

JOM 23605

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen

XXVII*. Untersuchungen zur Substituentenabhängigkeit der *cis* / *trans*-Cyclopropan-Produktverhältnisse bei der Übertragung von Benzylidenliganden auf Styrole

Helmut Fischer und Monika Jaeger

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

(Eingegangen den 29. Januar 1993)

Abstract

The benzylidene complexes $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}$ [$\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{OMe}$ (**1a**), Me (**1b**), H (**1c**), CF_3 (**1d**); $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R} = \text{H}$ (**4**)] react with styrenes, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}$ ($\text{R} = \text{F}$, Cl , Br , H , Me , OMe), α -methylstyrene, vinylcyclohexane and 2-methyl-2-butene, respectively, by transfer of the benzylidene ligand to the $\text{C}=\text{C}$ bond and formation of *cis*- and *trans*-cyclopropanes. From the temperature dependence of the *cis* / *trans* isomer ratios the differences in the activation enthalpies $\Delta\Delta H^* = \Delta(H_{cis})^* - \Delta(H_{trans})^*$ and activation entropies $\Delta\Delta S^* = \Delta(S_{cis})^* - \Delta(S_{trans})^*$ were determined. With all reactions the formation of the *cis*-isomer is favoured by the lower activation enthalpy. The formation of the *trans*-isomers, however, is generally favoured by the lower activation entropy. Exceptions are the reactions of **1a** with styrene and of **1c** with 2-methyl-2-butene. These two opposing influences determine the *cis* / *trans* isomer ratio observed. The results are discussed on the basis of stabilizing electronic and destabilizing steric interactions.

Zusammenfassung

Die Benzyliden-Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}$ [$\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{OMe}$ (**1a**), Me (**1b**), H (**1c**), CF_3 (**1d**); $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R} = \text{H}$ (**4**)] reagieren mit Styrolen, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}$ ($\text{R} = \text{F}$, Cl , Br , H , Me , OMe), α -Methylstyrol, Vinylcyclohexan bzw. 2-Methyl-2-buten unter Übertragung des Benzylidenliganden auf die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung und Bildung von *cis*- und *trans*-Cyclopropanen. Aus der Temperaturabhängigkeit der *cis* / *trans*-Isomeren-Verhältnisse wurden die Aktivierungsenthalpiedifferenzen $\Delta\Delta H^* = \Delta(H_{cis})^* - \Delta(H_{trans})^*$ und Aktivierungsentropiedifferenzen $\Delta\Delta S^* = \Delta(S_{cis})^* - \Delta(S_{trans})^*$ bestimmt. Bei allen Reaktionen ist die Bildung des *cis*-Isomers durch die niedrigere Aktivierungsenthalpie begünstigt. Die Bildung des *trans*-Isomers ist hingegen im allgemeinen durch die niedrigere Aktivierungsentropie bevorzugt. Eine Ausnahme bilden lediglich die Reaktionen von **1a** mit Styrol und von **1c** mit 2-Methyl-2-buten. Das beobachtete *cis* / *trans*-Isomerenverhältnis wird durch diese beiden entgegengesetzt wirkenden Faktoren bestimmt. Die Ergebnisse werden auf der Grundlage stabilisierender elektronischer und destabilisierender sterischer Wechselwirkungen diskutiert.

1. Einleitung

Der Carbenligand elektrophiler Carben-Komplexe läßt sich auf Olefine unter Bildung von Cyclopropanen

übertragen [2]. Für diese Cyclopropanierung erwiesen sich kinetische Eisen-Komplexe des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}=\text{C}(\text{R})\text{H}]^+\text{X}^-$ ($\text{L} = \text{CO}$, PR'_3 , $\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl) [3] und neutrale Benzylidenwolfram-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}$ [1,4–7] als besonders geeignet. Doyle *et al.* konnten zeigen [5], dass zwischen der stöchiometrischen Cyclopropanierung verschiede-

Correspondence to: Prof. Dr. H. Fischer.

* XXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

ner Olefine mit $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ und der $(\text{MeCOO})_4\text{-Rh}_2$ -katalysierten Cyclopropanierung der gleichen Olefine mit $\text{H}(\text{Ph})\text{C-N}_2$ mechanistisch ein enger Zusammenhang bestehen muss. Die Stereoselektivitäten für die stöchiometrische und die katalytische Carbenübertragung korrelieren sehr gut.

Bei Diarylcarben-Komplexen wie z.B. bei $(\text{CO})_5\text{-W}=\text{C}(\text{Tol})_2$ tritt als Nebenreaktion Olefin-Metathese auf [8]. Heteroatom-substituierte Carben-Komplexe wie $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) reagieren mit nichtaktivierten Olefinen wie Cyclohexen oder Tetramethylethylen nicht mehr zu Cyclopropanen [9], mit elektronenreichen Olefinen (Vinylether) erhält man Gemische von Cyclopropanen und Metatheseprodukten. Das Produktverhältnis ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig, CO-Druck hemmt die Olefinmetathese [10]. Weniger reaktiv als die entsprechenden Benzyliden-eisen-, -chrom- und -wolfram-Komplexe sind die neutralen Mangan-Komplexe $\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ ($\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \eta^5\text{-Indenyl}$). Sie reagieren nur mit Vinylether unter Cyclopropanierung, eine Metathese als Konkurrenzreaktion wird nicht beobachtet [11].

Alle diese Carbenligandübertragungen auf nicht-aktivierte und auf elektronenreiche Olefine dürften nach einem assoziativen Mechanismus erfolgen. Darauf deuten die Reaktionsbedingungen (meist rasche Reaktion bereits bei tiefen Temperaturen) hin. Für die Reaktion von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R-p}$ mit verschiedenen Olefinen konnte diese Annahme zusätzlich durch kinetische Untersuchungen untermauert werden [1]. Der detaillierte Reaktionsverlauf ist jedoch nach wie vor nicht vollständig geklärt. Dies gilt in ganz besonderem Maß für diejenigen Faktoren, die ungewöhnliche Stereoselektivität der Reaktion bestimmen. Im allgemeinen werden bevorzugt die thermodynamisch weniger stabilen *cis*-Cyclopropane gebildet [2]. Um den Einfluss elektronischer Variationen der Reaktionszentrum auf die Stereoselektivität besser abschätzen zu können untersuchten wir nun die Reaktionen:

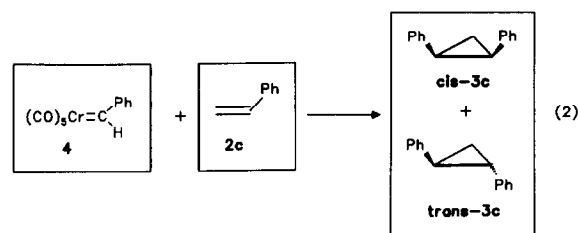
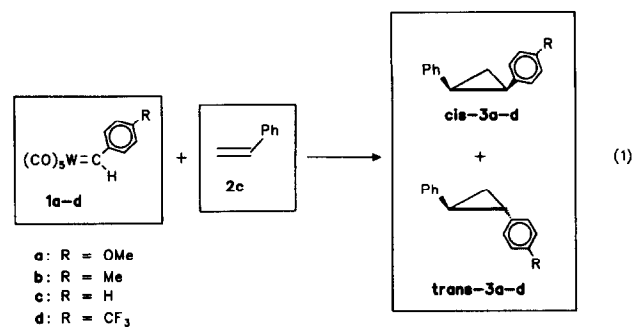
(a) von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ mit *para*-substituierten Styrolen, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R-p}$,

(b) von *para*-substituierten Benzyliden-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R-p}$, mit Styrol sowie, zur Ergänzung;

(c) von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ mit einigen anderen Olefinen und von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ mit Styrol.

2. Ergebnisse

Die Benzyliden-Komplexe **1** und **4** reagieren mit den Styrolen **2** bei bzw. unterhalb von 0°C im Verlauf von Minuten bis Stunden zu einem *cis* / *trans*-



Isomerengemisch der entsprechenden Cyclopropane **3** (Gln. (1)–(3)).

Im Verlauf der Reaktionen wechselt die Farbe der Lösungen von tiefrot nach hellgelb. Das jeweilige *cis* / *trans*-Cyclopropan-Isomerenverhältnis lässt sich nach Ende der Umsetzungen gaschromatographisch bestimmen. Es ändert sich auch bei tagelangem Stehen der Lösungen bei Raumtemperatur nicht und ist im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig davon, ob die Komplexe in reiner, isolierter Form eingesetzt oder ob diejenigen Lösungen verwendet werden, die bei der Synthese von **1** aus den jeweiligen Wolframaten und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ anfallen. Wir konnten bereits früher zeigen [1], dass das *cis* / *trans*-Verhältnis auch unabhängig von der Reaktionszeit ist.

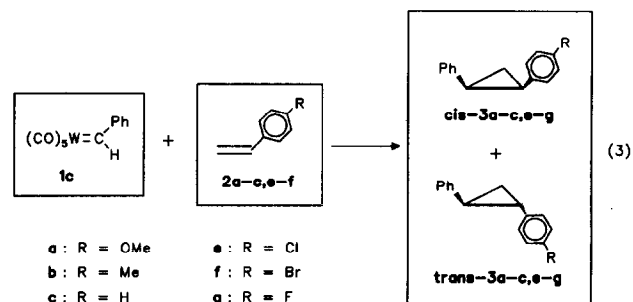


TABELLE 1. *Cis/trans*-Cyclopropan-Isomerenverhältnis für die Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ ($[\text{Komplex}]_0 = 0.1 \text{ mmol l}^{-1}$) mit Styrol (**2c**) in Abhängigkeit von der Temperatur

R	M	Solvens ^a	Temperatur (°C)				
			0	-20	-42	-60	-74
OMe	W	a	8.6	9.7	11	12	13
Me	W	b	5.0	5.8	7.0	8.5	9.9
H	W	b	4.3	5.7	7.3	–	11
CF ₃	W	b	4.3	6.1	8.1	12	–
H	Cr	c	4.6	5.5	6.9	8.9	11

^a Lösungsmittel: (a) Pentan: CH_2Cl_2 : Styrol = 2/2/1; (b) Pentan: CH_2Cl_2 : Styrol = 2/1/0.5; (c) Pentan: CH_2Cl_2 : Styrol = 0.5/2.5/1.

2.1. Einfluss der Substituenten im Carbenliganden

Die Geschwindigkeit der Cyclopropanierung von Styrol (Gl. (1)) ist vom *para*-ständigen Substituenten im Benzylidenliganden abhängig (Tabelle 1). Donor-substituenten wie MeO und Me erniedrigen, Akzeptor-substituenten wie CF_3 erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit relativ zum unsubstituierten Komplex **1c**. Bevorzugt wird stets das *cis*-Isomer gebildet. Das *cis/trans*-Cyclopropan-Produktverhältnis ist bei Verwendung der Komplexe **1b–1d** bei konstanter Temperatur und gleichem Lösungsmittel unabhängig vom *para*-Substituenten (Tabelle 1). Lediglich bei der MeO-substituierten Verbindung **1a** ist der *cis*-Anteil geringfügig grösser (Bei 0°C: 8.6 anstatt 4.3–5.0).

Ein Wechsel des Zentralmetalls von Wolfram zu Chrom [**1c** → **4** (Gl. (2))] beeinflusst das *cis/trans*-Verhältnis ebenfalls nicht. Dieses ist jedoch temperaturabhängig: mit abnehmender Temperatur steigt jeweils der Anteil des *cis*-Isomers an. Zunehmende Polarität des Solvens (steigender CH_2Cl_2 -Anteil am CH_2Cl_2 /Pentan-Lösungsmittelgemisch bzw. Erhöhung der Olefinkonzentration) begünstigt ebenfalls die Bil-

TABELLE 2. Differenzen der Aktivierungsenthalpie $\Delta\Delta H^*$ und der Aktivierungsentropie $\Delta\Delta S^*$ für die Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ mit Styrol (**2c**)

R	M	Solvens ^a	$\Delta\Delta H^*$ kJ mol ⁻¹	$\Delta\Delta S^*$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
OMe	W	a	-2.6 ± 0.3	$+8.7 \pm 0.8$
Me	W	b	-4.2 ± 0.3	-2.0 ± 0.2
H	W	b	-5.7 ± 0.5	-8.4 ± 2.0
CF ₃	W	b	-8.1 ± 0.5	-17.0 ± 2.0
H	Cr	c	-5.3 ± 0.1	-6.9 ± 0.3

^a Lösungsmittel: (a) Pentan: CH_2Cl_2 : Styrol = 2/2/1; (b) Pentan: CH_2Cl_2 : Styrol = 2/1/0.5; (c) Pentan: CH_2Cl_2 : Styrol = 0.5/2.5/1.

dung des *cis*-Isomers (vergleiche Tabelle 4). Der zum *cis*-Isomer führende Übergangszustand dürfte somit geringfügig polarer sein.

Das *cis/trans*-Produktverhältnis spiegelt den energetischen Unterschied zwischen den zum *cis*- und den zum *trans*-Isomer führenden Übergangszustand $\Delta\Delta G^* = \Delta(G_{cis})^* - \Delta(G_{trans})^*$ wider. Aus der Temperaturabhängigkeit von $\Delta\Delta G^*$ (in Abb. 1 für die Reaktionen von **1b** und **1d** mit **2c** dargestellt) kann somit die Aktivierungsenthalpiedifferenz $\Delta\Delta H^* = \Delta(H_{cis})^* - \Delta(H_{trans})^*$ und die Aktivierungsentropiedifferenz $\Delta\Delta S^* = \Delta(S_{cis})^* - \Delta(S_{trans})^*$ ermittelt werden. Die Aktivierungsenthalpiedifferenz $[\Delta(H_{cis})^* - \Delta(H_{trans})^*]$ ist negativ (Tabelle 2). Mit steigender Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms (also von **1a–1d** hin) und somit steigender Reaktivität sinkt $\Delta\Delta H^*$ kontinuierlich von -2.6 kJ mol^{-1} bis -8.1 kJ mol^{-1} und die Differenz der Aktivierungsentropien $[\Delta(S_{cis})^* - \Delta(S_{trans})^*]$ von $+8.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ auf $-17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Sowohl die Aktivierungsenthalpiedifferenzen $\Delta\Delta H^*$ als auch die Aktivierungsentropiedifferenzen $\Delta\Delta S^*$ korrelieren gut mit den Hammett-Konstanten σ_p^+ (Abb. 2 und 3). Dies bedeutet, dass die beiden

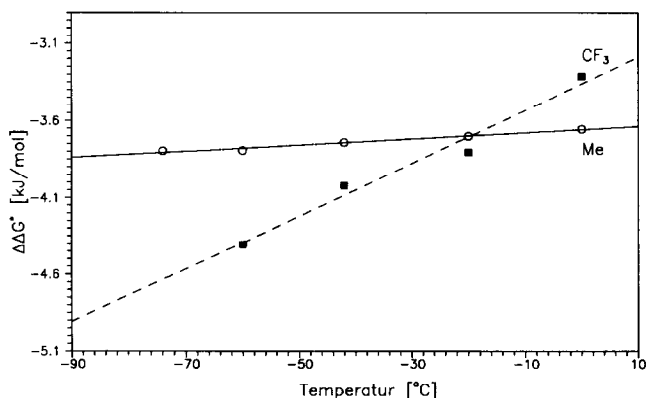


Abb. 1. Abhängigkeit der Differenz der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta\Delta G^* = \Delta(G_{cis})^* - \Delta(G_{trans})^*$ von der Temperatur für die Cyclopropanierung von Styrol (**2c**) mit $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3$).

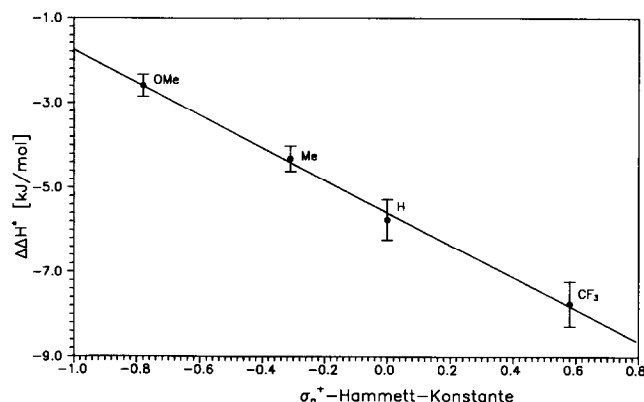


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den Hammett-Konstanten σ_p^+ und der Differenz der Aktivierungsenthalpie $\Delta\Delta H^* = \Delta(H_{cis})^* - \Delta(H_{trans})^*$ für die Cyclopropanierung von Styrol (**2c**) mit $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$.

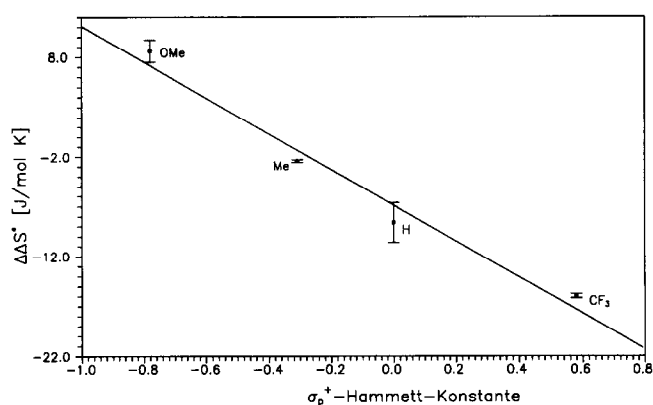


Abb. 3. Zusammenhang zwischen den Hammett-Konstanten σ_p^+ und der Differenz der Aktivierungsentropie $\Delta\Delta S^* = \Delta(S_{cis}^*) - \Delta(S_{trans}^*)$ für die Cyclopropanierung von Styrol (2c) mit $(CO)_5W[C(C_6H_4R-p)H]$.

Übergangszustände unterschiedlich stark von den *para*-Substituenten beeinflusst werden. Mit abnehmender Resonanzstabilisierung bzw. steigender Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms wird aufgrund der $\Delta\Delta H^*$ -Werte die Bildung des *cis*-Produkts zunehmend stärker bevorzugt, während aufgrund von $\Delta\Delta S^*$ der Anteil des *trans*-Cyclopropanes ansteigen sollte. Dies spricht dafür, dass die C-C-Bindungsknüpfung im *cis*-Übergangszustand weiter fortgeschritten ist als im *trans*-Übergangszustand. Wegen dieser entgegengesetzt wirkenden Einflüsse von $\Delta\Delta H^*$ und $\Delta\Delta S^*$ differieren die Selektivitäten der einzelnen Komplexe nur wenig. Da der Einfluss von $\Delta\Delta H^*$ stets überwiegt, wird bevorzugt das *cis*-Isomer gebildet. Die Werte für den Chrom-Komplex 4 sind mit $\Delta\Delta H^*$ und $\Delta\Delta S^*$ für 2c vergleichbar.

2.2. Einfluss der *para*-Substituenten des Styrols

Die Geschwindigkeit der Cyclopropanierung ist geringfügig vom *para*-ständigen Substituenten der Styrole (Gl. (3)) abhängig. Im Gegensatz zur Reaktion von Gl. (1) erhöhen jedoch Donorsubstituenten die Reak-

TABELLE 3. *Cis/trans*-Cyclopropan-Isomerenverhältnis für die Reaktion von $(CO)_5W[C(Ph)H]$ (1c) ($[1c]_0 = 0.1 \text{ mmol l}^{-1}$) mit verschiedenen *para*-substituierten Styrolen ($[Olefin] = 1.4\text{--}1.6 \text{ mol l}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Temperatur in Pentan: CH_2Cl_2 (1.1:1)

R	Temperatur (°C)						
	0	-20	-30	-42	-60	-70	-74
OMe	7.8	—	12	—	17	—	—
Me	4.5	—	—	7.0	—	9.8	—
H	4.3	5.7	—	7.3	—	—	11
Br	4.8	5.5	—	—	9.8	—	12
Cl	5.3	—	—	8.4	—	—	14
F	7.2	—	—	12	—	—	19

TABELLE 4. *Cis/trans*-Cyclopropan-Isomerenverhältnis für die Reaktion von $(CO)_5W[C(Ph)H]$ (1c) ($[1c]_0 = 0.1 \text{ mmol l}^{-1}$) mit verschiedenen *para*-substituierten Styrolen bei -74°C in Abhängigkeit vom Pentan/ CH_2Cl_2 /Olefin-Verhältnis

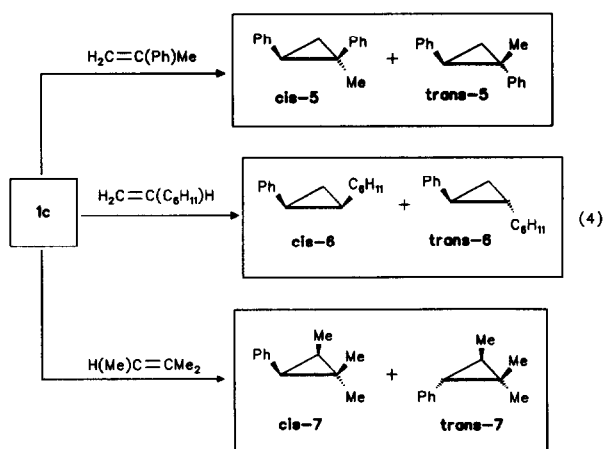
R	$[CH_2Cl_2]$ (mol l ⁻¹)	[Olefin] (mol l ⁻¹)	[<i>cis</i>]/[<i>trans</i>]
OMe	2.54	0.162	6.7(5)
OMe	13.6	0.930	13.5(2)
OMe	5.98	1.360	16.6(3)
Me	0.30	0.290	6.0(2)
Me	5.20	0.083	6.5(2)
Me	13.6	0.840	11.1(12)
H	1.11	0.062	5.7(2)
H	15.0	0.270	10.1(2)
H	4.46	1.240	10.7(5)
Cl	1.11	0.056	7.5(1)
Cl	13.6	0.870	11.9(8)
Cl	5.98	1.440	14.2(4)
F	2.54	0.182	18.0(12)
F	5.98	1.530	18.6(7)
F	13.6	1.040	22.6(10)

tionsgeschwindigkeit im Vergleich mit der von Styrol und Akzeptorsubstituenten erniedrigen sie. Die über Konkurrenzexperimente bei -43°C bestimmten relativen Reaktivitäten sind (auf das unsubstituierte Styrol $[R = H]$ normiert): 0.37 ($R = Br$), 0.48 ($R = Cl$), 1.0 ($R = H$), 2.6 ($R = Me$), 8.9 ($R = OMe$). Die relativen Reaktivitäten korrelieren nicht mit den *cis/trans*-Cyclopropan-Produktverhältnissen. Diese sind bei konstanter Temperatur und gleichem Lösungsmittel nahezu unabhängig vom jeweiligen Substituenten, nehmen jedoch mit abnehmender Temperatur zu (Tabelle 3). Die Reaktionen sind also bei tiefen Temperaturen *cis*-selektiver. Eine Zunahme der Selektivität wird auch bei Erhöhung der Solvenspolarität beobachtet (Tabelle 4). Die aus der Temperaturabhängigkeit der *cis/trans*-Verhältnisse ermittelten $\Delta\Delta H^*$ - und $\Delta\Delta S^*$ -Werte sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Im Gegensatz zu den Befunden bei Variation des *para*-Substituenten im Carbenliganden (Tabelle 1) sind

TABELLE 5. Differenzen der Aktivierungsenthalpie $\Delta\Delta H^*$ und der Aktivierungsentropie $\Delta\Delta S^*$ für die Reaktion von $(CO)_5W[C(Ph)H]$ (1c) mit verschiedenen *para*-substituierten Styrolen

R	$\Delta\Delta H^*$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta\Delta S^*$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
OMe	-6.4 ± 0.9	-5.9 ± 3.5
Me	-5.2 ± 0.2	-6.4 ± 1.0
H	-5.7 ± 0.5	-8.4 ± 2.0
Br	-5.8 ± 0.2	-8.3 ± 1.3
Cl	-5.9 ± 0.2	-7.8 ± 0.9
F	-6.0 ± 0.3	-5.4 ± 1.1



sowohl $\Delta\Delta H^*$ als auch $\Delta\Delta S^*$ im Rahmen der Fehlergrenzen unabhängig vom *para*-ständigen Substituenten der Styrole. Bei allen Reaktionen ist die Aktivierungsenthalpiedifferenz [$\Delta(H_{cis})^* - \Delta(H_{trans})^*$] negativ, die Bildung des *cis*-Isomers somit durch die geringere Aktivierungsenthalpie begünstigt. Alle $\Delta\Delta H^*$ -Werte liegen zwischen -5.2 kJ mol^{-1} und -6.4 kJ mol^{-1} . Die Differenz der Aktivierungsentropien [$\Delta(S_{cis})^* - \Delta(S_{trans})^*$] ist ebenfalls negativ ($-4.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bis $-8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Aufgrund der Aktivierungsentropien sollten die Reaktionen daher *trans*-selektiv verlaufen. Da jedoch $\Delta\Delta S^*$ nur gering ist, überwiegt $\Delta\Delta H^*$ und die Cyclopropanierung erfolgt *cis*-selektiv.

2.3. Reaktion von 1c mit Vinylcyclohexan, α -Methylstyrol bzw. 2-Methyl-2-buten

Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich die Reaktionen von 1c mit Vinylcyclohexan sowie mit α -Methylstyrol und 2-Methyl-2-buten untersucht (Gl. (4)).

Der Ersatz des Arylsubstituenten durch die Cyclohexylgruppe hat eine drastische Veränderung der Selektivität zur Folge. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Styrol ist diejenige mit Vinylcyclohexan *trans*-selektiv. Den π -Elektronen der Arylsubstituenten kommt somit eine entscheidende Bedeutung bei der Festlegung der Stereoselektivität zu. Sowohl $\Delta\Delta H^*$ als auch $\Delta\Delta S^*$ sind negativ. Der *cis*/*trans*-Aktivierungsenthalpie-Unterschied [$\Delta(H_{cis})^* - \Delta(H_{trans})^*$] ist mit $-2.5 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ca. halb so gross wie der für die Reaktion von 1c mit Styrol und somit nur gering. Die Aktivierungsentropie-Differenz [$\Delta(S_{cis})^* - \Delta(S_{trans})^*$] ist mit $-19.6 \pm 1.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ hingegen sehr stark negativ. Sie überkompensiert deutlich die aufgrund der negativen Aktivierungsenthalpie zu erwartende Bevorzugung des *cis*-Isomers. Dies führt dazu, dass die *trans*-Selektivität mit abnehmender Temperatur ge-

ringfügig abnimmt: *cis*/*trans* = 0.30 (0°C), 0.31 (-20°C), 0.35 (-42°C), 0.45 (-74°C) (jeweils in Pentan).

Die Einführung eines zusätzlichen α -ständigen Methylsubstituenten im Styrol (Styrol $\rightarrow$ α -Methylstyrol) verändert die *cis*/*trans*-Selektivität weniger stark. Dies entspricht insofern den Erwartungen, als sowohl die Cyclopropanierungen von Styrol (Tabelle 1) als auch die von Propen (bei -78°C in Dichlormethan: *cis*/*trans* = 1.8 [4]) mit 1 *cis*-selektiv verlaufen, bei α -Methylstyrol somit eine Konkurrenzsituation vorliegt. Die Selektivität nimmt ab, die Reaktionen sind jedoch nach wie vor *cis*-selektiv (bezüglich der beiden Phenylsubstituenten). Der Einfluss der Phenylgruppe dominiert also. Das *cis*/*trans*-Verhältnis in Pentan beträgt: 2.4 (0°C), 2.7 (-20°C), 3.1 (-42°C), 3.7 (-60°C), 4.2 (-74°C). Entsprechend geringer als bei Styrol sind auch die Differenzen für die Aktivierungsenthalpie ($\Delta\Delta H^* = -3.5 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) und für die Aktivierungsentropie ($\Delta\Delta S^* = 5.8 \pm 0.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Eine starke Zunahme der Selektivität zugunsten des *cis*-Isomers beobachtet man, wenn ein weiteres olefinisches Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt wird. Für die Reaktion von 1c mit 2-Methyl-2-buten (Gl. (4)) beträgt das *cis*/*trans*-Cyclopropan-Verhältnis (in Pentan): 30 (0°C), 38 (-20°C), 52 (-42°C), 64 (-60°C), 77 (-74°C). Für die gleiche Umsetzung bei -78°C in Dichlormethan war früher ein *cis*/*trans*-Verhältnis von 94 bestimmt worden [4]. Die Aktivierungsenthalpie-Differenz $\Delta\Delta H^*$ entspricht mit $-5.8 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ der der Reaktionen von 1c mit den substituierten Styrolen. Die Aktivierungsentropie-Differenz $\Delta\Delta S^*$ ist jedoch positiv ($+7.1 \pm 1.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), d.h. die Bildung des *cis*-Isomers ist aufgrund der Unterschiede beider Aktivierungsparameter begünstigt. Im Gegensatz dazu ist bei allen untersuchten Reaktionen von 1c mit mono- bzw. 1,1-disubstituierten Olefinen das *trans*-Isomer Aktivierungsentropie-bevorzugt. Dies lässt vermuten, dass es bei 2-Methyl-2-buten im "*trans*"-Übergangszustand zu stärkeren abstossenden sterischen Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe in β -Position und dem Pentacarbonylwolfram-Fragment kommt als im "*cis*"-Übergangszustand.

3. Diskussion

Die Cyclopropanierung von Olefinen mit den Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram-Komplexen 1 dürfte durch einen nukleophilen Angriff des Olefins am elektrophilen Carbenkohlenstoffatom von 1 über das weniger substituierte Kohlenstoffatom der C=C-Bindung eingeleitet werden. Dafür sprechen: (a) die

beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms und steigender Nukleophilie der Styrole, (b) frühere Untersuchungen zur relativen Reaktivität verschiedener Olefine gegenüber 1c [4,5], sowie (c) kinetische Studien der Reaktion von 1a und 1b mit Olefinen [1]. Welches der beiden Cyclopropan-Isomere bevorzugt gebildet wird, hängt davon ab, ob der zum *cis*- oder zum *trans*-Isomer führende Übergangszustand stabiler ist. Die relative Energie des "*cis*"- bzw. "*trans*"-Übergangszustands wird durch die jeweiligen sterischen und elektronischen Wechselwirkungen zwischen dem Carben-Komplex und dem Olefin bestimmt. Bei allen untersuchten Reaktionen von 1 mit mono- oder 1,1-disubstituierten Olefinen (Gln. (1)–(4) sowie [1]) begünstigen destabilisierende sterische Wechselwirkungen zwischen der Arylgruppe des Carbenliganden und dem Olefinsubstituenten im Übergangszustand die Bildung des *trans*-Isomers ($\Delta\Delta S^*$ negativ!). Die einzige Ausnahme bildet die Reaktion des *para*-methoxysubstituierten Komplexes 1a mit Styrol (2c). Welche Gründe hierfür verantwortlich sind, ist im Augenblick noch unbekannt, jedoch wurde auch bei den Untersuchungen zur Cyclopropanierung von Propylen mit kationischen Benzylideneisen-Komplexen, $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}]^+$ (R = H, *p*-F, *p*-Me, *m*-OMe, *p*-OMe, *p*-CF₃), festgestellt, dass das Verhalten des *para*-OMe-substituierten Kations deutlich von dem der übrigen Komplexe abweicht [12]. Während das *cis*/*trans*-Cyclopropan-Verhältnis im allgemeinen nur geringfügig zwischen 7.3 und 9.6 variiert, ist es für R = *p*-OMe mit 2.0 signifikant niedriger.

Aufgrund der Aktivierungsenthalpie-Differenzen sollte hingegen bei allen bisher untersuchten Olefinen jeweils das *cis*-Cyclopropan bevorzugt gebildet werden. Offensichtlich wird der *cis*-Übergangszustand durch elektronische Wechselwirkungen zwischen den Olefin-Substituenten und dem Arylsubstituenten am Carbenkohlenstoff stabilisiert. Das Ausmass der Stabilisierung ist jedoch unterschiedlich: Bei Alkylsubstituenten ist sie klein ($< 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; vergleiche auch [1]), bei Arylsubstituenten und bei Substituenten mit einem freien Elektronenpaar ist sie $> 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei Arylsubstituenten liegt sie meist zwischen 5 kJ mol^{-1} und 6 kJ mol^{-1} . Das *cis*/*trans*-Verhältnis wird dann jeweils durch die relative Grösse der beiden entgegengesetzt wirkenden Faktoren im *cis*- bzw. *trans*-Übergangszustand (stabilisierende elektronische-destabilisierende sterische Wechselwirkungen) bestimmt. Da die elektronische Stabilisierung des *cis*- gegenüber dem *trans*-Übergangszustand bei alkylsubstituierten Olefinen nur gering ist, überwiegt bereits bei Alkylsubstituenten mit mittlerer Raumbeanspruchung (wie z.B. der Butylgruppe in Hexen) die sterische Destabi-

lisierung. Umgekehrt überkompensiert bei Styrolen die im Vergleich zur Alkyl-Aryl- deutlich grössere Aryl-Aryl-Wechselwirkung die sterische Destabilisierung.

Nach EHMO-Berechnungen an den Systemen $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}_2/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{CH}_2]^+/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ erfolgt die Übertragung des Carbenliganden auf die olefinische Doppelbindung ohne Bildung einer Zwischenstufe [13]: $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}_\alpha$ - und $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}_\beta$ -Bindungsbildung und $\text{M}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungsbruch laufen konzertiert, aber nicht-synchron ab. Der Ringschluss erfolgt von der Metall-abgewandten Seite her ("rückseitiger Ringschluss"). Auf der Reaktionskoordinate ist der Übergangszustand sehr früh. Im Übergangszustand ist die Wechselwirkung zwischen den Reaktanden noch relativ schwach, entsprechend gering ist die Änderung der Nettoladungen der einzelnen Atome. Signifikante Partialladungen treten erst im weiteren Verlauf der Reaktion, also nach dem Übergangszustand, auf. In Übereinstimmung damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels [1]. Im Gegensatz zu diesem Mechanismus ist die Ausbildung eines hepta-kordinierten Metallacyclus energetisch wesentlich aufwendiger. Das Vorliegen eines rückseitigen Ringschlusses wird durch Studien zur Cyclopropanbildung bei den stereospezifisch deuterierten Kationen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCHDCHDCH}(\text{R})]^+$ (R = Ph, H, Me) [14,15] bestätigt. Die Kationen wurden durch Ionisierung der entsprechenden neutralen γ -OMe- bzw. γ -SPh-Alkyl-Komplexe erzeugt.

Auf der Basis des berechneten Reaktionsablaufs lassen sich auch die beobachteten Trends in den *cis*/*trans*-Verhältnissen gut verstehen. Da sich das Olefin dem Carbenliganden aus einer "Metallabgewandten" Richtung nähert, ist bei C_{4v} -symmetrischen Metall-Ligand-Fragmenten dieses ohne nennenswerten Einfluss auf das *cis*/*trans*-Verhältnis der Produkte. Dieses wird durch die Wechselwirkung der Substituenten des Olefins und des Carbenliganden festgelegt. Entsprechend gering ist die Änderung des *cis*/*trans*-Verhältnisses, des $\Delta\Delta H^*$ - und des $\Delta\Delta S^*$ -Werts beim Wechsel vom Chrom- (4) zum analogen Wolfram-Komplex (1c). Damit erklärt sich auch die gute Stereoselektivitäts-Korrelation zwischen der stöchiometrischen Cyclopropanierung verschiedener Olefine mit 1c und der $(\text{MeCOO})_4\text{Rh}_2$ -katalysierten Cyclopropanierung der gleichen Olefine mit Phenylidiazomethan [5].

Auf der Reaktionskoordinate dürfte der *cis*-Übergangszustand relativ später liegen als der *trans*-Übergangszustand (vergleiche hierzu Abb. 4). Dafür spricht die in allen Fällen beobachtete niedrigere Aktivierungsenthalpie ΔH^* für die Bildung des *cis*-Produkts. Mit abnehmendem Donor- und zunehmendem

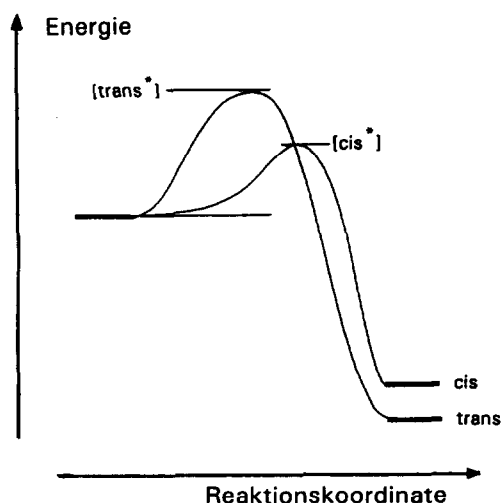
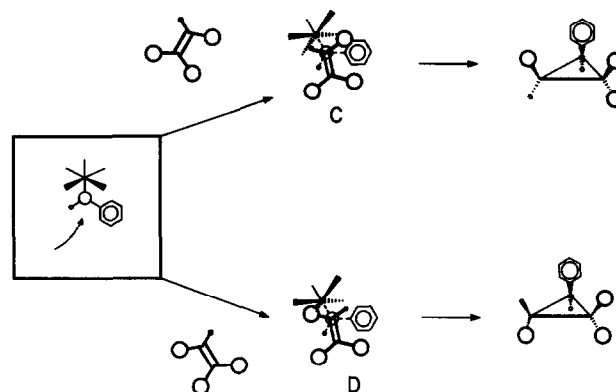


Abb. 4. Energieprofil für die Cyclopropanierung von Benzyliden-Komplexen.

Akzeptorvermögen des *para*-ständigen Substituenten im Carbenliganden verschiebt sich der Übergangszustand jeweils in Richtung der Produkte, es liegt jedoch nach wie vor ein früher Übergangszustand vor. Die relative Begünstigung des *cis*-Übergangszustands (elektronische Stabilisierung durch Aryl-Aryl-Wechselwirkung) nimmt zu, die sterische Abstoßung der beiden sperrigen Substituenten allerdings ebenfalls. Mit der Annahme des etwas späteren (und damit auch polareren) *cis*-Übergangszustands lässt sich auch die geringfügige Zunahme des *cis* / *trans*-Verhältnisses mit steigender Polarität des Lösungsmittels erklären.

Der nukleophile Angriff des Olefins am Carbenkohlenstoffatom sollte aus der sterisch günstigsten Richtung stattfinden (siehe Pfeil in Schema 1), die primäre Wechselwirkung erfolgt somit zwischen dem



Schema 2.

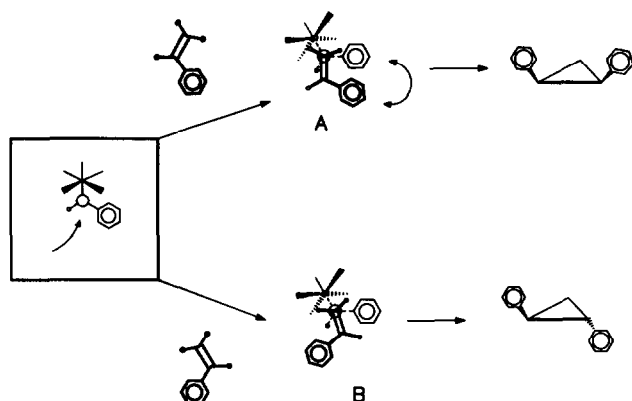
weniger substituierten, nukleophileren β -C-Atom und dem Carbenkohlenstoffatom. Die Stereoselektivität der Cyclopropanierung bei mono- und 1,1-disubstituierten Olefinen dürfte aber im wesentlichen durch die elektronischen und sterischen Wechselwirkungen zwischen den Carbensubstituenten und den Olefinsubstituenten in 1-Position festgelegt werden (siehe oben, vergleiche Doppelpfeil im Schema 1).

Im Gegensatz dürfte bei 1,2-di- und 1,1,2-trisubstituierten Olefinen der Substituent in 2-Position die Stereoselektivität der Reaktion dominieren. Der günstigste Weg für die Annäherung des Olefins an das Carbenkohlenstoffatom liegt in den Sektoren oberhalb und unterhalb der $C_{\text{Carben}}\text{-H}$ -Bindung (Schema 2: Pfeilrichtung). In C kommt es zu abstoßenden Wechselwirkungen zwischen dem β -Substituenten und der Phenylgruppe, in D zwischen dem β -Substituenten und dem $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment. Molekülmodelle zeigen, dass die Anordnung C, die zum *cis*-Cyclopropan führt, gegenüber D begünstigt sein sollte.

Damit stimmt überein, dass die Aktivierungsentropie-Differenz $\Delta\Delta S^*$ für die Reaktion von 1c mit 2-Methyl-2-buten (im Gegensatz zu den Reaktionen von 1c mit monosubstituierten Olefinen) *positiv* ist. Wie bei den Reaktionen mit mono-substituierten Olefinen dürfte der zum *cis*-Produkt führende Übergangszustand geringfügig später auf der Reaktionskoordinate liegen als der zum *trans*-Produkt führende (negativer Wert von $\Delta\Delta H^*$). Insgesamt handelt es sich jedoch wie bei den Reaktionen mit monosubstituierten Olefinen bei beiden Reaktionswegen jeweils um einen frühen Übergangszustand.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden entweder unter N_2 - oder Ar-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (CaH_2 , LiAlH_4 , Molekularsieb 4 Å) und



Schema 1.

N_2 -gesättigt. Die organischen Substrate wurden vorher destilliert, das für die Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) wurde bei 90°C 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 $\times$ 0.25 mm). Die Ausgangskomplexe **1a–1d** und **4** wurden nach Literaturangaben [4,16] jeweils frisch hergestellt, bei –80°C über Kieselgel chromatographiert und im Hochvakuum getrocknet.

4.1. Bestimmung der relativen Reaktivitäten von $H_2C=C(C_6H_4R-p)H$ ($R = OMe, Me, H, Cl, Br$) gegenüber $(CO)_5W=C(Ph)H$

Jeweils 1.8 mmol (0.2 ml) Styrol ($R = H$) und 1.8 mmol des substituierten Styrols ($R = OMe, Me, Cl, Br$) wurden in 1 ml Pentan- CH_2Cl_2 (1:1) bei –40°C gelöst und mit 41 mg (0.1 mmol) $(CO)_5W=C(Ph)H$ (gelöst in 0.2 ml CH_2Cl_2) versetzt. Nach Ende der Umsetzung, erkennbar am Farbwechsel von dunkelrot nach hellgelb, wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurden die relativen Ausbeuten der einzelnen Cyclopropane gaschromatographisch ermittelt (Temperaturprogramm: 1 min bei 80°C, anschließend Temperatur mit 8°C min^{–1} bis 270°C linear ansteigend und 5 min bei 270°C). Die Retentionszeiten für die einzelnen Isomere waren zuvor in separaten Experimenten unter analogen Reaktionsbedingungen bestimmt worden. Die Zuordnung der einzelnen GC-Peaks war entweder durch Vergleich mit publizierten Daten [4] oder durch zusätzliche ¹H-NMR- oder GC-MS-Analysen möglich. Mit Hilfe der so in Einzelexperimenten ermittelten Retentionszeiten gelang eine zweifelsfreie Zuordnung der einzelnen GC-Peaks zu den verschiedenen Cyclopropanisomeren bei den Versuchen mit Styrolgemischen.

4.2. Bestimmung der cis/trans-Cyclopropan-Isomerenverhältnisse

0.1 mmol des jeweiligen Benzyliden(penta-carbonyl)wolfram- bzw. -chrom-Komplexes wurden zu einer Lösung von 1.5 mmol des jeweiligen Olefins (ca. 0.1 ml) in 3,5 ml Pentan (bzw. Pentan- CH_2Cl_2 -Gemisch) gegeben und umgesetzt (Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen siehe Tabellen 1, 3 und 4). Die Farbe der Lösung veränderte sich, je nach Olefin und Temperatur, innerhalb weniger Minuten bis mehreren Stunden, von tiefrot nach hellgelb. Nach Ende der

Umsetzung wurden die Reaktionslösungen auf Raumtemperatur erwärmt und, ohne weitere Behandlung, gaschromatographisch analysiert (Bedingungen siehe oben). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe des Programms Baseline 810 der Fa. Waters-Millipore. Die in den Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte von mindestens zwei, in der Regel jedoch vier Werten unter gleichen Bedingungen.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Fischer, E. Mauz, M. Jaeger und R. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 63.
- 2 Übersichtsartikel: (a) M. Brookhart und W.B. Studabaker, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 411; (b) M.P. Doyle, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 919.
- 3 (a) P.W. Jolly und R. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5044; (b) M. Brookhart, Y. Liu, E.W. Goldman, D.A. Timmers und G.D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 927, und dort zitierte Literatur.
- 4 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282.
- 5 M.P. Doyle, J.H. Griffin, V. Bagheri und R.L. Dorow, *Organometallics*, 3 (1984) 53.
- 6 H. Fischer, W. Bidell und J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 858.
- 7 H. Fischer und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 981.
- 8 (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.
- 9 E.O. Fischer und M. Maasböl, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) P15.
- 10 E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3966.
- 11 (a) H. Fischer, in K.H. Dötz und R.W. Hoffmann (Hrsg.), *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg, Braunschweig, 1991, S. 41; (b) H. Fischer, D. Hörndler und C. Troll, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 12 M. Brookhart, W.B. Studabaker, M.B. Humphrey und R.G. Husk, *Organometallics*, 8 (1989) 132.
- 13 H. Fischer, M. Jaeger und C. Sontag, Manuskript in Vorbereitung.
- 14 (a) M. Brookhart und Y. Liu, *Organometallics*, 8 (1989) 1569; (b) M. Brookhart und Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 939.
- 15 C.P. Casey und L.J. Smith, *Organometallics*, 8 (1989) 2288; (b) C.P. Casey und L.J. Smith Vosejпка, *Organometallics*, 11 (1992) 738.
- 16 H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684.