

KINETISCHE UND MECHANISTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEX-REAKTIONEN

III *. ABHÄNGIGKEIT DES GLEICHGEWICHTS DER ADDITION VON TRIBUTYLPHOSPHAN AN PENTACARBONYL(ARYLMETHOXYCARBEN)- WOLFRAM VOM SUBSTITUENTEN AM RING

HELMUT FISCHER

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. November 1978)

Summary

The reaction of pentacarbonyl(arylmethoxycarbene)tungsten, $(\text{CO})_5\text{W}-[\text{C}(\text{OCH}_3)(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})]$ [$\text{R} = \text{OCH}_3$ (a), CH_3 (b), H (c), Br (d), CF_3 (e)], with tributylphosphane at low temperatures results in a reversible addition of the phosphane to the carbene carbon atom. The addition–dissoziation equilibrium is not only dependent on the temperature but also to a strong degree on the nature of the substituent R . ΔG , ΔH and the equilibrium constant K increase in the series from $\text{R} = \text{OCH}_3$ to $\text{R} = \text{CF}_3$. With the exception of $\text{R} = \text{OCH}_3$ the substituents b to e form an isentropic class. For all substituents (a to e) a linear dependency from Jaffés σ -constants was observed for ΔH . Good linear correlation for the substituents b to e was also found for $\log K$ and σ as well as for $\log K$ and the CO-force constants k_{cis} and k_{trans} .

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)wolfram, $(\text{CO})_5\text{W}-[\text{C}(\text{OCH}_3)(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})]$ [$\text{R} = \text{OCH}_3$ (a), CH_3 (b), H (c), Br (d), CF_3 (e)], mit Tributylphosphan bei tiefen Temperaturen erfolgt reversible Addition des Phosphans an das Carbenkohlenstoffatom. Das Additions-Dissoziationsgleichgewicht ist nicht nur von der Temperatur sondern auch stark von der Art des Substituenten R abhängig. ΔG , ΔH und die Gleichgewichtskonstante K nehmen in der Reihe von $\text{R} = \text{OCH}_3$ zu $\text{R} = \text{CF}_3$ hin zu. Mit Ausnahme von $\text{R} = \text{OCH}_3$

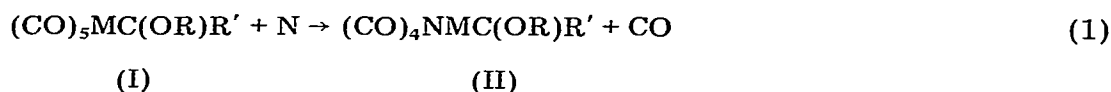
* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

bilden die Substituenten b bis e eine isentrope Reihe. Für ΔH wurde eine lineare Abhängigkeit von den Jaffé'schen σ -Konstanten für alle Substituenten [a bis e] gefunden. Eine gute lineare Korrelation wurde auch für die Substituenten b bis e sowohl zwischen $\log K$ und σ als auch zwischen $\log K$ und den CO-Kraftkonstanten k_{cis} und k_{trans} beobachtet.

1. Einleitung

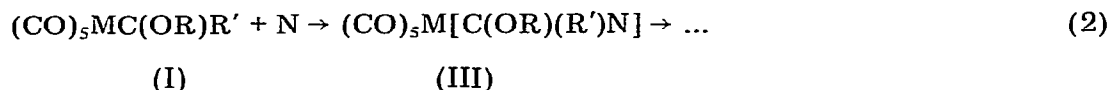
Pentacarbonyl(carben)metall-Komplexe reagieren mit Nucleophilen N nach zwei prinzipiell verschiedenen Wegen:

(a) Abspaltung eines Carbonylliganden mit nachfolgender Addition des Nucleophils an die so entstandene freie Koordinationsstelle unter Bildung eines substituierten Carbenkomplexes (Gl. 1):



(M = Cr, W; R = Alkyl; R' = Alkyl, Aryl)

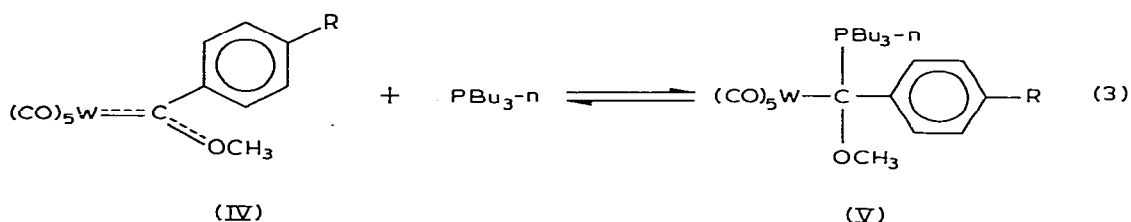
(b) Addition von N an das Carbenkohlenstoffatom im ersten Reaktionsschritt mit anschließender, im allgemeinen schneller Abreaktion des Addukts. Das gebildete Produkt wird im wesentlichen von der Art des Nucleophils bestimmt (Gl. 2):



Nach a reagiert I beispielsweise mit Triphenylphosphan bei erhöhten Temperaturen [2], nach b dagegen mit Aminen [3–6], Lithiumorganen [7,8] und sehr wahrscheinlich auch mit Thiolen [9], Selenolen [10,11], Hydrazinen [12], Hydroxylaminen [13] und Isonitrilen [14,15]. Mit Triethylphosphan wiederum setzt sich I sowohl nach a als auch nach b gleichzeitig um. Bisher gelang es allerdings nur bei Umsetzung von I mit zwei tertiären, bicyclischen Alkylaminen (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 1-Azabicyclo[2.2.2]octan) [5,6], einigen Phosphanen [16,17] und Fluoridionen [18], das Additionsprodukt III zu isolieren. Dabei erwies sich die Adduktbildung im Falle der tertiären Phosphane als reversibel. Die Lage des Additions-Dissoziations-Gleichgewichts ist ausser von der Temperatur und dem Lösungsmittel in starkem Masse von der Art des Phosphans und des Carbenkomplexes abhängig [17]. Die Gleichgewichtskonstante K sollte somit eine sehr gute "Sonde" für elektronische Veränderungen am Carbenkohlenstoffatom darstellen. Durch Bestimmung von K und der thermodynamischen Daten der Addition von Tributylphosphan an verschiedene, in *para*-Stellung am Ring substituierte Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)-Komplexe von Wolfram sollten sich wertvolle Aufschlüsse über den Einfluss der Substituenten auf die relative Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms erhalten lassen.

2. Durchführung und Ergebnisse der Messungen

Für die Untersuchungen wurde wegen der hohen Basizität und der guten Handhabbarkeit Tributylphosphan als Nukleophil und aufgrund der guten Lösungseigenschaften und des tiefen Schmelzpunktes Toluol als Solvens ausgewählt. Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)wolfram (IV) reagiert mit Tributylphosphan unterhalb 0°C unter Adduktbildung bis zu einem Gleichgewichtszustand (Gl. 3).



(a, R = OCH₃ ; b, R = CH₃ ; c, R = H ; d, R = Br ; e, R = CF₃)

Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt praktisch augenblicklich. Die Unterscheidung der Verbindungen IV und V kann sehr gut anhand ihrer Infrarotspektren erfolgen. Sowohl IV als auch V weisen jeweils 5 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf, diejenigen von V sind jedoch gegenüber den Schwingungen von IV stark nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. In Tabelle 1 sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden für IV und V und die Kraftkonstanten für IV zusammengestellt. Auf eine Berechnung der Kraftkonstanten von V wurde wegen der sehr starken "Aufspaltung der E-Bande" verzichtet.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K können sowohl photometrische (die Verbindungen IV sind intensiv rot, die Komplexe V dagegen gelb gefärbt) als auch infrarotspektrometrische Messungen herangezogen werden. Als

TABELLE 1

IR-SPEKTREN DER KOMPLEXE IV^a UND V^b IN OKTAN IM $\nu(\text{CO})$ BEREICH (cm⁻¹) UND KRAFTKONSTANTEN VON IV^c (N cm⁻¹).

Komplex	R	A_1^2	B_1	A_1^1	"E"	k_1	k_2	k_i	
IVa	OCH ₃	2068	1980	1953	1942	1940	15.63	15.82	0.30
IVb	CH ₃	2070	1983	1957	1946	1942	15.69	15.86	0.30
IVc	H	2071	1983	1961	1950	1944	15.75	15.90	0.30
IVd	Br	2072	1985	1963	1950	1946	15.79	15.92	0.30
IVe	CF ₃	2074	1989	1969	1955	1949	15.88	15.97	0.29
Va	OCH ₃	2056	1964	1918	1903	1892			
Vb	CH ₃	2056	1964	1917	1905	1892			
Vc	H	2057	1964	1917	1905	1892			
Vd	Br	2058	1965	1920	1906	1895			
Ve	CF ₃	2059	1966	1920	1907	1896			

^a Bei Raumtemperatur, ^c 2.00 mmol l⁻¹. ^b Bei -30°C, Gesamtkomplexkonzentration $c(\text{IV}) + c(\text{V}) = 5.0$ mmol l⁻¹, Gesamtphosphankonzentration $c(\text{PBu}_3) + c(\text{V}) = 50$ mmol l⁻¹. ^c Berechnet unter Verwendung des Mittelwerts der beiden "E-Banden".

besonders geeignet zur Konzentrationsermittlung von IV und V erwies sich die Vermessung der jeweils kurzwelligsten A_1 -Bande beider Komplexe ($\nu(\text{CO})$ von IV in Toluol: a 2067, b 2068, c 2070, d 2071, e 2073 cm^{-1} ; $\nu(\text{CO})$ von V in Toluol: a 2055, b 2055, c 2056, d 2056, e 2057 cm^{-1}). Sie sind etwa gleich intensiv und liegen deutlich voneinander getrennt.

TABELLE 2

GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN K DER REAKTION VON IV MIT $\text{PBU}_3\text{-n}$ BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN IN TOLUOL ($c(\text{IV}) + c(\text{V}) 15 \text{ mmol l}^{-1}$)

R	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$K(\text{l/mol l}^{-1})$
OCH ₃	-15.4	5.25
	-19.8	8.28
	-21.3	8.83
	-27.5	17.4
	-34.1	34.6
	-35.6	39.9
	-41.3	75.0
	-45.8	120.2
CH ₃	+2.0	14.3
	0.0	17.6
	-6.2	28.5
	-11.3	43.0
	-11.8	47.3
	-17.4	75.4
	-17.9	78.7
	-24.6	152
	-26.4	177
	-30.7	302
	-34.2	434
	-37.0	586
H	-42.5	1107
	-1.1	51.6
	-8.2	98.2
	-8.6	103
	-16.4	205
	-22.9	395
	-29.0	757
	-34.4	1370
Br	+9.4	50.3
	+1.4	91.2
	-4.1	155
	-9.7	263
	-16.0	491
	-21.6	849
	-26.5	1440
	-31.2	2640
	-37.6	5340
	-42.8	10960
CF ₃	+2.5	339
	-2.2	613
	-6.5	935
	-11.9	1670
	-16.3	2540
	-20.8	4000
	-26.6	7380
-34.9	21000	

TABELLE 3

ΔG -, ΔH -, ΔS - UND $\log K$ -WERTE DER GLEICHGEWICHTSREAKTION VON IV MIT PBu_{3-n} IN TOLUOL BEI 250 K SOWIE JAFFE'SCHE σ -KONSTANTEN [19]

R	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\log K$	σ
OCH ₃	-5.0	-50.5	-182	1.045	-0.268
CH ₃	-10.2	-51.4	-165	2.132	-0.170
H	-12.5	-53.0	-162	2.611	0.000
Br	-14.4	-56.0	-166	3.018	0.232
CF ₃	-17.8	-58.8	-164	3.720	0.551

In Tabelle 2 sind die bestimmten Gleichgewichtskonstanten und in Tabelle 3 die thermodynamischen Daten für die Assoziations—Dissoziations-Reaktion von IV mit Bu_{3-n} in Toluol zusammengestellt. Tabelle 3 enthält weiterhin die aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für 250 K zum Vergleich errechneten $\log K$ -Werte und die Jaffé'sche σ -Konstanten der einzelnen Substituenten.

3. Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass auch die Addition von Tributylphosphan an $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})]$ (IV) voll reversibel ist. Die Lage des Additions—Dissoziations-Gleichgewichts ist dabei nicht nur von der Temperatur (Tab. 2), sondern in starkem Mass auch von der Art des Substituenten in *para*-Stellung der Arylgruppe abhängig. So steigt die Gleichgewichtskonstante K bei konstanter Temperatur in der Reihe von $\text{R} = -\text{OCH}_3$ (a) über $-\text{CH}_3$ (b), $-\text{H}$ (c), $-\text{Br}$ (d) zu $\text{R} = -\text{CF}_3$ (e), d.h. also mit zunehmendem Vermögen, induktiv und durch Resonanz die Elektronendichte im Ring zu erniedrigen, stark an. Beim Austausch von $\text{R} = -\text{OCH}_3$ gegen $\text{R} = -\text{CF}_3$ wächst die freie Reaktionsenthalpie ΔG von -5.0 auf -17.8 kJ mol⁻¹ an, die Gleichgewichtskonstante erhöht sich sogar um den Faktor 470 (Tab. 3). Für die Reaktionsenthalpie ΔH beobachtet man ebenfalls in der gleichen Reihenfolge eine Zunahme, während die Reaktionsentropie ΔS für die Komplexe mit den Substituenten b bis e praktisch konstant bleibt. Diese Substituenten bilden somit eine isentrope Reihe. Lediglich die *para*-Methoxyverbindung (Substituent a) bildet eine Ausnahme. Für sie liegt der ΔS -Wert um über 10% höher als der Durchschnitt für die übrigen Komplexe. Die Frage, ob diese signifikante Abweichung auf spezifische sterische Wechselwirkungen des addierten Phosphans mit der OCH_3 -Gruppierung in der Verbindung Va oder auf mögliche Wechselwirkungen zwischen den Komplexen Va zurückzuführen ist, lässt sich im Augenblick jedoch noch nicht eindeutig beantworten.

In Tabelle 3 sind zusätzlich für die einzelnen Substituenten a bis e die σ -Konstanten aufgeführt, die in Fig. 1 sowohl den Reaktionsenthalpien als auch den $\log K$ -Werten (bei -23.15°C) graphisch gegenübergestellt wurden. Für ΔH beobachtet man einen eindeutigen linearen Zusammenhang zwischen ΔH und den σ -Konstanten für alle Substituenten (a bis e) (Korrelationskoeffizient: 0.998). Das Gleiche gilt für $\log K$ (und entsprechend auch für ΔG) und σ , allerdings nur für die Komplexe mit den Substituenten b bis e, während für die Methoxyver-

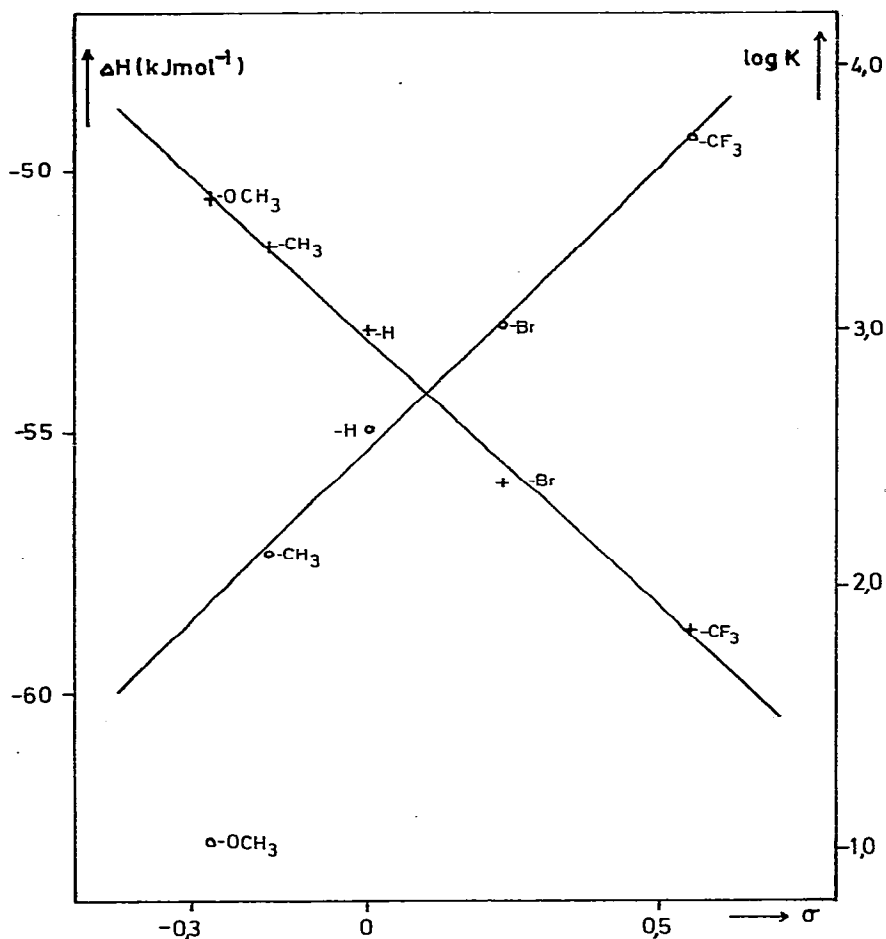


Fig. 1. Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie ΔH (+, linke Skala) bzw. $\log K$ (o, rechte Skala, Werte bei 250 K) der Gleichgewichtsreaktion von (IV) mit $\text{PBu}_3\text{-n}$ in Toluol von den σ -Konstanten der Substituenten.

bindung $\log K$ deutlich neben der $\log K/\sigma$ -Geraden liegt, eindeutig zurückzuführen auf die in diesem Fall gegenüber den anderen Komplexen grössere Reaktionsentropie.

Da sehr häufig die aus den $\nu(\text{CO})$ -Spektren errechneten Kraftkonstanten von Carbonylkomplexen als Mass für das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis von Liganden verwendet werden, wurden in Fig. 2 die $\log K$ -Werte gegen die Kraftkonstanten der *cis*- (k_{cis}) und der *trans*-ständigen (k_{trans}) CO-Gruppen aufgetragen. Erneut findet man wie schon bei der $\log K/\sigma$ -Korrelation einen linearen Zusammenhang zwischen $\log K$ des IV/ $\text{PBu}_3\text{-n}$ -Gleichgewichts und k_{cis} bzw. k_{trans} von IV für die Substituenten b bis e (Korrelationskoeffizient für $\log K/k_{cis}$ 0.997 und für $\log K/k_{trans}$ 0.999) und erneut weicht der OCH_3 -Wert deutlich von der Geraden ab. Auffallend ist, dass $\log K$ wesentlich stärker auf Änderungen von k_{cis} als auf solche von k_{trans} anspricht. Aufgrund dieser linearen Zusammenhänge zwischen σ oder k_{cis} oder k_{trans} und $\log K$ sollten sich somit die Gleichgewichtskonstanten von Komplexen IV mit Substituenten R, die den Gruppen

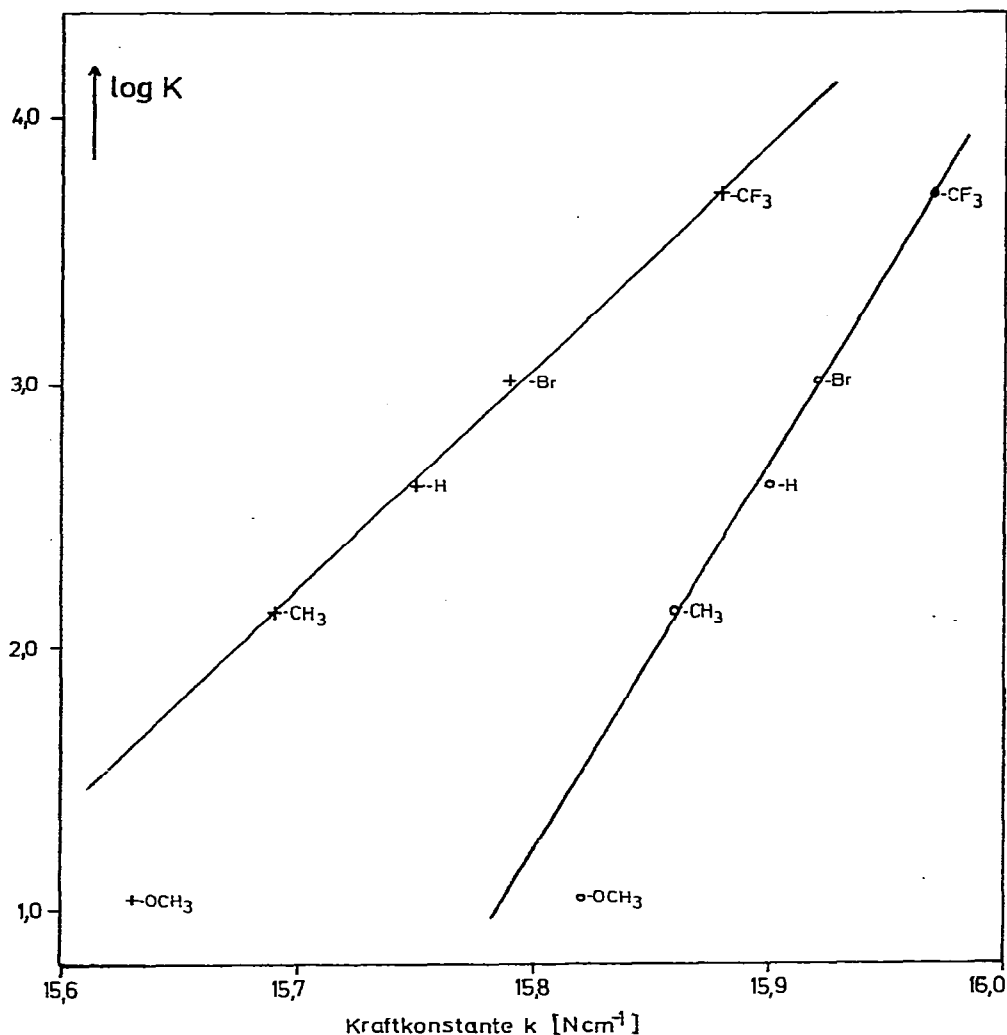
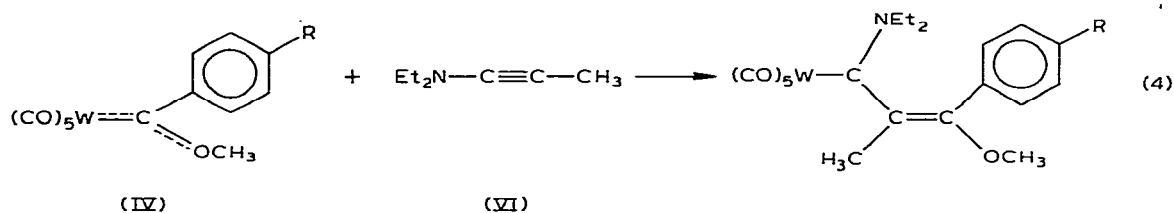


Fig. 2. Abhängigkeit der $\log K$ -Werte der Gleichgewichtsreaktion von IV mit PBu_3 -n in Toluol bei 250 K von den Kraftkonstanten der *cis*- (o), bzw. *trans*-ständigen (+) CO-Gruppen.

b bis e ähnlich sind (z.B. $-\text{Cl}$, $-\text{F}$ usw.), mit hoher Genauigkeit abschätzen lassen. Im Gegensatz dazu ist für $\text{R} = -\text{NR}_2$ (wie bereits für $\text{R} = -\text{OCH}_3$ festgestellt) eine deutliche Abweichung des mittels der $\log K/\sigma$ -Abhängigkeit berechneten von dem gemessenen Wert zu erwarten. Für Reaktionsenthalpien dürften dagegen auch für solche Substituenten die gemessenen und die berechneten Werte mit grosser Wahrscheinlichkeit weitgehend übereinstimmen.

Weiterhin sollten sich aufgrund des "Prinzips der linearen Änderung der freien Enthalpie" [20] die Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion (Gl. 3) mit den Geschwindigkeitskonstanten k für diejenigen Umsetzungen von IV mit Nukleophilen N in Beziehung setzen lassen, bei denen im ersten Reaktionsschritt ein Angriff von N am Carbenkohlenstoffatom erfolgt (siehe hierzu Einleitung, Reaktionsweg b). Erste Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen [21] der Insertion

von 1-(Diethylamino)propin in die Carbenkohlenstoff—Wolfram-Bindung von IV (Gl. 4) [22], einer Reaktion, für die ebenfalls ein nukleophiler Angriff des Inamins am Carbenkohlenstoffatom als wahrscheinlich gilt, ergaben tatsächlich einen linearen Zusammenhang zwischen $\log K$ und $\log k$.



Dies eröffnet die Möglichkeit, über die Gleichgewichtskonstanten K von Reaktion 3 die Geschwindigkeit der Umsetzung von VI mit verschiedenen substituierten IV abzuschätzen. Eine weitere Ausdehnung der Untersuchungen auf andere Nukleophile ist geplant.

4. Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na bzw. Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und N_2 -gesättigt. IVa [23], IVb [23], IVc [24] und IVe [23] wurden nach Literaturangaben, IVd wie in [23] für IVa beschrieben dargestellt [21]. Tributylphosphan wurde uns von der Deutschen Advance Produktion GmbH, Weinheim überlassen. Der Nachweis und die Identifikation der Addukte erfolgte aufgrund ihrer zu den früher dargestellten Komplexen [17] analogen Spektren.

Die Gleichgewichtsbestimmungen wurden in einer IR-Küvette (RIIC FH-01) durchgeführt, die zur Temperierung in den RIIC-“Waterjacket” WJ-1 eingelassen war. Dieser wiederum war an den Umwälzkryostaten UK 60 SDW der Fa. Lauda angeschlossen (Kühlmedium Methanol). Alle Aufnahmen erfolgten am IR-Spektrometer Perkin—Elmer 580. Die Temperatur wurde während der Messung mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt.

Alle Versuche wurden mit einem Carbenkomplex/Tributylphosphan-Verhältnis von 1/1 ausgeführt. Die Proben IVa bis IVe wurden jeweils vor der Messung abgewogen und in der berechneten Menge einer frisch bereiteten Lösung von 15 mmol l^{-1} Tributylphosphan in Toluol gelöst. Eine Probe davon wurde dann unmittelbar in die Messküvette übergeführt. Anschliessend wurde die Küvette sofort gekühlt und die Gleichgewichtslagen bestimmt, beginnend bei den tiefen Messtemperaturen.

Die Konzentrationsbestimmungen (Mittelwerte von fünf sukzessiven Messungen, $\pm 3\%$) erfolgte mit Hilfe der Peakhöhen der A_1^2 -Banden von IV und V. Durch Berechnung der Extinktionskoeffizienten von V aus den Peakhöhen und den bekannten Werten für IV und Vergleich dieser Grössen für jede Messtemperatur konnte sichergestellt werden, dass während der Messung keine Zersetzung auftrat. Die beim Auftragen von $\log K$ gegen die reziproke Temperatur erhaltenen Kurven waren über den gesamten vermessenen Temperaturbereich linear (Korrelationskoeffizient besser 0.998). Genauigkeit der thermodynamischen Daten: $\Delta G \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S \pm 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln sowie für die Überlassung von Substanzproben Dr. K.H. Dötz (IVa und IVd), Dr. A. Schwanzer (IVe) und der Deutschen Advance Produktion GmbH (PBU₃-n).

Literatur

- 1 H. Fischer und A. Ruhs, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) 181.
- 2 H. Werner und H. Rascher, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 1765.
- 3 U. Klabunde und E.O. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 4 H. Werner, E.O. Fischer, B. Heckl und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 367.
- 5 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und K. Weiss, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 563.
- 6 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 183.
- 7 C.P. Casey und T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5833.
- 8 E.O. Fischer und W. Held, *J. Organometal. Chem.*, 112 (1976) C59.
- 9 E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 150.
- 10 E.O. Fischer und V. Kiener, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 961.
- 11 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3910.
- 12 E.O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 963.
- 13 E.O. Fischer und R. Aumann, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 181.
- 14 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954.
- 15 C.G. Kreiter und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1223.
- 16 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262.
- 17 H. Fischer, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Werner, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2459.
- 18 H. Fischer und A. Mayer, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 19 H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191.
- 20 L.P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- 21 H. Fischer und K.H. Dötz, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 22 K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 78.
- 23 E.O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 53.
- 24 E.O. Fischer und A. Maasböhl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.