

- 20-Scans, $2\theta = 4 - 60^\circ$, 8842 gemessene Reflexe, 8055 unabhängig, 7469 beobachtet ($F_0 > 1.0\sigma F_0$), empirische Absorptionskorrektur bezogen auf azimutale Scans. Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem Nicolet-SHELXTL-PLUS-Programmpaket (Direkte Methoden); alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und die Wasserstoffatome auf berechnete Positionen bei festem isotopen U-Wert verfeinert, Voll-Matrix-Verfahren, verfeinerte Parameter 283, $R = 0.0347$, $R_w = 0.0474$, GOF = 0.96, maximale Restelektronendichte 0.90 bzw. $-0.75 \text{ e}\AA^{-3}$.
- [8] Die Halbwertsbreite ($\nu_{1/2}$) des Signals der olefinischen Protonen bei 30°C ist 8 Hz, und eine Kopplung mit den Rh-Kernen wird nicht beobachtet. Das entsprechende Signal für $[\text{Rh}(\text{codCl})_2]$ in C_6D_6 liegt bei $\delta = 4.40$ mit $\nu_{1/2} = 10$ Hz (100 MHz, Raumtemperatur).
- [9] K. Tatsumi, H. Kawaguchi, K. Tani, R. E. Cramer, J. W. Gilje, T. T. Bopp, unveröffentlicht.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 3: Einkristallgröße $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{I}$, $a = 12.84(1)$, $b = 14.21(2)$, $c = 21.620(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.5(1)$, $\beta = 74.5(1)$, $\gamma = 75.2(1)^\circ$, $V = 3663(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.565 \text{ Mg m}^{-3}$. Datensammlung mit einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\omega-2\theta$ -Scans, $2\theta = 4 - 50.1^\circ$, 13157 gemessene Reflexe, 13098 unabhängig, 9953 beobachtet ($I > 3.0\sigma I$), empirische Absorptionskorrektur bezogen auf azimutale Scans, Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem TEXSAN-Programmpaket der Molekular Structure Corporation (Direkte Methoden); alle Nichtwasserstoffatome, außer denen der Lösungsmittelmoleküle THF, wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffe wurden auf berechnete Positionen gesetzt, Voll-Matrix-Verfahren, verfeinerte Parameter 1064, $R = 0.0331$, $R_w = 0.0424$, GOF = 1.63, maximale Restelektronendichte 1.05 bzw. $-0.82 \text{ e}\AA^{-3}$. Das Molekül ist fehlgeordnet mit einem höheren und einem niedrigeren Besetzungsgrad von 0.9 bzw. 0.1. In der weniger häufigen Konfiguration (siehe Abb. 2 unten) werden Ta^* und $\text{Ru}2$ anstelle von Ta und $\text{Ru}1$ von $\text{S}1^*$ verbrückt; der Ta^* - $\text{Ru}2$ -Abstand beträgt $2.619(4) \text{ \AA}$, während der Ta^* - $\text{Ru}1$ -Abstand mit $3.206(5) \text{ \AA}$ länger ist. Wegen des geringen Besetzungsgrades konnten nur die beiden Atome Ta^* und $\text{S}1^*$ der weniger häufigen Konfiguration bestimmt werden. Diese Struktur wurde zweimal mit unterschiedlichen Kristallen gelöst (in Osaka und in Honolulu). Die etwas besseren Ergebnisse aus Osaka werden hier angegeben. Die Fehlordnungen in den beiden vermessenen Kristallen sind ähnlich. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 2 und 3 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57031, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Das Signal des Hydridoliganden in $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ erscheint bei $\delta = -17.75$ mit $J_{\text{PH}} = 26$ Hz in CD_2Cl_2 . P. S. Allman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143.

Untersuchungen zur Struktur und Kinetik von Zwischenstufen in Protonen-induzierten Kupplungen von Alkylidin- und Isocyanidliganden**

Von Cecilia M. Bastos, Nancy Daubenspeck und Andreas Mayr*

Professor Herbert D. Kaesz zum 60. Geburtstag gewidmet

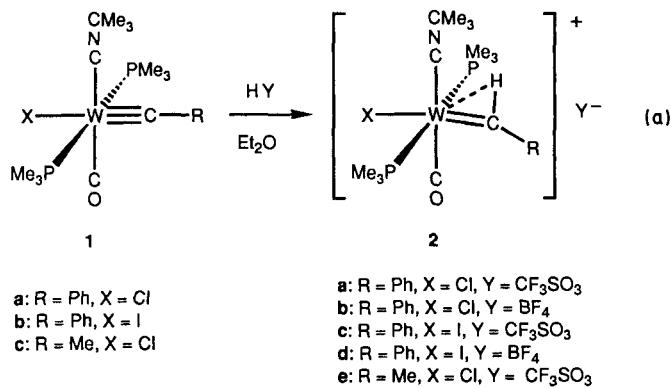
Protonen-induzierte Alkylidin-Isocyanid-Kupplungsreaktionen^[1, 2] gehören zu einer Klasse von Kupplungsreaktionen, deren Grundzüge gut verstanden sind^[3]. Die mechanistischen Details dieses Reaktionstyps sind hingegen wesentlich weniger genau bekannt. Einerseits werden N-protonierte Alkylidinisocyanid-Metallkomplexe als unmittelbare Vorstufen des Kupplungsschritts angenommen^[1, 2], andererseits konnte gezeigt werden, daß die Protonierung dieser Komplexe bevorzugt am Alkylidin-Kohlenstoffatom erfolgt^[2]. Diese Mitteilung befaßt sich mit den strukturellen Auswirkungen

[*] Prof. A. Mayr, Dr. C. M. Bastos, N. Daubenspeck
Department of Chemistry
State University of New York at Stony Brook
Stony Brook, NY 11794-3400 (USA)
Telefax: Int. + 516/632-7960

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 8921564 und CHE 9000884) gefördert. Wir danken Raju Subramanian und Prof. Stephen A. Koch für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Prof. Albert Haim für hilfreiche Diskussionen.

der Protonierung von Alkylidinisocyanid-Metallkomplexen und mit dem Mechanismus der Methanol-katalysierten Umwandlung von $\text{C}_{(\text{Alkylidin})}$ -protonierten Alkylidinisocyanid-Metallkomplexen in Aminoacetylen-Metallkomplexe.

Protoniert man die Komplexe **1a–c**^[4] in Ether mit Trifluormethansulfonsäure oder Tetrafluorborsäure, so entstehen die kationischen Alkylidinkomplexe **2** als unlösliche Feststoffe [Gl. (a)]. Die Molekülstrukturen der Komplexe **1a**



(Abb. 1) und **2b** (Abb. 2) wurden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt^[5]. Dabei entsprechen die Bindungsparameter von **1a** – wie erwartet – denen von Alkylidinkomplexen des Fischer-Typs^[6]. Die durch die Protonierung verursachten

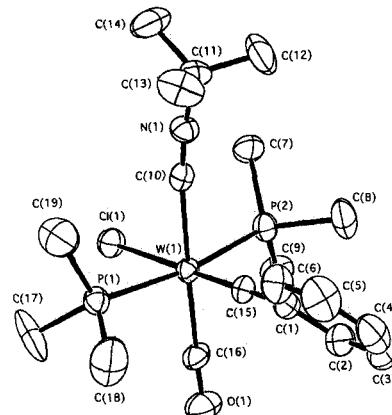


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{W}(1)\text{-C}(15) 1.82(1)$, $\text{W}(1)\text{-C}(10) 2.16(1)$, $\text{W}(1)\text{-C}(16) 1.98(1)$, $\text{W}(1)\text{-Cl}(1) 2.572(3)$, $\text{W}(1)\text{-P}(1) 2.480(3)$, $\text{W}(1)\text{-P}(2) 2.490(3)$, $\text{C}(15)\text{-C}(1) 1.44(1)$, $\text{W}(1)\text{-C}(15)\text{-C}(1) 179.3(8)$, $\text{C}(10)\text{-W}(1)\text{-C}(15) 89.7(4)$, $\text{C}(15)\text{-W}(1)\text{-C}(16) 89.2(4)$, $\text{P}(1)\text{-W}(1)\text{-P}(2) 168.64(9)$, $\text{Cl}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(10) 90.4(3)$, $\text{Cl}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(15) 179.2(3)$, $\text{Cl}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(16) 90.7(3)$.

Strukturveränderungen sind deutlich beim Überlagern der beiden Strukturen (Abb. 3) zu erkennen. Der protonierte Alkylidinligand in **2b** ist aus der Koordinationsstelle verschoben, die er in einem idealen oktaedrischen Koordinationspolyeder einnehmen würde, offensichtlich um die agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der gebildeten C-H-Bindung zu optimieren^[7]. Die Ebene, in der der Alkylidienligand liegt, ist annähernd diagonal zu den Koordinationsachsen der benachbarten Liganden, wobei die C15-H30-Bindung in Richtung des Isocyanidliganden und die Phenylgruppe in Richtung des Carbynylliganden zeigen.

Die Komplexe **2** sind in wasserfreiem CH_2Cl_2 thermisch mäßig stabil. In Gegenwart kleiner Mengen Methanol isome-

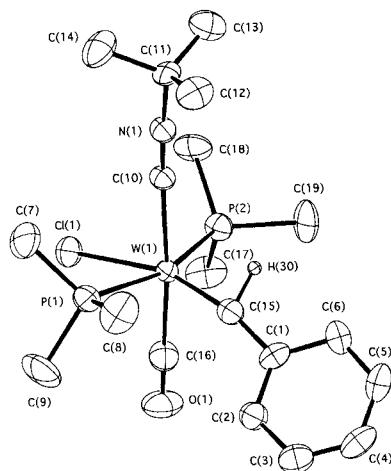


Abb. 2. Molekülstruktur des Kations von **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W(1)-C(15) 1.88(1), W(1)-C(10) 2.17(1), W(1)-C(16) 2.03(1), W(1)-Cl(1) 2.449(3), W(1)-P(1) 2.520(3), W(1)-P(2) 2.513(3), C(15)-C(1) 1.46(1), C(15)-H(30) 1.17(8), W(1)-H(30) 1.88(8); W(1)-C(15)-C(1) 167.8(8), C(10)-W(1)-C(15) 103.3(4), C(15)-W(1)-C(16) 81.3(4), P(1)-W(1)-P(2) 163.1(1), Cl(1)-W(1)-C(10) 91.9(3), Cl(1)-W(1)-C(15) 161.5(3), Cl(1)-W(1)-C(16) 83.4(3), W(1)-C(15)-H(30) 72(4).

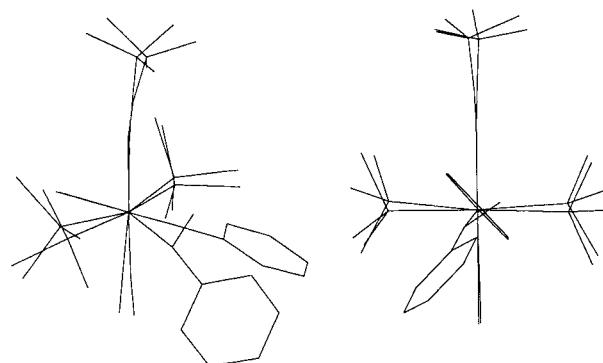
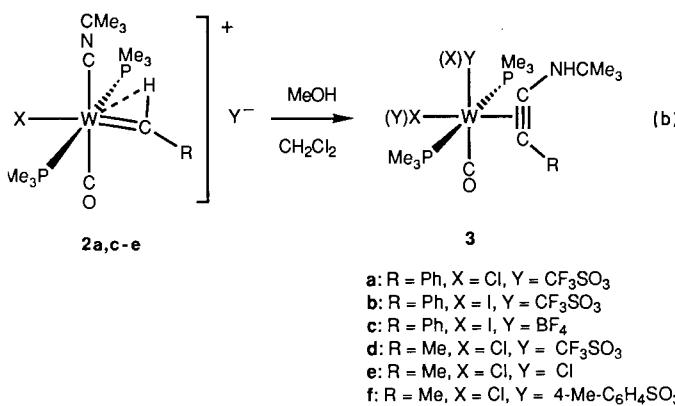


Abb. 3. Zwei Ansichten einer Überlagerung der Strukturen von **1a** und **2b**.

risieren sie glatt zu den Aminoacetylenkomplexen **3** [Gl. (b)], die isoliert und spektroskopisch charakterisiert wurden (siehe Experimentelles). Die relative Anordnung der Liganden X und Y wurde nicht ermittelt. Die Isomerisierungsreaktionen



sind pseudo-erster Ordnung; die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten oder relativen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Methanolkonzentration wurde für **2a** eine Sättigungskinetik ermittelt^[18]. Diese Ergebnisse deuten auf die reversible Bildung eines Addukts aus **2a** und Methanol. Um den Reaktionsmechanismus detail-

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k [s^{-1}] oder relative Reaktionsgeschwindigkeiten v für die Umwandlung der Komplexe **2** in die Komplexe **3** in CH_2Cl_2 . $[\text{MeOH}] = 1.97 \times 10^{-1} \text{ M}$.

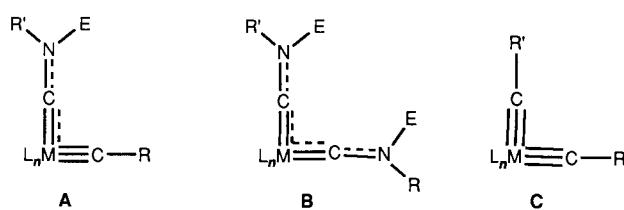
2	Y	X	R	k/v
2a	CF_3SO_3	Cl	Ph	6.5×10^{-4}
2c	CF_3SO_3	I	Ph	1.1×10^{-3}
2d	BF_4^-	I	Ph	3.2×10^{-4}
2e	CF_3SO_3	Cl	Me	7.3×10^{-5}
2f [a]	Cl	Cl	Me	< 1 min [b]
2g [a]	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$	Cl	Me	< 5 min [b]

[a] Siehe Experimentelles. [b] Bis Reaktionsende.

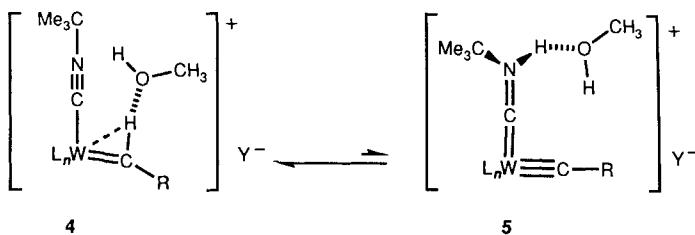
lierter zu erforschen, haben wir die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Strukturfaktoren getestet: a) Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich nur geringfügig bei Variation des Halogenliganden X. b) Die Reaktion läuft wesentlich langsamer ab, wenn anstelle der Phenylgruppe (R) eine Methylgruppe eingeführt wird. c) Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt sehr stark bei erhöhter Nucleophilie von Y zu.

N-protonierte Alkylidinisocyanid-Metallkomplexe, d.h. Alkylidin(aminomethylidin)-Metallkomplexe vom Typ **A**, wurden schon früher als unmittelbare Vorstufen des Protonen-induzierten Alkylidinisocyanid-Kupplungsschritts vorgeschlagen^[1, 2]. Bis(aminomethylidin)-Metallkomplexe **B** sind als Zwischenstufen von der verwandten Kupplung zweier Isocyanidliganden bekannt^[9, 10]. Filippou et al. synthetisierten stabile Komplexe vom Typ **B**, indem sie schrittweise Elektrophile (Alkylierung) an zwei Isocyanidliganden addierten, und zeigten, daß die Kupplung der beiden Aminomethylidinliganden durch die Zugabe von Nucleophilen bewirkt wird^[11]. Nimmt man an, daß die Protonierung des Isocyanidliganden auch bei Reaktion (b) die Aktivierung der Kupplungsreaktion bewirkt, dann muß ein reversibler Schritt, bei dem ein Proton im Alkylid-Methanol-Addukt auf den Isocyanidliganden übertragen wird, Teil des Reaktionsmechanismus sein. Wir schlagen vor, daß Methanol als Protonentransfer-Agens wirkt.

Ein Vorschlag für den Mechanismus des Protonentransfers ist im Schema 1 gezeigt^[12]. Aufgrund des C15-N1-Abstands von 4.12 Å in der Struktur von **2a** erscheint es sogar möglich, daß eine C-H-O-H-N-Wasserstoffverbrückte Anordnung aus Alkylidienligand, Methanol und Isocyanidligand am Protonentransferschritt beteiligt ist. Unter Annahme des in Schema 1 gezeigten Gleichgewichts kann die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit des Methyl-substituierten Komplexes **2e**, im Vergleich zu denjenigen von **2a**, wegen der erhöhten Basizität des Alkylidinkohlenstoffatoms in **2e** auf eine geringere Gleichgewichtskonzentration der Zwischenstufe **5** zurückgeführt werden. Die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Nucleophilie des Anions Y^- zeigt an, daß der eigentliche Kupplungsschritt durch einen nucleophilen Angriff von Y^- an der Zwischenstufe **5** eingeleitet wird^[13]. Die Alternative zu diesem Schritt wäre eine spontane Kupplung von Alkylidin- und Aminomethylidinliganden in **5**. In diesem Falle würde sich die Rolle des Anions Y^- auf das Auffangen des gebildeten Aminoacetylenkomplexes beschränken, wofür man einen



Schema 1. Postulierter Protonentransfermechanismus.



wesentlich geringeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit erwarten würde^[14].

Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme diskreter Alkylidin(aminomethylidin)-Metallkomplexe **A** als Zwischenstufen in Protonen-induzierten Alkylidin-Isocyanid-Kupplungsreaktionen. Bei der formalen Kupplung zweier Alkylidinliganden^[15] wurden keine diskreten Bis(alkylidin)komplexe **C** als Zwischenstufen postuliert, da solche Spezies sehr instabil sein sollten^[16, 17]. Die Beobachtung von Alkylidin-Isocyanid-Kupplungen in den Komplexen **2** in Gegenwart der „nicht-nucleophilen“ Ionen CF_3SO_3^- und BF_4^- zeigt deutlich, wie stark die Alkylidin(aminomethylidin)-Zwischenstufen **A** zur Kupplung aktiviert werden. Vor kurzem berichteten Lippard et al. über Hinweise auf ähnliche Zwischenstufen in Silylhalogenid-induzierten Kupplungen von Siloxymethylidin- und Carbonylliganden^[18].

Experimentelles

Alle kinetischen Experimente wurden unter Argon und unter absolutem Wasserausschluß durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde in ein konstantes Temperaturbad bei $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ eingetaucht. Die kinetischen Daten wurden durch Vermessen der Infrarot-Absorption der Carbonylbande der Alkylidinkomplexe **2** erhalten.

2: Komplex **1a** (0.107 g, 0.19 mmol) wird in 5 mL Ether gelöst. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (20 mL, 0.226 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Beim Aufwärmen auf 0°C bildet sich ein Niederschlag von **2a**, der durch Zentrifugieren abgetrennt wird. Das Produkt wird mit Ether (2×5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Komplexe **2b–e** wurden auf analoge Weise erhalten.

Spektroskopische Daten: Die IR-Spektren wurden in CH_2Cl_2 vermessen, die NMR-Spektren in CD_2Cl_2 . Die ersten $\tilde{\nu}$ -Werte der IR-Daten beziehen sich auf $\nu(\text{CNCMe}_3)$, die zweiten auf $\nu(\text{CO})$. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten geben den δ -Wert für das $\text{C}(\text{H})\text{R}$ -Proton an; die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten für das entsprechende $\text{C}(\text{H})\text{R}$ -Kohlenstoffatom.

2a: IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2189, 1993$; $^1\text{H-NMR}$ (-30°C): $\delta = -3.2$; $^{13}\text{C-NMR}$ (-30°C): $\delta = 230.8$ ($J(\text{C},\text{H}) = 67$ Hz). **2b:** IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2189, 1993$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.57$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 230.4$ ($J(\text{C},\text{H}) = 72$ Hz). **2c:** IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2186, 1987$. **2d:** IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2188, 1987$; $^1\text{H-NMR}$ (-30°C , CDCl_3): $\delta = -3.01$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 230.2$ ($J(\text{C},\text{H}) = 77$ Hz). **2e:** IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2187, 1992$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -2.53$; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 241.7$ ($J(\text{C},\text{H}) = 73$ Hz).

3: 0.075–0.15 mmol der Komplexe **2a, c–e** werden in 1 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit Methanol (8 μL , 1.97×10^{-1} mmol) versetzt. Aus der Reaktionslösung werden in regelmäßigen Zeitabständen Aliquote entnommen, und die IR-Spektren bei Raumtemperatur vermessen.

In einer Messreihe mit Komplex **2a** wird die Methanolkonzentration von 6.9×10^{-2} bis 9.8×10^{-1} M variiert. In zwei weiteren Experimenten wird vor der Zugabe von Methanol zu **2e** eine äquivalente Menge von NEt_4Cl (**2f**) und $\text{NEt}_4(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)$ (**2g**) hinzugefügt.

Spektroskopische Daten: Die IR-Daten beziehen sich auf $\nu(\text{CO})$, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten auf $\delta(\text{RCCHNCMe}_3)$. IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1947$ (**3a, 3b**), 1946 (**3c**), 1939, 1917 (**3d**), 1924 (**3e**), 1931 (**3f**); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 209.1, 206.8$ (**3a, 3b**), 210, 209, 203, 201 (zwei Isomere von **3c**), 212.5, 210.5 (**3d**), 206, 200 (**3e**), 207.5, 206.5 (**3f**).

Eingegangen am 23. November 1992 [Z 5696]

- [1] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1023.
- [2] A. Mayr, C. M. Bastos, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7797.
- [3] A. Mayr, C. M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 1.
- [4] a) A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee, D. Van Engen, *Organometallics* **1987**, *6*, 432; b) C. M. Bastos, Ph. D. Thesis, State University of New York at Stony Brook, **1991**.
- [5] Kristalle von **1a** wurden durch langsames Kühlen einer heißen Lösung von **1a** in Hexan erhalten. Kristallographische Daten für **1a**: $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{ClO}_2\text{NW}$, $M = 562.65$, $P1$ (Nr. 2), $a = 11.5645(6)$, $b = 11.6849(8)$, $c = 9.8517(6)$ Å, $\alpha = 108.838(5)$, $\beta = 100.921(5)$, $\gamma = 89.095(5)$, $V =$

1235.7(3) Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.512 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 50.16 \text{ cm}^{-1}$, 5348 unabhängige Reflexe beobachtet, $2\theta < 53.9^\circ$, $R = 0.039$, $R_w = 0.041$. Kristalle von **2b** wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine konzentrierte Lösung von **2b** in CH_2Cl_2 erhalten. Kristallographische Daten für **2b**: $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BClF}_4\text{OP}_2\text{NW}$, $M = 659.53$, $P2_1/n$ (Nr. 14), $\alpha = 13.834(3)$, $b = 13.647(7)$, $c = 14.597(7)$ Å, $\beta = 94.683(3)^\circ$, $V = 2747(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.595 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 45.44 \text{ cm}^{-1}$, 4574 unabhängige Reflexe beobachtet, $2\theta < 48.0^\circ$, $R = 0.037$, $R_w = 0.043$; alle Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), ω -2θ-Scan, empirische Absorptionskorrektur. (**2b**: Die Intensitäten von drei Reflexen, die in Abständen von 60 min vermessen wurden, nahmen um 27.40% ab und wurden linear korrigiert.) Strukturlösung mit Direkten Methoden, TEXRAY-Programme. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57032, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

- [6] G. Huttner, A. Frank, E. O. Fischer, *Isr. J. Chem.* **1977**, *15*, 133.
- [7] Die Bindungsparameter von Komplex **2b** sind vergleichbar mit entsprechenden Werten für die verwandten Komplexe a) [$\text{W}(\text{CHCMe}_3)\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$]: J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1739; b) [$\text{W}(\text{CHPh})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$]: A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee, D. Van Engen, *Organometallics* **1987**, *6*, 432.
- [8] Die graphische Darstellung von $1/k_{\text{het}}$ für **2a** in Abhängigkeit von $1/[\text{MeOH}]$ ergibt eine Gerade (Ordinatenabschnitt = 368 s; Steigung = 247 s M).
- [9] E. M. Carnahan, S. J. Lippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 699.
- [10] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C10.
- [11] A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkli, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *19*, 1167.
- [12] Die Deprotonierung des Alkylidinliganden, vermutlich der langsamste Schritt in jedem mechanistischen Modell für die gegenseitige Umwandlung von **4** und **5**, ist sehr schnell. Die Geschwindigkeit des H-D-Austauschs zwischen **2b** und CH_3OD ist zu schnell, um mit konventionellen spektroskopischen Methoden gemessen zu werden.
- [13] Eine Erhöhung der Konzentration von Y^- , $\text{Y} = \text{CF}_3\text{SO}_3(\text{NET}_4\text{CF}_3\text{SO}_3)$, führt zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von **2a**. Wahrscheinlich wird die effektive Konzentration von Methanol durch die Bildung eines Addukts aus Methanol und zugegebenem $\text{NET}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ vermindert.
- [14] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*, VCH, Weinheim, **1991**.
- [15] a) G. A. McDermott, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 580; b) A. Mayr, C. M. Bastos, N. Daubenspeck, G. A. McDermott, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1583.
- [16] a) C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 535; b) R. Hoffmann, C. N. Wilker, S. J. Lippard, J. L. Templeton, D. C. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 146.
- [17] D. C. Brower, J. L. Templeton, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5203.
- [18] J. D. Protasiewicz, A. Masschelein, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 808.

(η^1 -tp-Mn, η^5 -tp-Cr) \rightarrow (η^1 -tp-Cr, η^5 -tp-Mn)-Umlagerung eines Thiophen(tp)komplexes durch Dimetallaktivierung, eine neuartige Metallaustauschreaktion **

Von Thomas A. Waldbach, Petrus H. van Rooyen und Simon Lotz *

Reaktionen übergangsmetallkomplexierter Thiophene (tp) sind derzeit von großem Interesse. Eine Vielzahl von Bindungsarten von tp in Mono-, Di- und Trimettallkomplexen ist bekannt^[11]. Ein großer Teil der Forschungsarbeiten konzentriert sich auf Reaktionsmechanismen, die für die Hydrodesulfurierung petrochemischer Produkte relevant sein könnten^[2], und auf Verbindungen, die bestimmte optische Eigenschaften haben oder leitfähig sind^[3]. An Übergangsmetalle koordiniertes Thiophen geht viele interessante Reaktionen ein, beispielsweise die Insertion von Über-

[*] Prof. S. Lotz, T. A. Waldbach, P. H. van Rooyen
Department of Chemistry, University of Pretoria
Pretoria 0002 (Südafrika)

[**] π -Heteroatom-Komplexe, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Foundation for Research and Development, Pretoria, gefördert.