

KINETIK UND MECHANISMUS DER AMINOLYSE VON (METHOXYPHENYLCARBEN)PENTACARBONYLCHROM(0) – EINE REAKTION 4. ORDNUNG MIT NEGATIVER ARRHENIUS- AKTIVIERUNGSENERGIE*

H. WERNER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

E. O. FISCHER, B. HECKL UND C. G. KREITER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 13. November 1970)

SUMMARY

The kinetics of the reaction of (methoxyphenylcarbene)pentacarbonylchromium(0), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (I), with primary amines RNH_2 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_{11} , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) have been studied in *n*-decane, dioxane, methanol and dioxane/methanol (1/1) as solvents. The formation of the aminophenylcarbene complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$ (II) follows the fourth-order rate law $d[(\text{II})]/dt = k_A \cdot [(\text{I})] \cdot [\text{RNH}_2] \cdot [\text{HX}] \cdot [\text{Y}]$ where HX represents a proton donating and Y a proton accepting agent. The results of the kinetic studies are consistent with a consecutive step mechanism which starts with the formation of a 1/1-adduct of the carbene complex (I) and the proton donor HX and includes the activation of the attacking amine by the proton acceptor Y. The existence of hydrogen bonds between (I) and HX, and between RNH_2 and Y is shown by NMR measurements. The mechanism explains the unexpected result that the rate of formation of (II) decreases with increasing temperature, *i.e.* a negative Arrhenius activation energy is observed. The mechanisms of the aminolysis of carboxylic esters and of the carbene complex (I) (which may formally be considered as a very reactive analog of an ester) are compared. Mechanistic similarities and differences will be discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik der Reaktion von (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (I), mit primären Aminen RNH_2 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_{11} , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) wurde in den Lösungsmitteln *n*-Decan, Dioxan, Methanol sowie in Dioxan/Methanol (1/1) untersucht. Die Bildung der Aminophenylcarben-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$ (II) erfolgt nach einem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz 4. Ordnung gemäss $d[(\text{II})]/dt = k_A \cdot [(\text{I})] \cdot [\text{RNH}_2] \cdot [\text{HX}] \cdot [\text{Y}]$, wobei HX einen Proto-

* XII. Mitt. über "Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallokomplexen", für XI. Mitt. siehe Ref. 1; zugleich XXIX. Mitt. über "Uebergangsmetall-Carben-Komplexe", für XXVIII. Mitt. siehe Ref. 2.

nendonator und Y einen Protonenakzeptor repräsentiert. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage eines Mehrstufenmechanismus diskutiert, der von der primären Bildung eines Adduktes aus einem Molekül Carbenkomplex und einem Molekül HX ausgeht und eine Aktivierung desamins durch Y einbezieht. NMR-Messungen belegen die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen (I) und HX sowie zwischen RNH_2 und Y. Der vorgeschlagene Mechanismus bietet eine plausible Erklärung für den unerwarteten Befund, dass die Geschwindigkeit der Bildung von (II) mit steigender Temperatur abnimmt, d.h. für die Reaktion eine negative Arrhenius-Aktivierungsenergie resultiert. Der Mechanismus der Aminolyse von Carbonsäureestern und der Mechanismus der Aminolyse des Carbenkomplexes (I) (der formal als ein besonders reaktiver Ester aufgefasst werden kann) werden gegenübergestellt; es wird auf Analogien, wie auch auf Unterschiede aufmerksam gemacht.

I. EINLEITUNG

Wie der voranstehenden Mitteilung² zu entnehmen ist, reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (I) mit primären Aminen in fast quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden (Aminophenylcarben)pentacarbonylchrom(0)-Verbindungen (II).



(I)

(IIa): $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ (IIb): $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (IIc): $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$

Gl. (1) macht deutlich, dass (Alkoxyorganylcarben)-Metallkomplexe $\text{L}_n\text{MC}(\text{OR})\text{R}'$ und Carbonsäureester $\text{OC}(\text{OR})\text{R}'$ in ihrem Verhalten gegenüber Aminen ähnlich sind.



Es interessierte uns nun zu erfahren, ob die durch Gl. (1) und (2) aufgezeigte formale Analogie auch hinsichtlich des Mechanismus dieser Umsetzungen gilt. Kinetische Untersuchungen über die Aminolyse der Carbonsäureester waren in den letzten 10 Jahren vor allem in den Arbeitskreisen von Bunnett³, Jencks⁴ und Bruice⁵ durchgeführt worden. Ueber erste Ergebnisse einer kinetischen Studie der Reaktion von (I) mit primären Aminen hatten wir vor einiger Zeit kurz orientiert⁶. Zu unserer Ueberraschung mussten wir feststellen, dass in *n*-Decan als Solvens die Bildung von (II) nach einem Geschwindigkeitsgesetz 4. Ordnung erfolgt.

Wie ist dieses ungewöhnliche Ergebnis mechanistisch zu interpretieren? Und gibt es eine Möglichkeit, die aus den kinetischen Messungen gezogenen Schlussfolgerungen durch nicht-kinetische Untersuchungen zu stützen? Die vorliegende Arbeit versucht, eine Antwort auf diese Fragen zu geben.

2. ERGEBNISSE DER KINETISCHEN UNTERSUCHUNGEN

Für die Bestimmung der Geschwindigkeit der nach Gl. (1) formulierten Aminolyse von (I) erwiesen sich photometrische Messungen als am besten geeignet. Bei Ver-

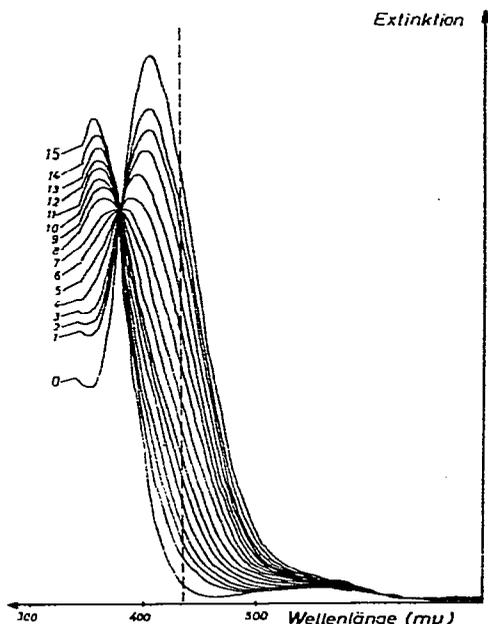


Fig. 1. Aenderung des Spektrums in sichtbaren Bereich bei der Umsetzung von (I) mit $C_6H_{11}NH_2$ in *n*-Decan. Probe 0: Beginn der Umsetzung [Spektrum von (I)]; Probe 15: Ende der Umsetzung [Spektrum von (IIc)]. Bei der eingezeichneten Wellenlänge von 436 nm wurde im Photometer die Extinktion während der Reaktion genau vermessen.

wendung von $n-C_4H_9NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$ und $C_6H_{11}NH_2$ als Aminkomponente sind die Absorptionsmaxima der Ausgangsverbindung (I) (λ_{max} 406 nm) und der Aminophenylcarben-Komplexe (IIa)–(IIc) [λ_{max} 363 (a), 362 (b), 366 nm (c), jeweils in *n*-Hexan] im sichtbaren Bereich hinreichend gut getrennt (siehe Fig. 1), so dass bei Wahl eines Filters von 436 nm die Abnahme der Konzentration von (I) exakt erfasst werden kann. Eine Beeinflussung durch das Amin ist auszuschliessen, da dieses in dem angegebenen Bereich keine merkliche Absorption besitzt.

Es war zunächst beabsichtigt, neben den oben genannten auch noch andere Amine wie z.B. Anilin, *o*-, *m*-, *p*-Toluidin und 1,3,5-Trimethylanilin einzusetzen, um dadurch noch besser den Einfluss von Basizität und sterischen Faktoren auf die Geschwindigkeit der Aminolyse zu prüfen. Bei diesen Umsetzungen war eine genaue Konzentrationsbestimmung jedoch nicht möglich, da die Absorptionsmaxima der Verbindungen (I) und (II) ($R = \text{Aryl}$) zu dicht benachbart sind.

Als Lösungsmittel für die kinetischen Messungen diente zuerst *n*-Decan, später auch Dioxan (als ein potentieller Protonenakzeptor) und Methanol (als ein potentieller Protonendonator). Die überwiegende Mehrzahl der Versuche wurde unter Bedingungen pseudoerster Ordnung, d.h. in Gegenwart eines grösseren Aminüberschusses, durchgeführt. In Tabelle 1 sind die in *n*-Decan erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung (k_{ps}) zusammengestellt. Fig. 2 und 3 belegen, dass zwischen k_{ps} und $[RNH_2]$ keine lineare Beziehung besteht sondern erst k_{ps} und die 3. Potenz von $[RNH_2]$ proportional sind.

Tabelle 2 enthält die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Aminolyse von (I) in Dioxan, Methanol und Dioxan/Methanol als Solvens. Fig. 4

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG DER UMSETZUNG VON (I) MIT PRIMÄREN AMINEN RNH₂ IN N-DECAN BEI 32.5°

[I] (mMol/l)	RNH ₂	[RNH ₂] (mMol/l)	10 ³ k _{ps} (sec ⁻¹)
0.33	C ₆ H ₁₁ NH ₂	25	0.05
0.33	C ₆ H ₁₁ NH ₂	40	0.14
0.33	C ₆ H ₁₁ NH ₂	60	0.46
0.33	C ₆ H ₁₁ NH ₂	80	1.10
0.33	C ₆ H ₁₁ NH ₂	90	1.86
0.33	C ₆ H ₁₁ NH ₂	100	2.79
0.33	C ₆ H ₁₁ NH ₂	110	4.29
0.33	C ₆ H ₁₁ NH ₂	120	5.13
1.0	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	8	0.13
1.0	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	11	0.26
1.0	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	14	0.47
1.0	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	16	0.59
1.0	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	18	0.87
1.0	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	20	1.30
1.0	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	22	1.76
1.0	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	23.5	2.29
1.0	n-C ₄ H ₉ NH ₂	6	0.21
1.0	n-C ₄ H ₉ NH ₂	8	0.42
1.0	n-C ₄ H ₉ NH ₂	10	0.79
1.0	n-C ₄ H ₉ NH ₂	13.5	2.03
1.0	n-C ₄ H ₉ NH ₂	15	2.69

als Beispiel verdeutlicht, dass in Dioxan ein linearer Zusammenhang zwischen k_{ps} und [RNH₂]² besteht.

$$\text{Dioxan: } k_{ps} = k' [\text{RNH}_2]^2 \quad (4)$$

In Methanol und Dioxan/Methanol weist die Auswertung der Messungen auf ein additives Geschwindigkeitsgesetz hin.

$$\text{Methanol, Dioxan/Methanol: } k_{ps} = k'' [\text{RNH}_2] + k' [\text{RNH}_2]^2 \quad (5)$$

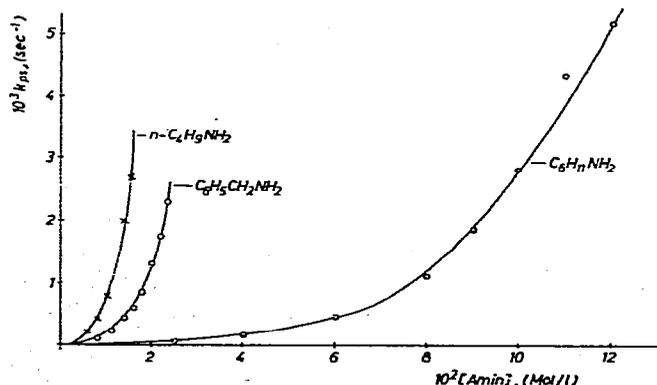


Fig. 2. Graphische Darstellung der k_{ps}-Werte der Umsetzung von (I) mit RNH₂ in n-Decan bei 32.5° gegen die Aminkonzentration.

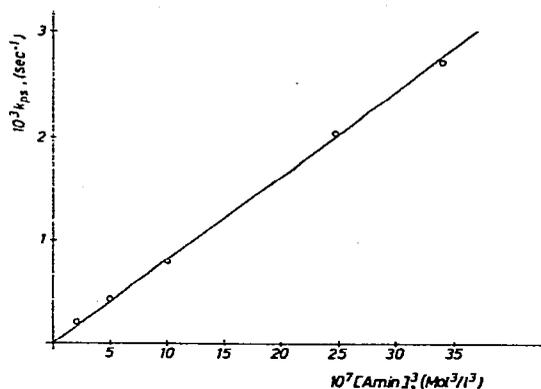


Fig. 3. Graphische Darstellung der k_{ps} -Werte der Umsetzung von (I) mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ in $n\text{-Decan}$ bei 32.5° gegen die 3. Potenz der Aminkonzentration.

TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG DER UMSETZUNG VON (I) MIT PRIMÄREN AMINEN RNH_2 IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN BEI 32.5°

$[(I)]$ (mMol/l)	RNH_2	$[\text{RNH}_2]$ (mMol/l)	Solvens	$10^3 k_{ps}$ (sec ⁻¹)
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	16.6	Dioxan	0.58
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	20.0	Dioxan	0.80
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	23.3	Dioxan	1.28
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	26.6	Dioxan	1.65
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	30.0	Dioxan	2.11
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	36.6	Dioxan	3.34
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	43.3	Dioxan	4.79
0.166	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	1.33	Dioxan	0.80
0.166	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	1.66	Dioxan	1.71
0.166	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	2.00	Dioxan	2.22
0.166	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	2.33	Dioxan	3.10
0.166	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	2.66	Dioxan	4.20
0.166	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	3.00	Dioxan	5.16
0.166	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	3.33	Dioxan	6.20
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	1.12	Methanol	0.82
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	1.39	Methanol	1.05
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	1.67	Methanol	1.64
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	1.95	Methanol	2.26
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	2.22	Methanol	2.76
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	2.50	Methanol	3.17
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	2.78	Methanol	4.47
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	3.06	Methanol	5.23
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	3.34	Methanol	5.99
0.166	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	3.62	Methanol	7.44
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	4.5	Methanol/Dioxan	1.01
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	7.2	Methanol/Dioxan	2.30
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	9.0	Methanol/Dioxan	3.46
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	11.6	Methanol/Dioxan	5.45
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	13.4	Methanol/Dioxan	6.90
0.33	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	16.1	Methanol/Dioxan	9.58

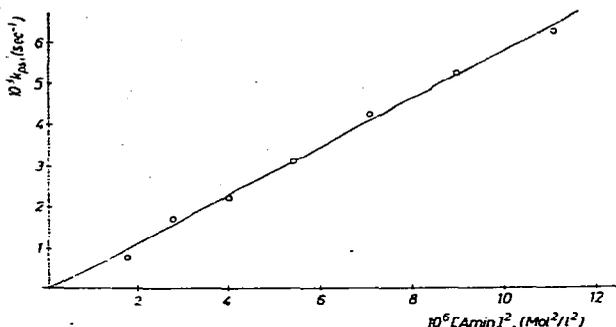


Fig. 4. Graphische Darstellung der k_{ps} -Werte der Umsetzung von (I) mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ in Dioxan bei 32.5° gegen die 2. Potenz der Aminkonzentration.

Die Ermittlung von k'' und k' erfolgt so, dass man Gl. (5) durch $[\text{RNH}_2]$ dividiert und den Quotienten $k_{ps}/[\text{RNH}_2]$ gegen $[\text{RNH}_2]$ aufträgt. Der Schnittpunkt der resultierenden Gerade mit der $k_{ps}/[\text{RNH}_2]$ -Achse ergibt dann die Konstante k'' , die Steigung der Gerade die Konstante k' .

In Tabelle 3 sind die Werte für k , k' und k'' [siehe Gl. (3)–(5)] zusammengefasst. Er ist klar ersichtlich, dass in keinem der Lösungsmittel eine Proportionalität zwischen Basenstärke der verwendeten Amine und Reaktionsgeschwindigkeit besteht.

TABELLE 3

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k , k' UND k'' DER UMSETZUNG VON (I) MIT PRIMÄREN AMINEN RNH_2 IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN BEI 32.5°

Solvens	RNH_2	pK_b	k ($1^3/\text{Mol}^3 \cdot \text{sec}$)	k' ($1^2/\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}$)	k'' ($1/\text{Mol} \cdot \text{sec}$)
n-Decan	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	3.63	820		
n-Decan	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	4.63	170		
n-Decan	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	3.39	2.75		
Dioxan	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$			570	
Dioxan	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$			2.05	
Methanol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$			520	0.1
Methanol/ Dioxan (1/1)	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$			31	0.11

Die gute Löslichkeit der Komplexe (I) und (II) in Gemischen von n-Decan und Methanol bot weiterhin die Möglichkeit, bei konstanter Aminkonzentration die Abhängigkeit der Aminolysegeschwindigkeit von der Konzentration des polareren Solvensanteils zu ermitteln. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{ps} (beob) gibt Tabelle 4 wieder. Die graphische Darstellung von k_{ps} (beob) gegen $[\text{CH}_3\text{OH}]^n$ lehrt, dass nicht für $n=1$, wohl aber für $n=2$ annähernd eine Gerade resultiert. Diese Gerade geht jedoch nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, was auf folgendes Zeitgesetz hinweist:

TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG DER UMSETZUNG VON (I) MIT $C_6H_{11}NH_2$ IN GEGENWART UNTERSCHIEDLICHER MENGEN CH_3OH BEI 32.5°

$[(I)]$ (mMol/l)	$[C_6H_{11}NH_2]$ (mMol/l)	$[CH_3OH]$ (mMol/l)	$10^3 k_{ps}$ (beob) (sec^{-1})
0.33	48		0.31
0.33	48	28	0.51
0.33	48	56	0.78
0.33	48	70	1.00
0.33	48	84	1.23
0.33	48	112	1.69
0.33	48	126	2.07

$$-\frac{d[(I)]}{dt} = [(I)](k_0 + k_1 [CH_3OH] + k_2 [CH_3OH]^2) = k_{ps}(\text{beob}) \cdot [(I)] \quad (6)$$

Unter der Annahme, dass der in reinem n-Decan gefundene Term k_0 ($=k_{ps}$ in n-Decan) auch in Gegenwart geringer Mengen Methanol konstant bleibt, kann man aus der Differenz $[k_{ps}(\text{beob}) - k_0]$ den Wert k_{ps} (n-Decan/Methanol) und durch Auftragen von k_{ps} (n-Decan/Methanol)/ $[CH_3OH]$ gegen $[CH_3OH]$ die Konstanten k_1 und k_2 von Gl. (6) erhalten (Fig. 5).

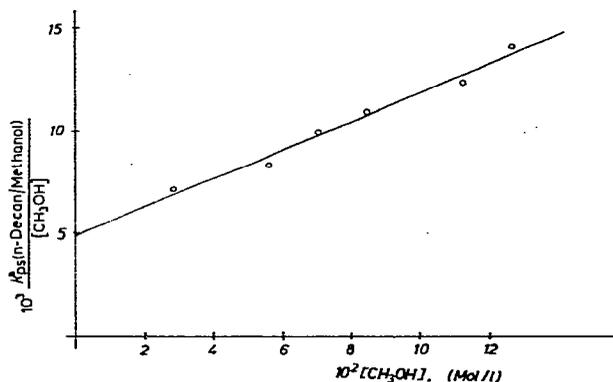


Fig. 5. Ermittlung der Konstanten k_1 und k_2 von Gl. (6) durch Auftragen von k_{ps} (n-Decan/Methanol)/ $[CH_3OH]$ gegen $[CH_3OH]$ ($[C_6H_{11}NH_2] = 0.048$ Mol/l, $[(I)] = 0.33$ mMol/l).

In welcher Potenz die Aminkonzentration in die Werte für k_1 und k_2 eingeht, lässt sich nur schwer experimentell bestimmen. Dazu wäre es notwendig, auch die Grösse von $[RNH_2]$ in den n-Decan/Methanol-Solvensgemischen zu variieren. Diesem Vorhaben sind jedoch auf Grund der begrenzten Löslichkeit von Methanol in n-Decan und des grossen Einflusses der Aminkonzentration auf die Geschwindigkeit der Aminolyse enge Grenzen gesetzt. Nimmt man Gl. (3), (5) und (6) zum Vergleich, so erscheint es möglich, dass in der Konstanten k_1 die Aminkonzentration in der zweiten, in der Konstanten k_2 dagegen in der ersten Potenz enthalten ist.

TABELLE 5

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDOERSTER ORDNUNG DER UMSETZUNG VON (I) MIT PRIMÄREN AMINEN RNH₂ BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN^a

Solvens	RNH ₂	RNH ₂ (mMol/l)	10 ³ k _{ps} (sec ⁻¹)			
			32.5°	18.5°	10.5°	
n-Decan	C ₆ H ₁₁ NH ₂	25	0.05			
n-Decan		40	0.14			
n-Decan		50		0.50	0.89	
n-Decan		60	0.46		1.52	
n-Decan		70		1.55	2.59	
n-Decan		80	1.10	2.64	3.91	
n-Decan		90	1.86	3.85	5.62	
n-Decan		100	2.79	5.52		
n-Decan		110	4.29	7.48		
n-Decan		120	5.13			
n-Decan		n-C ₄ H ₉ NH ₂	5.3	0.12		0.41
n-Decan			8.0	0.38		1.07
n-Decan			9.3	0.63	0.70	
n-Decan	10.6		0.99		2.68	
n-Decan	12.0		1.44	1.67	3.83	
n-Decan	13.3		1.93	2.68	5.71	
n-Decan	14.6		2.57	3.58	8.47	
n-Decan	16.0			3.83		
n-Decan	17.3			5.27		
Dioxan	C ₆ H ₁₁ NH ₂	10.0		0.54	0.63	
Dioxan		16.6	0.58	1.24	1.64	
Dioxan		20.0	0.80			
Dioxan		23.3	1.28	2.36	3.35	
Dioxan		26.6	1.65			
Dioxan		30.0	2.11	3.89	5.31	
Dioxan		36.6	3.34	6.13		
Dioxan		43.3	4.79	8.36		
Methanol	C ₆ H ₁₁ NH ₂	1.12	0.82 ^b	2.00	2.59	
Methanol		1.39	1.05 ^b			
Methanol		1.67	1.64 ^b	3.76		
Methanol		1.95	2.26 ^b			
Methanol		2.22	2.76 ^b	5.30	6.90	
Methanol		2.50	3.17 ^b			
Methanol		2.78	4.47 ^b	7.78		
Methanol		3.06	5.23 ^b			
Methanol		3.34	5.99 ^b			
Methanol		3.62	7.44 ^b			

^a Konzentration von (I) = 0.33 mMol/l. ^b Konzentration von (I) = 0.166 mMol/l.

Temperaturerniedrigung erhöht die Geschwindigkeit der Aminolyse von (I)! Diese überraschende Aussage wird nachdrücklich durch die Daten in Tabelle 5 und durch die graphischen Darstellungen in Fig. 6 und 7 belegt. Auch bei 18.5° und 10.5° haben die in Gl. (3) (n-Decan) und Gl. (4) (Dioxan) angegebenen Geschwindigkeitsgesetze unverändert Gültigkeit.

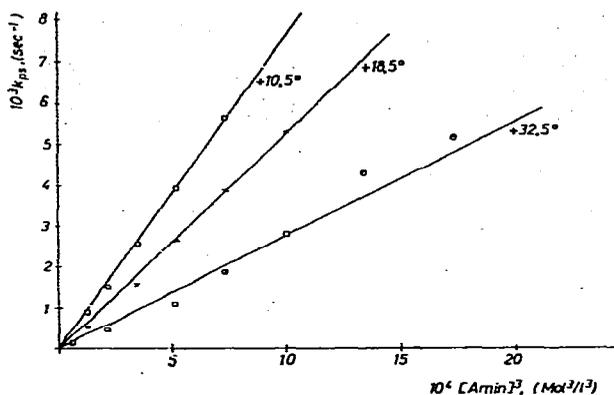


Fig. 6. Graphische Darstellung der k_{ps} -Werte der Umsetzung von (I) mit $C_6H_{11}NH_2$ in n-Decan bei verschiedenen Temperaturen gegen die 3. Potenz der Aminkonzentration.

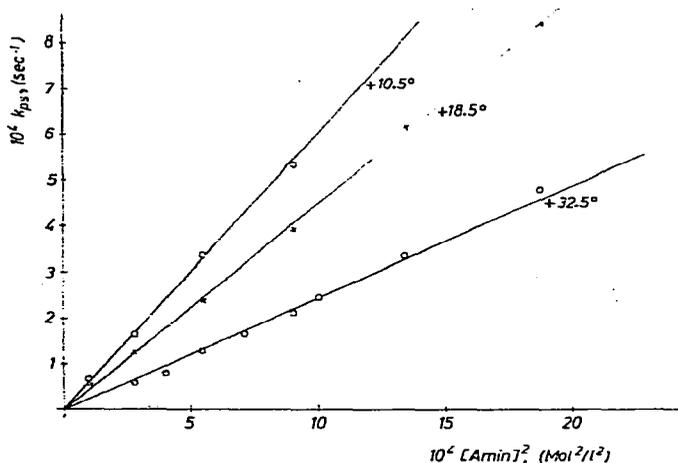


Fig. 7. Graphische Darstellung der k_{ps} -Werte der Umsetzung von (I) mit $C_6H_{11}NH_2$ in Dioxan bei verschiedenen Temperaturen gegen die 2. Potenz der Aminkonzentration.

3. NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Bei der Darlegung unserer ersten Ergebnisse⁶ hatten wir bereits die Vermutung geäußert, dass die ungewöhnlich hohe Reaktionsordnung der Aminolyse von (I) auf der Grundlage einer primären Wasserstoffbrückenbildung zwischen Carbenkomplex und Amin interpretiert werden kann. Zur Klärung dieses für den Mechanismus sehr wichtigen Problems haben wir eine Reihe von NMR-Messungen durchgeführt.

Auf Grund früherer Arbeiten⁷⁻¹⁰ ist bekannt, dass im NMR-Spektrum die Lage des NH-Signals von primären und sekundären Aminen bei einer bestimmten Temperatur sowohl von der Konzentration als auch von dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. In unpolaren Solvenzien nimmt mit steigender Aminkonzentration auch die Zahl der H-Brücken der Assoziate zu. Das NH-Signal dieser Assoziate wird stets bei tieferem Feld als bei dem entsprechenden Monomeren beobachtet. In polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Dioxan oder Methanol, treten vorzugsweise Amin-

Solvens-Addukte (ebenfalls über Wasserstoffbrücken verknüpft) auf, deren NH-Signal im allgemeinen bei tieferen Feldern als das der reinen Amin-Assoziat erscheint. Je höher die Konzentration und je stärker die H-Brückenbindung der Amin-Solvens-Addukte ist, umso grösser wird auch das Ausmass der Verschiebung des NH-Signals im NMR-Spektrum sein.

Bei einer Wechselwirkung des Carbenkomplexes (I) mit primären oder sekundären Aminen in n-Decan als Solvens könnte eine Wasserstoffbrückenbildung zwischen (I) und Amin sowie zwischen den Aminmolekülen erfolgen. In Dioxan wären H-Brücken zwischen (I) und Amin, Dioxan und Amin sowie Amin und Amin, in Methanol solche zwischen (I) und Amin, (I) und CH_3OH , Amin und CH_3OH , Amin und Amin sowie CH_3OH und CH_3OH denkbar. Um eine zuverlässige Aussage über das tatsächliche Auftreten dieser verschiedenen Kombinationen zu erhalten, war es notwendig, zunächst Vergleichsmessungen durchzuführen. Als Aminkomponente wurde dabei stets Diisopropylamin gewählt. Orientierende Versuche hatten gezeigt, dass $\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ im Gegensatz zu primären Aminen gar nicht oder nur sehr langsam mit Alkoxyorganylcarben-Komplexen zu den entsprechenden Aminocarben-Komplexen reagiert. Vermutlich werden in diesem Fall zwar Wasserstoffbrücken zwischen Carbenkomplex und Amin gebildet, eine Substitution der Alkoxygruppe durch den $\text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ -Rest findet jedoch, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, nicht oder nur in einem sehr geringen Ausmass statt.

Als Lösungsmittel für die NMR-Messungen erwies sich CCl_4 als am besten geeignet, obwohl beim Stehen von CCl_4 -Lösungen von (I) eine geringe Zersetzung eintritt und dadurch ein schwacher Paramagnetismus resultiert. In Benzol und Toluol wird dieser Nachteil vermieden; dafür wirken hier die Brückenbindungen zwischen Amin oder Alkohol als Protonendonatoren und dem Aromat als Protonenakzeptor etwas störend.

Die Resultate der NMR-Messungen an reinem $\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$, Lösungen von $\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ in CCl_4 und C_6D_6 sowie Lösungen von $\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ und (I) in CCl_4

TABELLE 6

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG^a DES NH-SIGNALS VON $\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ UND (I) IN CCl_4 UND C_6D_6 BEI 38°

[$\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$] (Mol/l)	τ_{NH}					
	$\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$			$\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2 + \text{(I)}^b$		
	Ohne Solvens	CCl_4	C_6D_6	Ohne Solvens	CCl_4	C_6D_6
7.06	9.69 (0)			9.61 (1)		
3.75		9.73	9.71		9.43	9.53 (2)
1.50		9.75			9.41	9.50 (3)
1.12		9.73			9.39	9.43 (4)
0.75		9.75	9.67		9.35	9.33 (5)
0.56		9.75			9.23	9.25 (6)
0.38		9.71			8.89	9.08 (7)
0.19		9.74			8.00	8.74 (8)

^a In τ , bezogen auf int. TMS. Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Spektren in Fig. 8. ^b Konzentration von (I) 0.75 Mol/l.

und C_6D_6 sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Als erstes verdient festgehalten zu werden, dass die Lage des NH-Signals in reinen Diisopropylamin-Lösungen praktisch konzentrations unabhängig ist. Dies kann entweder mit dem Vorliegen von ausschliesslich monomeren Aminmolekülen oder aber von einheitlichen bzw. nur schwach gebundenen Aminassoziaten (siehe Raumerfüllung der sperrigen Isopropylreste) erklärt werden¹¹. In Gegenwart des Carbenkomplexes (I) wird das Signal des NH-Protons von $NH(i-C_3H_7)_2$ nach tieferem Feld verschoben. Wie Fig. 8 belegt,

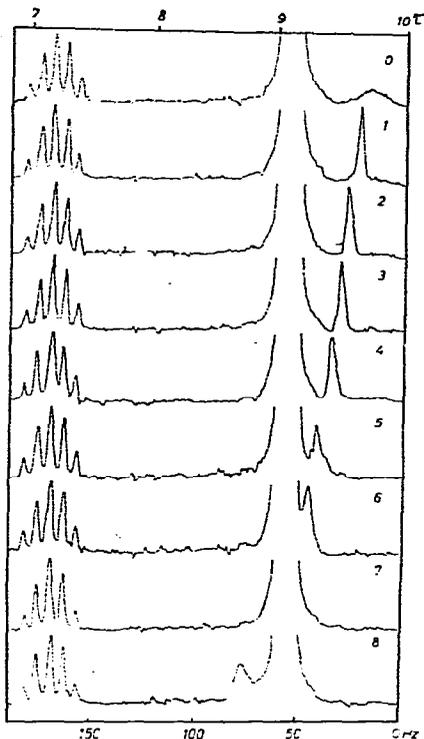


Fig. 8. Aenderung der chemischen Verschiebung des NH-Signals von $NH(i-C_3H_7)_2$ bei Gegenwart von $Cr(CO)_5C(OCH_3)C_6H_5$ in C_6D_6 (die Nummern der Spektren beziehen sich auf die Angaben in Tabelle 6).

nimmt die Verschiebung mit Verringerung des Molverhältnisses $NH(i-C_3H_7)_2/(I)$ stark zu. Dies spricht nachdrücklich dafür, dass die Elektronendichte in der Umgebung der NH-Protonen bei Gegenwart des Carbenkomplexes herabgesetzt ist, was mit dem Auftreten von Wasserstoffbrücken im Einklang steht.

Für das System (I) + CH_3OH ergeben die in Tabelle 7 aufgezeigten Messergebnisse folgendes Bild: In reinem Methanol liegen sowohl cyclische als auch kettenförmige, über relativ starke Wasserstoffbrücken verknüpfte Assoziate vor¹¹; dadurch erscheint das OH-Signal bei sehr tiefem Feld. Beim Verdünnen mit CCl_4 verschiebt sich das OH-Signal nach höherem Feld, es tritt eine Deassoziierung ein. In Gegenwart von (I) wird das Ausmass der Verschiebung noch erhöht, d.h. dass der Carbenkomplex die Deassoziierung der Methanol-Assoziate noch verstärkt. Dies könnte mit der Bildung von H-Brückenbindungen zwischen (I) und CH_3OH erklärt

TABELLE 7

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG^a DES OH-SIGNALS VON CH₃OH BZW. CH₃OH UND (I) IN CCl₄ BEI 38°

[CH ₃ OH] (Mol/l)	τ_{OH}			
	CH ₃ OH		CH ₃ OH + (I) ^b	
	Ohne Solvens	CCl ₄	Ohne Solvens	CCl ₄
24.7	5.15		5.20	
3.75		5.65		5.88
1.50		6.12		6.40
1.12		6.34		6.82
0.75		6.78		7.25
0.56		7.20		7.62
0.38		7.88		8.53
0.19		8.95		9.17

^a In τ , bezogen auf int. TMS. ^b Konzentration von (I) 0.75 Mol/l.

werden, wobei dem Carbenkomplex die Rolle des Protonenakzeptors und dem Methanol die Rolle des Protonendonators zukommt.

In Tabelle 8 sind die Angaben über die Lage des H-Brückensignals in den möglichen Kombinationen von (I), CH₃OH und NH(*i*-C₃H₇)₂ in CCl₄ und C₆D₆, und zwar bei jeweils gleicher Konzentration der Reaktanden, gegenübergestellt. Nimmt man die Abschirmung des Brückenprotons (ausgedrückt durch die chemische Verschiebung) als Mass für die Stärke der Wasserstoffbrücken, so zeigt der Vergleich

TABELLE 8

LAGE DES H-BRÜCKENSIGNALS^a BEI VERSCHIEDENEN KOMBINATIONEN VON (I), CH₃OH UND NH(*i*-C₃H₇)₂ IN CCl₄ UND C₆D₆ BEI 38°

Probe	Reaktanden	τ	
		CCl ₄	C ₆ D ₆
1	CH ₃ OH	6.78	8.12
2	CH ₃ OH/(I)	7.25	8.18
3	NH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	9.72	9.70
4	NH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ /(I)	9.35	9.28
5	CH ₃ OH/NH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	7.88	7.82
6	CH ₃ OH/NH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ /(I)	7.17	7.62

^a In τ bezogen auf int. TMS; Konzentration der Reaktanden stets 0.75 Mol/l.

der Proben 1 und 2, dass zwischen CH₃OH und (I) schwächere Brückenbindungen als zwischen Methanolmolekülen allein existieren. Andererseits weist die Gegenüberstellung der Proben 3 und 4 auf stärkere H-Brücken zwischen (I) und NH(*i*-C₃H₇)₂ als zwischen Aminmolekülen hin¹⁰. Auch im System CH₃OH/NH(*i*-C₃H₇)₂/(I) (Probe 6) liegen bei Zugrundelegung der obigen Annahme stärkere Brückenbindungen als im System CH₃OH/NH(*i*-C₃H₇)₂ (Probe 5) vor, was darauf hindeutet, dass

die H-Brücken zwischen $\text{NH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ und (I) wesentlich stärker als diejenigen zwischen CH_3OH und $\text{NH}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ bzw. CH_3OH und (I) sind.

4. DISKUSSION DES REAKTIONSMCHANISMUS

Wie die Ergebnisse der kinetischen Messungen belegen, gilt für die Aminolyse von (I) in den von uns verwendeten Lösungsmitteln das folgende allgemeine Geschwindigkeitsgesetz:

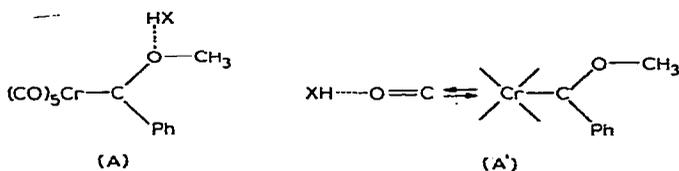
$$-\frac{d[(I)]}{dt} = \frac{d[(II)]}{dt} = k'' \cdot [(I)] \cdot [\text{RNH}_2] + k' \cdot [(I)] \cdot [\text{RNH}_2]^2 + k \cdot [(I)] \cdot [\text{RNH}_2]^3 \quad (7)$$

Die einzelnen Glieder von Gl. (7) stehen für Parallelreaktionen, die zu dem gleichen Endprodukt führen, an denen aber eine unterschiedliche Anzahl von Aminmolekülen beteiligt ist. Für die Umsetzungen in den polaren Solvenzien Dioxan und Methanol beinhalten die Geschwindigkeitskonstanten k'' und k' (siehe auch Tabelle 3) die Abhängigkeit von der Konzentration des Lösungsmittels, die in *reinem* Dioxan bzw. *reinem* Methanol jedoch als konstant anzusehen ist.

Von den kinetischen Daten ist im Hinblick auf die Diskussion des Reaktionsmechanismus von Bedeutung, dass 1) in n-Decan nur ein Term mit $[\text{RNH}_2]^3$, in Dioxan nur ein solcher mit $[\text{RNH}_2]^2$ auftritt, 2) in Methanol der Term mit $[\text{RNH}_2]^2$ gegenüber demjenigen mit $[\text{RNH}_2]$ überwiegt, 3) die Werte für k' in Methanol bei gleicher Temperatur wesentlich grösser sind als in Dioxan, 4) bereits Spuren Methanol die Reaktion wesentlich beschleunigen und 5) Temperaturerhöhung zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Will man versuchen, diese Aussagen zu einem Gesamtbild der Reaktion zu vereinigen, so muss man zunächst davon ausgehen, dass die Aminolyse von (I) mit Sicherheit ein Mehrstufenprozess ist. Unter Zugrundelegung der Resultate der kinetischen und spektroskopischen Messungen nehmen wir an, dass der Primärschritt dieses Prozesses in der Bildung eines Adduktes aus einem Molekül Carbenkomplex und einem Molekül HX besteht, wobei die Bindung über Wasserstoffbrücken erfolgt. Als Protonendonator HX kommt in n-Decan und Dioxan nur ein RNH_2^- , in Methanol dagegen sowohl ein RNH_2^- als auch ein CH_3OH -Molekül in Betracht.

Sehr wichtig ist nun die Frage, *welches Atom bzw. welcher Teil des Carbenkomplexes gegenüber HX als Akzeptor fungiert*. Auf Grund der Strukturdaten von (I)¹² und der daraus sich ergebenden Bindungsverhältnisse¹³ erscheinen dafür vor allem das Sauerstoffatom der Methoxygruppe (Vorschlag A) sowie das Sauerstoffatom der zum Carbenliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe (Vorschlag A') geeignet.



Die *trans*-CO-Gruppe muss mehr als die *cis*-CO-Gruppen die durch den Donatorcharakter des Carbens am Metall hervorgerufene höhere Elektronendichte abführen, was sich z.B. in einem etwas grösseren Doppelbindungscharakter der Bindung Cr-CO_{trans} gegenüber den Bindungen Cr-CO_{cis} anzeigt¹⁴.

Für eine Bevorzugung von Vorschlag A gegenüber Vorschlag A' sprechen folgende Punkte:

1) Eine Brückenbildung zum O-Atom der Methoxygruppe sollte zu einer Schwächung des Doppelbindungsanteils zwischen O und Carbenkohlenstoff führen und damit das C_{Carben}-Atom einer nukleophilen Substitution durch ein Aminmolekül zugänglich machen [siehe: (I), C-O 1.33 Å; C₂H₅OC₂H₅, C-O 1.43 Å; CH₃COCH₃, C-O 1.23 Å].

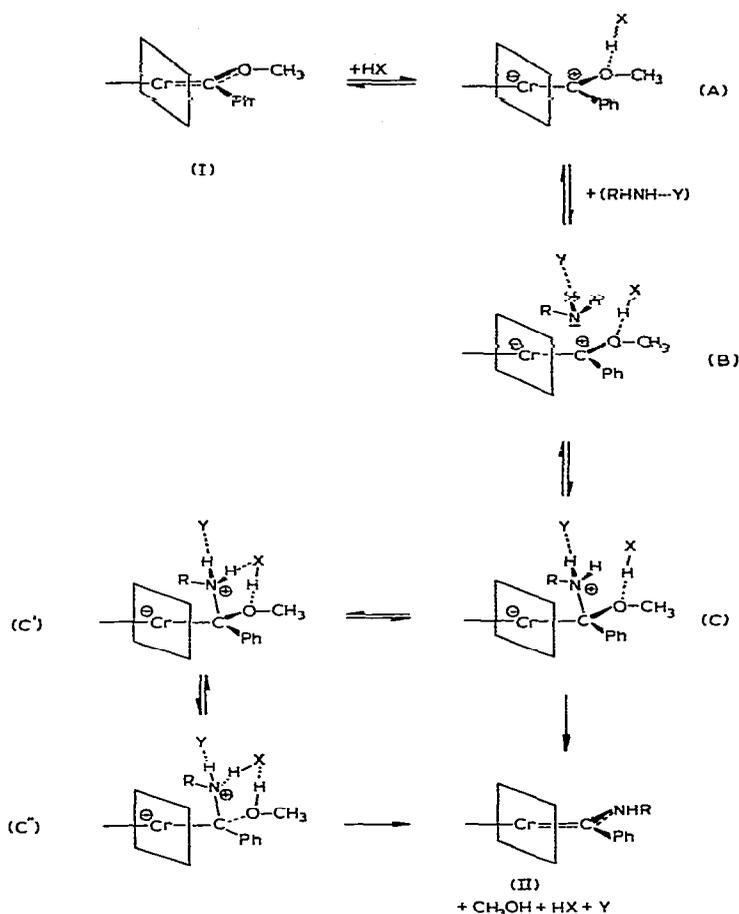
2) Die Bildung einer Wasserstoffbrücke zum O-Atom der *trans*-CO-Gruppe könnte wahrscheinlich auf den Carbenrest nur eine "Fernwirkung" ausüben und auf Grund des geringen Doppelbindungsanteils der Cr-Carbenkohlenstoff-Bindung wohl nur schwerlich eine Ladungsverschiebung in der Gruppierung C(OCH₃)C₆H₅ induzieren, die unseres Erachtens eine Voraussetzung für die Aminolyse ist.

3) Die Donor/Akzeptor-Eigenschaften der Alkoxyorganylcarbene sind— wie eine Gegenüberstellung spektroskopischer Daten gezeigt hat¹⁵— denen der Triarylphosphine vergleichbar. Demzufolge sollte auch die Ladungsverteilung in den Cr(CO)₅-Gruppen für Verbindungen wie z.B. (I) und Cr(CO)₅PPh₃ ähnlich sein. NMR-Messungen geben jedoch keinen Hinweis darauf, dass es zwischen NH(i-C₃H₇)₂ und den CO-Gruppen von Cr(CO)₅PPh₃ zu einer Bildung von Wasserstoffbrücken kommt; eine Verschiebung des NH-Signals von Diisopropylamin in Gegenwart des Triphenylphosphin-Komplexes ist nicht zu beobachten*.

Unsere Vorstellungen über den weiteren Verlauf der Aminolyse von (I) sind in Schema 1 kurz skizziert. Der Vorschlag geht davon aus, dass die primäre Wasserstoffbrückenbildung zum Sauerstoffatom der Methoxygruppe zu einer Erhöhung der positiven Partiaalladung am Carbenkohlenstoff führt, die durch Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar desamins kompensiert werden kann. Der Protonenakzeptor Y "aktiviert" über die Bildung einer Wasserstoffbrücke das angreifende Aminmolekül, und zwar in der Weise, dass eine Polarisierung in Richtung auf ein Amidion (dessen Nukleophilie grösser ist als die einesamins) erfolgt. Durch die elektrostatische Wechselwirkung von A und dem "aktivierten Amin" (RHNH...Y) resultiert formal eine ganz ähnliche Nahordnung, wie sie von H. Zimmermann¹⁶ für den Fall der säurekatalysierten Veresterung angenommen wird. Die nach B formulierte Nahordnung enthält alle Voraussetzungen für einen erfolgreichen Ablauf der Aminolysereaktion: Bindungsbildung von N zum Carbenkohlenstoff, Protonentransfer von RNH₂ zu Y und Bindungsspaltung C_{Carben}-OCH₃ führen zu dem Aminophenylcarben-Komplex.

Der in Schema 1 angegebene Vorschlag für den Ablauf der Umsetzung von Cr(CO)₅C(OCH₃)C₆H₅ und RNH₂ beinhaltet allerdings auch einen wichtigen Unterschied zu dem von Zimmermann postulierten Mechanismus der säurekataly-

* Theoretisch denkbar wäre auch eine Wechselwirkung zwischen dem Protonendonator HX und dem Metallatom von (I). Wir halten diese Möglichkeit jedoch aus sterischen Überlegungen und auf Grund der NMR-Vergleichsmessungen von (I) und Cr(CO)₅PPh₃ für wenig wahrscheinlich.



Schema 1. Vorschlag für den Mechanismus der Aminolyse von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in polaren und unpolaren Solvenzien (n-Decan: HX und $\text{Y} = \text{RNH}_2$; Dioxan: $\text{HX} = \text{RNH}_2$, $\text{Y} = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ oder RNH_2 ; Methanol: $\text{HX} = \text{CH}_3\text{OH}$ oder RNH_2 , $\text{Y} = \text{RNH}_2$ oder CH_3OH).

sierten Veresterung. Hierbei wird angenommen, dass der Protonentransfer *vor* der Knüpfung der C–OR-Bindung erfolgt, und zwar während der sehr *kurzen* Aufenthaltsdauer ($\sim 10^{-11}$ sec) des katalysierenden Säureprotons in der Nachbarschaft des Esters RCOOH ¹⁶. Bei der Aminolyse des Carbenkomplexes (I) gehen wir demgegenüber davon aus, dass die Uebertragung des Protons von dem Amin RNH_2 auf den Akzeptor Y erst *unmittelbar nach*, *möglicherweise auch synchron* zu der Bindungsknüpfung $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{NH}_2\text{R}$ eintritt. Bei dieser Annahme stützen wir uns vor allem auf das anomale Temperaturverhalten der Reaktion, das—wie später in Abschnitt 5 noch näher erläutert wird—in erster Linie eine Folge der *Aktivierung durch Wasserstoffbrücken* (d.h. *lange* Aufenthaltsdauer des H-Atoms von HX am Akzeptor) ist. Sowohl die nach B vorgegebene Nahordnung als auch die anschließende C–N-Bindungsknüpfung (Bildung von C) erleichtern den Protonentransfer von RNH_2 nach Y . Diese Behauptung basiert auf der Ueberlegung, dass primäre Amine nur schwache Protonen-

donatoren sind und in dem Assoziat (RHNH...Y) das Brückenproton sich wohl hauptsächlich in der Nähe des Stickstoffatoms aufhält. Durch die Wechselwirkung $C_{\text{Carben}}-\text{NH}_2\text{R}$ entsteht jedoch aus dem Amin ein Quasi-Ammoniumion, wodurch die für den Protonenübergang benötigte Aktivierungsenergie erniedrigt und der Ablauf der Reaktion in Richtung auf den Aminophenylcarben-Komplex gefördert wird.

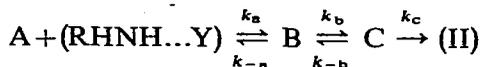
Das Vorliegen der O...HX-Wasserstoffbrücke begünstigt nicht nur die Bindungsknüpfung sondern auch die Spaltung der $C_{\text{Carben}}-\text{OCH}_3$ -Bindung; vor allem in Methanol als Solvens erscheint eine Stabilisierung des OCH_3^- -Ions sehr gut möglich. Bei dem Spaltungsschritt, der nach obigem Schema schnell und irreversibel verläuft, spielt wahrscheinlich der Gewinn an Resonanzenergie auf Grund des C-N- π -Bindungsanteils eine wichtige Rolle. Denkbar wäre noch, dass der letzte Schritt der Umsetzung über einen cyclischen Uebergangszustand C' verläuft, wie er z.B. auch für die basenkatalysierte Esteraminolyse diskutiert wird¹⁷.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass die Energie des Uebergangszustandes, d.h. die Höhe des Aktivierungsberges, der Aminolyse von (I) von der Art aller Reaktionspartner (Carbenkomplex, HX, RNH_2 und Y) abhängt: Die Substituenten am C_{Carben} -Atom sind massgebend für die Stärke der Cr- C_{Carben} - und der $C_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung; der Protonendonatorcharakter von HX bestimmt die Stärke der O...HX-Brückenbindung und damit den Grad der positiven Partialladung am Carbenkohlenstoff; die Nukleophilie und die Struktur desamins beeinflussen die Geschwindigkeit und das Ausmass der C-N-Bindungsbildung vor dem Protonentransfer und schliesslich ist das Protonenakzeptorvermögen für die Bereitwilligkeit der Protonenübertragung von RNH_2 auf Y von entscheidender Bedeutung.

Eine Uebereinstimmung zwischen dem in Schema 1 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und den experimentell bestimmten Geschwindigkeitsgesetzen erlangt man, wenn man von der Existenz der durch die NMR-Messungen belegten Gleichgewichte (8) und (9) ausgeht.



Unter Berücksichtigung des Bodenstein-Theorems ("steady-state-approximation") und der nach Schema I anzunehmenden Reaktionsfolge



ergibt sich für die Bildung des Aminophenylcarben-Komplexes (II) das in Gl. (10) formulierte Geschwindigkeitsgesetz.

$$\frac{d[(\text{II})]}{dt} = \frac{k_a \cdot k_b \cdot k_c}{k_b \cdot k_c + k_{-a} \cdot k_{-b} + k_{-a} \cdot k_c} [\text{A}] \cdot [(\text{RHNH...Y})] \quad (10)$$

Durch Substitution von

$$[\text{A}] = K_1 \cdot [\text{I}] \cdot [\text{HX}] \quad (11)$$

$$[(\text{RHNH...Y})] = K_2 \cdot [\text{RNH}_2] \cdot [\text{Y}] \quad (12)$$

und
$$k_A = \frac{k_a \cdot k_b \cdot k_c}{k_b \cdot k_c + k_{-a} \cdot k_{-b} + k_{-a} \cdot k_c} \quad (10)$$

(k_A = allgemeine Geschwindigkeitskonstante) erhält man die Beziehung (14), die mit den experimentellen Daten und den daraus abgeleiteten Gleichungen (3)–(6) übereinstimmt.

$$\frac{d[(II)]}{dt} = k_A \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [(I)] \cdot [RNH_2] \cdot [HX] \cdot [Y] \quad (14)$$

Stellt man schliesslich noch in Rechnung, dass in Lösungsmitteln wie z.B. Dioxan und Methanol nicht immer nur *eine* Molekülarart als Protonendonator HX und nicht nur *eine* Molekülarart als Protonenakzeptor Y in Betracht kommt, dann lässt sich das für die Aminolyse von (I) geltende Geschwindigkeitsgesetz in allgemeiner Form nach Gl. (15) formulieren.

$$\frac{d[(II)]}{dt} = [(I)] \cdot [RNH_2] \sum_{ij} k_{ij} \cdot K_{ij} \cdot [HX_i] \cdot [Y_j] \quad (15)$$

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Solvens kann man—unter Ausklammerung polarer Lösungsmittelleffekte—wie folgt verstehen.

- n-Decan und Dioxan: HX ist in beiden Lösungsmitteln gleich, Y jedoch unterschiedlich. In Dioxan ist die Konzentration des Assoziats (RHNH...Y) unter Berücksichtigung von Gl. (9) wesentlich grösser als in n-Decan, was nach Gl. (10) eine Zunahme der Geschwindigkeit bedingt.
- n-Decan und Methanol: HX ist auf jeden Fall unterschiedlich, auch die Konzentration von HX, wobei gilt $[HX]$ in Methanol \gg $[HX]$ in n-Decan, CH₃OH als stärkerer Protonendonator im Vergleich zu RNH₂ führt vermutlich ausserdem zur Ausbildung einer höheren positiven Partialladung am Carbenkohlenstoff, wodurch der nukleophile Angriff des Amins erleichtert wird. Da CH₃OH in Methanol möglicherweise auch als Protonenakzeptor Y fungiert, ist ebenfalls $[RHNH...Y]$ in Methanol grösser als in n-Decan. Der Gang der Geschwindigkeit in der Reihenfolge Methanol > Dioxan > n-Decan wird so verständlich.

Ist die Aminolyse von (I) ein multimolekularer Prozess? Akzeptiert man die Definition, dass die Molekularität einer Umsetzung die Zahl der Moleküle der Ausgangsverbindungen angibt, die den Uebergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts aufbauen, und berücksichtigt man, dass im vorliegenden Fall nach dem in Schema 1 angegebenen Mechanismus für die Erreichung des höchsten Aktivierungsberges die Bildung des Assoziats C notwendig ist, so kann man diese Frage mit einem "ja" beantworten.

5. INTERPRETATION DER AKTIVIERUNGSPARAMETER

Die Ueberlegungen, die zu dem in Schema 1 skizzierten Vorschlag für den Reaktionsmechanismus und zu dem in Gl. (14) bzw. (15) formulierten allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz geführt haben, bieten auch eine Möglichkeit, die zunächst überraschend erscheinende, nach der Arrhenius-Gleichung berechnete "negative

Aktivierungsenergie" zu erklären*. Dabei kann von zwei Blickwinkeln aus argumentiert werden:

(1). Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k [siehe z.B. Gl. (3)] ist nach Gl. (14) das Produkt der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 und einer allgemeinen Geschwindigkeitskonstanten k_A . Die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten wird durch die van 't Hoff-Gleichung (16) beschrieben:

$$\frac{d(\ln K)}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (16)$$

Da die Bildungsenthalpie ΔH° von Wasserstoffbrückenbindungen negativ ist (ca. $2-7 \text{ Kcal}^{18}$), werden K_1 und K_2 mit steigender Temperatur kleiner. Ueberwiegt bei Temperaturerhöhung die Verringerung des Produkts $K_1 \cdot K_2$ die anzunehmende Vergrößerung von k_A , so nimmt der Wert für $k_A \cdot K_1 \cdot K_2$ ab, d.h. es resultiert ein negativer Temperaturkoeffizient.

(2). Nach der Theorie des Uebergangszustandes gilt für die Geschwindigkeitskonstante k die Beziehung:

$$k = \frac{RT}{Nh} K^\ddagger \quad (17)$$

(N = Avogadro'sche Zahl; h = Plancksche Konstante). K^\ddagger ist durch Gl. (18) definiert und mit den Grössen ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger nach Gl. (19) verknüpft.

$$\frac{[\text{aktivierter Komplex}]}{[\text{Ausgangsverbindungen}]} = K^\ddagger \quad (18)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger = -RT \cdot \ln K^\ddagger \quad (19)$$

Kombination von Gl. (17) und (19) führt zu Gl. (20):

$$k = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (20)$$

Durch Einsetzen der Werte von k (siehe Tabelle 5, Fig. 6 und 7) erhält man für die Reaktion von (I) und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ in den verwendeten Solvenzien die folgenden Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\ddagger = -7.9 \text{ Kcal/Mol} \quad \Delta S^\ddagger = -82.3 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad (n-Decan)}$$

$$\Delta H^\ddagger = -8.8 \text{ Kcal/Mol} \quad \Delta S^\ddagger = -86.2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad (Dioxan)}$$

$$\Delta H^\ddagger = -2.5 \text{ Kcal/Mol} \quad \Delta S^\ddagger = -54.5 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad (Methanol)}$$

Unterteilt man die Bildung des aktivierten Komplexes in zwei Schritte gemäss:



* Beispiele für *Gasphasenreaktionen*, die eine *negative* Arrhenius-Aktivierungsenergie aufweisen, sind vor allem durch die Arbeiten von Bodenstern^{23,24} (Bildung von NO_2 aus NO und O_2) und in neuerer Zeit von Porter²⁵ (Rekombination von Jodatomen zu Jodmolekülen in Gegenwart eines dritten Körpers) bekannt.

so erhält man:

$$\frac{[\text{Assoziat der Nahordnung}]}{[\text{Ausgangsverbindungen}]} = K \quad (21)$$

$$\frac{[\text{aktivierter Komplex}]}{[\text{Assoziat der Nahordnung}]} = K^{\neq\neq} \quad (22)$$

und ausgehend von Gl. (17) und (20) die Beziehungen:

$$k = \frac{RT}{Nh} \cdot KK^{\neq\neq} \quad (23)$$

$$k = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{(\Delta S + \Delta S^{\neq\neq})/R} \cdot e^{-(\Delta H + \Delta H^{\neq\neq})/RT} \quad (24)$$

ΔH und ΔS sind hierbei aufzufassen als die Enthalpie und Entropie für die Bildung des Assoziats der Nahordnung und $\Delta H^{\neq\neq}$ und $\Delta S^{\neq\neq}$ als die Aktivierungsparameter für den Uebergang der Nahordnung in den aktivierten Komplex. $\Delta H^{\neq\neq}$ ist in jedem Fall positiv, so dass die Ursache für den negativen Wert von ΔH^{\neq} in der Grösse von ΔH , d.h. in der Bildungswärme des Assoziats der Nahordnung, zu suchen ist. Massgebend für ΔH dürfte nicht nur der Energiegewinn sein, der aus der Bildung der Wasserstoffbrücken X-H...O und N-H...Y resultiert, sondern auch derjenige, der sich auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen C_{Carben}-Atom und Amin ergibt. Es erscheint durchaus plausibel, dass der absolute Betrag von ΔH grösser ist als der von $\Delta H^{\neq\neq}$ (also: $|\Delta H| > |\Delta H^{\neq\neq}|$); unter dieser Voraussetzung ist tatsächlich eine Zunahme der Geschwindigkeit der Aminolyse bei Temperatureniedrigung zu erwarten.

Es muss festgehalten werden, dass die Umsetzung von (I) und RNH₂ mit einem Wert ΔH^{\neq} von $\sim -2 - 8$ Kcal/Mol überhaupt nur verfolgt werden kann, weil ΔS^{\neq} so ausserordentlich stark negativ ist. Damit wird ausgesagt, dass ein ungewöhnlich hoher Ordnungsgrad des Uebergangszustandes vorliegt, was insofern einleuchtet, als mit der Ausbildung der Nahordnung vermutlich eine ganz beträchtliche Abnahme der Translationsentropie der Reaktanden Carbenkomplex, Amin, Protonendonator HX und Protonenakzeptor Y verbunden ist. Die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq\neq}$ für den Uebergang der Nahordnung in den aktivierten Komplex dürfte wesentlich weniger stark negativ sein, da das Assoziat und der aktivierte Komplex (siehe Schema 1) sich in ihrer Konfiguration und damit auch in ihrem Ordnungsgrad möglicherweise nur wenig unterscheiden.

Die oben angegebenen Zahlenwerte für ΔH^{\neq} und ΔS^{\neq} machen deutlich, dass die Aktivierungsparameter sehr stark vom Solvens abhängig sind. In n-Decan und Dioxan sind die Aktivierungsenthalpie und -entropie annähernd gleich; die unterschiedliche Geschwindigkeit der Aminolyse in diesen Lösungsmitteln ist wahrscheinlich in erster Linie durch die unterschiedliche Konzentration von Y (die in Dioxan erheblich grösser als in n-Decan ist) bedingt. In Methanol sind die Werte von ΔH^{\neq} und ΔS^{\neq} weniger stark negativ. Der Grund dafür dürfte vor allem darin liegen, dass kein sehr grosser Unterschied in der Enthalpie und Entropie zwischen den Methanolküken in reinem CH₃OH und den Methanolküken im Assoziat der Nahordnung (bzw. im aktivierten Komplex) besteht. Die Bildungsenthalpie der Wasserstoff-

deren Fall werden jedoch nur diejenigen von Bedeutung (und damit experimentell erfassbar) sein, die unter den gegebenen Verhältnissen (Art der Katalyse, Konzentration des Katalysators, p_H -Wert, Ionenstärke der Lösung) die Reaktion am stärksten in Richtung der entstehenden Produkte lenken. Im Hinblick auf den Vergleich Carbenkomplex und Carbonsäureester sei festgehalten, dass die einzelnen Terme von Gl. (25) ausnahmslos ein *normales* Temperaturverhalten zeigen, d.h. dass mit steigender Temperatur die Geschwindigkeitskonstanten k , k_{gb} , k_{OH} und k_{gs} zunehmen^{4,19}.

Erst in jüngster Zeit wurde auch über einige kinetische Untersuchungen der Esteraminolyse in *aprotischen* Lösungsmitteln wie z.B. Cyclohexan, Dioxan und Diäthyläther berichtet^{20,21}.

$$\text{Cyclohexan: } \frac{d[\text{Amid}]}{dt} = k \cdot [E] \cdot [A]^2 \quad (26)$$

$$\text{Dioxan, Aether: } \frac{d[\text{Amid}]}{dt} = k \cdot [E] \cdot [A] + k' \cdot [E] \cdot [A]^2 \quad (27)$$

Die ermittelten Zeitgesetze [Gl. (26) und (27)] belegen, dass 1) in diesen Solvenzien ebenfalls eine Basenkatalyse erfolgt, und 2) in Dioxan und Aether— analog wie bei der Aminolyse von (I)—Lösungsmittelmoleküle die Rolle des aktivierenden Agens, d.h. des Katalysators, übernehmen können. Ein Term 4. Ordnung, d.h. 3. Ordnung in bezug auf $[A]$, wird in Cyclohexan (das mit n-Decan sehr gut vergleichbar ist) nicht gefunden, womit angezeigt ist, dass bei der Esteraminolyse—im Gegensatz zu der Aminolyse des Carbenkomplexes—die *gleichzeitige* Anwesenheit von zwei katalytisch wirkenden Agenzien im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Reaktion offenbar keinen Gewinn bringt. Ueber Geschwindigkeitsmessungen in aprotischen Lösungsmitteln *bei unterschiedlicher Temperatur* ist bis jetzt nichts bekannt.

Fasst man die Ergebnisse über die Kinetik der Aminolyse von Carbonsäureestern zusammen, so muss vor allem darauf hingewiesen werden, dass es sich auch hierbei um eine katalytisch beeinflusste Reaktion handelt. Die aktivierende Rolle des Katalysators K (in protischen Solvenzien $S: K=A, AH^+, OH^-$ oder S ; in aprotischen Solvenzien $S': K=A$ oder S') beruht sehr wahrscheinlich— wie bei der Aminolyse von I—auf einer primären Wasserstoffbrückenbildung, und zwar je nach der Art der Katalyse entweder zwischen K und Amin oder zwischen K und den Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe. Ist der Katalysator ein Amin, so dürfte die Tendenz zu einer Wasserstoffbrückenbildung zwischen Katalysator und der Ester-carboxylgruppe allerdings wesentlich geringer sein als die zwischen Amin und der Methoxygruppe von (I). NMR-Messungen an Lösungen von Diisopropylamin und Methylbenzoat $OC(OCH_3)C_6H_5$ [das dem Carbenkomplex $(CO)_5CrC(OCH_3)C_6H_5$ am besten vergleichbar ist] lassen auch bei grösserem Ueberschuss an Ester *keine* Verschiebung des NH-Protonensignals desamins erkennen.

Die unterschiedliche Tendenz zur H-Brückenbildung zwischen K und den Sauerstoffatomen von (E) bzw. (I) dürfte schliesslich wohl auch dafür verantwortlich sein, dass der Carbenkomplex (I) bei Raumtemperatur und unter sonst vergleichbaren Bedingungen mit primären Aminen *um mehrere Grössenordnungen schneller* als ein entsprechender Carbonsäureester reagiert. Daraus darf man schliessen, dass in dem primären Brückenassoziat das C-Atom der Gruppierung $Cr-C(R)-O-$ wesentlich nukleophiler als das C-Atom der Gruppierung $O-C(R)-O-$ ist. Im Fall der Amino-

lyse von (I) bewirkt die Bildung einer Wasserstoffbrücke gemäss $\text{XH}\dots\text{O}(\text{CH}_3)\text{-C}$ offensichtlich eine sehr starke Reduzierung des C-OCH_3 -Doppelbindungsanteils und verleiht dem Carbenkohlenstoffatom in dem Assoziat den Charakter eines Carbeniumions. Im Fall der Carbonsäureester dürfte demgegenüber eine geringere Aenderung der Partialladung am $\text{C}_{\text{Carbonyl}}$ -Atom durch die Brückenbildung eintreten. Die Schlussfolgerung liegt nahe, dass in den Alkoxyorganylcarben-Komplexen ein weniger stark delokalisiertes π -Elektronensystem als in den formal analogen Carbonsäureestern vorliegt, was die schon früher von uns geäußerte Vermutung¹³ bestätigt, dass der Doppelbindungsanteil der Bindung $\text{Cr-C}(\text{OR})\text{R}'$ nur schwach ausgeprägt und geringer als derjenige der Bindung $\text{O-C}(\text{OR})\text{R}'$ ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Umsetzungen von (I) wurden in Stickstoffatmosphäre unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Darstellung von (I) und von den entsprechenden Aminophenylcarben-Komplexen erfolgte nach Literaturangaben^{2,22}. Die verwendeten Amine $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ und $\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ waren Handelsprodukte der Fa. Fluka vom Reinheitsgrad "puriss". Sie wurden vor ihrer Verwendung mit CaH_2 unter Rückfluss erhitzt und über eine Kolonne unter N_2 destilliert. Methanol und Dioxan waren "Uvasol"-Lösungsmittel der Fa. Merck; sie wurden mit Mg bzw. CaH_2 nachgetrocknet und ebenfalls unter N_2 destilliert.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Gerät Varian A 60, Messfrequenz 60 MHz. Für die Geschwindigkeitsmessungen fand ein Photometer "Eppendorf" der Fa. Netheler und Hinz, Hamburg, ausgestattet mit einem temperierbaren Küvettenhalter, Verwendung. Um die Konzentration an Ausgangsverbindung und Reaktionsprodukt in den einzelnen Proben zu bestimmen, war es zunächst notwendig, Eichmessungen durchzuführen. Dazu wurden vorberechnete Mengen an Edukt und Produkt in Schlenkrohre eingewogen, in genau abgemessenen Volumina der entsprechenden Lösungsmittel gelöst und anschliessend die diesen Konzentrationen zugehörigen Extinktionen bestimmt. Die erhaltenen Eichkurven erlaubten dann ein direktes Ablesen der Menge von noch vorhandenem Komplex (I) und schon gebildetem Produkt (II) an Hand der gemessenen Extinktionswerte.

Die Geschwindigkeitsmessungen selbst erfolgten direkt in der Messküvette des Photometers. Als Beginn einer Messung galt der Zeitpunkt der Zugabe einer verdünnten Lösung desamins zu der in einem Schlenkrohr befindlichen Lösung des Carbenkomplexes. Das Schlenkrohr befand sich in dem Wärmebad eines Ultrakryostaten, Typ UK 50 der Fa. Lauda, der gleichzeitig auch an den Küvettenhalter angeschlossen war. Sofort nach dem Durchmischen mittels eines Rührmagneten wurde ein Teil der Reaktionslösung in die Messküvette pipettiert. Die Zeit von Beginn der Umsetzung bis zum Ablesen des ersten Messwertes betrug im Durchschnitt 40–50 Sekunden. Alle Messungen wurden bis zu einem Umsatz von mindestens 80% verfolgt und dabei jeweils ca. 20 Messpunkte ermittelt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie "Fonds der Chemischen Industrie" sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik A.G. für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 H. WERNER, V. HARDER UND E. DECKELMANN, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 1081.
- 2 E. O. FISCHER, B. HECKL UND H. WERNER, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 359.
- 3 J. F. BUNNETT UND G. T. DAVIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 665.
- 4 W. P. JENCKS UND M. GILCHRIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 104.
- 5 T. C. BRUCE, A. F. HEGARTY, S. M. FELTON, A. DONZEL UND N. C. KUNDU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1370, und dort zitierte Literatur.
- 6 B. HECKL, H. WERNER UND E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 817.
- 7 J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4495.
- 8 S. CLOUGH, *J. Mol. Phys.*, 2 (1959) 349.
- 9 H. SUHR, *J. Mol. Phys.*, 6 (1963) 153.
- 10 H. SUHR, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1104.
- 11 E. LIPPERT, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67 (1963) 267.
- 12 O. S. MILLS UND A. D. REDHOUSE, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 1082; *J. Chem. Soc. A*, (1968) 642.
- 13 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 14 U. KLABUNDE, Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois, 1967.
- 15 H. WERNER UND H. RASCHER, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 181.
- 16 H. ZIMMERMANN UND J. RUDOLPH, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 40.
- 17 J. F. KIRSCH UND A. KLINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1841.
- 18 C. A. COULSON, *Die chemische Bindung*, Hirzel, Stuttgart, 1969, p. 327.
- 19 T. C. BRUCE UND S. J. BENKOVIC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 418.
- 20 A. S. SHAWALI UND S. S. BIECHLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3020.
- 21 D. P. N. SATCHELL UND I. I. SECEMSKI, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 130.
- 22 E. O. FISCHER, B. HECKL, K. H. DÖTZ, J. MÜLLER UND H. WERNER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P29.
- 23 M. BODENSTEIN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 24 (1918) 183.
- 24 M. BODENSTEIN, *Z. Physik. Chem.*, 100 (1922) 68.
- 25 G. PORTER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 882.