

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) 63–75
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22395

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen

XXVI *. Kinetische Untersuchungen zur Cyclopropanierung von Olefinen mit Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram-Komplexen

Helmut Fischer, Elvira Mauz, Monika Jaeger

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, W-7750 Konstanz 1 (Deutschland)

und Roland Fischer

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. September 1991)

Abstract

The benzylidene complexes $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}$ ($\text{R} = \text{OMe}$ (**1**), Me (**2**), H (**3**)) react with vinyl acetate (**4a**), ethyl vinyl ether (**4b**), 1-hexene (**4c**) and cyclopentene (**6**) by transfer of the benzylidene ligand to the C=C bond of the olefin to give cyclopropanes. The reactions of **1** with these olefins and of **2** with vinyl acetate generally proceed according to an additive rate law consisting of three terms, e.g. $-\text{d}[\mathbf{1}]/\text{d}t = k_1[\mathbf{1}] + k_2[\mathbf{1}][\text{olefin}] + k_3[\mathbf{1}]^2[\text{olefin}]$. The first and third order terms, however, deviate from zero only in the slow reactions and at very high concentrations of olefin. The influence of the solvent on the reaction rate is small. The activation parameters for the reaction of **1** with vinyl acetate are: $\Delta H^\ddagger = 42(1) \text{ kJ/mol}$ and $\Delta S^\ddagger = -143(3) \text{ J/(mol K)}$. **2** reacts 3.8 times faster with vinyl acetate than **1**. The *cis/trans* ratio of the cyclopropanes at high olefin concentration is independent of the olefin concentration and only slightly dependent on the polarity of the solvent. At low concentrations of olefin the reactions of **3** with **4c** and **6**, respectively, yield preferentially the *trans*-isomer in pentane and the *cis*-isomer in pentane/ CH_2Cl_2 solvent mixtures. The difference $\Delta S^\ddagger(\text{cis}) - \Delta S^\ddagger(\text{trans})$ is negative for all reactions investigated. For the reaction of **3** with **4a-c** the *cis/trans* ratio increases with decreasing temperature, the difference $\Delta H^\ddagger(\text{cis}) - \Delta H^\ddagger(\text{trans})$ is in the range -0.73 to -6.0 kJ/mol .

Correspondence to: Dr. H. Fischer, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, W-7750 Konstanz 1, Deutschland.

* XXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

Die Benzyliden-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}$ ($\text{R} = \text{OMe}$ (**1**), Me (**2**), H (**3**)) reagieren mit Vinylacetat (**4a**), Ethylvinylether (**4b**), 1-Hexen (**4c**) und Cyclopenten (**6**) unter Übertragung des Benzylidenliganden auf die C=C-Bindung des Olefins zu Cyclopropanen. Die Reaktionen von **1** mit diesen Olefinen und von **2** mit Vinylacetat verlaufen im allgemeinen nach einem additiven, dreigliedrigen Geschwindigkeitsgesetz; z.B. $-\text{d}[1]/\text{d}t = k_1[1] + k_2[1][\text{Olefin}] + k_3[1][\text{Olefin}]^2$. Die Terme erster und dritter Ordnung sind jedoch nur bei den langsamen Reaktionen und bei sehr hohen Olefinkonzentrationen deutlich von Null verschieden. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering. Die Aktivierungsparameter für die Reaktion von **1** mit Vinylacetat sind: $\Delta H^* = 42(1) \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S^* = -143(3) \text{ J/(mol K)}$. **2** reagiert mit Vinylacetat 3.8-mal schneller als **1**. Das *cis/trans*-Cyclopropan-Isomerenverhältnis ist bei hohen Olefinkonzentrationen unabhängig von der Olefinkonzentration und nur wenig von der Polarität des Solvens abhängig. Bei niedrigen Olefinkonzentrationen wird bei den Umsetzungen von **3** mit **4c** bzw. **6** in Pentan bevorzugt das *trans*-, in Pentan/ CH_2Cl_2 dagegen das *cis*-Isomer gebildet. Die Differenz $\Delta S^*(\text{cis}) - \Delta S^*(\text{trans})$ ist bei allen untersuchten Reaktionen negativ. Mit abnehmender Temperatur nimmt das *cis/trans*-Verhältnis bei den Reaktionen von **3** mit **4a-c** zu, die Differenz $\Delta H^*(\text{cis}) - \Delta H^*(\text{trans})$ liegt zwischen -0.73 und -6.0 kJ/mol .

Elektrophile Carben-Komplexe reagieren mit Olefinen unter Metathese zu neuen Olefinen und/oder Übertragung des Carbenliganden auf die C=C-Doppelbindung und Bildung von Cyclopropanen [2]. Metathese und Cyclopropanierung sind als Konkurrenzreaktionen zu betrachten. Beide Produkttypen können prinzipiell über den gleichen Initiierungsschritt oder über verschiedene Schritte entstehen.

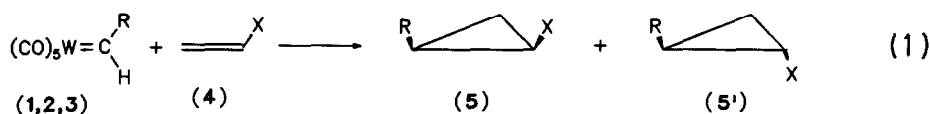
Die Cyclopropanierung elektronenarmer Olefine [3] dürfte über die Folge: Abspaltung eines CO-Liganden vom Metall \rightarrow Addition des Olefins an die freie Koordinationstelle \rightarrow reduktive Eliminierung des Cyclopropanes ablaufen. Aus der Beobachtung, dass bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit elektronenreichen Olefinen (Vinylethern) die Produktverteilung Metatheseprodukt/Cyclopropan stark von den Reaktionsbedingungen (CO-Druck!) abhängt, folgerten Fischer und Dötz, dass die beiden Verbindungsklassen über grundsätzlich verschiedene Mechanismen gebildet werden [4]. Für die Cyclopropanierung elektronenreicher Olefine schlugen sie einen assoziativen Reaktionsablauf vor. Nichtaktivierte Olefine wie Cyclohexen oder Tetramethylethylen konnten mit Alkoxy-carben-Komplexen nicht zu Cyclopropanen umgesetzt werden [5].

Die elektrophileren Diarylcarben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{Aryl})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) reagieren hingegen auch mit nichtaktivierten Olefinen zu einem Gemisch aus Metatheseprodukten und Cyclopropanen [6,7]. Benzyliden-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Aryl})\text{H}]$, ergeben schliesslich mit Olefinen nur noch Cyclopropane [8]. Im allgemeinen werden hierbei die thermodynamisch weniger stabilen *cis*-Cyclopropane bevorzugt gebildet. Eine Übertragung des Benzylidenliganden auf Allene [9] und konjugierte Diene [10] ist ebenfalls möglich. Der rasche Verlauf dieser Reaktionen bereits bei tiefen Temperaturen deutet auf einen assoziativen Mechanismus hin. Unklar sind der detaillierte Reaktionsablauf und, vor allem, welche Faktoren die ungewöhnliche Stereoselektivität der Addition bestimmen. Hinweise zur Klärung dieser Fragen sollten durch kinetische Studien zu erhalten sein. Wir untersuchten daher die Reaktionen von Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ (**1-3**), mit verschiedenen Olefinen.

Die Komplexe 1–3 sind thermolabil und “zersetzen” sich in inerten Solvenzien rasch zu benzyliidenverbrückten, Zweikern-Komplexen [11]. Die Thermolysegeschwindigkeit nimmt mit steigender Polarität des Solvens zu und verringert sich mit steigender Fähigkeit von paraständigen Substituenten, Elektronendichte an den Ring abzugeben. In 1,1,2-Trichlorethan beträgt die Halbwertszeit für die Thermolyse bei 21°C: 2 min (R = H), 10 min (R = Me) und 3 h (R = OMe) [12].

Kinetische Untersuchungen

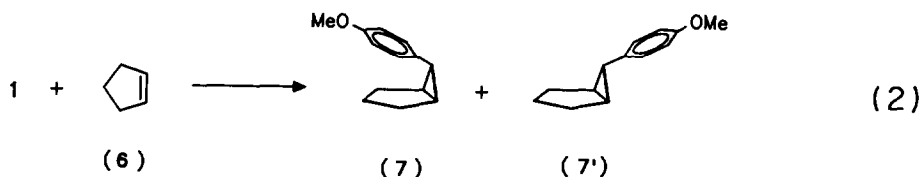
Die kinetischen Untersuchungen der Reaktionen mit Olefinen unter Bildung von Cyclopropanen wurden daher hauptsächlich mit dem *p*-MeO-substituierten Komplex 1 durchgeführt (Gl. 1 und 2).



1: R = C₆H₄OMe-*p* 4a: X = OC(=O)Me

2: R = C₆H₄Me-*p* 4b: X = OEt

3: R = C₆H₅ 4c: X = *n*-Bu



Das durch Cyclopropanabspaltung entstehende Pentacarbonylwolfram-Fragment stabilisiert sich durch Addition eines Olefinmoleküls. Dabei entsteht ein IR-spektroskopisch nachweisbarer Pentacarbonyl(olefin)-Komplex. Da die Benzyliiden-Komplexe tiefrot, die Olefin-Komplexe hingegen schwach gelb und die Cyclopropane farblos sind, lassen sich die Reaktionen von 1 (bzw. 2) mit 4 und 6 gut UV/VIS-spektroskopisch anhand der Intensitätsabnahme der charakteristischen MLCT-Absorption von 1 und 2 (λ_{max} in Hexan: 494 (1) bzw. 470 nm (2)) verfolgen. Als weitere Untersuchungsmethode kommt die IR-Spektroskopie in Frage. Die A_1^2 -Bande der Olefin-Komplexe liegt bei deutlich höheren Wellenzahlen als die von 1 ($\nu(\text{CO})$ 2068 cm^{-1}) bzw. 2 ($\nu(\text{CO})$ 2071 cm^{-1}). Wegen des geringen Substanzbedarfs wurden die Messungen im allgemeinen auf UV/VIS-spektrometrischem Weg durchgeführt.

Die Wahl des Lösungsmittels wird durch die hohe Reaktivität der Benzyliiden-Komplexe eingeschränkt. So reagieren 1–3 mit Ether [13], Trichlorethylen, Nitrobenzol und Methanol. Als Solvenzien wurden daher Hexan bzw. Methylcyclohexan, Toluol und 1,1,2-Trichlorethan verwendet.

Alle Messungen wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt, das Verhältnis $[\text{Olefin}]_0/[\text{Komplex}]_0$ wurde zwischen 54 und 21600 variiert. In den Tabellen 1 bis 6 sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion von **1** ($[1]_0 = 0.041$ bis 0.064 mmol/l) mit Vinylacetat (**4a**) in Methylcyclohexan

Temp. (°C)	[4a] (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s ⁻¹)	[4a] (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s ⁻¹)
20.1	80	0.65	151	1.02
	239	1.54	302	1.95
	398	2.48	477	3.25
	604	4.18	716	4.86
	795	5.64		
24.1	68	0.81	125	1.13
	205	1.77	250	2.05
	342	2.88	500	4.26
	616	5.54	684	6.09
28.5	80	1.12	124	1.50
	239	2.62	399	4.63
	434	4.75	478	4.98
	496	6.52	620	7.29
	718	8.28	797	8.87
31.8	77	1.28	149	2.06
	229	3.12	298	3.82
	459	5.77	521	6.96
	596	8.60	765	10.5
36.0	85	1.84	169	2.99
	338	5.27	426	8.10
	511	8.55	592	10.9
	676	11.2	852	14.8
41.3	86	2.51	170	3.76
	258	5.71	341	6.88
	431	9.54	517	11.5
	596	13.3	682	14.9

erster Ordnung k_{ps} für die Reaktionen von **1** mit **4a** (siehe auch Fig. 1), **2** mit **4a** sowie von **1** mit **4b**, **4c** und **6** zusammengestellt. Die k_{ps} -Werte sind von der Anfangskonzentration des Komplexes, $[1]_0$ bzw. $[2]_0$, unabhängig (siehe Tab. 2 und 3) und nehmen mit steigender Olefinkonzentration zu. Allerdings besteht nicht in allen Fällen ein eindeutig linearer Zusammenhang zwischen der Olefinkonzentration und k_{ps} . Die Reaktionen von **1** und **2** mit **4** und **6** lassen sich vielmehr am besten durch das folgende Geschwindigkeitsgesetz beschreiben:

$$-d[\text{Komplex}]/dt = (k_1 + k_2[\text{Olefin}] + k_3[\text{Olefin}]^2)[\text{Komplex}]$$

$$\text{mit } k_{ps} = k_1 + k_2[\text{Olefin}] + k_3[\text{Olefin}]^2$$

Auf eine Olefin-unabhängige Zersetzung des Ausgangskomplexes (Thermolyse und Bildung des zweikernigen benzylidenverbrückten Komplexes) dürfte der Term erster Ordnung (k_1) zurückzuführen sein. Er ist nur bei den langsamen Reaktionen von **1** mit **4c** und **6** sowie bei der Umsetzung von **1** mit **4a** in den polarisierbaren bzw. polaren Solvenzien Toluol und 1,1,2-Trichlorethan deutlich

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion von **1** mit Vinylacetat (**4a**) bei 19.0°C in Toluol bzw. 1,1,2-Trichlorethan

$[1]_0$ (mmol/l)	$[4a]$ (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s ⁻¹)	$[1]_0$ (mmol/l)	$[4a]$ (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s ⁻¹)
<i>in Toluol</i>					
0.037	173	2.06	0.046	85	1.25
	346	4.88		258	3.32
	606	8.02		424	6.08
	693	8.15		636	7.46
	866	10.3		753	10.2
<i>in 1,1,2-Trichlorethan</i>					
0.053	85	2.67	0.084	170	3.17
0.084	340	4.78	0.036	424	7.99
0.053	424	7.50	0.084	595	8.87
0.036	637	8.95	0.084	680	9.59
0.038	680	10.00	0.053	764	11.50
0.036	850	11.60	0.053	850	11.20
0.084	850	11.10			

von Null verschieden. Der Term dritter Ordnung macht sich hingegen nur bei hohen Olefinkonzentrationen, insbesondere bei der Reaktion von **1** mit **6**, bemerkbar.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Bei den monosubstituierten Olefinen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Nukleophilie des Alkens deutlich zu. In Methylcyclohexan verhalten sich die k_2 -Werte für die Reaktion von **1** mit Cyclopenten, 1-Hexen, Vinylacetat und Ethylvinylether wie 1/1.32/2.87/280, in Toluol wie

Tabelle 3

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion von **2** mit Vinylacetat (**4a**) in Hexan bei 16.9°C (Messungen bei $[2]_0 = 5.00$ mmol/l IR-spektrometrisch, alle übrigen UV/VIS-spektrometrisch)

$[2]_0$ (mmol/l)	$[4a]$ (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s ⁻¹)
0.053	86	1.88
0.053	216	5.09
5.00	270	5.60
0.068	328	7.22
5.00	430	8.3
0.053	432	10.1
5.00	540	11.9
0.053	560	14.2
0.068	700	18.1
5.00	700	17.5
5.00	810	19.5
0.053	864	23.0
0.068	864	22.9
5.00	970	25.7
5.00	1080	29.2

Tabelle 4

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion von **1** ($[1]_0 = 0.040$ bis 0.068 mmol/l) mit Ethylvinylether (**4b**) bei 19.0°C

[4b] (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s^{-1})	[4b] (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s^{-1})
<i>in Methylcyclohexan</i>			
9.88	6.15	20	11.0
29.7	18.4	40	23.7
49.4	29.8	70	42.8
74.1	46.1	80	48.5
100	61.3		
<i>in Toluol</i>			
9.07	21.0	17.9	41.7
27.2	66.4	35.8	85.3
45.4	107	54.4	126
62.7	146	68.0	162
71.6	172	81.7	185
89.6	218		

1/1.9/3.6/730. Der Solvenseffekt ist bei den verwendeten, relativ hohen Olefinkonzentrationen nur sehr schwach ausgeprägt. Die Reaktionen von **1** mit **4** verlaufen in Toluol nur zwischen 1.5- und 3.7-mal schneller als in Methylcyclohexan, in 1,1,2-Trichlorethan setzt sich **1** 1.8-mal schneller mit **4a** um als in Methylcyclohexan.

Aus der Temperaturabhängigkeit der k_2 -Konstanten (Tab. 7, Fig. 2) erhält man für die Reaktion von **1** mit **4a** in Methylcyclohexan folgende Aktivierungsparameter (Standardabweichung in Klammern):

$$\Delta H^* = 42(1)\text{kJ/mol};$$

$$\Delta S^* = -143(3)\text{J}/(\text{mol K})$$

Tabelle 5

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion von **1** ($[1]_0 = 0.044$ bis 0.057 mmol/l) mit 1-Hexen (**4c**) bei 19.0°C

[4c] ₀ (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s^{-1})	[4c] ₀ (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s^{-1})
<i>in Methylcyclohexan</i>			
189	0.937	285	1.24
379	1.45	475	1.78
662	2.33	713	2.59
757	2.60	855	3.11
950	3.09		
<i>in Toluol</i>			
95.5	0.868	283	2.25
378	2.92	471	3.55
661	4.73	707	4.99
756	5.39	848	6.02
945	6.42		

Tabelle 6

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} für die Reaktion von 1 ($[1]_0 = 0.042$ bis 0.064 mmol/l) mit Cyclopenten (**6**) bei 19.0°C

[6] (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s ⁻¹)	[6] (mmol/l)	$10^3 k_{ps}$ (s ⁻¹)
<i>in Methylcyclohexan</i>			
197	1.04	297	1.46
395	2.11	494	2.78
691	4.34	741	5.27
790	5.48	890	6.49
988	7.58		
<i>in Toluol</i>			
196	1.47	300	1.65
392	2.39	500	2.54
687	3.61	750	3.90
785	3.97	900	5.02
981	5.07	1000	5.18

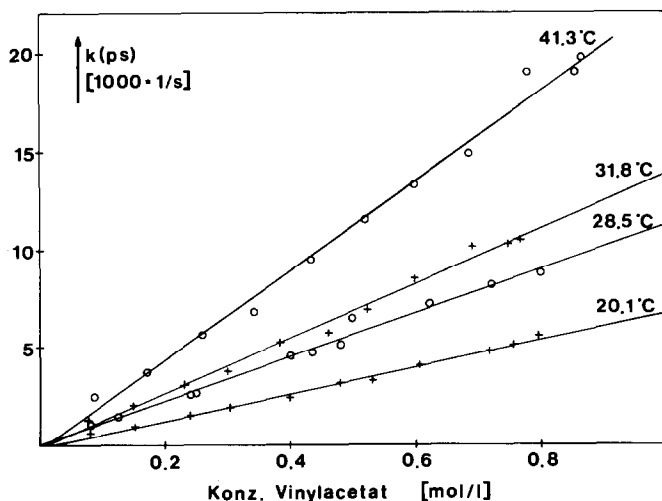


Fig. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Reaktion von 1 mit Vinylacetat (**4a**) in Methylcyclohexan von der Vinylacetat-Konzentration.

Die niedrige Aktivierungsenthalpie und die stark negative Aktivierungsentropie lassen auf einen geschwindigkeitsbestimmenden assoziativen Reaktionsschritt schließen. Ähnlich stark negative Aktivierungsentropien wurden auch für den k_2 -Weg der unter Cyclopropanierung und Metathese ablaufenden Reaktionen von $(CO)_5W[CPh_2]$ mit *i*-Butylvinylether [7] und für die nach einem assoziativen Mechanismus ablaufenden Einschleibungen von Inaminen [14], Cyanamiden [15] oder dem Schwefelatom aus Organylisothiocyanaten [16] in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von Carben-Komplexen beobachtet. Auch die Beschleunigung der Reaktion um das 3.8-fache beim Wechsel von *p*-MeO- zum *p*-Me-sub-

Tabelle 7

Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 für die Reaktion der Benzyliden-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ (R = OMe (1), Me (2)) mit Vinylacetat (4a), Ethylvinylether (4b), 1-Hexen (4c) und Cyclopenten (6)

Komp.	Olefin	Solvens ^a	Temp. (°C)	$10^3 k_2$ [l/(mol s)]
1	4a	MCH	41.3	23.1
			36.0	17.4
			31.8	14.1
			28.5	11.3
			24.1	8.5
			20.1	6.95
			19.0	6.42 ^b
			16.9	5.62 ^b
2	4a	H	16.9	21.6
			19.0	11.6
1	4a	Tri	19.0	11.7
			19.0	11.7
1	4b	MCH	19.0	627
			19.0	2370
1	4c	MCH	19.0	2.95
			19.0	6.21
1	6	MCH	19.0	2.24
			19.0	3.25

^a MCH = Methylcyclohexan, Tri = 1,1,2-Trichlorethan, T = Toluol, H = Hexan. ^b Werte aus der $[\lg(k_2/T)]/(1/T)$ -Abhängigkeit errechnet.

stituierten Komplex (1 → 2) ist mit den Befunden bei den genannten Insertionsreaktionen ($k_2(\text{Me})/k_2(\text{OMe}) = 2.5$ bis 3.4 [14–16]) vergleichbar.

cis / *trans*-Isomerenverhältnisse

Bei den Reaktionen der Benzyliden-Komplexe mit 4 bzw. 6 entstehen die resultierenden Cyclopropane 5/5' und 7/7' als *cis*/*trans*-Isomerengemische. Bei

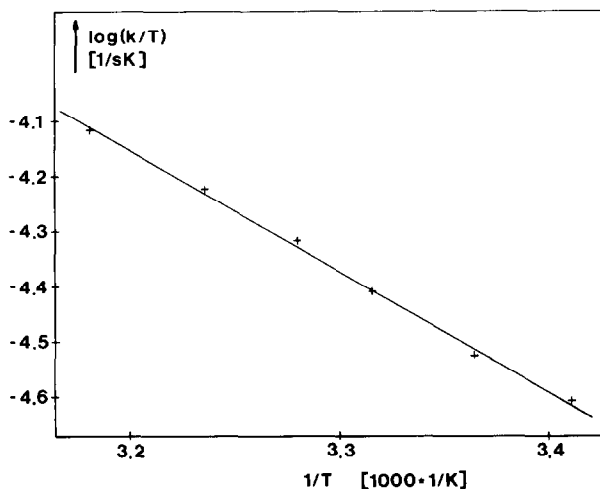


Fig. 2. $\lg(k_2/T)$ in Abhängigkeit von $1/T$ für die Reaktion von 1 mit Vinylacetat in Methylcyclohexan.

den Umsetzungen mit 1-Hexen (**4c**) beobachtet man zusätzlich zur Cyclopropanierung von **4c** teilweise Isomerisierung von 1-Hexen zu 3-Hexen und Bildung des davon abgeleiteten Cyclopropan. Dessen Anteil an der Gesamtcyclopropanausbeute liegt, weitgehend unabhängig vom Verhältnis **1-3/4c**, bei 22–28%.

Die gaschromatographischen Produktanalysen zeigen, dass die *cis/trans*-Verhältnisse im Verlauf der Umsetzungen konstant und somit unabhängig von der Reaktionszeit sind. Das *cis/trans*-Verhältnis bei hohen Olefinkonzentrationen (Olefin/Solvens-Verhältnis von 10/0 bis 5/5) ist im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig von der Olefinkonzentration und nur wenig abhängig von der Polarität des Solvens. Bei den Reaktionen von **1** mit **4** bzw. **6** beträgt das *cis/trans*-Verhältnis bei 20°C (a) bei Verwendung des Olefins als Substrat und Solvens: 10.5 (**4a**), 4.5 (**4b**), 0.93 (**4c**) bzw. 1.3 (**6**), (b) in Methylcyclohexan/Olefin (1/1): 9.1 (**4a**), 4.4 (**4b**), 0.8 (**4c**) bzw. 1.3 (**6**) und (c) in Toluol/Olefin (1/1): 9.5 (**4a**), 2.7 (**4b**), 1.2 (**4c**) bzw. 1.8 (**6**). Beim Wechsel von Methylcyclohexan zu Toluol als Lösungsmittel verschiebt sich also das *cis/trans*-Verhältnis bei Ethylvinylether (**4b**) zugunsten des *trans*-Isomers, bei 1-Hexen und Cyclopenten hingegen in Richtung *cis*-Isomer.

Die *para*-ständigen Substituenten beeinflussen die *cis/trans*-Isomerenverteilung nur geringfügig. Wegen der wesentlich grösseren Reaktivität des unsubstituierten Benzyliden-Komplexes **3** im Vergleich zu **1** und **2** wurde bei den niedrigen Olefinkonzentrationen und tiefen Temperaturen Verbindung **3** eingesetzt. Auffallend ist, dass sich die bei den Reaktionen mit 1-Hexen bzw. Cyclopenten in Pentan beobachtete *trans*-Selektivität beim Wechsel zu Pentan/CH₂Cl₂-Solvensgemischen in eine *cis*-Selektivität umkehrt. Es ist anzunehmen, dass sich die zum *cis*- und *trans*-Produkt führenden Reaktionswege durch die Art der Annäherung des Olefins an den Carbenliganden unterscheiden und somit energetisch unterschiedliche Übergangszustände aufweisen. Entsprechend ist das Isomerenverhältnis im allgemeinen von der Reaktionstemperatur abhängig (Tab. 8). Lediglich die Isomerenverteilung der Cyclopropane bei den Umsetzungen von **3** mit **6** in Pentan ist temperaturunabhängig. In allen übrigen Fällen nimmt der Anteil des *cis*-Isomers mit abnehmender Temperatur zu. Unter der Annahme, dass das *cis/trans*-Verhältnis den energetischen Unterschied der beiden Übergangszustände widerspiegelt, lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenthalpiendifferenz $\Delta\Delta H^* = \Delta(H_{cis})^* - \Delta(H_{trans})^*$ und die Aktivierungsentropiedifferenz

Tabelle 8

cis/trans-Cyclopropan-Isomerenverhältnis für die Reaktion von (CO)₅W[C(Ph)H] (**3**) mit Vinylacetat (**4a**), Ethylvinylether (**4b**), 1-Hexen (**4c**) und Cyclopenten (**6**) in Abhängigkeit von der Temperatur

Olefin	Temperatur (°C)				
	0	-20	-42	-60	-74
4a ^a	13	17	22	28	36
4b ^a	2.9	3.4	3.9	4.3	
4c ^a	0.76	0.76	0.80	0.82	0.85
4c ^b	1.08	1.08	1.21	1.29	1.5
6 ^a	0.76	0.77	0.76	0.77	
6 ^c	1.59	1.82	1.98	2.3	2.6

^a In Pentan. ^b In Pentan/CH₂Cl₂ (3/1). ^c In Pentan/CH₂Cl₂ (1/1.5).

$\Delta\Delta S^* = \Delta(S_{cis})^* - \Delta(S_{trans})^*$ bestimmen. Sie betragen für die Reaktionen von **3** mit:

4a in Pentan:

$$\Delta\Delta H^* = -6.0 \pm 0.1 \text{ kJ/mol}, \Delta\Delta S^* = -0.4 \pm 0.4 \text{ J/(mol K)};$$

4b in Pentan:

$$\Delta\Delta H^* = -3.1 \pm 0.2 \text{ kJ/mol}, \Delta\Delta S^* = -2.3 \pm 0.9 \text{ J/(mol K)};$$

4c in Pentan:

$$\Delta\Delta H^* = -0.73 \pm 0.09 \text{ kJ/mol}, \Delta\Delta S^* = -5.0 \pm 0.4 \text{ J/(mol K)};$$

4c in Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1):

$$\Delta\Delta H^* = -1.9 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}, \Delta\Delta S^* = -6.5 \pm 1.4 \text{ J/(mol K)};$$

6 in Pentan:

$$\Delta\Delta H^* = -0.06 \pm 0.09 \text{ kJ/mol}, \Delta\Delta S^* = -2.5 \pm 0.4 \text{ J/(mol K)};$$

6 in Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1.5):

$$\Delta\Delta H^* = -2.9 \pm 0.2 \text{ kJ/mol}, \Delta\Delta S^* = -6.8 \pm 0.7 \text{ J/(mol K)}.$$

Diskussion

Die Benzyliden-Komplexe **1–3** reagieren im Gegensatz zu Alkoxy-carben-Komplexen auch mit nichtaktivierten Olefinen ausschliesslich unter Cyclopropanierung. Die niedrige Aktivierungsenthalpie und die sehr stark negative Aktivierungsentropie sprechen für einen geschwindigkeitsbestimmenden assoziativen Reaktionsschritt. Die Reaktion dürfte durch einen nukleophilen Angriff des Olefins am elektrophilen Carbenkohlenstoffatom eingeleitet werden. In Übereinstimmung damit nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Donorvermögen des Arylsubstituenten im Carben-Komplex ab und mit steigender Nukleophilie des Olefins zu. Der Substituenteneinfluss ist vergleichbar demjenigen, der bei anderen nach einem assoziativen Mechanismus ablaufenden Carben-Komplex-Reaktionen gefunden wurde [14–16].

Bei einem nukleophilen Angriff des Olefins am elektrophilen Carbenkohlenstoff wird Elektronendichte auf den Carben-Komplex übertragen. Wegen der damit verbundenen Ladungstrennung ist mit einem starken Solvenseffekt zu rechnen. Der beobachtete geringe Lösungsmiteleinfluß spricht daher entweder (a) für einen Angriff des Olefin- π -Systems (wie von Doyle vorgeschlagen [8c]) oder (b) dafür, dass im Übergangszustand weitgehend wieder Ladungsausgleich durch partielle Bindungsbildung erfolgt. Für (b) sind eine C_β -W-Bindungsknüpfung unter Bildung eines heptakoordinierten Wolframacyclobutans bzw. eine Wechselwirkung von C_β des Olefins mit dem Carbenkohlenstoff von der metallabgewandten Seite ("Rückseitenangriff") in Betracht zu ziehen. Aufgrund der beobachteten Reaktivitätsreihenfolge ist Weg (b) wahrscheinlicher. EHMO-Berechnungen an den Systemen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{CH}_2]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ [17] deuten ebenfalls darauf hin, dass der energetisch günstigste Weg über einen nukleophilen Angriff mit rückseitigem Ringschluss zum Cyclopropan führt.

Dies stimmt mit den Ergebnissen von Markierungsexperimenten zum Ringschluss überein [18,19].

Das *cis/trans*-Isomerenverhältnis dürfte sowohl durch sterische als auch elektronische Faktoren bestimmt werden, wobei die sterische Abstoßung zwischen der Phenylgruppe des Carbenliganden und dem C_β-Substituenten des Olefins die Bildung des *trans*-Isomers begünstigen sollte. In Übereinstimmung damit besitzt der Übergangszustand für die *cis*-Cyclopropane bei allen Olefinen die stärker negative Aktivierungsentropie. Das *trans*-Isomer wird allerdings nur bei den Umsetzungen mit 1-Hexen bzw. Cyclopenten in Pentan bevorzugt gebildet. Bei den C_β-heteroatomsubstituierten Olefinen **4a** und **4b** überwiegt hingegen das *cis*-Isomer stark. Offensichtlich wird die sterische Abstoßung durch attraktive elektronische Wechselwirkungen (zwischen der Arylgruppe und dem Heteroatom) überkompensiert, die Differenz $\Delta H^*(cis) - \Delta H^*(trans)$ ist deutlich negativ und die Bildung des *cis*-Cyclopropanes somit durch die geringere Aktivierungsenthalpie für dieses Isomer begünstigt.

Für die Reaktion von **3** mit 1-Hexen ist die Differenz $\Delta\Delta H^*$ in Pentan bereits so gering, dass sie durch die für *cis*-Cyclopropane stärker negative Aktivierungsentropie überkompensiert wird und somit bevorzugt das *trans*-Isomer entsteht. Bei **6** in Pentan sind $\Delta H^*(cis)$ und $\Delta H^*(trans)$ gleich, das *cis/trans*-Verhältnis wird ausschliesslich durch $\Delta\Delta S^*$ bestimmt und ist von der Reaktionstemperatur unabhängig. Auffallend ist, dass sich das *cis/trans*-Cyclopropan-Verhältnis bei 1-Hexen und auch bei Cyclopenten beim Wechsel von Pentan zu Pentan/CH₂Cl₂-Solvengemischen zugunsten des *cis*-Isomers verschiebt und die Differenz $\Delta\Delta H^*$ zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass der "*cis*-Übergangszustand" bei diesen Olefinen geringfügig polarer ist als der "*trans*-Übergangszustand".

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden entweder unter N₂- oder Ar-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (CaH₂, LiAlH₄, Molekularsieb 4 Å) und N₂-gesättigt. Die organischen Substrate wurden vorher destilliert, das für die Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) wurde ausgeheizt und im Hochvakuum entgast. Die gaschromatographischen Messungen erfolgten an einem GC 6000 VEGA Series 2-Gerät der Firma Carlo Erba Instruments unter Verwendung einer Fused silica-Säule (SE 30, 30N, 25 m × 0.25 mm). Die Ausgangskomplexe **1–3** wurden nach Literaturangaben [6a,11] jeweils frisch hergestellt, bei –80°C über Kieselgel gefrittet und im Hochvakuum getrocknet.

Kinetische Untersuchungen

Die Messungen mit $[2]_0 = 5.0$ mmol/l wurden auf IR-spektrometrischem (Perkin-Elmer-Spektrometer 580), alle übrigen Untersuchungen auf UV/VIS-spektrometrischem Weg (Cary 17D bzw. Hewlett Packard Dioden-Array-Spektrometer 8452A) unter Bedingungen pseudoerster Ordnung durchgeführt.

IR: Abgewogene Proben des Carben-Komplexes **2** wurden in den berechneten Volumina einer thermostatisierten Lösung von **4a** in Hexan schnell gelöst und dann unmittelbar in die thermostatisierte IR-Küvette überführt. Anschliessend wurde die Extinktion der Reaktionslösung beim Absorptionsmaximum der A₁²-Bande von **2** kontinuierlich verfolgt.

UV/VIS: 1.5 ml einer in der Küvette thermostatisierten Lösung des Olefins (4 bzw. 6) im jeweiligen Solvens wurden rasch mit 1.5 ml einer thermostatisierten Lösung des Komplexes (1 bzw. 2) im gleichen Solvens versetzt. Die Küvetten wurden verschlossen und geschüttelt, um eine gute Durchmischung der beiden Lösungen zu erreichen. Anschließend wurde die Konzentration des Ausgangskomplexes über die Extinktion der Reaktionslösung bei 494 nm (1) bzw. 470 nm (2) in Abhängigkeit von der Zeit kontinuierlich gemessen.

Die Temperatur wurde in der IR-Küvette während der Umsetzungen bzw. in der UV-Küvette nach Ende der Umsetzungen mit vorher geeichten Thermistoren bestimmt (Genauigkeit: $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Die Reaktionen wurden jeweils über 7–10 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 bei den IR-Messungen waren im Bereich von mindestens drei Halbwertszeiten linear. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden unter Berücksichtigung der ersten drei Halbwertszeiten berechnet. Bei den UV/VIS-spektrometrischen Bestimmungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung durch iterative Anpassung der Extinktionswerte an eine Gleichung erster Ordnung ermittelt. Die in den Tabellen enthaltenen Werte sind Mittelwerte von mindestens zwei Messungen unter gleichen Bedingungen (maximale Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert: 5.5%). Der Korrelationskoeffizient für die Bestimmung der k_2 -Werte [$k_{ps}/[\text{Olefin}]$ - bzw. ($k_{ps}/[\text{Olefin}]^2)/[\text{Olefin}]$ -Kurven] betrug mindestens 0.979 (Ausnahme: ($k_{ps}/[\mathbf{6}]^2)/[\mathbf{6}]$: $r = 0.927$), der für die Ermittlung der Aktivierungsparameter (Auftragung von $\ln(k_2/T)$ gegen $1/T$) 0.999.

Bestimmung der cis/trans-Cyclopropan-Isomerenverhältnisse

Reaktionen von 1 mit 4 bzw. 5. Abgewogene Proben des *p*-MeO-substituierten Komplexes 1 wurden bei 20°C rasch im jeweiligen Olefin/Solvens-Gemisch gelöst ($[\text{Komplex}]_0$ ca. 0.5 bis 1 M). Nach 10 und 45 min wurden den Reaktionslösungen Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert (Temperaturprogramm: 1 min bei 80°C , anschließend Temperatur mit $8^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 270°C linear ansteigend und 5 min bei 270°C). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe des Programms Baseline 810 der Fa. Waters-Millipore.

Reaktionen von Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram mit Olefinen in Pentan bzw. Pentan / CH_2Cl_2 . 41 mg (0.1 mmol) Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram werden zu einer Lösung von 1.5 mmol des jeweiligen Olefins (ca. 0.1 ml) in 3.5 ml Pentan (bzw. Pentan/ CH_2Cl_2) gegeben und umgesetzt (Reaktionstemperaturen siehe Tabelle 8). Die Farbe der Lösung verändert sich, je nach Olefin und Temperatur, innerhalb weniger Minuten bis mehreren Stunden, von tiefrot nach hellgelb. Nach Ende der Umsetzung werden die Reaktionslösungen auf Raumtemperatur erwärmt und, ohne weitere Behandlung, gaschromatographisch (siehe oben) vermessen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von mindestens zwei, in der Regel jedoch vier Werten unter gleichen Bedingungen.

Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 H. Fischer, H. Jungklaus und J. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 193.
- 2 Vergleiche z.B. (a) K.H. Dötz in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 191; (b) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (c) M. Brookhart und W.B. Studabaker, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 411.
- 3 z.B. (a) E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1273; (b) K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1356; (c) M.D. Cooke und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 56 (1973) 279; (d) M. Buchert und H.-U. Reissig, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 2319.
- 4 E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3966.
- 5 E.O. Fischer und A. Maasböl, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) P15.
- 6 (a) C.P. Casey und T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7808; (b) C.P. Casey, H.E. Tuinstra und M.C. Saeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 608.
- 7 H. Fischer, B. Bühlmeyer, R. Neu, K. Weiss und K. Hoffmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 8 (a) C.P. Casey und S.W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6097; (b) C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282; (c) M.P. Doyle, J.H. Griffin, V. Bagheri und R.L. Dorow, *Organometallics*, 3 (1984) 53.
- 9 H. Fischer, W. Bidell und J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 858.
- 10 H. Fischer und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 981.
- 11 H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684.
- 12 H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und J. Schmid, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1546.
- 13 H. Fischer, J. Schmid und R. Märkl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 572.
- 14 H. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 193.
- 15 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 303.
- 16 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 241.
- 17 M. Jaeger, C. Sontag und H. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 18 M. Brookhart und Y. Liu, *Organometallics*, 8 (1989) 1569.
- 19 C.P. Casey und L.J. Smith, *Organometallics*, 8 (1989) 2288.