Standards, Nat. Stand. Ref. Data Svcs., Nr. 26, Washington 1969.
- [11] H. Kollmar u. H. O. Smith, *Chem. Phys. Lett.* 5, 7 (1970).
- [12] R. C. Dobson, D. M. Hayes u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6188 (1971).
- [13] H. Kollmar, *Tetrahedron*, im Druck.
- [14] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969); Die Erhaltung der Orbital-symmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.

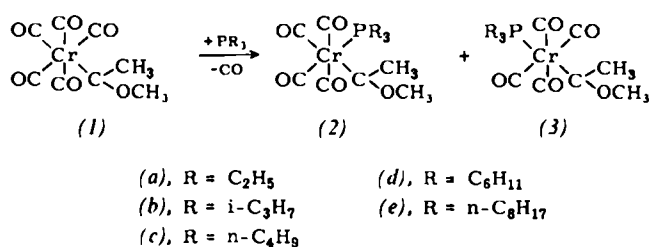
Nachweis von Isomeren und intramolekulare Isomerisierung bei Carben-Komplexen des Chroms^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Helmut Fischer und Helmut Werner^[*]

Methoxyorganylcaren-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}'$ (1) reagieren mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ unter Substitution einer CO-Gruppe und Bildung von *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}'$ ^[2].

Wir fanden jetzt^[3], daß man bei der Einwirkung von Trialkylphosphanen auf (1), $\text{R}' = \text{CH}_3$, in Lösungsmitteln wie

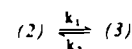
n-Hexan, Benzol oder Tetrahydrofuran bei ca. 60°C Gemische von *cis*- und *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_3\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ [(2) bzw. (3)] erhält.



Die Isomerenpaare (2) und (3) können säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt werden. Sie bilden orangefarbene, diamagnetische Kristalle, die in Wasser nicht, in organischen Solventien dagegen sehr gut löslich und gegen Oxidationsmittel nur wenig empfindlich sind.

Verwendet man an Stelle von Trialkylphosphanen Trialkylarsane oder Trialkylstibane, so lassen sich ebenfalls beide Isomere nachweisen^[4].

Beim Erwärmen von (2) oder (3) in n-Hexan, Benzol, Toluol oder Methylcyclohexan auf ca. 60°C erfolgt Isomerisierung, und zwar bis zu einem Gleichgewichtszustand:



Zur Bestimmung der Isomerisierungsgeschwindigkeit können infrarotspektrometrische [z. B. $\nu(\text{CO})$ von (2a): 2008, 1919, 1911, 1896 cm^{-1} ; (3a): 1900, 1880 cm^{-1} ; in n-Hexan] oder ¹H-NMR-spektrometrische Messungen dienen (z. B. τ -Werte von (2a): CH₃ 7.40 (D), OCH₃ 6.16 (S); (3a): CH₃ 7.12 (S), OCH₃ 5.66 (S); in D₈-Toluol]. In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von (2a) zusammengestellt.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (2a) in Methylcyclohexan und Toluol.

| [(2a)] [mmol/Liter] | Temp. [°C] | $k_1 \cdot 10^3$ [s ⁻¹] | $k_2 \cdot 10^3$ [s ⁻¹] |
|----------------------------|---------------|--|--|
| <i>in Methylcyclohexan</i> | | | |
| 0.0134 | 46 | 0.57 | 0.59 |
| 0.0134 | 52 | 1.29 | 1.20 |
| 0.0075 | 62 | 3.21 | 3.18 |
| 0.0134 | 62 | 2.83 | 3.00 |
| 0.0227 | 62 | 3.17 | 3.27 |
| 0.0134 [a] | 62 | 3.41 | 2.84 |
| 0.0134 [b] | 62 | 3.08 | 2.70 |
| 0.0134 | 71 | 5.84 | 7.55 |
| <i>in Toluol</i> | | | |
| 0.041 | 41 | 0.42 | 0.83 |
| 0.041 | 46 | 0.68 | 1.33 |
| 0.041 | 52 | 1.52 | 2.60 |
| 0.041 | 62 | 4.41 | 7.17 |
| 0.0227 | 62 | 4.29 | 6.89 |
| 0.0114 | 62 | 3.76 | 6.14 |
| 0.041 [a] | 62 | 3.75 | 6.93 |
| 0.041 [b] | 62 | 3.80 | 5.70 |
| 0.041 | 71 | 10.50 | 15.85 |

[a] Lösungsmittel CO-gesättigt.

[b] Fünffacher molarer Überschuß an freiem $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Umwandlung der geometrischen Isomeren nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erfolgt:

$$d[(3)]:dt = k_1[(2)] - k_2[(3)]$$

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. H. Fischer
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstr. 21
Prof. Dr. H. Werner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistr. 76 (Schweiz)

Die Aktivierungsparameter der Isomerisierung von (2a) zu (3a) und von (3a) zu (2a) in Methylcyclohexan und Toluol sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2. Aktivierungsparameter der Isomerisierung von (2a) und (3a) bei 65°C.

| Solvens | Reaktions- richtung | ΔH^\ddagger [kcal/mol] | ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ Grad ⁻¹] |
|------------------|------------------------|-----------------------------------|--|
| Methylcyclohexan | (2a) → (3a) | 21.2 ± 0.5 | -6.5 ± 1.5 |
| Methylcyclohexan | (3a) → (2a) | 22.5 ± 0.5 | -3.5 ± 1.5 |
| Toluol | (2a) → (3a) | 24.3 ± 0.5 | +2.8 ± 1.5 |
| Toluol | (3a) → (2a) | 22.2 ± 0.5 | -2.5 ± 1.5 |

Aufgrund dieser Resultate sind für den Mechanismus der Isomerisierung folgende Möglichkeiten zu diskutieren:

- Dissoziation einer Cr—CO-Bindung und Wiedieranlagerung des CO-Liganden.
- Dissoziation der Cr—PR₃-Bindung und Wiedieranlagerung des PR₃-Liganden.
- Dissoziation der Cr—C(OCH₃)CH₃-Bindung und Wiedieranlagerung des Carben-Liganden.
- Intramolekulare (ohne Bindungsspaltung verlaufende) Umlagerung.

Eine Isomerisierung nach a) oder b) sollte durch Zugabe von freiem CO bzw. freiem PR₃ verlangsamt werden. Wie Tabelle 1 zeigt, ist dies offenbar nicht der Fall. Verfolgt man ausgehend von (2a) die Isomerisierungsreaktion ¹H-NMR-spektroskopisch in D₈-Toluol in Anwesenheit eines fünffachen molaren Überschusses an P(C₆H₁₁)₃, so stellt man fest, daß die Intensität der CH₃- und OCH₃-Signale von (2a) abnimmt und in nahezu gleichem Umfang diejenige von (3a) zunimmt. Signale, die auf eine Bildung von (2d) oder (3d) schließen lassen, sind nicht nachweisbar^[5]. Die geringe, im Lauf der Reaktionszeit langsam größer werdende Differenz der Totalsummen der einander entsprechenden Signale von (2a) und (3a) ist auf Zersetzung und Bildung von Cr(CO)₄P(C₆H₁₁)₃P(C₂H₅)₃ zurückzuführen^[6]. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist jedoch deutlich geringer als die Isomerisierungsgeschwindigkeit. Damit scheidet neben den Möglichkeiten a) und b) für den Mechanismus der Isomerisierung sehr wahrscheinlich auch die Möglichkeit c) aus, d. h. es dürfte eine (bisher nur bei oktaedrischen Chelatkomplexen mit Sicherheit nachgewiesene) intramolekulare Umlagerung vorliegen. Ob hierfür in der Literatur^[7] bisher diskutierte Mechanismen zutreffen, läßt sich aufgrund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht entscheiden; die Untersuchungen zur Klärung dieses Problems werden fortgesetzt.

Eingegangen am 12. Mai 1972 [Z 651]

[1] 49. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. - 48. Mitteilung: E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter u. E. W. Meineke, Chem. Ber., im Druck. - Zugleich 13. Mitteilung der Reihe: Kinetische Untersuchungen über Reaktionen von Metallkomplexen. 12. Mitteilung: H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl u. C. G. Kreiter, J. Organometal. Chem. 28, 367 (1971).

[2] U. Klabunde, Dissertation, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA, 1967; E. O. Fischer u. U. Klabunde, unveröffentlichte Untersuchungen.

[3] Für erste Ergebnisse siehe auch: S. Fontana, Dissertation, Technische Universität München 1971.

[4] E. O. Fischer u. K. Richter, unveröffentlichte Untersuchungen.

[5] Bei Einwirkung von P(C₂H₅)₃ auf (2d) entsteht ein Isomeren-gemisch von (2a) und (3a). Auf Grund qualitativer Untersuchungen

ist anzunehmen, daß dieser Phosphanaustausch nicht nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung verläuft, da die Bildungsgeschwindigkeit der Komplexe (2a) und (3a) von der Konzentration an P(C₂H₅)₃ abhängt.

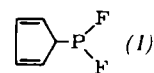
[6] H. Werner u. H. Rascher, Inorg. Chim. Acta 2, 181 (1968).

[7] J. C. Bailar, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 165 (1958); P. C. Ray u. N. K. Dutt, J. Indian Chem. Soc. 18, 289 (1941); 20, 81 (1943); C. S. Springer, Jr. u. R. E. Sievers, Inorg. Chem. 6, 852 (1967).

1-Cyclopentadienyl-difluorophosphan, ein neues Molekül mit fluktuierender Struktur

Von John E. Bentham, Evelyn A. V. Ebsworth, Hans Moretto und David W. H. Rankin^[*]

Cyclopentadienyl-Derivate des Siliciums^[1], Germaniums^[1] und Zinns^[1] haben nach Auskunft ihres NMR-Spektrums eine fluktuierende Struktur. Wir haben 1-Cyclopentadienyl-difluorophosphan (1) synthetisiert, das das gleiche Verhalten zeigt. Läßt man Kalium-cyclopentadienid bei -78°C ohne Lösungsmittel eine Stunde mit Bromdifluorophosphan (Molverhältnis 2:1) reagieren, so entsteht ein Gemisch, aus dem sich (1) durch fraktionierende Destillation (Kp = 12°C/8 Torr) mit 25% Ausbeute isolieren läßt. Die Verbindung wurde durch Bestimmung ihres Molekulargewichtes und ihres Dampfdruckes sowie anhand ihrer Massen- und IR-Spektren charakterisiert. Sie schmilzt bei -71°C, der extrapolierte Siedepunkt liegt bei 88°C, und ihr IR-Spektrum entspricht dem eines σ-gebundenen C₃H₅-Derivates.



Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von (1) in CFC₃/(CH₃)₄Si (1:1) zeigt bei tiefer Temperatur die für ein 1-Cyclopentadienyl-difluorophosphan erwarteten Signale: Es enthält ein breites Dublett bei δ_F = 76.8 ppm, das durch P—F-Kopplung [¹J(PF) = 1170 Hz] entsteht und dessen Komponenten durch Kopplung der Fluorkerne mit dem Proton am gesättigten C-Atom [²J(HF) = 11.5 Hz] ihrerseits eine Dublett-Aufspaltung zeigen. Weitere Aufspaltungen wurden bis hinab zu -85°C nicht beobachtet. Oberhalb -30°C bleibt die breite Dublett-Aufspaltung erhalten, während die enge Aufspaltung verschwindet. Oberhalb 25°C entwickelt sich an ihrer Stelle ein Sextett-Muster, und bei 50°C beobachtet man ein breites Dublett gut aufgelöster Sextette. Dies zeigt, daß die Fluorkerne ab 25°C gleichmäßig mit allen fünf Ringprotonen koppeln [²J(HF) = 2.5 Hz] und das Molekül eine fluktuierende Struktur besitzt. ¹J(PF) ändert sich im gesamten Temperaturbereich nicht, das heißt die Fluktuation ist intramolekular.

Auch das ¹H-NMR-Spektrum beweist dieses Verhalten: Bei 50°C besteht es aus einem sehr breiten Signal nahe 3.2 ppm, das bei -10°C aufspaltet in ein kräftiges und komplexes Signal mit zwei Maxima nahe 3.1 und 3.6 ppm und in ein schwächeres Triplet (J = 11 Hz) nahe 6.1 ppm, für welches das Proton am gesättigten C-Atom verantwortlich ist. Bei -85°C besteht das komplexe Signal aus zwei kräf-

[*] Dr. J. E. Bentham, Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. H. Moretto und Dr. D. W. H. Rankin
University of Edinburgh
Department of Chemistry
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)