

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen

XXIV *. Kinetische Untersuchungen zur [4 + 2]-Cycloaddition von Dienen an Übergangsmetallkoordinierte Thioaldehyde, Selenoaldehyde und Selenoketone

Helmut Fischer

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560,
 D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Oktober 1987)

Abstract

The pentacarbonyl(thioaldehyde), -(selenoaldehyde), and -(selenoketone) complexes $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (I) ($\text{M} = \text{Cr}$, $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{H}$, Ph , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p$) react with dienes such as cyclopentadiene, *trans*-1-methyl-1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, and 1,3-cyclohexadiene via [4 + 2]-cycloaddition to give metal-coordinated thia- and selenacycles. The reaction follows second-order kinetics: $-\text{d}[\text{I}]/\text{d}t = k_2[\text{I}] \cdot [\text{diene}]$. The activation enthalpy ΔH^\ddagger is small (46 to 28.7 kJ/mol) and decreases along the series selenoketone, thioaldehyde, selenoaldehyde complex. The activation entropy ΔS^\ddagger is strongly negative (-144 to -147 J/(mol K)) and is independent of the type of complex. The rate constant k_2 for the reaction with cyclopentadiene decreases clearly with increasing donor capacity of Y in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se} = \text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{Y-}p]$. A good positive correlation is observed between k_2 and the Hammett constants ρ_p of Y ($\rho = 2.5$). Exchange of $\text{R} = \text{Ph}$ in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se} = \text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ for $\text{R} = \text{H}$ accelerates the reaction with cyclopentadiene by a factor of 73500. In contrast the influences of X ($k_2(\text{Se}) = 19.0 \cdot k_2(\text{S})$), M ($k_2(\text{W}) = 1.87 \cdot k_2(\text{Cr})$), and the solvent are small. The rate constant for the reaction of dienes with $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se} = \text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ increases significantly along the series 1,3-cyclohexadiene \approx *trans*-1-methyl-1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, cyclopentadiene. A concerted biradicaloid mechanism is proposed.

* XXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

Die Pentacarbonyl(thioaldehyd)-, -(selenoaldehyd)- und -(selenoketon)-Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (I) ($\text{M} = \text{Cr}$, $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$; $\text{M} = \text{W}$, $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{H}$, Ph , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p$) reagieren mit Dienen wie Cyclopentadien, *trans*-1-Methyl-1,3-butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1,3-Cyclohexadien unter [4 + 2]-Cycloaddition zu metallkoordinierten Thia- und Selenacyclen. Die Reaktion erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung: $-\text{d}[\text{I}]/\text{d}t = k_2[\text{I}] \cdot [\text{Dien}]$. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^* ist niedrig (46 bis 28.7 kJ/mol) und nimmt in der Reihe Selenoketon-, Thioaldehyd-, Selenoaldehyd-Komplex ab. Die Aktivierungsentropie ΔS^* ist jeweils stark negativ (-144 bis -147 J/mol K) und unabhängig von der Art des Komplexes. Mit zunehmender Donorfähigkeit von Y in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{Y-}p]$ nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Reaktion mit Cyclopentadien deutlich ab. Zwischen k_2 und den Hammett-Konstanten ρ_p für Y besteht eine gute positive Korrelation ($\rho = 2.5$). Der Austausch von $\text{R} = \text{Ph}$ in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ durch $\text{R} = \text{H}$ führt zu einer Beschleunigung der Reaktion mit Cyclopentadien um das 73500fache. Im Gegensatz dazu sind die Einflüsse von X ($k_2(\text{Se}) = 19.0 \cdot k_2(\text{S})$), M ($k_2(\text{W}) = 1.87 \cdot k_2(\text{Cr})$) und des Lösungsmittels gering. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Diene mit $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ nimmt in der Reihe 1,3-Cyclohexadien \approx *trans*-1-Methyl-1,3-butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Cyclopentadien deutlich zu. Ein konzentrierter biradikaloider Mechanismus wird vorgeschlagen.

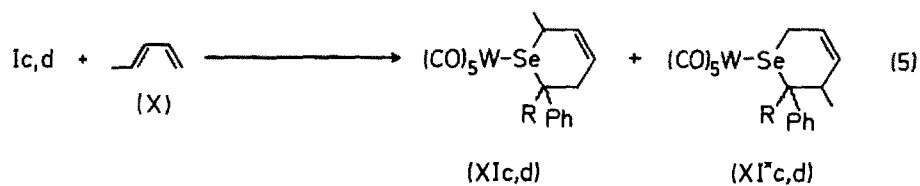
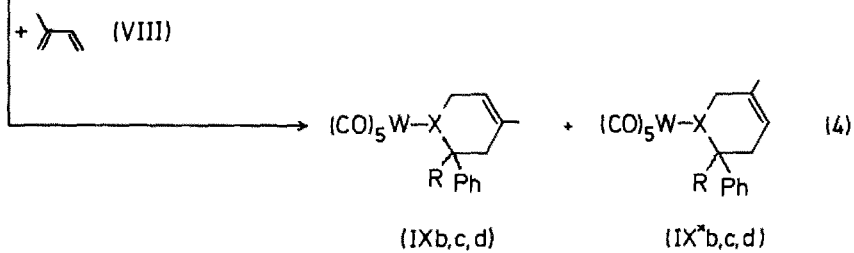
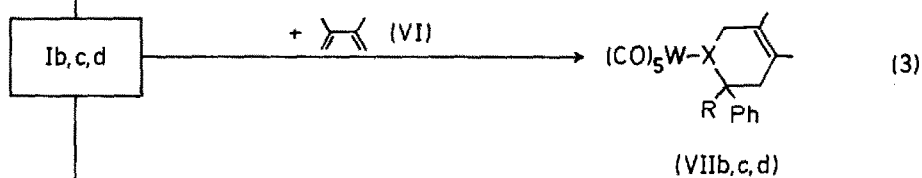
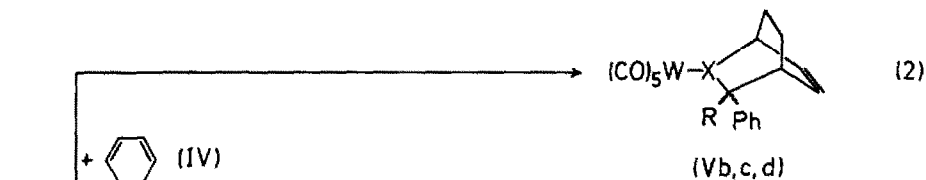
Selenobenzaldehyde und Diarylselenoketone sind in freier Form nicht beständig. Sie oligomerisieren augenblicklich [2]. Die analogen Thiobenzaldehyde sind zwar vergleichsweise weniger reaktiv, sicher konnte jedoch nur ein stabiles Thiobenzaldehyd-Derivat isoliert und voll charakterisiert werden, 2,4,6-Tri-*t*-butylthiobenzaldehyd [3]. Im Gegensatz dazu sind Übergangsmetallkomplexe von Thioaldehyden [4], Selenoaldehyden [5,6] und Selenoketonen [7] weitgehend beständig. In situ erzeugte Thio- und Selenoaldehyde sowie Selenoketone lassen sich mit Dienen als Diels-Alder-Addukte abfangen [8]. Auch die S=C- bzw. Se=C-Doppelbindung der entsprechenden Komplexe reagiert mit Dienen unter [4 + 2]-Cycloaddition [9], allerdings deutlich langsamer als diejenige der nichtkoordinierten Verbindungen. Die extrem hohe Reaktivität dieser freien Aldehyde und Ketone wird also durch die Komplexierung nicht vollständig aufgehoben, sondern nur verringert. Die Komplexe stellen somit zum einen gut zugängliche und bequem handhabbare S=C- und Se=C-Quellen für den Aufbau von Heterocyclen dar und eignen sich zum anderen hervorragend für das Studium dieser Cycloadditionen. Um nähere Aufschlüsse darüber zu erhalten, welcher Typ von [4 + 2]-Cycloaddition vorliegt (vgl. hierzu [10]), untersuchten wir nun die Reaktion der Thio- und Selenoaldehyd- und Selenoketon-Komplexe Ia–h mit einer Reihe von Dienen.

Kinetische Untersuchungen

Die Umsetzungen der Komplexe Ia–h mit Cyclopentadien (II) (Gl. 1) sowie von Ib–d mit 1,3-Cyclohexadien (IV) (Gl. 2), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (VI) (Gl. 3) und



	a	b	c	d	e	f	g	h
M	Cr	W	W	W	W	W	W	W
X	Se	S	Se	Se	Se	Se	Se	Se
R	Ph	H	H	Ph	C ₆ H ₄ Br-p	C ₆ H ₄ Me-p	C ₆ H ₄ OMe-p	C ₆ H ₄ NMe ₂ -p



Isopren (VIII) (Gl. 4) bzw. von Ic,d mit *trans*-1,3-Pentadien (X) (Gl. 5) verlaufen bereits bei einem geringen Überschuss an Dien quantitativ. Die Addition von 2- und 1-Methylbutadien erfolgt regioselektiv. Bei den Komplexen IX/IX* wird vorwiegend das Isomer IX, bei XI/XI* überwiegend XI gebildet. Da die Ausgangskomplexe I intensiv blau, die Reaktionsprodukte dagegen gelb gefärbt sind, lassen sich die Reaktionen gut anhand der Intensitätsabnahme der jeweiligen charakteristischen MLCT-Bande von I (Absorptionsmaximum im Bereich zwischen 554 und 630 nm, abhängig vom Metall, dem Chalkogenatom und dem Substituenten R) verfolgen.

Die Messungen wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt $[(\text{Dien})_0/[\text{I}]_0 > 10)$. In den Tabellen 1–4 sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung zusammengestellt. Sie sind unabhängig von der Anfangskonzentration des Komplexes, $[\text{I}]_0$ (Tab. 1 und 3), und nehmen mit steigender Dien-Konzentration linear zu (Fig. 1). Während sich die Reaktionen der Selenoketon-Komplexe durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, jeweils von erster Ordnung bezüglich des Komplexes und des Diens, beschreiben lassen,

$$-d[\text{Ia,d-h}]/dt = k_2[\text{Ia,d-h}] \cdot [\text{Dien}]$$

$$k_{ps} = k_2[\text{Dien}]$$

muss bei der Umsetzung der Aldehyd-Komplexe Ib und Ic mit Dienen noch ein zusätzlicher Term erster Ordnung ($k_1[\text{Ib,c}]$) berücksichtigt werden:

$$-d[\text{Ib,c}]/dt = k_1[\text{Ib,c}] + k_2[\text{Ib,c}] \cdot [\text{Dien}].$$

Dieser Term erster Ordnung dürfte auf die thermolytische Bildung von zweikernigen aldehydverbrückten Komplexen [11] zurückzuführen sein. Da diese Reaktion durch die reversible Abspaltung von CO aus I eingeleitet wird, lässt sie sich durch die Anwesenheit von freiem CO weitgehend unterdrücken. Die Umsetzungen des im Vergleich zu Ib und den Selenoketon-Komplexen deutlich labileren Selenoaldehyd-Komplexes Ic mit Dienen wurde daher in CO-gesättigten Solvenzien durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 errechnen sich die Aktivierungsparameter in Toluol nach der Eyring-Gleichung (Standard-Abweichung in Klammern)

für die Reaktion des Selenoketon-Komplexes Id mit Cyclopentadien zu

$$\Delta H^\ddagger = 46(2)\text{kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -147(5)\text{J/mol K}$$

für die Reaktion des Thioaldehyd-Komplexes Ib mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu

$$\Delta H^\ddagger = 37(2)\text{kJ/mol},$$

$$\Delta S^\ddagger = -144(7)\text{J/mol K}$$

und für diejenige des Selenoaldehyd-Komplexes Ic mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu

$$\Delta H^\ddagger = 28.7(3)\text{kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -144(1)\text{J/mol K}.$$

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion von $(CO)_5M[Se=CPh_2]$ (Ia, Id) mit Cyclopentadien (II) bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln

M	Temp. (°C)	[Komp] ₀ (mmol/l)	Solvens ^a	[II] (mol/l)	10 ³ · k_{ps} (s ⁻¹)
W	20.6	0.08	T	0.182	0.179
		0.08		0.370	0.314
		0.08		0.730	0.654
		0.08		1.46	1.29
		0.08		2.92	2.55
W	31.4	0.08	T	0.370	0.707
		0.08		0.730	1.32
		0.08		1.10	1.85
		0.08		1.46	2.69
W	39.6	0.08	T	0.360	1.09
		0.08		0.730	2.19
		0.08		1.10	3.22
		0.04		1.46	4.42
		0.08		1.46	4.42
		0.16		1.46	4.54
W	50.4	0.08	T	0.370	2.12
		0.08		0.730	4.15
		0.08		1.10	5.69
		0.08		1.46	7.92
W	39.6	0.08	ClB	0.234	0.883
		0.08		0.462	1.68
		0.08		0.696	2.42
		0.08		0.924	3.29
		0.08		1.46	5.21
W	39.6	0.08	DGM	0.234	1.87
		0.08		0.462	3.37
		0.08		0.696	4.78
		0.08		0.924	6.24
W	39.6	0.08	TRI	0.234	0.939
		0.08		0.462	1.82
		0.08		0.696	2.49
		0.08		0.924	3.53
W	39.6	0.08	NB	0.234	1.57
		0.08		0.462	2.87
		0.08		0.696	3.97
		0.08		0.924	5.45
Cr	20.6	0.10	T	0.303	0.162
		0.10		0.756	0.377
		0.10		1.52	0.730
		0.10		2.27	1.05
		0.10		3.03	1.42

^a Solvenzien: Toluol (T), Chlorbenzol (ClB), Diethylenglykoldimethylether (DGM), 1,1,2-Trichlorethan (TRI), Nitrobenzol (NB).

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion der Selenoketon-Komplexe $(CO)_5W[Se=C(Ph)R]$ (Ia-g) mit Cyclopentadien (II) bzw. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (VI) in Toluol bei $39.6^\circ C$ ($[Komplex]_0 = 8.10^{-5} \text{ mol/l}$)

R	Dien ^a	[Dien] (mol/l)	$10^3 \cdot k_{ps}$ (s ⁻¹)
$C_6H_4NMe_2-p$	Cp	2.92	0.0349
		5.84	0.0778
		7.30	0.117
C_6H_4Br-p	Cp	0.180	1.12
		0.370	2.14
		0.550	3.45
		0.730	4.49
C_6H_4Me-p	Cp	0.270	0.417
		0.540	0.880
		0.811	1.12
		1.08	1.64
		1.46	2.21
C_6H_4OMe-p	Cp	0.730	0.337
		1.46	0.715
		2.19	1.06
		2.92	1.38
Ph	DMBD	0.530	0.0743
		1.06	0.121
		3.18	0.288
		5.31	0.470

^a Diene: Cyclopentadien (Cp), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMBD).

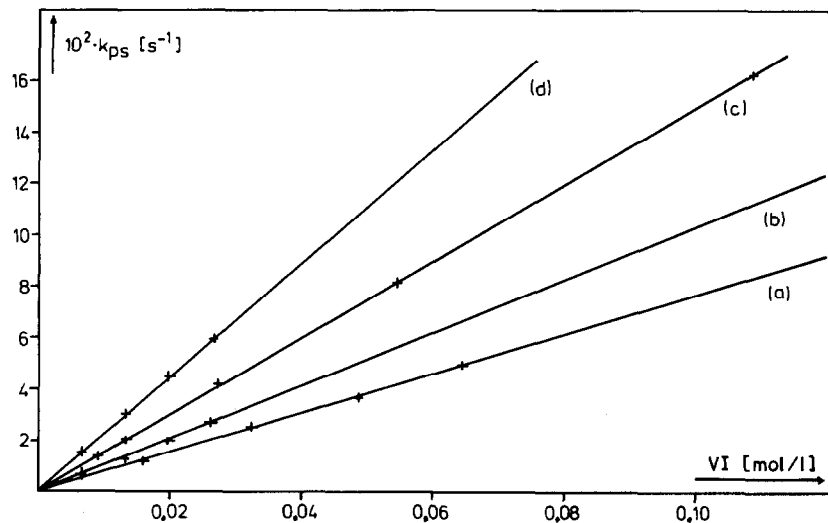


Fig. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Reaktion von Ic mit Dimethylbutadien (VI) von der Konzentration an VI bei $6.4^\circ C$ (a), $12.7^\circ C$ (b), $20.6^\circ C$ (c) und $30.5^\circ C$ (d).

Tabelle 3

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion des Selenobenzaldehyd-Komplexes $(CO)_5W[Se=C(Ph)H]$ (Ic) mit verschiedenen Dienen in Toluol

Temp. (°C)	[Ic] (mmol/l)	Dien ^a	[Dien] (mol/l)	$10^3 \cdot k_{ps}$ (s ⁻¹)
20.6	0.025	Cp	0.00025	16.8
	0.12		0.00124	66.0
	0.25		0.00248	153
20.6	0.60	Ch	0.0426	1.56
	0.60		0.171	5.90
	0.60		0.341	12.2
	0.60		0.640	22.1
	0.60		1.28	42.8
20.6	0.60	<i>t</i> -P	0.150	4.90
	0.60		0.300	9.65
	0.60		0.450	14.0
	0.60		0.600	20.0
20.6	0.60	IPr	0.0101	6.52
	0.60		0.0145	9.30
	0.60		0.0290	18.3
	0.60		0.0434	27.6
	0.60		0.0579	38.7
6.4	1.00	DMBD	0.0161	12.1
	1.00		0.0323	25.6
	1.00		0.0486	37.1
	1.00		0.0646	49.5
12.7	0.60	DMBD	0.00662	6.79
	1.00		0.0132	13.0
	1.00		0.0199	20.1
	1.00		0.0265	27.2
20.6	0.60	DMBD	0.00908	14.0
	0.60		0.0136	21.2
	1.20		0.0136	21.6
	2.40		0.0136	20.6
	0.60		0.0272	42.2
	0.60		0.0545	81.6
	0.60		0.109	162
30.5	0.60	DMBD	0.00662	15.7
	0.60		0.0132	30.8
	0.60		0.0199	45.0
	0.60		0.0265	59.6

^a Diene: Cyclopentadien (Cp), 1,3-Cyclohexadien (Ch), *trans*-1,3-Pentadien (*t*-P), Isopren (IPr), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMBD).

Der jeweils sehr niedrige Wert für die Aktivierungsenthalpie und die stark negativen Aktivierungsentropien stimmen gut mit einem geschwindigkeitsbestimmenden assoziativen Reaktionsschritt überein.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 ist erwartungsgemäss stark abhängig von der Art des verwendeten Diens und den Substituenten am sp^2 -Kohlenstoffatom der

Tabelle 4

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion des Thiobenzaldehyd-Komplexes $(CO)_5W[S=C(Ph)H]$ (Ib) mit verschiedenen Dienen in Toluol ($[Ib]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ mol/l)

Temp. (°C)	Dien ^a	[Dien] (mol/l)	$10^3 \cdot k_{ps}$ (s ⁻¹)
20.6	Cp	0.00124	4.06
		0.00248	8.51
		0.00496	16.0
		0.00993	31.6
		0.0199	66.1
20.6	Ch	0.341	0.395
		0.640	0.748
		1.28	1.40
20.6	IPr	0.273	3.12
		0.545	5.74
		0.817	8.05
		1.09	10.8
12.7	DMBD	0.267	8.86
		0.535	17.6
		0.802	25.7
		1.07	34.3
20.6	DMBD	0.298	13.4
		0.595	25.9
		1.09	50.7
30.3	DMBD	0.133	12.2
		0.265	22.5
		0.398	31.2
		0.530	42.4
39.6	DMBD	0.0133	2.64
		0.0266	4.29
		0.0399	5.95
		0.0443	6.90
		0.0531	7.98

^a Diene: Cyclopentadien (Cp), 1,3-Cyclohexadien (Ch), Isopren (IPr), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMBD).

metallkoordinierten X=C-Einheit. Mit zunehmender Fähigkeit des *para*-ständigen Substituenten R, die Elektronendichte im Ring und damit auch in der C=Se-Bindung zu erhöhen, nimmt bei den Selenoketon-Komplexen Id-h die Geschwindigkeitskonstante k_2 deutlich ab: So ist bei 39.6°C k_2 für die Reaktion von Cyclopentadien mit dem *p*-Brom-Komplex Ie 343 mal grösser als für diejenige mit der *p*-Dimethylaminoverbindung Ih. Zwischen den Hammett-Konstanten σ_p bzw. σ_p^+ für die unterschiedlichen *para*-ständigen Substituenten R und den Geschwindigkeitskonstanten k_2 besteht ein linearer positiver Zusammenhang mit $\rho = 2.5$ (für $\lg k_2/\sigma_p$; Korrelationskoeffizient: 0.989) bzw. $\rho = 1.3$ (für $\lg k_2/\sigma_p^+$; Korrelationskoeffizient: 0.996; Fig. 2). Noch drastischer als eine Variation bei den aromatischen Substituenten wirkt sich der Austausch einer Phenylgruppe durch Wasserstoff (Id \rightarrow Ic) auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Sie führt zu einer Beschleunigung um das 73500fache (bei 20.6°C).

Tabelle 5

Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 für die Reaktion der Komplexe I mit verschiedenen Dienen und in verschiedenen Lösungsmitteln

M	X	R	Dien ^a	Solvens ^b	Temp. (°C)	k_2 l/mol s
Cr	Se	Ph	Cp	T	20.6	0.000457(5)
W	Se	H	Cp	T	20.6	63 (6)
W	Se	H	Ch	T	20.6	0.0333(4)
W	Se	H	IPr	T	20.6	0.66(2)
W	Se	H	<i>t</i> -P	T	20.6	0.033(2)
W	Se	H	DMBD	T	6.4	0.76(2)
W	Se	H	DMBD	T	12.7	1.03(2)
W	Se	H	DMBD	T	20.6	1.48(1)
W	Se	H	DMBD	T	30.5	2.21(2)
W	Se	C ₆ H ₄ Br- <i>p</i>	Cp	T	39.6	0.0062(2)
W	Se	C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	Cp	T	39.6	0.0015(7)
W	Se	C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	Cp	T	39.6	0.00048(1)
W	Se	C ₆ H ₄ NMe ₂ - <i>p</i>	Cp	T	39.6	0.000018(3)
W	Se	Ph	Cp	T	20.6	0.00085(2)
W	Se	Ph	Cp	T	31.4	0.0018(1)
W	Se	Ph	Cp	T	39.6	0.00301(6)
W	Se	Ph	Cp	T	50.4	0.0052(3)
W	Se	Ph	Cp	NB	39.6	0.0055(2)
W	Se	Ph	Cp	TRI	39.6	0.0037(2)
W	Se	Ph	Cp	DGM	39.6	0.00630(7)
W	Se	Ph	Cp	CIB	39.6	0.00353(5)
W	Se	Ph	DMBD	T	39.6	0.00082(1)
W	S	H	Cp	T	20.6	3.31(5)
W	S	H	Ch	T	20.6	0.00106(4)
W	S	H	IPr	T	20.6	0.0093(2)
W	S	H	DMBD	T	12.7	0.0315(3)
W	S	H	DMBD	T	20.6	0.047(2)
W	S	H	DMBD	T	30.3	0.075(3)
W	S	H	DMBD	T	39.6	0.135(5)

^a Diene: Cyclopentadien (Cp), 1,3-Cyclohexadien (Ch), Isopren (IPr), *trans*-1,3-Pentadien (*t*-P), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMBD). ^b Solvenzien: Toluol (T), Nitrobenzol (NB), 1,1,2-Trichlorethan (TRI), Diethylglykoldimethylether (DGM), Chlorbenzol (CIB).

Weniger stark wird hingegen die Geschwindigkeitskonstante durch den Wechsel des Chalkogenatoms [$k_2(\text{Se}) = 19.0 \cdot k_2(\text{S})$] und durch den des Zentralmetalls beeinflusst [$k_2(\text{W}) = 1.87 \cdot k_2(\text{Cr})$]. Der Solvenseinfluss ist ebenfalls nur sehr gering, so dass ein stark polarer Übergangszustand ausgeschlossen werden kann.

Bei gleichem Komplex nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe 1,3-Cyclohexadien \approx *trans*-1-Methyl-1,3-butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Cyclopentadien deutlich zu. Cyclopentadien reagiert ca. 1900mal schneller als 1,3-Cyclohexadien.

Diskussion

Die Reaktion der Komplexe I wird erwartungsgemäss durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben mit relativ kleinen ΔH^\ddagger - und stark negativen ΔS^\ddagger -Werten, wobei die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für die Thio- und

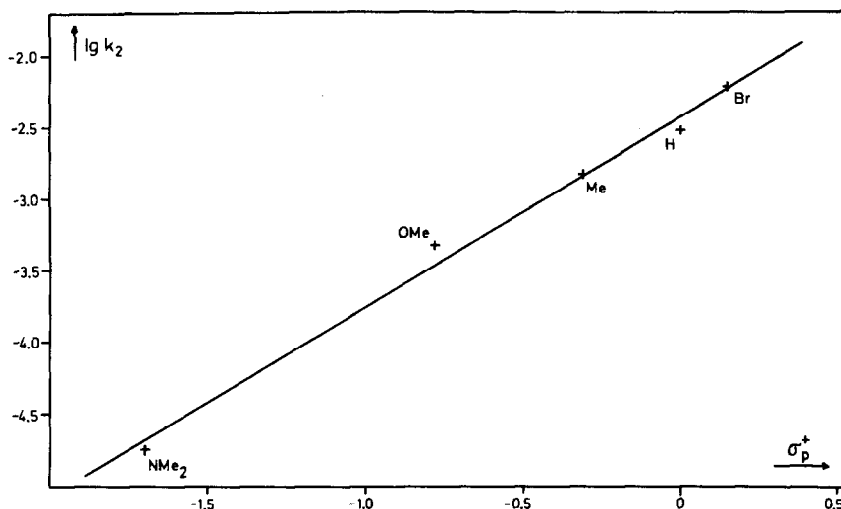


Fig. 2. Zusammenhang zwischen den Hammett-Konstanten σ_p^+ und den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 für die Reaktion der Selenoketon-Komplexe Id-h mit Cyclopentadien in Toluol bei 39.6°C .

Selenoaldehyd-Komplexe Ib und Ic und dem Selenoketon-Komplex Id im Rahmen der Fehlergrenzen gleich sind. Ähnlich beobachtet man auch bei Diels-Alder-Reaktionen von nichtkomplexierten Dienophilen, dass die ΔS^\ddagger -Werte weitgehend unabhängig von der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit sind und nicht wesentlich von der Struktur von Dien und Dienophil beeinflusst werden. Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit spiegeln sich in der Regel überwiegend im ΔH^\ddagger -Term wider [10]. Dies gilt offensichtlich auch für die [4 + 2]-Cycloadditionen der übergangsmetallkoordinierten Heterodienophile in I.

Elektronenspendende *para*-ständige Substituenten verursachen bei den Selenoketon-Komplexen eine deutliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die [4 + 2]-Cycloadditionen von Gl. 1–5 können somit im Sinne der Definition von Sauer und Sustmann [10] als normale, unter $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Kontrolle ablaufende Diels-Alder-Reaktionen (Typ I) klassifiziert werden. Ähnliche positive ρ -Werte wie für die Umsetzung von Cyclopentadien mit den Selenoketon-Komplexen ($\rho = +2.5$ für $(\lg k/\sigma_p)$) findet man bei den [4 + 2]-Cycloadditionen von ringsubstituierten aromatischen Nitroverbindungen mit 1,3-Cyclohexadien ($\rho = +2.57$) [12] und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ($\rho = +2.53$) [13].

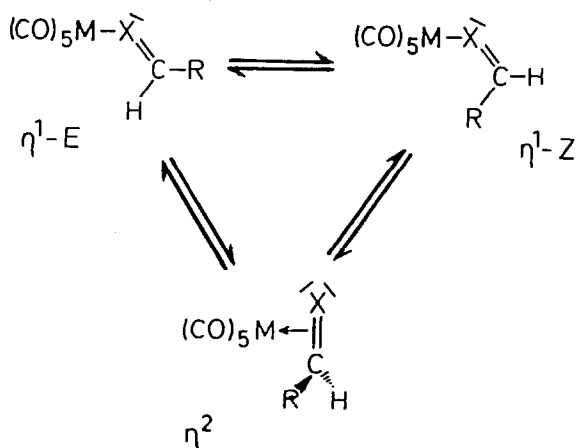
Da der Austausch einer Phenylgruppe gegen Wasserstoff das LUMO von Thioaldehyden energetisch anhebt [8d], wäre bei einer ausschliesslichen $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten, dass Ic langsamer als Id mit Cyclopentadien reagieren würde. Allerdings ist damit zu rechnen, dass sich die beiden Arylgruppen bei den Diarylthio- und -selenoketon-Komplexen nicht mehr koplanar einstellen und somit der Effekt der zweiten Arylgruppe deutlich geringer als der der ersten ist. Wie die Röntgenstrukturanalyse von Thiobenzophenon zeigt [14], beträgt der Diederwinkel zwischen den beiden Ringen 68.5° . Die drastische Beschleunigung der Cycloaddition beim Wechsel vom Keton-Komplex zum Aldehyd-Komplex dürfte somit vorwiegend auf die Ver-

ringerung der sterischen Abschirmung des sp^2 -Dienophil-Kohlenstoffatoms zurückzuführen sein. Da eine Variation des Raumbedarfs des an das Chalkogenatom gebundenen Pentacarbonylmetall-Fragments sich nur unwesentlich in der Reaktionsgeschwindigkeit äussert, dürfte im Übergangszustand die Verknüpfung des einen Dien-Endes mit dem sp^2 -C-Atom des Heterodienophils beträchtlich weiter fortgeschritten sein als diejenige des anderen Dien-Terminus mit dem Chalkogenatom. Eine synchrone C-C- und C-X-Bindungsbildung ist auf Grund der Polarität der X=C-Bindung ohnehin unwahrscheinlich. Damit wird auch der relativ geringe Effekt verständlich, den ein Wechsel des Chalkogenatoms mit sich bringt. Eine Beschleunigung der Reaktion ist zu erwarten, da bei $R^1(R^2)C=X$ in der Reihe X = O, S, Se das HOMO energetisch angehoben und das LUMO abgesenkt wird [2c,8d,15].

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Dien (bei konstantem Heterodienophil) ist stärker ausgeprägt als bei den Cycloadditionen der gleichen Diene an Tetracyanethylen oder Maleinsäureanhydrid [16]. Im Gegensatz zu diesen Reaktionen und im Gegensatz zu den Erwartungen (basierend auf der Energie des jeweiligen Dien-HOMOs) addiert sich 2-Methylbutadien (VIII) rascher an Ic als *trans*-1,3-Pentadien (X). Allgemein findet man bei konzertiert ablaufenden Diels-Alder-Reaktionen, dass in 1-Stellung substituierte Diene rascher reagieren als in 2-Stellung substituierte [16]. Die Abweichung bei den Reaktionen der Komplexe I deutet somit erneut darauf hin, dass sterische Faktoren einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben und dass der Übergangszustand stark unsymmetrisch sein muss. Die Regioselektivität der Cycloaddition entspricht hingegen den Erwartungen. Eine entsprechende und ebenfalls nur geringe Regioselektivität wurde auch bei der Reaktion von photochemisch erzeugtem Thiobenzaldehyd mit 2-(*t*-Butyldimethylsiloxy)-1,3-butadien gefunden [8d].

In Lösung liegen die Aldehyd-Komplexe Ib,c als η^1/η^2 -Isomerenmischungen vor (Schema 1).

Damit erhebt sich die Frage, welche der beiden Formen, η^1 oder η^2 (*E* und *Z*), bevorzugt reagiert. Die η^1 -Isomeren sind in Lösung blau, die η^2 -Isomeren hingegen



Schema 1

gelb gefärbt. Die Farbe der Komplexe lässt sich jeweils einem Charge-transfer-Übergang vom Metall-*d*-Orbitalen in das weitgehend im Liganden lokalisierte LUMO zuordnen. Nimmt man vereinfachend an, dass die Energie dieses *d*-Orbitals nahezu unabhängig von der Bindungsform des Heteroolefin-Liganden ist, dann liegt das LUMO bei den η^1 -Isomeren energetisch wesentlich niedriger als beim η^2 -Isomer. Die Cycloaddition der Diene sollte also an die η^1 -gebundenen Heteroolefine erfolgen. Zum gleichen Schluss gelangt man auf Grund von stereochemischen Überlegungen: Das η^2 -Isomer entspricht einem Metallacyclopropan, der Phenylring ist vom Metall weg "nach hinten" gebogen. Damit sollte ein Angriff am Kohlenstoffatom im Vergleich zu den beiden η^2 -Isomeren erschwert sein. Die Barriere für die η^1/η^2 -Isomerisierung (ca. 8 kcal/mol) [17] ist jedoch wesentlich niedriger als die freie Enthalpie der Aktivierung für die Cycloadditionen, so dass sich diese Annahmen experimentell nicht überprüfen lassen.

In situ erzeugte Thio- und Selenobenzaldehyde lassen sich durch [4 + 2]-Cycloaddition mit Dienen abfangen [8]. Nicht-komplexierte Thio- und Selenoaldehyde reagieren also rasch mit Dienen. Häufig lässt sich bei Diels-Alder-Reaktionen durch Zusatz von Lewis-Säuren eine Reaktionsbeschleunigung erzielen. Im Gegensatz dazu reagieren die in I an ein Pentacarbonylmetall-Fragment gebundenen Heteroaldehyde und -ketone langsamer als die freien Moleküle. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass infolge der Metall-Ligand-Rückbindung das Dienophil-LUMO energetisch angehoben, der Abstand $\text{HOMO}_{\text{Dien}}-\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ also vergrößert wird.

Auf Grund der experimentellen Befunde dürften sich die Reaktionen (Gl. 1–5) am besten als konzertierte biradikaloide Reaktionen im Sinne der Definition von Dewar [18] beschreiben lassen, wobei im unsymmetrischen Übergangszustand die C–C-Bindungsbildung beträchtlich weiter fortgeschritten sein dürfte als die C–X-Bindungsbildung.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, Molekularsieb 4 Å) und N_2 -gesättigt. Die Ausgangskomplexe Ia,c–h [6] und Ib [4b] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Cyclopentadien (II), 1,3-Cyclohexadien (IV) und 2-Methyl-1,3-butadien (VIII) waren Produkte der Fa. Merck, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (VI) und *trans*-1-Methyl-1,3-butadien (X) der Fa. Fluka. Cyclopentadien wurde jeweils vor den kinetischen Mess-Serien frisch destilliert.

Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen wurden auf VIS-spektroskopischem Weg (Cary 17D) durchgeführt. 2.5 ml einer in der Küvette thermostatisierten Lösung von II im jeweiligen Solvens wurden rasch mit 0.5 ml einer thermostatisierten Lösung der Komplexe I im gleichen Solvens versetzt. Die Küvette wurde verschlossen und geschüttelt, um eine gute Durchmischung der beiden Lösungen zu erreichen. Anschliessend wurde die Konzentration des Ausgangskomplexes über die Extinktion der Reaktionslösung bei 630 (Ia), 560 (Ib), 596 (Ic), 586 (Id), 610 (Ie), 590 (If,g) bzw. 621 nm (Ih) in Abhängigkeit von der Zeit kontinuierlich ermittelt. Die Temperatur wurde nach Ende der Umsetzung mit vorher geeichten Thermistoren

bestimmt (Genauigkeit: $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Die Reaktionen wurden jeweils über 8–10 Halbwertszeiten verfolgt. Die beim Auftragen von $\log(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E_∞ = Extinktion nach Ende der Umsetzungen) gegen die Zeit t resultierenden Kurven waren im Bereich von mindestens drei, im allgemeinen jedoch von vier bis fünf Halbwertszeiten linear (Korrelationskoeffizient besser als 0.9990). Die Geschwindigkeitskonstanten wurden unter Berücksichtigung der ersten drei Halbwertszeiten berechnet (jeweils ca. 150 E_t/t -Messwertepaare). Die in den Tabellen enthaltenen Werten sind Mittelwerte von mindestens zwei Messungen unter gleichen Bedingungen. Die Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert betrug in der Regel weniger als 3% (Ausnahme: Abweichungen bis zu 10% bei der Reaktion von Ic mit Cyclopentadien). Der Korrelationskoeffizient für die Ermittlung der Aktivierungsparameter (Auftragung von $\ln(k_2/T)$ gegen $1/T$) betrug -0.996 (Reaktion von Ib mit VI), -0.999 (Ic mit VI) bzw. -0.999 (Id mit II).

Dank

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn Dipl.-Chem. Paul Kiprof für die Durchführung einiger Messungen.

Literatur

- 1 H. Fischer, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 105.
- 2 Vergleiche z.B. (a) K.A. Jensen und A. Kjaer in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The chemistry of organic selenium and tellurium compounds*, Wiley, Chichester, 1986, S. 1; (b) P.D. Magnus in D.N. Jones (Hrsg.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 489; (c) H. Bock, A. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki und E. Weissflog, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 187.
- 3 R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1187.
- 4 (a) R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5604; (b) H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 954.
- 5 (a) C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C53; (b) L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41; (c) H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C55.
- 6 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726.
- 7 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1365.
- 8 Vergleiche z.B. (a) J.E. Baldwin und R.C.G. Lopez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1029; (b) E. Vedejs, T.H. Eberlein und D.L. Varie, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1445; (c) J.E. Baldwin und R.C.G. Lopez, *Tetrahedron*, 39 (1983) 1487; (d) E. Vedejs, D.A. Perry, K.N. Houk und N.G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6999; (e) G.W. Kirby, A.W. Lochead und G.N. Sheldrake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1469; (f) G.A. Krafft und P.T. Meinke, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1947; (g) C.M. Bladon, I.E.G. Ferguson, G.W. Kirby, A.W. Lochead und D.C. McDougall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1985) 1541; (h) E. Vedejs, D.A. Perry und R.G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2985; (i) G.A. Krafft und P.T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1314; (j) G.W. Kirby und A.N. Tretheway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1152.
- 9 H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede und R. Benn, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 78.
- 10 J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 779.
- 11 H. Fischer, S. Zeuner und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C21.
- 12 G. Kresze, J. Firl, H. Zimmer und U. Wollnik, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1605.
- 13 M. Ahmad und J. Hamer, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2829.

- 14 G. Rindorf und L. Carlsen, *Acta Cryst.*, B35 (1979) 1179.
- 15 H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 492.
- 16 C. Rücker, D. Lang, S. Sauer, H. Friege und R. Sustmann, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1663.
- 17 H. Fischer, S. Zeuner und C.G. Kreiter, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 18 M.J.S. Dewar, S. Olivella und J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5771 und dort zitierte Literatur.