

JOM 23826

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen

XXVIII *. Kinetische Untersuchungen zur [2 + 2]-Cycloaddition von Vinylethern an Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)wolfram $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ (R = H, Me, OMe, Br, Cl) **

Helmut Fischer, Anne Ruchay, Rüdiger Stumpf und Claudia Kalbas

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560-M727, D-78434 Konstanz (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Mai 1993)

Abstract

The pentacarbonyl(thiobenzaldehyde)tungsten complexes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ [R = H (**1A**); Me (**1B**); OMe (**1C**); Cl (**1D**); Br (**1E**)] react with vinylethers such as ethylvinylether (**2a**), isobutylvinylether (**2b**), methylisopropenylether (**2c**), *cis*-ethyl-1-propenylether (**2d**), *trans*-ethyl-1-propenylether (**2e**), α -methoxystyrene (**2f**), α -methoxy-*p*-methylstyrene (**2g**) and α -methoxy-*p*-methoxystyrene by [2 + 2]-cycloaddition to form metal-coordinated thietanes (**3Aa–h**, **3Ba–3Ea**). The reaction follows second-order kinetics: $-\text{d}[1]/\text{d}t = k_2[1]^2$. For the reaction of **1A** with **2a** the activation enthalpy is small ($\Delta H^\ddagger = 44(1) \text{ kJ mol}^{-1}$) and the activation entropy ($\Delta S^\ddagger = -146(5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) is strongly negative. ΔS^\ddagger is comparable to the reaction entropy of the reversible addition of pyridine to the thiocarbonyl C-atom of **1A** and **1B**. Electron donating groups R in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ decrease the reaction rate. A positive correlation ($\rho = 1.4$) is observed between $\log k_2$ and the Hammett constants σ_p^+ . A substitution only in the α -position of the vinylether has remarkable effects, in this case the reaction is accelerated by electron donating substituents. The rate constant for the reaction of **1A** with different vinylethers decreases in the series **2h** > **2g** > **2c** > **2f** > **2b**, **2a**, **2e** > **2d**. An associative concerted non-synchronous process is proposed.

Zusammenfassung

Die Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)wolfram-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ [R = H (**1A**); Me (**1B**); OMe (**1C**); Cl (**1D**); Br (**1E**)] reagieren mit Vinylethern wie Ethylvinylether (**2a**), Isobutylvinylether (**2b**), Methylisopropenylether (**2c**), *cis*-Ethyl-1-propenylether (**2d**), *trans*-Ethyl-1-propenylether (**2e**), α -Methoxystyrol (**2f**), α -Methoxy-*p*-methylstyrol (**2g**) und α -Methoxy-*p*-methoxystyrol (**2h**) unter [2 + 2]-Cycloaddition zu metallkoordinierten Thietanen (**3Aa–h**, **3Ba–3Ea**). Die Reaktion erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung: $-\text{d}[1]/\text{d}t = k_2[1]^2$. Für die Reaktion von **1A** mit **2a** beträgt die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 44(1) \text{ kJ mol}^{-1}$, die stark negative Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -146(5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist vergleichbar der Reaktionsentropie für die reversible Addition von Pyridin an das Thiocarbonylkohlenstoffatom von **1A** und **1B**. Elektronenschiebende Substituenten R im Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ verringern die Reaktionsgeschwindigkeit. Zwischen $\log k_2$ und den Hammett-Konstanten σ_p^+ besteht eine positive Korrelation ($\rho = 1.4$). Im Vinylether beeinflusst nur eine Substitution in α -Position die Geschwindigkeit merklich, elektronenschiebende Substituenten beschleunigen hier die Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt für die Reaktion von **1A** mit Vinylethern in der Reihe **2h** > **2g** > **2c** > **2f** > **2b**, **2a**, **2e** > **2d** ab. Es wird ein assoziativer, konzertierter, nichtsynchrone Prozess mit einem cyclischen Übergangszustand vorgeschlagen.

1. Einleitung

An ein Pentacarbonylwolfram-Fragment gebundene Thio- [2] und Selenobenzaldehyde [3] lassen sich nicht

Correspondence to: Prof. Dr. H. Fischer.

* XXVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Professor Dr. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

nur mit konjugierten Dienen zu koordinierten Thia- [4] und Selenacyclen [4] umsetzen, sie reagieren auch mit elektronenreichen Olefinen wie Vinylethern unter Bildung von metallkoordinierten Thietanen und Selenetanen [5], die mit Nucleophilen Ringerweiterungsreaktionen eingehen [6]. Die Addition elektronenreicher Olefine sollte mit der Addition von Alkinen an metallkoordinierte Thio- und Selenoaldehyde und -ketone vergleichbar sein, die nach einem assoziativen Mechanismus unter regiospezifischer [2 + 2]-Cycloaddition verläuft.

In früheren Untersuchungen wurde gezeigt [7–9], dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch den Additionsschritt bestimmt wird. Die schnellere Reaktion von polaren Alkinen wie 1-Diethylamino-1-propin im Vergleich mit Bis(diethylamino)acetylen deutet auf einen nichtsynchrone assoziativen Schritt hin, der sich als nucleophiler Angriff des Alkins am C-Atom des Heteroolefin-Komplexes verstehen lässt.

Ein bedeutender Unterschied zwischen Alkinen und substituierten Olefinen ist das Vorhandensein mindestens eines stereogenen Zentrums in den Olefinen, das im Verlauf der Addition zu einem Stereozentrum im Produkt wird. Beachtlich ist die hohe Stereoselektivität der Reaktion mit Vinylethern: Es kann lediglich ein einziges Diastereomer nachgewiesen werden, in dem die Phenyl- und die Alkoxygruppe *transoid* angeordnet sind.

Wie in einer detaillierten Studie für $R^2 = H$ gezeigt, lagert das kinetisch kontrollierte Produkt säurekatalysiert

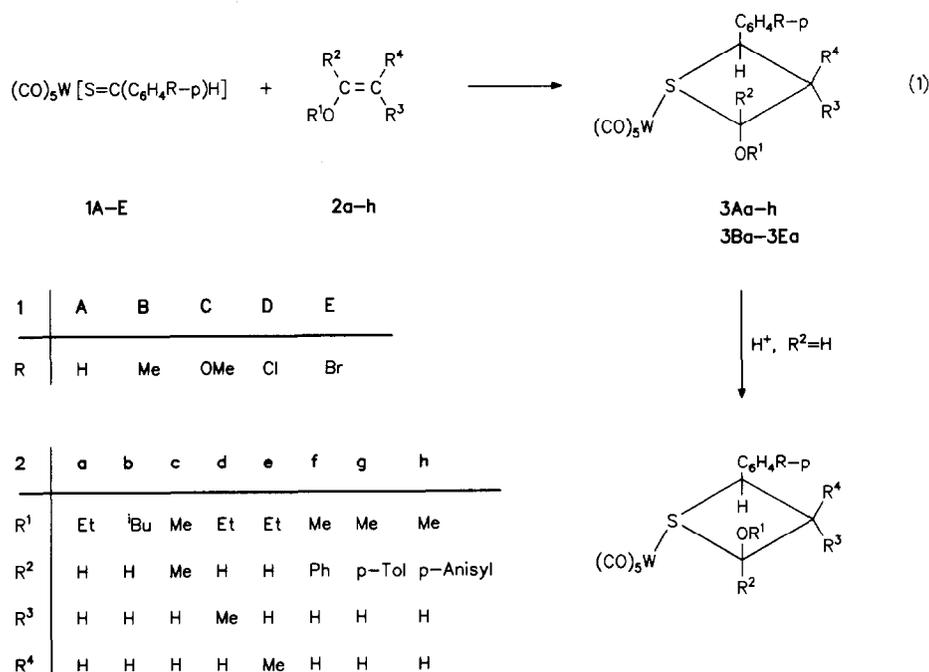
in das thermodynamisch stabilere Diastereomer mit *cisoider* Anordnung dieser Substituenten um [5].

Im Falle von vicinal disubstituierten Olefinen wie *cis*- und *trans*-Ethyl-1-propenylether werden sogar beide stereogene Zentren des Edukts unter Bildung eines einzigen Diastereomers selektiv in Stereozentren im Produkt verwandelt. Die Geometrie des Vinylethers findet sich dabei im Produkt wieder (Gl. (1)). Unsere Untersuchungen zur Reaktion von Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)wolfram-Komplexen mit Vinylethern sollten die Frage klären, ob auch die Cycloaddition der elektronenreichen Vinylether nach einem der Alkin-Addition ähnlichen Mechanismus verläuft und worauf die hohe Stereoselektivität beruht. Hierzu wurden nicht nur kinetische Untersuchungen mit Variation des Thioaldehyd-Komplexes, der Vinylether und des Lösungsmittels durchgeführt, sondern auch eine Modellverbindung für einen assoziativen, stark geordneten Übergangszustand untersucht.

2. Kinetische Untersuchungen

Die Umsetzungen der substituierten Thiobenzaldehyd-Komplexe $(CO)_5W[S=C(C_6H_4R-p)H]$ mit Vinylethern $R^3R^4C=C(OR^1)R^2$ verlaufen mit einem Überschuss an Vinylether quantitativ. Dabei werden unterschiedlich substituierte Thietan-Komplexe gebildet (Gl. (1)).

Da die Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)wolfram-



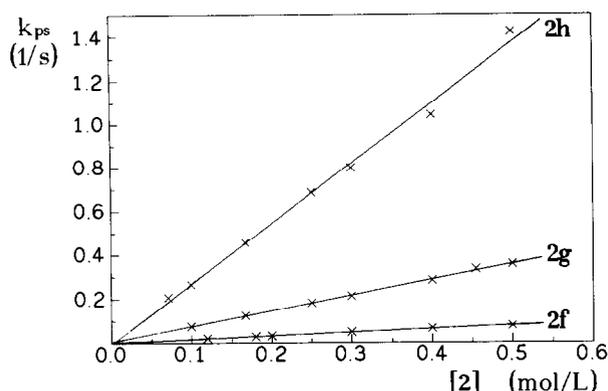


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} von der Vinyletherkonzentration [2] für α -Methoxystyrol (2f), α -Methoxy-*p*-methylstyrol (2g) und α -Methoxy-*p*-methoxystyrol (2h).

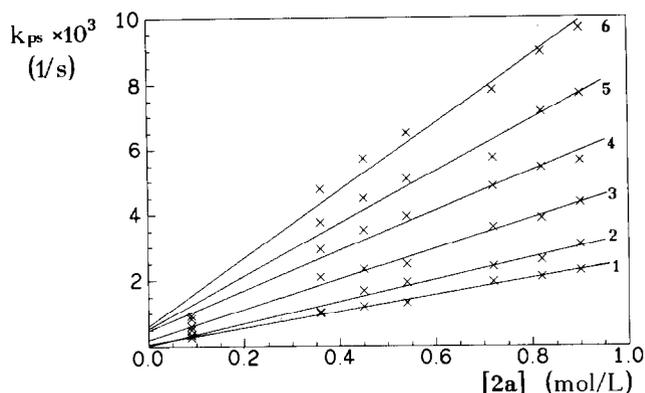


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{ps} von der Ethylvinylether (2a)-Konzentration bei 23.7°C (1), 28.0°C (2), 33.0°C (3), 38.0°C (4), 43.0°C (5) und 48.0°C (6) in 1,1,2-Trichlorethan.

Komplexe ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 538\text{--}552$ nm besitzen, die Produkte hingegen schwach gelb gefärbt sind, lassen sich die Reaktionen gut anhand der Intensitätsabnahme der jeweils charakteristischen Absorption verfolgen. Die Messungen wurden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung durchgeführt ($[2]_0/[1] > 10$).

Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung sind von der Ausgangskonzentration der Komplexe 1 unabhängig und nehmen mit der Vinyletherkonzentration linear zu. In Abb. 1 sind beispielhaft die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der drei α -Methoxystyrole 2f–h gegen deren Konzentrationen aufgetragen.

Die Reaktionen lassen sich mit Geschwindigkeitsgesetzen zweiter Ordnung, jeweils von erster Ordnung bezüglich der Komplexe 1 und der Vinylether 2, beschreiben:

$$-d[1]/dt = k_2[1][2]$$

$$k_{ps} = k_2[2]$$

In einigen Fällen, vor allem bei den besonders langsamen Reaktionen, muss ein Korrekturterm erster Ordnung eingeführt werden, der die Zersetzung des Komplexes berücksichtigt. Dabei handelt es sich um die Bildung des zweikernigen, aldehydverbrückten Komplexes [10], die durch die Abspaltung eines CO-Liganden eingeleitet wird.

TABELLE 1. Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Reaktion von $R^3R^4C = C(OR^1)R^2$ (2) mit $(CO)_5W[S=C(C_6H_4R-p)H]$ (1) bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln

R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Solvens ^a	Temp. (°C)	$k_2 \cdot 10^3$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
H	Et	H	H	H	1,1,2-T	23.7	2.49(4)
H	Et	H	H	H	1,1,2-T	28.0	3.34(12)
H	Et	H	H	H	1,1,2-T	33.0	4.76(12)
H	Et	H	H	H	1,1,2-T	38.0	5.98(29)
H	Et	H	H	H	1,1,2-T	43.0	8.09(29)
H	Et	H	H	H	1,1,2-T	48.0	10.2(4)
H	Me	<i>p</i> -Tol	H	H	CIB	23.7	637(5)
H	Me	<i>p</i> -Tol	H	H	Xylol	23.7	301(5)
H	ⁱ Bu	H	H	H	1,1,2-T	23.7	2.54(4)
H	Me	Me	H	H	1,1,2-T	23.7	485(4)
H	Et	H	Me	H	1,1,2-T	23.7	0.644(13)
H	Et	H	H	Me	1,1,2-T	23.7	2.16(9)
H	Me	Ph	H	H	1,1,2-T	23.7	157(3)
H	Me	<i>p</i> -Tol	H	H	1,1,2-T	23.7	716(6)
H	Me	<i>p</i> -Anisyl	H	H	1,1,2-T	23.7	2580(20)
Me	Et	H	H	H	1,1,2-T	33.0	2.13(5)
OMe	Et	H	H	H	1,1,2-T	33.0	0.27(2)
Cl	Et	H	H	H	1,1,2-T	33.0	5.66(13)
Br	Et	H	H	H	1,1,2-T	33.0	6.12(13)

^a 1,1,2-T = 1,1,2-Trichlorethan, CIB = Chlorbenzol.

In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 aufgeführt.

Für die Reaktion von **1A** mit Ethylvinylether (**2a**) in 1,1,2-Trichlorethan wurde die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung von der Konzentration an **2a** mit der Temperatur als Parameter.

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung errechnen sich die Aktivierungsparameter für diese Reaktion (Standardabweichungen in Klammern) zu:

$$\Delta H^* = 44(1) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^* = -146(5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Der niedrige Wert für die Aktivierungsenthalpie sowie die stark negative Aktivierungsentropie sprechen für einen assoziativen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Reaktion konnte nicht in koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan, Di-n-butylether oder Diethylen glykoldimethylether verfolgt werden, da dort eine schnelle Zersetzung des Komplexes eintrat. Die Variation des Lösungsmittels war deshalb nur in engen Grenzen möglich. Die Untersuchung in den Lösungsmitteln 1,1,2-Trichlorethan, Chlorbenzol und Xylol zeigte nur eine geringe Abhängigkeit von der Polarität des Solvens. Damit kann ein stark polarer Übergangszustand ausgeschlossen werden.

Die Einführung elektronenschiebender Substituenten in *para*-Position der koordinierten Thiobenzaldehyde führt zu einer Verlangsamung der Reaktion. Der Einfluss der Substituenten wird verständlich, nimmt man eine HOMO(Vinylether)–LUMO(Komplex)-Kontrolle der Reaktion an. Elektronenschiebende Substituenten heben das LUMO des Aldehyds weiter an und vermindern so die Orbital-Orbital-Wechselwirkung. Dieser Argumentation folgend lässt sich auch die Beschleunigung der Reaktion durch elektronenziehende Substituenten verstehen. Zwischen den Hammett-Konstanten σ_p^+ für die unterschiedlichen *para*-ständigen Substituenten R und den Geschwindigkeitskonstanten k_2 besteht ein positiver linearer Zusammenhang mit $\rho = 1.4$ (für $\log k_2/\sigma_p^+$, Abb. 3).

Sehr viel stärker als eine Variation der *para*-Substituenten im Komplex wirkt sich eine Veränderung der elektronischen Struktur des Vinylethers aus. Nahezu unbeeinflusst von der Zunahme der sterischen Beanspruchung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch zu, wenn elektronenschiebende Substituenten an der Doppelbindung eingeführt werden. Auffällig ist, dass nur eine Variation am α -C-Atom der Vinylether die Geschwindigkeit wesentlich beeinflusst. So reagiert

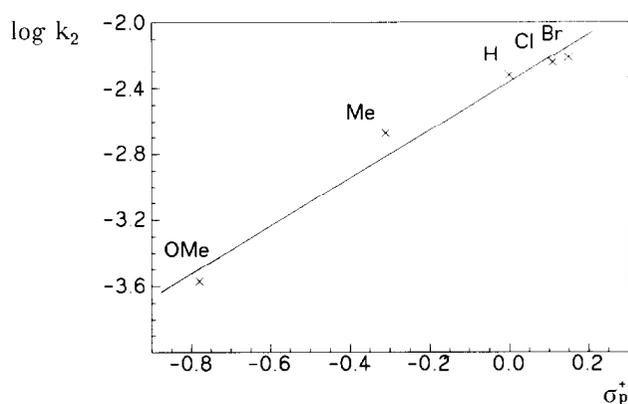
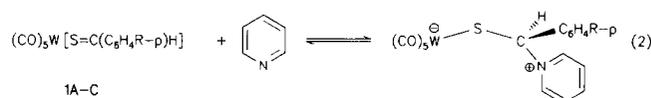


Abb. 3. Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k_2 und den Hammettschen σ_p^+ -Konstanten für die Reaktion von **1A–E** mit Ethylvinylether (**2a**).

trans-Ethyl-1-propenylether (**2e**) genauso schnell wie Ethylvinylether (**2a**), Methylisopropenylether (**2c**) jedoch etwa 750mal schneller. Wird die Methylgruppe wiederum durch eine Phenylgruppe ersetzt (α -Methoxystyrol), dann wird die Reaktion wiederum etwas langsamer. Eine *para*-Tolyl- oder stärker noch eine *para*-Anisylgruppe beschleunigt die Reaktion erheblich. Der Vergleich zwischen *cis*- und *trans*-Ethyl-1-propenylether ergibt eine etwa dreimal schnellere Reaktion des *trans*-Isomers.

3. Modellverbindung

Versetzt man Lösungen der Thiobenzaldehyd-Komplexe **1A–C** mit Pyridin, so bilden sich, wie bei der Zugabe von Phosphanen [11], Addukte, die sich im Gleichgewicht mit den Edukten befinden (Gl. (2)).



Das Pyridin-Addukt kann innerhalb der Theorie des aktivierten Komplexes als Modellverbindung für einen dipolaren, assoziativen, stark geordneten Übergangszustand der Reaktion von **1** nicht nur mit Vinylethern, sondern auch mit anderen Doppelbindungssystemen angesehen werden.

Wir untersuchten deshalb die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts, um dessen Reaktionsparameter zu erhalten. Die Bestimmung dieser Parameter wird durch die allmähliche Bildung von Pentacarbonyl(pyridin)wolfram erschwert und war nur für die stabileren Thiobenzaldehyd-Komplexe bei tiefer Temperatur möglich (**1A–C**). In Tabelle 2 sind die Reaktions-

TABELLE 2. Reaktionsparameter der Adduktbildung von 1A–C mit Pyridin in Methylenchlorid nach Gl. (1)

I	R	K in L mol^{-1} (-60°C)	ΔH^R in kJ mol^{-1}	ΔS^R in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
A	H	54	-36.6	-140
B	Me	15	-36.4	-150
C	OMe	1.4	-25.1	-115

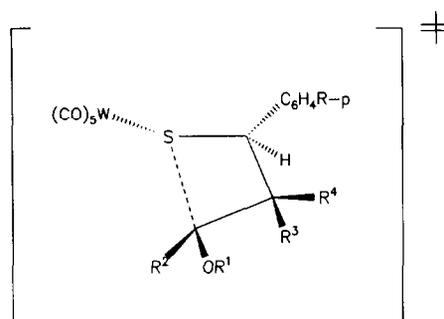
parameter und Gleichgewichtskonstanten der untersuchten Systeme aufgeführt.

4. Diskussion

Die Reaktion der Komplexe 1 mit Vinylethern (2) wird durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben. Die niedrige Aktivierungsenthalpie und die stark negative Aktivierungsentropie sprechen für einen assoziativen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Aktivierungsparameter der Cycloaddition von Vinylethern ähneln sehr denen der [4 + 2]-Cycloaddition von Dienen an übergangsmetallkoordinierte Thioaldehyde, Selenoaldehyde und Selenoketone [8] sowie denen der [2 + 2]-Cycloaddition von Alkinen an diese Systeme [9] und unterstreichen damit die enge Verwandtschaft dieser Reaktionen. Alle diese Reaktionen weisen einen hochgeordneten Übergangszustand auf. In Tabelle 3 sind die Aktivierungsparameter zusammengestellt.

Für das Gleichgewicht in Gl. (2) ergibt sich eine Reaktionsentropie, die sich mit der Aktivierungsentropie der Reaktion von 1A mit Ethylvinylether (2a) sehr gut vergleichen lässt.

Damit kann das Pyridin-Addukt als Modellverbindung betrachtet werden, die geeignet ist, den Übergangszustand der Thietanbildung als bereits stark assoziiertem Teilchen zu beschreiben. Ein wichtiger Unterschied besteht allerdings in der Polarität des Übergangszustands und der Modellverbindung. Während der Übergangszustand, wie die Lösungsmit-



Schema 1.

telvariation ergeben hat, unpolar ist, ist das Pyridin-Addukt ein polares Teilchen, das zwangsläufig auf das polare Lösungsmittel stärker ordnend wirkt als der Übergangszustand. Die stark negativen Entropien rühren also zum Teil von verschiedenen Ursachen her.

Im Übergangszustand ist die Bindung zwischen dem β -C-Atom des Vinylethers und dem Carbonyl-C-Atom des Thioaldehyds weitgehend geknüpft, die Bindung zum S-Atom jedoch nur locker ausgebildet (Schema 1).

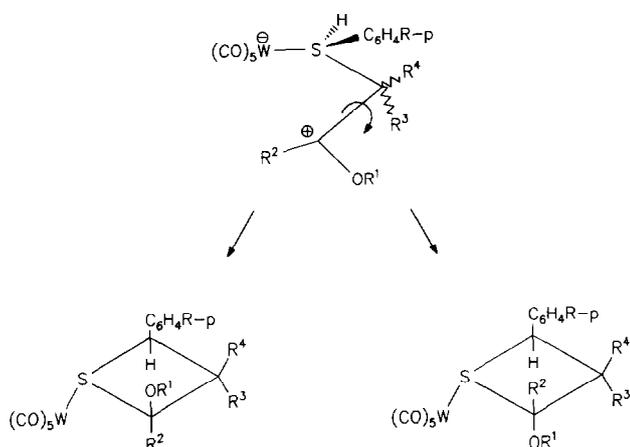
Der cyclische Übergangszustand als Resultat einer konzertierten, jedoch nichtsynchrone Bindungsknüpfung ist einem zweistufigen Mechanismus, d.h. einem nucleophilen Angriff am Carbonyl-C-Atom mit anschließendem Ringschluss zum S-Atom, insbesondere aufgrund der Stereoselektivität, vorzuziehen. Ein zweistufiger Mechanismus, der nach dem ersten Schritt zur freien Rotation der ursprünglichen Doppelbindung führen würde, ergäbe das thermodynamisch stabilere Produkt mit *cisoider* Anordnung von Alkoxy- und Phenylsubstituent am Thietanring (Schema 2).

Die Formulierung eines cyclischen Übergangszustandes wird auch durch den Substituenteneinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit gestützt. So beschleunigt eine Substitution mit elektronenspendenden Gruppierungen die Reaktion nur, wenn sie in der α -Position des Vinylethers geschieht, hingegen wird durch elektronenspendende Substituenten in den Komplexen 1

TABELLE 3. Aktivierungsparameter der [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen von übergangsmetall-koordinierten Heteroaldehyden und -ketonen $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{R})\text{R}']$ mit verschiedenen Substraten (Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

M	X	R	R'	Solvens	Substrat ^a	ΔH^* (kJ mol^{-1})	ΔS^* ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Lit
W	Se	Ph	Ph	Toluol	Cp	46(2)	-147(5)	8
W	S	Ph	H	Toluol	DMBD	37(2)	-144(7)	8
W	Se	Ph	H	Toluol	DMBD	28.7(3)	-144(1)	8
W	Se	Ph	Ph	1,1,2-T	BDEA	27(2)	-164(8)	9
W	Se	Ph	Ph	Toluol	DEAP	29(1)	-161(2)	9
Cr	Se	Ph	Ph	Toluol	DEAP	29(1)	-152(5)	12
W	S	Ph	H	1,1,2-T	2a	44(1)	-146(5)	Diese Arbeit

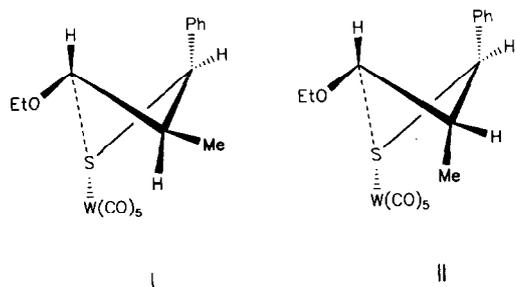
^a Cp: Cyclopentadien, DMBD: 2,3-Dimethylbutadien, BDEA: Bis-diethylaminoacetylen, DEAP: 1-Diethylamino-1-propin.



Schema 2.

die Reaktion verlangsamt. Ein Strukturvorschlag für den Übergangszustand muss sowohl der ungewöhnlichen Stereoselektivität der Thietan-Ringbildung als auch dem Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit mit *cis*- und *trans*-Ethyl-1-propenylether (**2d** und **2e**) Rechnung tragen. Unsere früheren Untersuchungen legen nahe [8], dass jeweils die η^1 -*E*-Konfiguration des Thiobenzaldehyd-Komplexes reagiert. Die Stereoselektivität der Ringbildung muss durch die Wechselwirkung der Alkoxygruppe mit dem Pentacarbonylmetall-Fragment einerseits bzw. der Phenylgruppe andererseits bestimmt werden.

Modellbetrachtungen zeigen, dass die in Schema 3 für *cis*- und *trans*-Ethyl-1-propenylether dargestellte Anordnung die sterisch günstigste ist. Sie führt zu den unter kinetischer Reaktionskontrolle gebildeten *transoiden* Thietan-Komplexen (Alkoxy- und Phenylgruppe *transoid*). Für den Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Umsetzungen von **1** mit *cis*- und *trans*-Ethyl-1-propenylether dürfte hingegen die Wechselwirkung der *cis*- und *trans*-Substituenten des Vinylethers (H bzw. Me) mit dem Pentacarbonylmetall-Fragment und der Phenylgruppe verantwortlich sein. Die Wechselwirkung mit dem Pentacarbonylmetall-Fragment dürfte dominieren. Damit erklärt sich



Schema 3.

die etwas langsamere Reaktion von *cis*-Ethyl-1-propenylether im Vergleich mit dem *trans*-Isomer (vergleiche Schema 3: **II** bzw. **I**). Im Gegensatz dazu wird bei der Cycloaddition von *cis*- und *trans*-Propenyl-propylether an Diphenylketen zu Cyclobutanonen eine deutlich raschere Reaktion des *cis*-Isomers beobachtet [13].

5. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (CaH_2 , Molsieb 4 Å) und mit N_2 gesättigt. Die Ausgangskomplexe wurden nach Literaturangaben [2a] oder auf analoge Weise hergestellt. Die *p*-Methoxystyrole wurden nach [14] synthetisiert. Die anderen Vinylether waren Produkte der Fa. Fluka. Ethyl-1-propenylether ist nur als Isomerengemisch erhältlich und musste zuvor mit einer Spaltrohrkolonne getrennt werden. Dies führte zu Produkten mit 98,7% (*cis*) und 96,9% (*trans*) Gehalt an jeweiligem Isomer, wie durch Gaschromatographie ermittelt wurde.

6. Kinetische Untersuchungen

Der Verlauf der Reaktionen wurde mit einem Perkin-Elmer Lambda 15-UV/VIS-Zweistrahlfotometer beobachtet. Jeweils thermostatisierte Lösungen der Komplexe und der Vinylether wurden in einer Küvette schnell gemischt und die Abnahme der Absorption bei der für den Komplex charakteristischen Wellenlänge registriert (540 nm, **1A–B**; 538 nm, **1C**; 552 nm, **1D–E**). Bei Reaktionen mit einer Halbwertszeit deutlich unter 10 min wurden die Messungen mit Hilfe einer stopped-flow-Apparatur durchgeführt. Die Reaktionen wurden über 3–5 Halbwertszeiten verfolgt. Die beim Auftragen von $\log A$ gegen die Zeit erhaltenen Kurven waren in der Regel über den gesamten beobachteten Zeitraum hinweg linear (Korrelationskoeffizienten: $-0,9918 \dots -0,9984$).

Es wurden jeweils mindestens zwei Messungen unter denselben Bedingungen durchgeführt. Der Korrelationskoeffizient für die Ermittlung der Aktivierungsparameter ($\ln(k_2/T)$ gegen $1/T$ aufgetragen) betrug $-0,9978$ (Reaktion von **1A** mit Ethylvinylether **2a**).

Für die Bestimmung der Gleichgewichtsdaten für Gl. (2) wurde ein Perkin-Elmer 580-Zweistrahlinfrarotspektrometer mit einer Tieftemperatureinheit eingesetzt. Lösungen der Komplexe **1A–C** in Methylenchlorid wurden mit Pyridin-Lösungen versetzt und im Spektrometer thermostatisiert. Die Gleichgewichtskonstante wurde bei -60°C durch Beobachtung der A_1^2 -Bande mit verschiedenen Pyridin-Konzentrationen bestimmt. Die Konzentration an

1A-C im Gleichgewicht wurde aus der Intensitätsabnahme der A_1^2 -Bande im Pyridin-Gemisch gegenüber den reinen Lösungen von 1A-C ermittelt und hieraus die Gleichgewichtskonstante nach $K = ([1]_0 - [1]) / ([1][\text{Pyridin}]_0 - [1][1]_0 + [1]^2)$ berechnet ($[1]_0$: Ausgangskonzentration 1A-C, $[1]$: Konzentration im Gleichgewicht, $[\text{Pyridin}]_0$: Ausgangskonzentration an Pyridin). Dabei wurden 2-4 verschiedene Pyridin-Konzentrationen eingesetzt. Auch hier wurden mindestens zwei Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Zur Bestimmung der Reaktionsparameter wurde die Temperatur von $-60 \cdots -30^\circ\text{C}$ in 5-Grad-Schritten erhöht. Die Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ (Arrhenius-Diagramm) ergab eine lineare Abhängigkeit. Aus Geradensteigung und Achsenabschnitt wurden die Reaktionsparameter ermittelt. Anschliessende Abkühlung auf -60°C führte in allen Fällen zur Messung der ursprünglichen Absorption. Auf diese Weise konnte die Zersetzung der Thiobenzaldehyd-Komplexe ausgeschlossen werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem

Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 H. Fischer und M. Jaeger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch., Teil B* **40** (1985) 954; (b) R.W.G. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5604.
- 3 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 707; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 726.
- 4 H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede und R. Benn, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 80; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 78.
- 5 H. Fischer, C. Kalbas und U. Gerbing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 563.
- 6 H. Fischer, C. Kalbas und J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1050.
- 7 H. Fischer und I. Pashalidis, *J. Organomet. Chem.*, **348** (1988) C1.
- 8 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **345** (1988) 65.
- 9 H. Fischer, J. Hofmann, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, **358** (1988) 229.
- 10 H. Fischer, S. Zeuner und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, **289** (1985) C21.
- 11 H. Fischer, K.H. Fluck und C. Troll, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 2675.
- 12 H. Fischer, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, **332** (1987) 105.
- 13 R. Huisgen, L.A. Feiler und G. Binsch, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 3460.
- 14 H. Lüssi, *Makromol. Chem.*, **103** (1967) 68.