

Chem. Ber. 118, 3683 – 3699 (1985)

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von
Übergangsmetallkomplex-Reaktionen, XVIII¹⁾

Insertion von Diorganylcyanamiden in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung – präparative und kinetische Untersuchungen

Helmut Fischer* und Robert Märkl

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 15. Oktober 1984

Arylcarben(pentacarbonyl)-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{Ph})\text{R}^1]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{OMe}$), reagieren mit Diorganylcyanamiden, $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ ($\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{iPr}, \text{Ph}$), unter Einschiebung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Funktion in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung zu den $\{[(\text{Arylmethylen})\text{amino}](\text{diorganylamino})\text{carben}\}\text{pentacarbonyl}$ -Komplexen $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{NR}^2\text{R}^3)\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}^1]$. Die Reaktion erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, jeweils von erster Ordnung bezüglich der Komplex- und der Cyanamid-Konzentration. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit steigender Donatorstärke der Aminosubstituenten R^2 und R^3 geringfügig zu. Die Aktivierungsenthalpien sind niedrig ($\Delta H^\ddagger = 37.5$ bis $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), die Aktivierungsentropien stark negativ ($\Delta S^\ddagger = -123$ bis $-133 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Die Reaktion wird durch einen nucleophilen Angriff des Cyanamids über den Nitril-Stickstoff am Carbenkohlenstoffatom eingeleitet.

Kinetic and Mechanistic Investigations of Transition Metal Complex Reactions, XVIII¹⁾

Insertion of Diorganylcyanamides into the Metal-Carbene Bond – Preparative and Kinetic Investigations

Arylcarbene(pentacarbonyl) complexes, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{Ph})\text{R}^1]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{OMe}$), react with diorganylcyanamides, $\text{R}^2\text{R}^3\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ ($\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{iPr}, \text{Ph}$), via insertion of the $\text{C}\equiv\text{N}$ group into the metal-carbene bond to give $\{[(\text{arylmethylene})\text{amino}](\text{diorganylamino})\text{carbene}\}\text{pentacarbonyl}$ complexes, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{NR}^2\text{R}^3)\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}^1]$. The reaction follows a second-order rate law, first order each in the concentrations of the complex and the cyanamide. The rate constant increases slightly with increasing ability of the amino substituents R^2 and R^3 to donate electron density. The activation enthalpies are small ($\Delta H^\ddagger = 37.5$ to $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), the activation entropies are strongly negative ($\Delta S^\ddagger = -123$ to $-133 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). The reaction is initiated by nucleophilic attack of the cyanamide via the nitrile nitrogen at the carbene carbon.

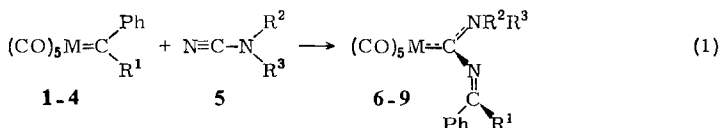
Carben-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{Ph})\text{R}^1]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}^1 = \text{OMe}, \text{Ph}$) reagieren mit elektronenreichen polaren Dreifachbindungssystemen wie Inaminen²⁾, Ethoxyacetylenen³⁾, Dimethylcyanamid⁴⁾, Organylcyanaten oder Alkylthiocyanaten⁵⁾ unter Einschiebung der Mehrfachbindung ($-\text{C}\equiv\text{C}-$ bzw. $-\text{C}\equiv\text{N}$) in die Metall-Carbenkohlenstoff-

Bindung und Bildung neuer Carben-Komplexe. Aus den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen der Reaktionen von [Aryl(methoxy)carben]pentacarbonyl-Komplexen des Chroms und Wolframs mit 1-(Diethylamino)-1-propin⁶⁾ sowie der Reaktionen von [Aryl(phenyl)carben]pentacarbonylwolfram-Komplexen mit Dimethylcyanamid⁷⁾ ließ sich ein assoziativer, bezüglich des Carben-Komplexes grenzorbitalkontrollierter Mechanismus ableiten. Die Reaktion wird durch einen nucleophilen Angriff des Mehrfachbindungssystems am Carbenkohlenstoffatom eingeleitet. Die durch Phenylacetylen erreichbare Aktivierung von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ für die Induktion der Metathese cyclischer Olefine wurde ebenfalls mit einer Einschiebung des Alkins in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung unter Bildung eines reaktiveren Carben-Komplexes erklärt^{8,9)}.

Wir untersuchten nun die Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{Ph})\text{R}^1]$ mit verschiedenen Diorganylecyanamiden. Da diese leicht zugänglich sind und in einem weiten Bereich systematisch variiert werden können, lassen sich somit die den Ablauf der Insertionsreaktion bezüglich des Nucleophils bestimmenden Faktoren gut studieren.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Die Carben-Komplexe **1–4** reagieren sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln mit den disubstituierten Cyanamiden **5a–g** unter Insertion der $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindung in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und Bildung der neuen $\{[(\text{Arylmethylen})\text{amino}](\text{diorganylamino})\text{carben}\}$ pentacarbonyl-Komplexe **6–9** [Gl. (1)]. Der Verlauf der Reaktion kann gut anhand des Farbumschlags der Lösung von Rot nach Gelb verfolgt werden.



	M	R ¹	5	R ²	R ³	5	R ²	R ³	Produkt
1, 6	Cr	OMe	a	Me	Me	e	Pr	Pr	6b–g
2, 7	Mo	OMe	b	Me	Et	f	iPr	iPr	7a, b, d
3, 8	W	OMe	c	Me	Ph	g	Ph	Ph	8b, d
4, 9	W	Ph	d	Et	Et				9b–g

Die gelben, kristallinen, diamagnetischen Verbindungen **6–9** sind in unpolaren Solventien wie Pentan schlecht, in polaren Solventien wie Diethylether oder Dichlormethan gut löslich. Unter Stickstoff sind sie bei Raumtemperatur stabil.

Die wichtigsten IR-Absorptionen sind in Tab. 1 zusammengestellt (**6a**, **8a** und **9a** wurden bereits beschrieben^{4b)}). Im Vergleich zu den Edukten sind alle $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen gleicher Rasse bei **6–9** entsprechend einem erhöhten σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des neuen Carbenliganden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Lage der $\text{C}(\text{Carben})\cdots\text{NR}^2\text{R}^3$ - und der $\text{N}=\text{C}$ -Streckschwingung ist nahezu unabhängig von der Art des Zentralmetalls und der Substituenten R^2 und R^3 . Beim Wechsel von $\text{R}^1 = \text{OMe}$ zu $\text{R}^1 = \text{Ph}$ (**8** \rightarrow **9**) beobachtet man hingegen eine starke Verschiebung der $\text{N}=\text{C}$ -Bande um ca. 55 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin.

Tab. 1. IR-Daten der Komplexe **6–9** in cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$ in Hexan; $\nu(\text{C}=\text{N})$ und $\nu(\text{C}\cdots\text{NR}^2\text{R}^3)$ als KBr-Preßling)

Komplex	$\nu(\text{CO}): A_1^{(2)}(\text{m})$	$B_1(\text{w})$	$A_1^{(1)}(\text{sh})$	$E(\text{vs, sh})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}\cdots\text{NR}^2\text{R}^3)$
6b	2056	1969	1935	1928	1924	1690
6c	2053	1966	1936	1930	1926	1700
6d	2054	1968	1935	1926	1924	1690
6e	2060	1971	1935	1930	1924	1665
6f	2056	1968	1935	1927	1922	1680
6g	2058	1968	1936	1934	1928	1700
7a	2065	1976	1939	1934	1929	1677
7b	2063	1975	1937	1933	1928	1680
7d	2062	1972	1939	1932	1924	1688
8b	2064	1967	1930	1926	1922	1680
8d	2063	1967	1932	1926	1921	1685
9b	2064	1967	1938	1926	1917	1635
9c	2064	1969	1935	1927	1923	1645
9d	2064	1968	1938	1927	1917	1635
9e	2064	1968	1940	1926	1915	1630
9f	2060	1968	1930	1926	1920	1635
9g	2062	1970	1935	1931	1925	1648

ab. 2. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **6b**, **7a**, **b** und **8d** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (δ -Werte in ppm, bezoge auf int. TMS)

Komplex	<i>N</i> -Alkyl-Protonen			OCH_3	C_6H_5
5b	NCH_2CH_3 <i>E</i> : 2.73 (q) <i>Z</i> : 3.64 (dq, 8 Hz)	(2H)	NCH_2CH_3 0.53 0.98	3.62 (s, 3H)	NCH_3 2.20 3.18
			(t, 3H)		(s, 3H)
7a	NCH_3 <i>E</i> : 2.15 (s, 3H) <i>Z</i> : 3.05 (s, 3H)			3.62 (s, 3H)	7.53 (m, 2H), 7.05 (m, 3H)
					7.43 (m, 3H)
7b	NCH_2CH_3 <i>E</i> : 2.73 (q) <i>Z</i> : 3.64 (dq, 9 Hz)	(2H)	NCH_2CH_3 0.57 0.98	3.62 (s, 3H)	NCH_3 2.22 3.10
			(t, 3H)		(s, 3H)
8d	NCH_2CH_3 <i>E</i> : 2.77 (q, 2H) <i>Z</i> : 3.66 (dq, 8 Hz, 2H)		NCH_2CH_3 0.67 (t, 3H) 1.05 (t, 3H)	3.63 (s, 3H)	7.55 (m, 2H), 7.05 (m, 3H)

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **6–8** beobachtet man jeweils ein Singulett für die Methoxy- und ein Multiplett für die Phenylgruppe (Tab. 3). Daraus folgt, daß nur ein Isomeres bezüglich der $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung vorliegt. Dabei dürfte es sich um dasjenige Isomere handeln, bei dem der Carbenkohlenstoff in *E*-Stellung zur Methoxygruppe und die Methylgruppe der partiellen $\text{C}\cdots\text{O}$ -Doppelbindung antiperiplanar zur Phenylgruppe steht, so daß eine Wechselwir-

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten der Komplexe 6–9 in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (δ -Werte in ppm, bezogen auf $[\text{D}_6]\text{Aceton}$)

Komplex	<i>N</i> -Alkyl- und <i>N</i> -Aryl-Protonen		OCH_3	C_6H_5
6b	NCH_2CH_3 <i>E</i> : 3.62 (q) <i>Z</i> : 4.24 (dq, 3 Hz)	NCH_2CH_3 1.20 (t, 3H) 1.50 (t, 3H)	NCH_3 3.11 (s, 3H) 3.75 (s, 3H)	7.60 (m, 5H)
6c	NC_6H_5 <i>E</i> : 7.33 (m, 5H) <i>Z</i> : 7.62 (m, 5H)	NCH_3 3.53 (s, 3H) 3.66 (s, 3H)	4.16 (s, 3H) 4.07 (s, 3H)	7.62 (m, 5H)
6d	NCH_2CH_3 <i>E</i> : 3.52 (q, 2H) <i>Z</i> : 4.24 (dq, 2 Hz, 2H)	NCH_2CH_3 1.19 (t, 3H) 1.49 (t, 3H)	4.10 (s, 3H)	7.72 (m, 5H)
6e	$\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ <i>E</i> : 3.50 (t, 2H) <i>Z</i> : 4.00 (t, 2H)	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1.63 (m, 2H) 1.90 (m, 2H)	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 0.97 (t, 3H) 1.15 (t, 3H)	7.60 (m, 5H)
6f	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ <i>E</i> : 4.01 (m, 1H) <i>Z</i> : 5.21 (m, 1H)	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ 1.38 (dd, 6H) 1.54 (dd, 6H)	4.11 (s, 3H)	7.65 (m, 5H)
6g	NC_6H_5 <i>E</i> : 7.36 (s, 5H) <i>Z</i> : 7.46–7.93 (m, 5H)		3.83 (s, 3H)	7.46–7.93 (m, 5H)
7a	NCH_3 <i>E</i> : 3.13 (s, 3H) <i>Z</i> : 3.73 (s, 3H)		3.98 (s, 3H)	7.57 (m, 5H)
7b	NCH_2CH_3 <i>E</i> : 3.60 (q) <i>Z</i> : 4.17 (dq, 4 Hz)	NCH_2CH_3 1.18 (t, 3H) 1.48 (t, 3H)	NCH_3 3.11 (s, 3H) 3.73 (s, 3H)	7.63 (m, 5H)
7d	NCH_2CH_3 <i>E</i> : 3.55 (q, 2H) <i>Z</i> : 4.15 (dq, 3 Hz, 2H)	NCH_2CH_3 1.20 (t, 3H) 1.50 (t, 3H)	4.05 (s, 3H)	7.63 (m, 5H)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Komplex	N-Alkyl- und N-Aryl-Protonen		OCH ₃	C ₆ H ₅
8b	NCH ₂ CH ₃ E: 3.60 (q) Z: 4.16 (dq, 3 Hz)	(2H) NCH ₂ CH ₃ 1.22 (t, 3H) 1.50 (s, 3H)	NCH ₃ 3.13 (s, 3H) 3.73	7.62 (m, 5H)
8d	NCH ₂ CH ₃ E: 3.56 (q, 2H) Z: 4.13 (dq, 3 Hz, 2H)	NCH ₂ CH ₃ 1.25 (t, 3H) 1.52 (t, 3H)	4.03 (s, 3H) 4.05 (s, 3H)	7.63 (m, 5H)
9b	NCH ₂ CH ₃ E: 3.64 (q, 2H) Z: 4.13	NCH ₂ CH ₃ 1.36 (t, 3H) 1.48 (t, 3H)	NCH ₃ 3.23 (s, 3H) 3.72	7.64 (s, 10H)
9c	NC ₆ H ₅ 7.55 (s, 5H)	NCH ₃ 3.63 (s, 3H)		7.73 (s, 10H)
9d	NCH ₂ CH ₃ E: 3.67 (q, 2H) Z: 4.16 (q, 2H)	NCH ₂ CH ₃ 1.38 (t, 3H) 1.46 (t, 3H)		7.70 (s, 10H)
9e	NCH ₂ C ₂ H ₅ E: 3.63 (t, 2H) Z: 4.03 (t, 2H)	NCH ₂ CH ₂ CH ₃ 1.43 (m, 4H)	NCH ₂ CH ₂ CH ₃ 0.87 (t, 3H) 1.07 (t, 3H)	7.79 (s, 10H)
9f	NCH(CH ₃) ₂ E: ^{a)} Z:	NCH(CH ₃) ₂ 1.34 (dd, 6H) 1.54 (dd, 6H)		7.83 (s, 10H)
9g	NC ₆ H ₅ 7.56 (m)			7.56 (m)

^{a)} Nicht beobachtet.

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **6b**, **7b** und **9b–g** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -30°C (δ -Werte in ppm, bezogen auf $\text{O}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$)

Komplex	C(Carben)	CO_{tr}	CO_{as}	N=C	C-Phenyl	N-R	E	Z	OCH_3
6b	228.3 227.6	221.6	216.7	140.9	131.1; 130.1; 129.2; 128.6; 127.8	NCH_3 NCH_2CH_3 NCH_2CH_3	52.9 43.1 10.8	46.9 12.1	36.1
7b	222.7	202.1	205.1	141.6	131.1; 130.0; 128.9; 127.9	NCH_3 NCH_2CH_3 NCH_2CH_3	53.0 44.3 10.9	54.2 45.9 12.2	35.0
9b	214.2	201.0	197.2	146.7	135.2; 130.1; 129.1; 127.7	NCH_3 NCH_2CH_3 NCH_2CH_3	36.1 12.3	55.0	
9c	220.0	202.3	198.0	147.9	136.4; 131.2; 130.0; 128.8; 127.5	$\text{N}-\text{C}-1(\text{C}_6\text{H}_5)$ NCH_3	43.1	149.8	
9d	213.8	201.3	197.6	145.9	135.4; 130.3; 129.4; 127.8	NCH_2CH_3 NCH_2CH_3	43.6 10.2	52.6 13.2	
9e	215.1	201.5	197.7	145.6	135.3; 130.4; 129.2; 127.9	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	50.5 18.8 9.7	59.4 21.8 10.2	
9f	209.4	201.5	198.2	144.4	134.9; 130.2; 127.9	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	49.9 18.7	63.3 19.4	
9g	218.9	202.0	196.9	147.6	134.2; 130.4; 129.4; 128.1; 127.3; 125.2	$\text{N}-\text{C}-1(\text{C}_6\text{H}_5)$	143.2	144.3	

kung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und den freien Elektronenpaaren am Sauerstoff ausgeschlossen wird. Eine analoge Anordnung wurde bei der Röntgenstrukturanalyse von **6a** festgestellt^{4b)}. Sie ist auch aufgrund von NMR-Untersuchungen an Iminoethern^{10,11)} als die stabilere anzusehen.

In **9** ergeben die aromatischen Protonen der Methylenaminofunktion ein Singulett. Aufgrund des hohen π -Anteils der C(Carben)–NR²R³-Bindung liegen die Aminocarben-Komplexe **6–9** bereits bei Raumtemperatur als stabile *E,Z*-Isomere bezüglich dieser Bindung vor. Die Protonenresonanzen der Substituenten in *Z*-Stellung erscheinen dabei wegen der anisotropen Einflüsse der benachbarten Carbonylliganden bei tieferem Feld als diejenigen der Substituenten in *E*-Stellung. Die Konfigurationsbestimmung erfolgte in Analogie zu den Carbonsäureamiden¹²⁾ durch die lösungsmittelabhängige chemische Verschiebung der *N*-Alkyl-Protonen in **6b**, **7a, b** und **8d** (Tab. 2). Bei **6b** erfolgt keinerlei Verbreiterung der Signale der Aminofunktion bis zu einer Temperatur von 110°C. Die Barriere für die Rotation um die C(Carben)–NR²R³-Bindung konnte somit nicht bestimmt werden.

Der formale Ersatz der Phenyl- und der Methoxygruppe am Carbenkohlenstoffatom von **1–4** durch Gruppierungen mit einer beträchtlich größeren π -Donorfähigkeit in **6–9** sollte zu einer starken Erniedrigung der positiven Partialladung am Carbenkohlenstoff führen. Entsprechend beobachtet man dessen Resonanz im ¹³C-NMR-Spektrum von **6b** und **9b–g** bei höherem Feld als bei den jeweiligen Edukten **1** (C(Carben): $\delta = 351.4^{13)}$ und **4** (C(Carben): $\delta = 357.9^{14)}$. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms der Methylenaminofunktion ist gegenüber derjenigen von vergleichbaren organischen Molekülen¹⁵⁾ zu höherem Feld verschoben (Tab. 4).

Die Massenspektren der Verbindungen **7a–d** und **9b–f** zeigen jeweils neben dem Molekülpeak die für (CO)₅ML-Komplexe typische konsekutive Abspaltung der fünf CO-Liganden. Mit Ausnahme von **7a** bildet der [M – 5CO]⁺-Peak bei allen Komplexen das intensivste Signal im Spektrum.

Kinetische Untersuchungen

Die Reaktion des Carben-Komplexes **4** mit den Cyanamiden **5b, e** und **f** wurde kinetisch unter Bedingungen pseudoerster Ordnung (Verhältnis [5]:[4] ≥ 10) in Methylcyclohexan vermessen. In Tab. 5 sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} zusammengestellt. Beim Auftragen von k_{ps} gegen die Cyanamidkonzentration resultieren jeweils Gerade, die jedoch nicht in allen Fällen durch den Nullpunkt gehen. Die Umsetzung von **4** mit **5** kann somit allgemein durch ein additives Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden [Gl. (2)].

$$-\frac{d[4]}{dt} = k' \cdot [4] + k'' \cdot [4] \cdot [5] \quad \text{mit} \quad k_{ps} = k' + k'' \cdot [5] \quad (2)$$

Bei tiefen Temperaturen verschwindet der Term 1. Ordnung weitgehend, um mit zunehmender Untersuchungstemperatur an Bedeutung zu gewinnen. Im Vergleich zum Term 2. Ordnung ist die relative Bedeutung von $k' \cdot [4]$ jedoch selbst

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} der Umsetzung von 4 mit 5 in Methylcyclohexan ($[4] = 0.1 \text{ mmol/l}$)

R^2 R^3	Temp. (°C)	$[5]$ (mmol · l ⁻¹)	$k_{ps} \cdot 10^3$ (s ⁻¹)	R^2 R^3	Temp. (°C)	$[5]$ (mmol · l ⁻¹)	$k_{ps} \cdot 10^3$ (s ⁻¹)
Me Et	15.2	8.48	0.707	Pr Pr	37.2	1.77	1.04
		12.0	1.02			3.54	1.98
		15.5	1.32			5.31	2.93
		19.1	1.67			7.08	3.88
Me Et	19.6	8.48	0.965	Pr Pr	44.1	1.77	1.54
		12.0	1.34			3.54	2.87
		15.5	1.78			5.31	4.07
		19.1	2.24			7.08	5.45
Me Et	25.4	5.20	0.816	iPr iPr	19.2	2.98	0.537
		7.37	1.18			5.65	1.03
		9.53	1.52			8.51	1.57
		11.7	1.87			11.5	2.11
Me Et	29.9	5.20	1.08	iPr iPr	24.2	2.98	0.725
		8.67	1.82			5.75	1.38
		9.53	2.01			8.51	2.10
		11.7	2.45			11.5	2.77
Me Et	34.5	4.33	1.21	iPr iPr	31.1	2.98	1.13
		7.37	2.09			5.75	2.13
		9.53	2.68			8.51	3.17
		11.7	3.28			11.5	4.24
Pr Pr	20.6	2.98	0.617	iPr iPr	39.3	3.16	1.84
		5.74	1.18			6.10	3.53
		8.50	1.76			9.04	5.18
		11.5	2.47			12.2	6.92
Pr Pr	25.0	2.98	0.796	iPr iPr	44.8	2.26	1.84
		5.74	1.57			4.52	3.53
		8.50	2.35			6.78	5.15
		11.5	3.19			9.03	6.91
Pr Pr	29.8	3.09	1.08				
		5.98	2.12				
		8.50	3.12				
		11.5	4.25				

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k'' der Umsetzung von **4** mit **5** in Methylcyclohexan ($[4] = 0.1 \text{ mmol/l}$)

R^2 R^3	Temp. (°C)	k'' ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	R^2 R^3	Temp. (°C)	k'' ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Me	15.2	0.090	iPr	19.2	0.185
Et	19.6	0.121	iPr	24.2	0.242
	25.4	0.163		31.1	0.366
	29.9	0.211		39.3	0.562
	34.5	0.281		44.8	0.746
Pr	20.6	0.217			
Pr	25.0	0.281			
	29.8	0.379			
	37.2	0.535			
	44.1	0.731			

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k'' der Umsetzung von **4** mit **5** in Methylcyclohexan bei 20°C und Aktivierungsparameter (95%-Vertrauensgrenzen in Klammern)

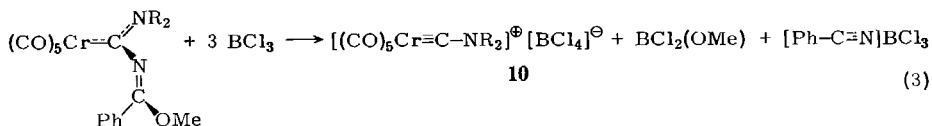
R^2 R^3	k'' ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\lg A$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔH^\ddagger ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS^\ddagger ($J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Me	0.0835	6.3	41.3 (1.9)	38.8 (1.4)	-133 (5)
Me ⁿ					
Me	0.120	5.6	43.0 (2.2)	40.6 (2.2)	-124 (8)
Et					
iPr	0.192	6.7	42.4 (0.9)	39.8 (0.8)	-123 (3)
iPr					
Pr	0.214	6.5	40.0 (2.3)	37.5 (2.3)	-130 (7)
Pr					

bei den hohen Temperaturen des untersuchten Bereichs gering. Der Zusammenhang zwischen $\lg(k''/T)$ und $1/T$ ist innerhalb des jeweils vermessenen Temperaturbereichs linear (siehe Tab. 6). Die daraus errechneten Aktivierungsparameter sind in Tab. 7 zusammengefaßt: Die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger sind mit 37.5 bis 40.6 kJ · mol⁻¹ niedrig, die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger hingegen stark negativ (–123 bis –133 J · mol⁻¹ · K⁻¹).

Diese Werte deuten auf einen geschwindigkeitsbestimmenden assoziativen Reaktionsschritt hin. Die für 20°C errechneten k'' -Werte sind ebenfalls in Tab. 7 enthalten. Es zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen in der Reihe $\text{NR}^2\text{R}^3 = \text{NMe}_2, \text{NMeEt}, \text{N}(\text{iPr})_2, \text{NPr}_2$ zunimmt. Die $\lg k''$ -Werte korrelieren mit der Summe der Taft-Konstanten¹⁶⁾ $\sigma(\text{R}^2) + \sigma(\text{R}^3)$ für die beiden *N*-Substituenten R^2 und R^3 (Korrelationskoeffizient: 0.999), d. h., mit zunehmender Donatorstärke von R^2 und R^3 steigt die Reaktionsgeschwindigkeit an. Der Effekt ist jedoch gering.

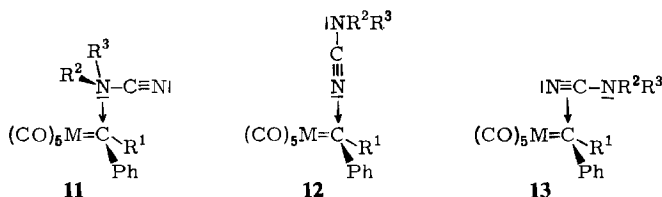
Diskussion

Die Insertion von Diorganylcyanamiden in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung bietet aufgrund der weiten Variationsmöglichkeit von Zentralmetall und Substituenten R^1 , R^2 und R^3 einen einfachen und mit sehr guten Ausbeuten verbundenen Zugang zu einer Vielzahl neuer Carben-Komplexe. Auf diesem Wege lassen sich auch Diisopropyl-, Methylphenyl- oder Diphenylaminocarben-Komplexe synthetisieren, die wegen der großen Raumbeanspruchung oder der geringen Basizität der Amine durch Aminolyse bisher nicht zugänglich waren¹⁷⁾. Da die Verbindungen des Typs **6–8** mit $\text{R}^1 = \text{OMe}$ durch Lewis-Säure-induzierte Fragmentierung mit BCl_3 entsprechend Gl. (3) leicht und mit hohen Ausbeuten in kationische Aminocarbin-Komplexe **10** übergeführt werden können¹⁸⁾, die wiederum durch Addition von Nucleophilen zu einer großen Zahl verschiedener Aminocarben- und Aminocarbin-Komplexe umgesetzt werden können¹⁹⁾, kommt dem variablen Syntheseweg von Gl. (1) besondere Bedeutung zu.



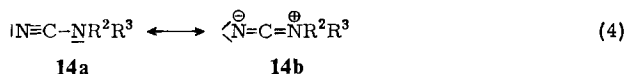
Aus den kinetischen Ergebnissen läßt sich ein assoziativer Mechanismus ableiten. Aus früheren Untersuchungen der Reaktion von **5a** mit in *para*-Stellung substituierten Derivaten von **4**⁷⁾ konnte gefolgert werden, daß der Angriff des Cyanamids am Carbenkohlenstoffatom erfolgen muß. Dies steht im Einklang mit MO-Berechnungen²⁰⁾, aus denen folgt, daß das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) energetisch isoliert und räumlich vorwiegend am Carbenkohlenstoff lokalisiert ist. Unklar blieb jedoch die relative Orientierung von Carben-Komplex und Cyanamid während des nucleophilen Angriffs, da die Cyanamide drei nucleophile Zentren aufweisen (vgl. Schema 1; **11–13**).

Schema 1



Dem Photoelektronen-Spektrum von Dimethylcyanamid (**5a**) zufolge besitzt das freie Elektronenpaar am Aminostickstoff das niedrigste vertikale Ionisierungspotential, d. h., es stellt das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) dar. Energetisch tieferliegend folgen das in der Molekülebene liegende π_{CN} -Orbital, das freie Elektronenpaar am $\text{C}\equiv\text{N}$ -Stickstoff und schließlich das zweite π_{CN} -MO²¹⁾. Ein Reaktionsablauf mit einem Angriff von **5** über das HOMO entsprechend **11** kann ausgeschlossen werden, da er lediglich zu einer Addition führen würde. Solche Cyanamidaddukte konnten bisher weder präparativ noch spektroskopisch nachgewiesen werden. Vergleichbare Addukte mit Phosphanen oder bestimmten tertiären Aminen²²⁾ lassen sich hingegen isolieren.

Bei einem Angriff nach **13** ist im Gegensatz zu einem nach **12** mit einer starken Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den sterischen Anforderungen der beiden Substituenten R^2 und R^3 zu rechnen. Der Befund, daß **4** mit $(\text{iPr})_2\text{NCN}$ (**5f**) schneller als mit Me_2NCN (**5a**) reagiert, sowie die gute Korrelation zwischen den $\lg k'$ -Werten und der Summe der Taft-Konstanten für R^2 und R^3 deuten somit darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Nucleophilie von **5** bestimmt wird. Die plausibelste Anordnung beim Angriff von **5** an **4** ist somit **12**. Eine geringe Einmischung von **13** — entsprechend der Grenzstruktur **14b** — ist jedoch wahrscheinlich.



Diese Schlußfolgerung steht im Einklang mit den Ergebnissen der unter kinetischer Kontrolle verlaufenden Addition von Lewis-Säuren wie $\text{H}^+ + ^{23)}$ oder BF_3 ²⁴⁾ an den Cyanstickstoff von R_2NCN . Damit ergibt sich der in Schema 2 skizzierte Reaktionsablauf.

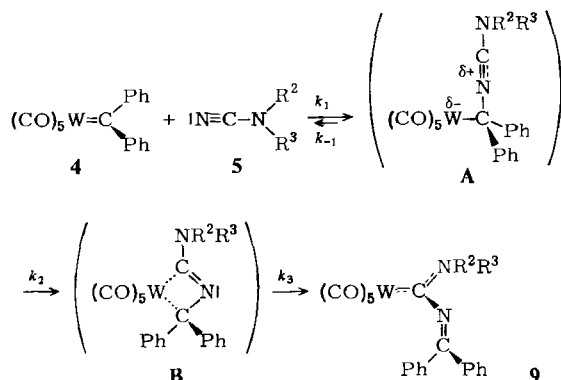
Unter Verwendung der Bodenstein-Näherung erhält man hierfür das Geschwindigkeitsgesetz (5), für das im wesentlichen zwei Grenzfälle von Bedeutung sind.

$$-\frac{d[\mathbf{4}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} [\mathbf{4}] \cdot [\mathbf{5}] \quad (5)$$

(a) $k_{-1} \gg k_2$ (die Abspaltung des Cyanamids aus **A** unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen erfolgt wesentlich schneller als die Weiterreaktion von **A** zu **B**): $k'' = k_1 k_2 / k_{-1}$.

(b) $k_{-1} \ll k_2$ (der Schritt $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ ist schneller als $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{4} + \mathbf{5}$): $k'' = k_1$.

Schema 2

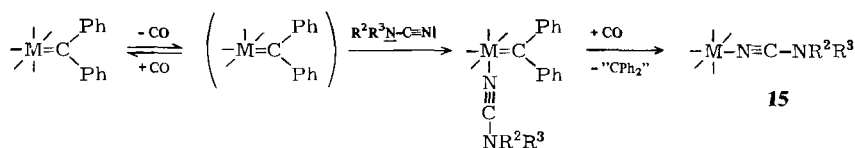


Eine grobe Abschätzung des Frequenzfaktors für die Insertionsreaktion unter Verwendung üblicher Werte für A_1 , A_2 und A_{-1} ²⁵⁾ ergibt, daß nur der Fall (a) mit den aufgefundenen niedrigen Werten für $\lg A^\ddagger$ von 6.3 bis 6.8 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ zu vereinbaren ist. Für einen Übergangszustand, der weitgehend **B** (bereits starke Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Funktion und dem Zentralmetall, geringe Ladungstrennung) ähnlich ist, sprechen auch der geringe Einfluß der Aminosubstituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit (**4** reagiert mit **5e** nur 2.56 mal schneller als mit **5a**⁷⁾) und der sehr kleine und unspezifische Solvenseffekt. Ähnlich geringe Einflüsse des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskonstante und stark negative Aktivierungsentropien von ca. 140 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ beobachtet man z. B. auch bei den konzertiert ablaufenden Diels-Alder-Reaktionen²⁶⁾, bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen²⁷⁾ sowie für die Addition von Dihydropyran an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von Diphenylketen²⁸⁾. Im Gegensatz dazu findet man bei den über eine zwitterionische Zwischenstufe erfolgenden $[2+2]$ -Cycloadditionen von Enolethern mit Tetracyanethylen einen starken Solvenseffekt und stärker negative ΔS^\ddagger -Werte²⁹⁾. Auf einen metallacyclischen Übergangszustand entsprechend **B** deuten auch die Ergebnisse von MO-Berechnungen hin, die an dem Modellsystem $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2]/\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ durchgeführt wurden³⁰⁾.

Die parallel zur Insertionsreaktion erfolgende Reaktion erster Ordnung [siehe Gl. (2)], deren Bedeutung mit zunehmender Untersuchungstemperatur zunimmt, kann auf eine dissoziativ ablaufende $\text{CO}/5$ -Substitution zurückgeführt werden. Für die intermediäre Bildung eines Tetracarbonyl(cyanamid)(diphenylcarben)-Komplexes gibt es infrarotspektroskopische Hinweise. Diese Verbindung ist jedoch unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und reagiert unter „Abspaltung“ des Diphenylcarben-Liganden und Anlagerung von CO zu einem Pentacarbonyl(cyanamid)-Komplex weiter (Schema 3).

Im Fall des vergleichsweise wenig basischen Diphenylcyanamids (**5g**) konnte der entsprechende Komplex **15** ($\text{M} = \text{W}$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$) in reiner Form isoliert werden (siehe Experimenteller Teil). Für die Bildung der Cyanamid-Komplexe über die Reaktionsfolge von Schema 3 spricht auch das Ergebnis eines Markie-

Schema 3



rungsexperiments. Wird **4** mit **5g** unter ^{13}CO (95% angereichert) in Methylcyclohexan umgesetzt (50°C , 2 h), so findet man, daß

- das Insertionsprodukt **9g** ca. 15% $\text{cis}-(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{W}[\text{C}(\text{NPh}_2)-\text{N}=\text{CPh}_2]$ enthält (entstanden aus **5g** und $\text{cis}-(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{W}[\text{CPh}_2]$, das wiederum durch $\text{CO}/^{13}\text{CO}$ -Austausch aus **4** gebildet wird),
- der Cyanamid-Komplex hingegen zu über 50% aus $\text{cis}-(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{W}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{NPh}_2$ besteht.

Der dissoziative und der assoziative Reaktionsweg sind somit als zu verschiedenen Produkten führende Konkurrenzreaktionen zu betrachten, wobei die Bedeutung der Reaktion 2. Ordnung durch die Wahl der Bedingungen (Temperatur, Konzentration und Basizität von **5**) beeinflußt werden kann.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln sowie Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz ausgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) mit N_2 gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 580. – ^1H -NMR-Spektren: Jeol PMX-60. – ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX 60. – Massenspektren: Varian MAT 311A. – UV/VIS-Spektren: Cary 17D.

Ausgangverbindungen: **1**³¹⁾, **2**³²⁾, **3**³²⁾, **4**^{14,33)} und **5b–g**³⁴⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt, **5a** war ein Produkt der Fa. Fluka.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **6–9**

Variante A: Eine Lösung von 3.0 mmol Carben-Komplex (**1–4**) und 3.0 mmol Cyanamid (**5**) in 3 ml Diethylether wird gerührt (Reaktionstemperatur und -zeit siehe Tab. 8). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird der orange Rückstand mehrmals mit je 3 ml Pentan digeriert bzw. an SiO_2 mit Diethylether/Dichlormethan (5:1) chromatographiert. Die zweite, gelbe Zone enthält das Produkt, das man nach Abziehen des Solvens i. Hochvak. noch aus Diethylether/Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle.

Variante B: 3.0 mmol Carben-Komplex (**1–4**) und 3.0 mmol Cyanamid (**5**) in 50 ml Hexan werden mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Ende der Umsetzung wird die Reaktionslösung auf -78°C abgekühlt und dekantiert. Nach dreimaligem Digerieren des gelben Niederschlages mit jeweils 3 ml Pentan wird dieser noch aus Diethylether/Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle.

Tab. 8. Reaktionsbedingungen, analytische Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Komplexe 6-9

	Vari- ante	Reaktions- temp. (°C)	Reaktions- dauer (h)	Ausb. in %, bez. auf 1-4	Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse	Analyse				
							C	H	N	O	M
6b	Pentacarbonyl{(ethylmethylamino)- [(methoxyphenylmethyl)- amino]carben}chrom(0)	A	RT	79	67-68	C ₁₇ H ₁₆ CrN ₂ O ₆ Ber. 396.3	Ber. 51.52 Gef. 51.50	4.07 4.14	7.07 7.02	24.22 24.17	13.12 13.11
6c	Pentacarbonyl{[(methoxyphenyl- methyl)amino]methylphenyl- amino}carben}chrom(0)	B	70	82	141 (Zers.)	C ₂₁ H ₁₆ CrN ₂ O ₆ Ber. 444.4	Ber. 56.76 Gef. 56.87	3.63 3.69	6.30 6.22	21.60 21.39	11.70 10.97
6d	Pentacarbonyl{(diethylamino)- [(methoxyphenylmethyl)- amino]carben}chrom(0)	A	RT	45	68 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ CrN ₂ O ₆ Ber. 410.4	Ber. 52.68 Gef. 52.66	4.42 4.45	6.83 7.02	23.39 23.12	12.67 12.63
6e	Pentacarbonyl{(dipropylamino)- [(methoxyphenylmethyl)- amino]carben}chrom(0)	A	RT	69	76 (Zers.)	C ₂₀ H ₂₂ CrN ₂ O ₆ Ber. 438.4	Ber. 54.79 Gef. 54.86	5.06 5.33	6.39 6.31	21.90 21.55	11.86 11.59
6f	Pentacarbonyl{(diisopropylamino)- [(methoxyphenylmethyl)- amino]carben}chrom(0)	A	RT	78	109 (Zers.)	C ₂₀ H ₂₂ CrN ₂ O ₆ Ber. 438.4	Ber. 54.79 Gef. 54.77	5.06 5.19	6.39 6.42	21.90 21.86	11.86 11.65
6g	Pentacarbonyl{(diphenylamino)- [(methoxyphenylmethyl)- amino]carben}chrom(0)	B	70	87	116-117	C ₂₆ H ₁₈ CrN ₂ O ₆ Ber. 506.4	Ber. 61.66 Gef. 61.34	3.58 3.79	5.53 5.44	18.96 19.37	10.27 10.06
7a	Pentacarbonyl{(dimethylamino)- [(methoxyphenylmethyl)- amino]carben}molybdän(0)	A	RT	75	66-67	C ₁₆ H ₁₄ MoN ₂ O ₆ Ber. 426.2 Gef. 428 (MS) ¹⁾	Ber. 45.09 Gef. 45.00	3.31 3.09	6.57 6.53	22.52 22.43	22.51 23.41
7b	Pentacarbonyl{(ethylmethylamino)- [(methoxyphenylmethyl)- amino]carben}molybdän(0)	A	RT	76	64-65	C ₁₇ H ₁₆ MoN ₂ O ₆ Ber. 440.3 Gef. 442 (MS) ¹⁾	Ber. 46.38 Gef. 46.36	3.66 3.75	6.36 6.36	21.80 22.01	21.79 22.41
7d	Pentacarbonyl{(diethylamino)- [(methoxyphenylmethyl)- amino]carben}molybdän(0)	A	RT	79	74-75	C ₁₈ H ₁₈ MoN ₂ O ₆ Ber. 454.3 Gef. 456 (MS) ¹⁾	Ber. 47.59 Gef. 47.62	3.99 3.92	6.17 6.17	21.13 21.30	21.12 21.91

Tab. 8 (Fortsetzung)

Vari- ante	Reaktions- temp. (°C)	Reaktions- dauer (h)	Ausb. in %, bez. auf 1-4	Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse	Analyse			
						C	H	N	O
8b	A	RT	69	61-62	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₆ W Ber. 528.2	Ber. 38.66 Gef. 38.64	3.05 3.14	5.30 5.43	18.17 18.15
8d	B	70	48	82-83	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₆ W Ber. 543.5	Ber. 39.78 Gef. 39.58	3.56 3.33	5.15 5.19	17.66 17.68
9b	A	0	76	91-92	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₅ W Ber. 574.3	Ber. 46.00 Gef. 46.16	3.16 3.21	4.88 4.89	13.93 14.19
9c	A	0	65	120-121	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₅ W Ber. 622.3	Ber. 50.18 Gef. 50.14	2.92 2.94	4.50 4.55	12.86 12.81
9d	A	RT	58	130 (Zers.)	C ₃₁ H ₂₀ N ₂ O ₅ W Ber. 588.3	Ber. 46.96 Gef. 46.98	3.42 3.48	4.76 4.66	13.59 13.31
9e	A	-20	65	100 (Zers.)	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₅ W Ber. 616.3	Ber. 48.72 Gef. 48.54	3.92 3.92	4.54 4.43	12.98 13.42
9f	A	-20	67	128 (Zers.)	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₅ W Ber. 616.3	Ber. 48.72 Gef. 48.76	3.92 3.89	4.54 4.44	12.98 13.01
9g	A	RT	30	135-136	C ₃₁ H ₂₀ N ₂ O ₅ W Ber. 684.4	Ber. 54.41 Gef. 54.05	2.95 2.94	4.25 4.09	11.96 11.96

a) Bezogen auf ⁹⁸Mo. — b) Bezogen auf ¹⁸⁴W.

Pentacarbonyl(diphenylcyanamid)wolfram(0): Zu einer siedenden Lösung von 0.43 g (2.2 mmol) $\text{Ph}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ in 40 ml Hexan gibt man 1.05 g (2.1 mmol) **4** und hält die Lösung noch weitere 8 min am Sieden. Nach Abkühlen wird bei Raumtemp. an Kieselgel chromatographiert. Nachdem geringe Mengen von **4** mit Pentan/Dichlormethan (10:1) entfernt sind, läßt sich das Produkt mit Pentan/Dichlormethan (5:1) eluieren. Umkristallisieren aus Diethylether/Pentan (1:2). Ausb. 55 mg (5%, bezogen auf **4**). Schmp. 101°C (Zers.). — IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2077 (m), 1986 (m), 1943 (vs), 1922 cm^{-1} (s); (KBr): $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$ 2265 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (518.1) Ber. C 41.73 H 1.95

Gef. C 42.17 H 2.02 Molmasse 518 (MS, bezogen auf ^{184}W)

Kinetische Untersuchungen

Alle kinetischen Messungen erfolgten auf VIS-photometrischem Weg an einem Cary 17 D-Spektrometer. Vorher berechnete Volumina von thermostatisierten Lösungen des Komplexes **4** und der Cyanamide **5** wurden in der thermostatisierten Meßküvette (10-mm-Quarzküvetten) rasch gemischt. Die Extinktion der Reaktionslösung wurde dann bei 485 nm (λ_{max} von **4**) kontinuierlich über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten bestimmt. Vor Beginn der kinetischen Meßserien wurde durch wiederholte Aufnahme des sowohl die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Ausgangs- als auch des Produkt-Komplexes enthaltenden Wellenlängenbereiches in definierten Zeitabständen („Repetitive Scanning“) zunächst überprüft, ob die Umsetzungen ohne wesentliche Nebenreaktionen ablaufen. Die Temperatur wurde nach Ende der Umsetzung mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt (Genauigkeit: $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Der Zusammenhang zwischen $\ln(E_t - E_\infty)$ (E_t : Extinktion zur Zeit t , E_∞ : Extinktion nach Ende der Umsetzung) und der Zeit t war mindestens im Bereich der ersten drei Halbwertszeiten (entsprechend 87.5% Umsatz von **4**) linear (Korrelationskoeffizient besser als -0.998). Der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_{ps} (mindestens innerhalb 6% reproduzierbar) wurden die ersten drei Halbwertszeiten (jeweils zwischen 110 und 140 E_t/t -Meßwertepaare) zugrunde gelegt. Die in Tab. 5 enthaltenen k_{ps} -Werte stellen Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen unter identischen Bedingungen dar.

- ¹⁾ XVII. Mitteil.: H. Fischer und F. Seitz, J. Organomet. Chem. **275**, 83 (1984).
- ²⁾ ^{2a)} K. H. Dötz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **99**, 309 (1975). — ^{2b)} K. H. Dötz, Chem. Ber. **110**, 78 (1977). — ^{2c)} K. H. Dötz und I. Pruskil, Chem. Ber. **111**, 2059 (1978).
- ³⁾ C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman und C. R. Jones, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7282 (1979).
- ⁴⁾ ^{4a)} H. Fischer und U. Schubert, Angew. Chem. **93**, 482 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 461 (1981). — ^{4b)} H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, Chem. Ber. **114**, 3412 (1981).
- ⁵⁾ H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **263**, 201 (1984).
- ⁶⁾ H. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. **113**, 193 (1980).
- ⁷⁾ H. Fischer, J. Organomet. Chem. **197**, 303 (1980).
- ⁸⁾ T. J. Katz, S. J. Lee, M. Nair und E. B. Savage, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7940 (1980).
- ⁹⁾ T. J. Katz, E. B. Savage, S. J. Lee und M. Nair, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7942 (1980).
- ¹⁰⁾ O. Exner und O. Schindler, Helv. Chim. Acta **55**, 1921 (1972).
- ¹¹⁾ M. Kandel und E. H. Cordes, J. Org. Chem. **32**, 3061 (1967).
- ¹²⁾ L. A. LaPlanche und M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc. **86**, 337 (1964).
- ¹³⁾ C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 142 (1972).
- ¹⁴⁾ E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 656 (1977).
- ¹⁵⁾ N. Naulet, M. L. Filleux, G. J. Martin und J. Pornet, Org. Magn. Reson. **7**, 326 (1975).
- ¹⁶⁾ A. Allerhand und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **85**, 866 (1963).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} J. A. Connor und E. O. Fischer, Chem. Commun. **1967**, 1024. — ^{17b)} J. A. Connor und E. O. Fischer, J. Chem. Soc. A **1969**, 578.

- ¹⁸⁾ R. Märkl und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **267**, 277 (1984).
- ¹⁹⁾ Vgl. H. Fischer, in K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, S. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1983, und dort zitierte Literatur.
- ²⁰⁾ T. F. Block, R. F. Fenske und C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 441 (1976).
- ²¹⁾ H. Stafast und H. Bock, *Chem. Ber.* **107**, 1882 (1974).
- ²²⁾ ^{22a)} F. R. Kreissl, in Lit.¹⁹⁾, S. 151, und dort zitierte Literatur. — ^{22b)} Lit.¹⁹⁾, S. 247, und dort zitierte Literatur.
- ²³⁾ M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski und S. Peksa, *Bull. Acad. Polon. Sci. Chim.* **20**, 921 (1972).
- ²⁴⁾ H. F. Henneke und R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5112 (1968).
- ²⁵⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, S. 69, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- ²⁶⁾ J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 16 (1967).
- ²⁷⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 637 (1963).
- ²⁸⁾ W. T. Brady und H. R. O'Neal, *J. Org. Chem.* **32**, 612 (1967).
- ²⁹⁾ ^{29a)} R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* **10**, 117 (1977). — ^{29b)} G. Steiner und R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3769.
- ³⁰⁾ P. Hofmann und R. Märkl, unveröffentlichte Untersuchungen.
- ³¹⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **28**, 237 (1971).
- ³²⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).
- ³³⁾ C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell und J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2127 (1977).
- ³⁴⁾ O. Wallach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **32**, 1872 (1899).

[312/84]