

^{31}P -NMR-Spektroskopisch können Zwischenstufen bei der Protonierung eines Phosphan-Allyl-Molybdänkomplexes detektiert werden. Mehr zur kinetischen Analyse der Mechanismen der Protonierung von Kohlenwasserstoff-Übergangsmetallkomplexen finden Sie bei R. A. Henderson auf den folgenden Seiten.

Protonierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffliganden: Regio-, Stereo- und Produktspezifität

Richard A. Henderson *

Der Mechanismus der Protonierung von Kohlenwasserstoffliganden ist von grundlegender Bedeutung für viele Gebiete der Chemie wie die organische Synthese, die metallorganische Chemie und auch die Bioanorganische Chemie. Protonierungen an Kohlenstoff- oder Metallzentren verlaufen oft langsam, weshalb in Spezies, die beide Arten von Zentren enthalten, die erste Protonierung sowohl am Metall- als auch am Kohlenstoffatom stattfinden kann. Dies hat entscheidende Konsequenzen für

die Reaktivität von Kohlenwasserstoffliganden. Viele dieser Reaktionen liefern Produkte, die – betrachtet man lediglich deren Struktur – das Ergebnis einer regiospezifischen Protonierung sind. Tatsächlich werden diese Produkte oft – scheinbar regiospezifisch – über eine indirekte Route gebildet, in der zuerst kinetisch kontrolliert das „falsche“ Zentrum protoniert wird und dann eine Umlagerung zum thermodynamisch kontrollierten Produkt stattfindet. Weitere Aspekte des Mechanismus der Pro-

tonierung von Komplexen mit Kohlenwasserstoffliganden werden diskutiert, wobei ein Schwerpunkt ist, wie die konkurrierenden Protonierungen am Metallatom und am Liganden genutzt werden können, um die Produkt-, Regio- und Stereoselektivität der Bildung des Kohlenwasserstoffs zu kontrollieren.

Stichworte: Kohlenwasserstoffe • Komplexe mit Kohlenstoffliganden • Protonentransfer • Reaktionsmechanismen

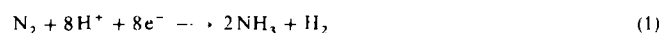
1. Einleitung

Die Bindung und die Aktivierung von niedermolekularen Verbindungen an Metallzentren ist ein Forschungsgebiet, welches für viele Chemiker von Interesse ist: von denen, die an einfachen stöchiometrischen Reaktionen von anorganischen Verbindungen interessiert sind, bis zu jenen, die sich mit den Elementarreaktionen von metallorganischen homogenen Katalysatoren, Metalloenzymen und auch von heterogenen Katalysatoren beschäftigen. In diesem Beitrag möchten wir uns auf die Protonierung von niedermolekularen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen konzentrieren, die an einfache elektronenreiche Übergangsmetallzentren gebunden sind.

Die Chemie von metallgebundenen Kohlenwasserstoffen wurde traditionell als die Domäne der metallorganischen Chemie betrachtet. Seit vielen Jahren (seit der Entdeckung der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung im Vitamin-B₁₂-Coenzym)^[1] ist man sich allerdings der Tatsache bewußt, daß die Bioanorganische Chemie auch Aspekte der metallorganischen Chemie beinhaltet^[2]. Beim Beispiel Vitamin B₁₂ basiert die Brücke zwischen metallorganischer und Bioanorganischer Chemie auf einer Struktureigenschaft. Weitere Gemeinsamkeiten werden deutlich, wenn man einige der elementaren Reaktionen von Metal-

loenzymen berücksichtigt: beispielsweise die 1,2-Verschiebungen in unterschiedlichen Typen von Enzymen, die durch Homolyse der Co-C-Bindung im Vitamin-B₁₂-Coenzym initiiert werden^[3], die Reduktion von Kohlendioxid zu Methan mit Diwasserstoff in methanogenen und acetogenen Bakterien, welche Kohlenmonoxid-Dehydrogenase enthalten (in anaeroben Bakterien ein nickelhaltiges Enzym, in aeroben ein Molybdopterin-Enzym)^[4] sowie die Mono- oder Dioxygenierung von organischen Verbindungen durch Methanmonooxygenase^[5] und Catecholase^[6] (eisenhaltige Enzyme). In all diesen Beispielen sind an den Reaktionen oder als Zwischenstufen Spezies mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen beteiligt.

Eine (zumindest für den Autor!) besonders interessante Familie von Enzymen sind die Nitrogenasen. Diese Enzyme enthalten Eisen sowie Molybdän oder Vanadium und setzen in vivo unter Freisetzung von Diwasserstoff Distickstoff zu Ammoniak um [Gl. (1)]^[7]. In vitro kann das Enzym durch eine Sequenz aus



Elektronen- und Protonenübertragungen auch viele andere niedermolekulare ungesättigte Verbindungen wie Acetylene, Cyclopropene, Azide, Isonitrile und Cyanide umsetzen. Es ist bemerkenswert, daß bei der Bindung vieler dieser Substrate eine Metall-Kohlenstoff-Bindung gebildet werden muß. Die Reaktion von Acetylen mit Nitrogenasen zu Ethylen und Ethan [Gl. (2) und (3)] ist insofern interessant, als daß die Nitrogenasen hierbei unterschiedliche Produktspezifitäten aufweisen:

[*] Dr. R. A. Henderson
Nitrogen Fixation Laboratory, John Innes Centre, University of Sussex
GB-Brighton BN1 9RQ (Großbritannien)
Derzeitige Adresse:
Nitrogen Fixation Laboratory, John Innes Centre, Norwich Research Park
Colney, GB-Norwich NR4 7UH (Großbritannien)



Die molybdänhaltigen Nitrogenasen geben ausschließlich Ethylen und die vanadiumhaltigen bilden außer Ethylen zu ca. 5% Ethan. Darüber hinaus weisen beide Typen von Nitrogenasen eine hohe Stereospezifität auf: In Gegenwart von D_2O entsteht aus Acetylen jeweils als einziges Produkt *cis*-CHDCHD. Die Art und Weise, wie diese Enzyme über einfache Elektronen- und Protonenübertragungen derartige Stereo- und Produktspezifitäten erreichen, inspirierte viele unserer eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet.

Im folgenden werden wir aufzeigen, daß die grundlegenden Mechanismen der Protonierung von an Übergangsmetallzentren gebundenen Kohlenwasserstoffliganden Konsequenzen der langsamen Protonierung sowohl am Metall- als auch am Kohlenstoffatom sind. Nur wenn wir die grundlegenden Prinzipien der Protonierung von einfachen Komplexen mit Kohlenwasserstoffliganden verstehen, können wir die Reaktivität der Komplexe gezielt zur Entwicklung von stereo- und produktspezifischen Reaktionen nutzen.

2. Allgemeine Überlegungen zu Protonierungsgeschwindigkeiten

In diesem Übersichtsartikel werden wir uns ausschließlich mit der Protonierung von metallgebundenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffliganden beschäftigen, und es erscheint angebracht, zuerst kurz die Faktoren zu besprechen, die die Geschwindigkeiten der Protonierungen an den unterschiedlichen Zentren beeinflussen; für ausführlichere Diskussionen sei der interessierte Leser auf die weiterführende Literatur verwiesen^[8–10].

2.1. Geschwindigkeit der Protonenübertragung

Im allgemeinen werden für den in Gleichung (4) beschriebenen Prozeß thermodynamisch begünstigte Reaktionen, bei de-



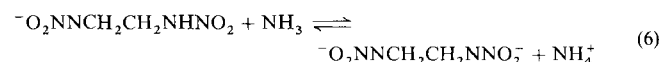
nen ein Proton an das O-, N-, F- oder S-Zentrum einer Base gebunden wird, keine chemische Barriere aufweisen. Die Reak-

tionsgeschwindigkeit ist lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten begrenzt ($k_{\text{diff}} \approx 1 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die Geschwindigkeit der Rückreaktion ist notwendigerweise um einen Faktor kleiner, der von der thermodynamischen Triebkraft der Reaktion, K_a , abhängt (Faktor $10^{\Delta p K_a}$). Ist die Hinreaktion thermodynamisch nicht bevorzugt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der thermodynamischen Triebkraft, wie sie in der Brønsted-Beziehung in Gleichung (5) beschrieben wird, ab (G_a und α sind Konstanten).

$$k = G_a K_a^\alpha \quad (5)$$

So ergibt die Auftragung von $\log(k)$ gegen $\log(K_a)$ für die Protonierung einige Basen mit ähnlichen Strukturen eine Kurve mit einer Anfangssteigung von eins, für Bedingungen unter denen die Protonenübertragung thermodynamisch erschwert ist, und einer Steigung von null gegen Ende der Reaktion, wenn die Protonenübertragung thermodynamisch begünstigt wird.

Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel findet man, wenn mit der Protonenübertragung eine erhebliche Änderung der Struktur der O-, N-, F oder S-haltigen Säure oder Base einhergeht und dann die Geschwindigkeit kleiner wird als der Grenzwert bei Diffusionskontrolle. Die Deprotonierung in Gleichung (6) ist z. B. eine thermodynamisch günstige Reak-



tion; die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion, $k \approx 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ist allerdings fünf Größenordnungen kleiner als der Grenzwert bei Diffusionskontrolle^[11]. Diese relativ niedrige Geschwindigkeit weist auf eine erhebliche Barriere für die Abspaltung eines Protons aus dem Monoanion hin, die vermutlich mit der Delokalisierung des freien Elektronenpaares über die NNO_2 -Gruppe verbunden ist.

2.2. Protonenübertragung an Kohlenstoffzentren

Die Deprotonierung des CH_2NO_2 -Restes in Nitroethan [Gl. (7)] ist die C-analoge Reaktion der in Gleichung (6) wieder-

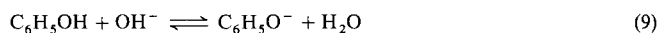
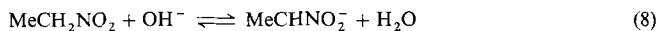


gegebenen Deprotonierung^[12]. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt $k = 7 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Anhand



Richard A. Henderson, geboren 1951, studierte Chemie am University College London, wo er unter der Anleitung von Martin L. Tobe seine Dissertation anfertigte und 1976 promoviert wurde. Nach einem zweijährigen Postdoktorandenaufenthalt am Department of Chemistry der University of Leeds bei A. Geoffrey Sykes ging er im Oktober 1979 an das Nitrogen Fixation Laboratory an der University of Sussex. Seine Forschungsinteressen liegen auf dem Gebiet der Mechanismen anorganischer Reaktionen, wie der Bindung und der Protonierung von niedermolekularen Verbindungen, z. B. von N_2 , H_2 , RNC , RCN und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, an Übergangsmetallzentren. Seit kurzem sind die Mechanismen der Reaktionen von Eisen-Schwefel-Clustern ein weiterer Forschungsschwerpunkt. 1993 erhielt er den damals erstmals verliehenen Award in Inorganic Reaction Mechanisms der Royal Society of Chemistry.

dieses Beispiels wird ein allgemeines Prinzip deutlich: Die Deprotonierung des Kohlenstoffrestes ist deutlich langsamer als die des „analogen“ stickstoffhaltigen Restes. Dieser Unterschied zwischen O-, N-, F- und S-Zentren einerseits und Kohlenstoffzentren andererseits wird auch beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Protonenübertragungen in den Gleichungen (8) und (9) deutlich^[13]. Zwar ist Phenol eine



schwächere Säure als Nitroethan und die thermodynamische Triebkraft der Reaktion in Gleichung (8) daher größer, doch ist die Reaktion mit Phenol diffusionskontrolliert ($k = 1.5 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), so daß die Deprotonierung von Nitroethan erheblich langsamer ist ($k = 5.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Es gibt zwei Gründe, warum Protonenübertragungen an Kohlenstoffzentren so langsam sind. Zum einen geht der Protonenübertragung an O-, N-, F- und S-Zentren die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beteiligten Atomen voraus, durch die die beiden Reaktanten verankert und die nachfolgende Übertragung des Protons erleichtert wird. Eine derartige Wasserstoffbrückenbindung ist bei Kohlenstoffresten erheblich schwächer. Zum anderen ist Kohlenstoff nur schwach elektronegativer, so daß freie Elektronenpaare am Kohlenstoffatom zu elektronegativeren Nachbaratomen delokalisiert werden, wodurch die elektronische Struktur sowie die Position der beteiligten Atome verändert und die Geschwindigkeit der Protonenübertragung erniedrigt wird.

Die Geschwindigkeit der Protonenübertragung sollte also dann erhöht sein, wenn die Reorganisation der elektronischen Verhältnisse und der Anordnung der umgebenden Atome an den Kohlenstoffzentren eine weniger bedeutende Rolle spielt. So betragen die Geschwindigkeitskonstanten der Deprotonierung von Cyan- und Disulfanylverbindungen^[14] für die thermodynamisch begünstigte Reaktion 10^7 bis $10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Obwohl diese Geschwindigkeitskonstanten mindestens um den Faktor 100 kleiner sind als der Grenzwert für die normale diffusionskontrollierte Reaktion, sind sie doch bedeutend größer als die, die üblicherweise bei Reaktionen an Kohlenstoffzentren festgestellt werden. Die hohe Geschwindigkeit dieser Reaktionen weist darauf hin, daß sich das freie Elektronenpaar nach der Deprotonierung der konjugierten Säure im wesentlichen am Kohlenstoffatom befindet und nicht delokalisiert ist.

2.3. Protonenübertragung an Metallzentren

Die Protonenübertragung von und auf Metallzentren ist im allgemeinen langsam^[10, 15]. Der Grund dafür besteht darin, daß die elektronischen Verhältnisse und die Anordnung der umgebenden Atome am Metallatom erheblich reorganisiert werden müssen, bevor eine Protonenübertragung stattfinden kann. In ausführlichen Untersuchungen über die Geschwindigkeiten der Deprotonierung von Hydrido-Komplexen mit Anilin wurden in einer Reihe von exothermen und endothermen Reaktionen einige Geschwindigkeitskonstanten bestimmt: k ($[\text{CoH}(\text{CO})_4]$) = $1.7 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta pK_a = -2.3$), k ($[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$) = $5.4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta pK_a = +0.8$), k ($[\text{OsH}_2(\text{CO})_4]$) =

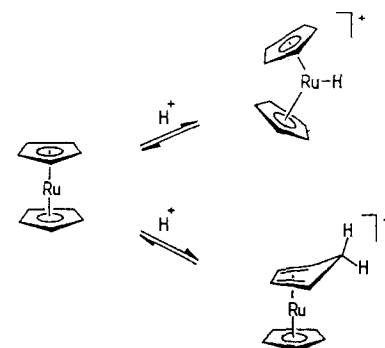
$1.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta pK_a \approx +10.2$)^[16]. Auf zwei Besonderheiten dieser, für Protonenübertragungen am Metallzentrum typischen Ergebnisse sei hingewiesen. Zum einen ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten mit der thermodynamischen Triebkraft der Reaktion, und zum anderen erreichen sie nie den Grenzwert bei Diffusionskontrolle.

Die Geschwindigkeit der Protonenübertragung wird also üblicherweise von der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Komponenten (Säure und Base) bestimmt, doch gibt es zwei bemerkenswerte Ausnahmen: die Protonierung an Kohlenstoffzentren und die an Metallzentren. Folglich kann der Unterschied zwischen der Protonierungsgeschwindigkeit des Liganden und der des Metallatoms in Komplexen mit Kohlenwasserstoffliganden sehr klein sein, und es kann entweder das Metallatom oder der Kohlenwasserstoffligand schneller protoniert werden.

3. Regiospezifische Protonierung von Komplexen

Bei der Untersuchung der Protonierung von ungesättigten, metallgebundenen Kohlenwasserstoffen ist zunächst zu fragen, ob zuerst das Metall- oder das Kohlenstoffatom protoniert wird. Diese Frage kann nicht immer anhand des Ergebnisses der Synthese beantwortet werden, denn bei der Reaktion einer Säure mit einem Komplex kann oft lediglich das thermodynamisch kontrollierte Produkt isoliert und identifiziert werden. Wir möchten jedoch den Ort der *ersten* Protonierung identifizieren, d. h. das kinetisch kontrollierte Produkt. Nur bei langsamer Umwandlung von kinetisch und von thermodynamisch kontrolliertem Produkt ineinander wird es möglich sein, den tatsächlichen Ort der ersten Protonierung anhand des präparativ erhaltenen Produktes zu identifizieren. Um den Ort der ersten Protonierung zweifelsfrei feststellen zu können, muß die Reaktion mit einer ausreichend schnellen Methode verfolgt werden. Die am häufigsten angewendete Technik ist die Stopped-flow-Spektrophotometrie, mit der Reaktionen untersucht werden können, die länger als ca. 2 ms bis zur vollständigen Umsetzung benötigen. Konventionellere und diagnostische Spektroskopie, wie Lösungs-IR- und Multikern-NMR-Spektroskopie, können häufig verwendet werden, allerdings muß in der Regel bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden, bei denen die Reaktion ausreichend langsam ist, um sicherzustellen, daß keine Zwischenstufen der Messung entgehen.

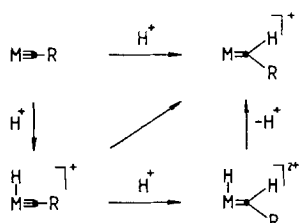
Die Protonierung des Metallatoms und die des Kohlenwasserstoffs können zwei voneinander völlig unabhängige Prozesse sein. So wird $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ am Metallatom protoniert (Schema 1). Daneben findet ein Austausch der Cyclopentadienylringprotonen statt (H-D-Austausch-Experiment), was auf eine Protonierung der Kohlenwasserstoffliganden hinweist^[17]. So wie bei Verwendung stärkerer Säuren oder einer hö-



Schema 1. Protonierung von $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ am Metallatom oder am Liganden.

heren Konzentration der Säure die Protonierung am Metallatom zunimmt, nimmt der H-D-Austausch der Ringprotonen ab. Das bedeutet, daß die Protonierung des Metallatoms und die des Kohlenwasserstoffliganden konkurrierende Prozesse sind und die Protonierung am Metallatom den Cyclopentadienylring für eine Protonierung deaktiviert.

Im allgemeinen sind die Protonierung des Metallatoms oder des Kohlenwasserstoffliganden allerdings nicht voneinander unabhängig, da ein Proton über einfache Reaktionswege vom Metallatom auf das Kohlenstoffatom übertragen werden kann. Dies führt zu einer weiteren wichtigen Frage: Was bedeutet regiospezifische Protonierung? Berücksichtigen wir lediglich die Stöchiometrie der Reaktion und die Struktur des Produkts, dann ist beispielsweise die Umwandlung eines Alkylidin- in einen Alkylidenliganden (Schema 2) eine regiospezifische Protonierung.

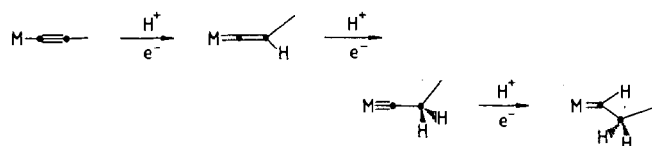


Schema 2. Protonierung von Alkylidin-Komplexen.

Die scheinbare Regiospezifität könnte aus der direkten Protonierung des Kohlenstoffatoms oder aus der Protonierung des Metallatoms mit anschließender intramolekularer oder Säure-Base-katalysierter H-Verschiebung zum Kohlenstoffatom resultieren.

Wir werden in den folgenden Beispielen sehen, daß selten

eine echte regiospezifische Protonierung vorliegt und daß, auch wenn zunächst die „falsche“ Stelle protoniert wird, das Produkt noch über intramolekulare oder Säure-Base-katalysierte Reaktionen gebildet werden kann. Wir werden ebenfalls sehen, daß es nicht möglich ist, eine allgemeine Regel aufzustellen, welche Position (Metallatom oder Kohlenwasserstoff) zuerst protoniert wird. Es scheint, daß die energetischen Barrieren für die Protonierung des Metallatoms und die des koordinierenden Kohlenwasserstoffs sehr ähnlich sind und daß nicht vorhergesagt werden kann, an welchem Ort die Protonierung schneller verläuft. Im verbleibenden Teil dieses Abschnitts wollen wir einige einfache stöchiometrische Reaktionen betrachten, die die Elementarschritte in Schema 3 beleuchten. Diese Sequenz wur-



Schema 3. Protonierung von Alkynyl-Komplexen.

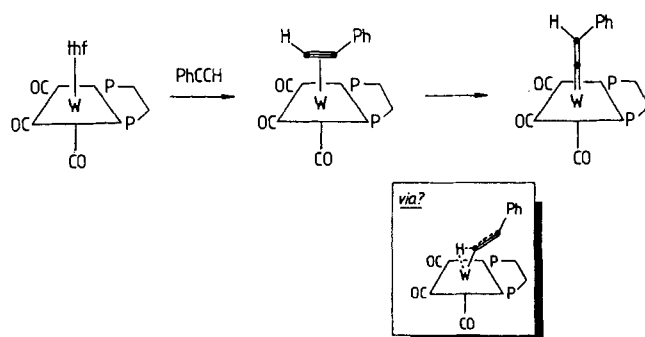
de so gewählt, daß jeder der enthaltenen Schritte eine einfache Stöchiometrie aufweist und jeweils nur ein Proton addiert wird. Die Struktur des Produktes spiegelt die Regiospezifität der Protonierung wider. Untersuchungen jedes Schrittes ergaben allerdings, daß die Umwandlungen oft mechanistisch anspruchsvoller, weniger direkt und sicherlich weniger offensichtlich sind. Diese Untersuchungen verdeutlichen einige nützliche mechanistische Prinzipien, auf die wir in den späteren Abschnitten aufbauen werden.

Die Addition eines Protons an die Stelle, an der es im Produkt gebunden ist, weist unabhängig davon, ob es sich dabei um das

Metall- oder das Kohlenstoffatom handelt, eine einfache Abhängigkeit erster Ordnung von der Säurekonzentration auf. Zwei Befunde weisen auf einen komplizierteren Mechanismus hin: 1) die Befolgung eines komplizierten Geschwindigkeitsgesetzes, insbesondere eine komplizierte Abhängigkeit von der Säurekonzentration, und 2) der spektroskopische Nachweis einer Zwischenstufe, des kinetisch kontrollierten Produkts.

3.1. Protonierung des Alkynyl- zum Vinylidenliganden

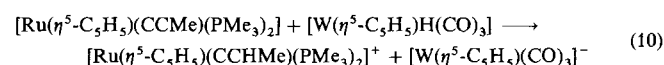
Diese Standardreaktion^[18] ist beispielhaft anhand der Reaktion von PhCCH mit *fac*-[W(thf)(CO)₃(dppe)] (dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂; thf = C₄H₈O)^[19] gezeigt (Schema 4).



Schema 4. Bindung von PhCCH an *fac*-[W(thf)(CO)₃(dppe)] und Umlagerung zum Vinyliden-Komplex.

Nach der Bindung des Alkins an das Metallatom findet eine Umlagerung zum isomeren Vinyliden-Komplex statt, wenn die Lösung auf 50 °C erwärmt wird. Trotz der Häufigkeit dieser Umwandlung wurde deren Mechanismus noch nicht ausführlich untersucht. Nach MO-Rechnungen ist anzunehmen, daß wegen der π -Elektronendonorwirkung des Alkins die Umlagerung zum Vinyliden durch die ungünstige Vier-Elektronen-zwei-Zentren-Situation zwischen den Alkin- π -Orbitalen und den gefüllten Metall-d-Orbitalen gefördert wird. Die Umlagerung könnte aber auch eine Konsequenz der Tatsache sein, daß die Kohlenmonoxidliganden die Acidität des koordinierenden PhCCH ausreichend erhöhen, so daß das Proton unter Bildung der entsprechenden Alkynylspezies abgegeben werden kann. Dessen anschließende Protonierung an dem vom Metallatom weiter entfernt liegenden Kohlenstoffatom führt dann zum Vinyliden-Komplex. Die Protonierung von isolierten Alkynyl-Komplexen zu Vinylidenspezies ist mechanistisch untersucht worden.

Die Geschwindigkeit der Protonierung von [Ru(η^5 -C₅H₅)(CCMe)(PMe₃)₂] mit [W(η^5 -C₅H₅)(CO)₃]^[20] [Gl. (10)] ist,



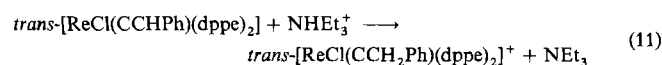
obwohl die Reaktion von Alkynyl zu Vinyliden thermodynamisch um 1.5 kJ mol⁻¹ begünstigt ist, nur zehnmal höher als die der Protonenübertragung von diesem Hydrido-Komplex zu PhNH₂, während die Reaktion mit PhNH₂ um 1.8 kJ mol⁻¹ benachteiligt ist. Dieser relativ geringe Unter-

schied in den Geschwindigkeiten der Protonenübertragung weist darauf hin, daß im allgemeinen mit der Protonierung des Alkynyl-Komplexes eine erhebliche Reorganisation der elektronischen Verhältnisse und der Struktur verbunden ist.

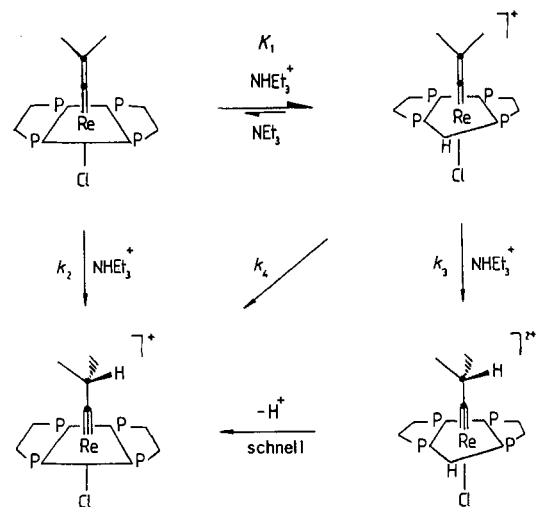
Die Mulliken-Populationsanalyse durch MO-Rechnungen ergab, daß sich die Gesamtladung an dem vom Metallatom weiter entfernten Kohlenstoffatom bei der Alkynyl- und die bei der entsprechenden Vinylidenspezies nicht wesentlich unterscheiden^[21]. Man sollte also annehmen, daß, wenn die Protonierung des Alkynyls ladungskontrolliert ist und am entfernten Kohlenstoffatom stattfindet, auch das Vinyliden am entfernten Kohlenstoffatom zum Alkyliden protoniert wird. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, ist dies nicht so einfach.

3.2. Protonierung des Vinyliden- zum Alkylidenliganden

Die Protonierung des Vinyliden-Komplexes führt ausnahmslos und unter scheinbar regiospezifischer Protonierung des entfernteren Kohlenstoffatoms zum entsprechenden Alkyliden-Komplex^[22]. Mechanistische Untersuchungen der Reaktion des Rheniumkomplexes^[23, 24] [Gl. (11)] ergaben, daß diese Um-



wandlung über drei Wege verlaufen kann (Schema 5). Berücksichtigt man diesen Mechanismus und nimmt an, daß die



Schema 5. Protonierung von $\text{trans-[ReCl(CCHPh)(dppe)}_2\text{]}$.

Schritte mit den Geschwindigkeitskonstanten k_2 , k_3 und k_4 geschwindigkeitsbestimmend sind und daß K_1 einem sich rasch einstellenden Protonierungsgleichgewicht entspricht, erhält man für die Bildung des Alkylidins ein Geschwindigkeitsgesetz gemäß Gleichung (12). Diese komplizierte Abhängigkeit der

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_4 K_1 [\text{NHEt}_3^+]/[\text{NEt}_3] + (k_3 K_1 [\text{NHEt}_3^+]/[\text{NEt}_3] + k_2) [\text{NHEt}_3^+]}{1 + K_1 [\text{NHEt}_3^+]/[\text{NEt}_3]} \quad (12)$$

Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration bei diesem Mechanismus unterscheidet sich deutlich von der einfachen

Abhängigkeit erster Ordnung, die man für eine direkte Protonierung des entfernteren Kohlenstoffatoms erwarten würde.

Der interessanteste Aspekt dieses Mechanismus ist, daß die direkte, regiospezifische Protonierung des Vinylidenliganden (k_2) langsam ist, während die Protonierung an einer anderen Stelle, wahrscheinlich am Metallatom (K_1), rasch verläuft. Es sollte betont werden, daß die Bildung dieses Hydrids durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Protonierung des Kohlenstoff- und der des Metallzentrums begünstigt wird. Durch die Protonierung des Metallatoms sollte die Elektronendichte am Vinylidenliganden erniedrigt und dieser somit für eine weitere Protonierung deaktiviert werden. Nichtsdestoweniger wird das Alkylidin sowohl über einen intramolekularen (k_4) als auch über einen säurekatalysierten Reaktionsweg (k_3) gebildet. Im Experiment liegt das Gleichgewicht (K_1) ohne Zugabe von NEt_3 weit auf der Seite des protonierten Komplexes, $K_1 [\text{NHEt}_3^+]/[\text{NEt}_3] \gg 1$, so daß das Geschwindigkeitsgesetz durch Gleichung (13) gegeben ist. Unter diesen Bedingungen

$$k_{\text{obs}} = k_4 + k_3 [\text{NHEt}_3^+] \quad (13)$$

hängt die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Säurekonzentration ab; die Anfangsabsorption unterscheidet sich stark von der, die man für $\text{trans-[ReCl(CCHPh)(dppe)}_2\text{]}$ erwartet, und entspricht der des Hydrids, das innerhalb der Totzeit der Stopped-flow-Apparatur gebildet wird. Die Analyse der Daten ergibt $k_4 = 7.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_4^{\text{H}}/k_4^{\text{D}} = 1.16$ und $k_3 = 9.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_3^{\text{H}}/k_3^{\text{D}} = 1.35$. Der säureunabhängige Term im Geschwindigkeitsgesetz entspricht der intramolekularen Wanderung des Hydridoliganden zum vom Metallatom entfernteren Kohlenstoffatom des Vinylidenliganden. Der Isotopeneffekt ist eine Konsequenz der geschwindigkeitsbestimmenden Wanderung des Hydrids (Deuterids) nach der Protonierung (Deuterierung) am Metallatom.

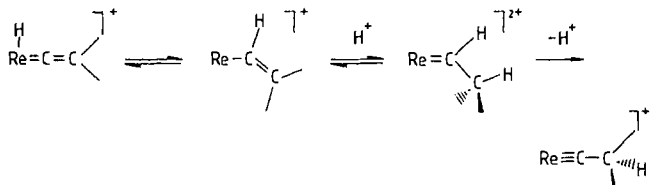
Mit NEt_3 im Überschuß liegt das Gleichgewicht (K_1) auf der Seite des nichtprotonierten Komplexes, $K_1 [\text{NHEt}_3^+]/[\text{NEt}_3] \ll 1$, so daß das Geschwindigkeitsgesetz die in Gleichung (14) wie-

$$k_{\text{obs}} = k_4 + \{k_3 + k_2 [\text{NEt}_3]/K_1 [\text{NHEt}_3^+]\} [\text{NHEt}_3^+] \quad (14)$$

dergegebene Form annimmt. Aus der Analyse der unter diesen Bedingungen gesammelten Daten und unter Verwendung des bereits bestimmten Wertes von k_4 folgt $k_2/K_1 = 17.6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sowie $k_3 = 10.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, und mit $K_1 > 4$ ergibt sich $k_2 > 70.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Werte von k_2 und k_3 entsprechen beide der Protonierung des Vinylidenliganden, aber der viel niedrigere Wert von k_3 (Protonierung des Vinylidenliganden in $\text{trans-[Re(H)Cl(CCHPh)(dppe)}_2\text{]}^+$) bestätigt die oben gemachte Annahme, daß durch Protonierung des Metallatoms die Basizität des Kohlenwasserstoffliganden erniedrigt wird.

Die Bildung des Alkyliden-Komplexes ist thermodynamisch stark begünstigt, kinetische Faktoren führen allerdings zur Protonierung der „falschen“ Stelle, des Rheniumatoms. Anschließend wird das Proton sowohl durch eine säurekatalysierte Umlagerung als auch über einen Reaktionsweg (k_4), der intramolekular zu sein scheint, vom Metall- auf das Kohlenstoffatom übertragen. Zwar müssen die Einzelheiten des intramolekularen Weges noch geklärt werden, doch ist es unwahrscheinlich, daß das Proton einfach vom Metallatom zum Kohlenstoff-

atom „hüpft“. Viel wahrscheinlicher ist, daß eine intramolekulare Umlagerung zu einer Vinylspezies, die zum entsprechenden Alkylden protoniert wird, als geschwindigkeitsbestimmender Schritt stattfindet (Schema 6). Der nachfolgende Verlust eines



Schema 6. Protonierung des Vinylidenliganden in $trans$ -[Re(H)Cl(CCHPh)(dppe)] $_2^+$.

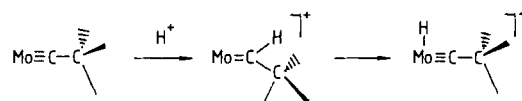
Protons vom metallgebundenen Kohlenstoffatom führt zur Bildung des Alkyldins. Dieser Typ einer säurekatalysierten Umlagerung von Vinylspezies wurde auch bei Reaktionen von $trans$ -[Mo(η^2 -MeCCH) $_2$ (dppe) $_2$] festgestellt (siehe Abschnitt 4.1).

Bei der Diskussion dieses Beispiels haben wir besonderen Wert auf die Details der Absorptions-Zeit-Diagramme gelegt. Die Bedeutung des Befundes, daß die experimentell erhaltene zeitliche Änderung der Absorption der Erwartung entspricht, kann nicht überbetont werden. Darüber hinaus weist die Tatsache, daß sich die Anfangsabsorption von der des Reaktanten unterscheidet, auf die rasche Bildung einer Zwischenstufe hin. Selbst wenn man die Änderung der Absorption zu Beginn der Reaktion nicht bemerkt (oder wenn sie, wie in anderen Fällen, viel weniger ausgeprägt ist), würde doch anhand der Kinetik des nachfolgenden Schrittes deutlich, daß innerhalb der Totzeit der Apparatur etwas passiert ist. Ein säureunabhängiger Reaktionsweg ist bei einer stöchiometrisch so einfachen Protonierung nur sehr schwer vorstellbar!

3.3. Protonierung des Alkyldin- zum Alkyldenliganden

Alkyldin-Komplexe werden entweder am Metallatom oder am metallgebundenen Kohlenstoffatom protoniert, wobei die Faktoren, die für die Protonierung einer der beiden Stellen entscheidend sind, recht subtil sind^[25]. So liefert die Protonierung von [W(CH)L $_4$ Cl] (L $_2$ = Me $_2$ PCH $_2$ CH $_2$ PMe $_2$) das Hydrid [WH(CH)L $_4$ Cl] $^+$ und die von [W(CH)L $_4$ Cl] (L = PMe $_3$) das Alkylden [W(CH $_2$)L $_4$ Cl] $^+$.

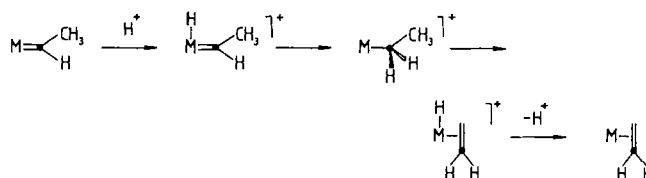
MO-Rechnungen^[26] ergaben, daß in Alkyldin-Komplexen ein am Metallatom oder am Liganden lokalisiertes Orbital oder das Metall-Kohlenstoff- π -Bindungsorbital das HOMO ist. Weitere Rechnungen deuten darauf hin, daß der Alkyldinrest immer negativ geladen ist und daß insbesondere für das Fragment MoCCH $_2$ tBu die Ladung an dem dem Metallatom benachbarten Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Wenn die Protonierung grenzorbitalkontrolliert ist, findet der Angriff am Metallatom statt (wo das HOMO lokalisiert ist); ist die Protonierung dagegen ladungskontrolliert, wird das Kohlenstoffatom angegriffen^[27]. So ist die Protonierung von [Mo(η^5 -C $_5$ H $_5$)(CCH $_2$ tBu){P(OMe) $_3$] $_2$] ladungskontrolliert, und es wird zunächst das Kohlenstoffatom protoniert und die Hydridspezies durch eine anschließende intramolekulare Wasserstoffverschiebung gebildet (Schema 7). Bei [W(CPh)(CNtBu)Cl(CO)(PMe $_3$) $_2$], in dem



Schema 7. Protonierung des Alkyldinliganden in [Mo(η^5 -C $_5$ H $_5$)(CCH $_2$ tBu){P(OMe) $_3$] $_2$].

drei Positionen (Metall, Isocyanid oder Alkyldin) protoniert werden können, wird bevorzugt das Alkyldin protoniert^[28].

Bei der Diskussion von Alkylden-Komplexen sollte auch darauf hingewiesen werden, daß sich einige dieser Spezies unter Bildung des entsprechenden Alkens umlagern können. In manchen Fällen ist dieser Prozeß säurekatalysiert (Schema 8)^[29],



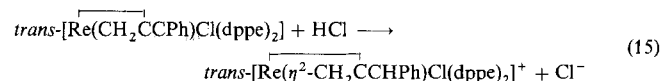
Schema 8. Protonierung eines Alkyldenliganden.

wobei möglicherweise intermediär eine Alkylspezies gebildet wird, aus der durch intramolekulare Wasserstoffverschiebung vom β -Kohlenstoffatom (β -Wasserstoffübertragung) und anschließenden Verlust eines Protons der Alken-Komplex entsteht. Solche Umlagerungen sind allerdings, wie bei der intramolekularen Umwandlung von [Re(η^5 -C $_5$ H $_5$)(CHEt)(NO)(PPh $_3$)] zu [Re(η^5 -C $_5$ H $_5$)(η^2 -MeCHCH $_2$)(NO)(PPh $_3$)]^[30], nicht immer säurekatalysiert.

Zwei weitere Beispiele für scheinbar regiospezifische Protonierungen, bei denen Untersuchungen zum Mechanismus allerdings ergaben, daß der Reaktionsweg sehr kompliziert ist, werden wir in den folgenden beiden Abschnitten behandeln.

3.4. Protonierung von $trans$ -[Re(CH $_2$ CCPh)Cl(dppe) $_2$]

Die Reaktion von wasserfreier HCl mit dem Allen-Komplex $trans$ -[Re(CH $_2$ CCPh)Cl(dppe) $_2$] liefert unter scheinbar regiospezifischer Protonierung eine η^2 -Vinylspezies [Gl. (15)]^[31, 32].



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion weist eine einfache Abhängigkeit erster Ordnung von der Konzentration des Komplexes und eine komplizierte Abhängigkeit von der HCl-Konzentration auf (Abb. 1)^[33]. Diese ist eindeutig nicht vereinbar mit einer direkten Protonierung des phenylsubstituierten Kohlenstoffatoms, ist aber im Einklang mit dem in Schema 9 gezeigten Mechanismus, bei dem im ersten Schritt das Metallatom in der Totzeit (2 ms) der Stopped-flow-Apparatur unter Bildung der Hydridspezies [Re(CH $_2$ CCPh)(H)Cl(dppe) $_2$] $^+$ protoniert wird ($K_1 > 80$, $k_1 \geq 1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Diese Protonierung scheint grenzorbitalkontrolliert zu sein; Extended-Hückel-Theory-Rechnungen^[32] ergaben, daß das HOMO von $trans$ -

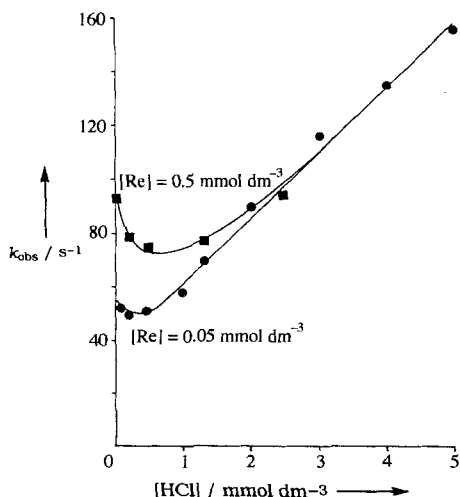
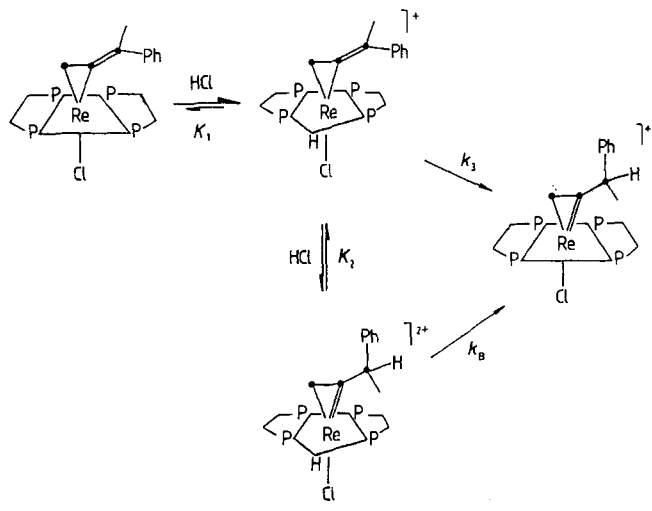


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Protonierung von $\text{trans-[Re(CH}_2\text{CCPh)Cl(dppe)}_2\text{]}$ von der Säurekonzentration.



Schema 9. Protonierung von $\text{trans-[Re(CH}_2\text{CCPh)Cl(dppe)}_2\text{]}$.

$[\text{Re(CH}_2\text{CCPh)Cl(dppe)}_2]$ vorwiegend aus den d_{xy}/d_{yz} -Orbitalen des Rheniumatoms (54%) sowie aus Orbitalen am phenylsubstituierten (36%) und am unsubstituierten Kohlenstoffatom (10%) der Doppelbindung besteht.

Das Proton wird zwar am Metallatom und nicht am Kohlenstoffatom addiert, doch ist die stöchiometrische Bedingung von Reaktion (15) erfüllt. Die nachfolgende Bildung des η^2 -Vinyl-Komplexes folgt dem Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung (16). Dieses Geschwindigkeitsgesetz beschreibt zwei

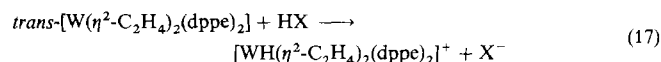
$$k_{\text{obs}} = \{k_3 + K_2[\text{HCl}]/[\text{Cl}^-] \sum k_{\text{B}}[\text{B}]\} / (1 + K_2[\text{HCl}]/[\text{Cl}^-]) \quad (16)$$

Reaktionswege: eine intramolekulare ($k_3 = 94 \text{ s}^{-1}$) und eine Säure-Base-katalysierte Route, bei der der Hydrido-Komplex rasch protoniert ($K_2 = 1.37 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) und anschließend das Metallatom durch eine der vorhandenen Basen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt deprotoniert wird (k_{B}): Als Basen kommen das Solvens, THF ($k_{\text{THF}} = 2.7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), Cl^- ($k_{\text{Cl}} = 2.4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und auch die Chlorgruppe in HCl ($k_{\text{HCl}} = 3.4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in Frage.

Die intramolekulare Reaktion könnte die direkte intramolekulare Übertragung des Wasserstoffatoms auf das phenylsubstituierte Kohlenstoffatom sein. Anhand der Kristallstruktur von $\text{trans-[Re(CH}_2\text{CCPh)Cl(dppe)}_2\text{]}$ wird deutlich, daß in dem daraus erhaltenen $[\text{Re(CH}_2\text{CCPh)(H)Cl(dppe)}_2]^+$ der Hydridoligand nicht mehr als 1.5 bis 1.8 Å vom phenylsubstituierten Kohlenstoffatom entfernt ist, so daß er leicht übertragen werden kann.

3.5. Protonierung von $\text{trans-[W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{(dppe)}_2\text{]}$

Die Reaktion von wasserfreiem HX (X = Cl, Br) im Überschuß mit $\text{trans-[W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{(dppe)}_2\text{]}$ liefert eine Hydridospezies mit pentagonal-bipyramidaler Struktur [Gl. (17)]^[34].



Dabei scheint das Metallatom regiospezifisch angegriffen zu werden. Durch Untersuchung der Reaktion in einem Spektrophotometer unter Stopped-flow-Bedingungen können zwei Reaktionsabschnitte deutlich unterschieden werden. Die entsprechenden, typischen Absorptions-Zeit-Diagramme für hohe und niedrige Säurekonzentrationen sind in Abbildung 2 gezeigt. Bei allen Säurekonzentrationen verlaufen die Kurven exponentiell, bei niedrigen Säurekonzentrationen ist die Anfangsabsorption die von $\text{trans-[W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{(dppe)}_2\text{]}$ und die Endabsorption die des Hydrido-Komplexes. Bei höheren Säurekonzentrationen entspricht die Endabsorption ebenfalls der des Hydrido-Komplexes, die Anfangsabsorption ist allerdings deutlich niedriger als die des Ausgangskomplexes, und bei mittleren Säurekonzentrationen wird ein mittlerer Wert für die Anfangsabsorption gemessen. Diese quantitative Analyse der Abhängigkeit der Anfangsabsorption von der HCl-Konzentration (Abb. 2, linkes Diagramm) ergab, daß $\text{trans-[W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{(dppe)}_2\text{]}$ innerhalb von 2 ms in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion protoniert wird. Allerdings muß dieses Proton an die „falsche“ Position addiert worden sein, da eine weitere Reaktion (entsprechend der exponentiellen Abnahme der Absorption) zur Bildung des Hydrido-Komplexes notwendig ist. Dieser entsteht auf zwei Wegen (Schema 10): Einer davon ist unabhängig von der Säurekonzentration, der andere weist eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Säurekonzentration auf. So entsteht durch eine rasche Protonierung des Ethylenliganden ($K_1 = 4.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, mit HCl) im Gleichgewicht die Ethylspezies. Bei niedrigen Säurekonzentrationen wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch intramolekulare Wanderung des Wasserstoffatoms vom β -Kohlenstoffatom des Ethylliganden zum Metallatom (β -Wasserstoffübertragung) der Hydrido-Komplex gebildet ($k_3 = 0.15 \text{ s}^{-1}$). Bei höheren Säurekonzentrationen wird $\text{trans-[W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{(dppe)}_2\text{]}$ zunächst am Metallatom protoniert, was mit einem großen primären Isotopeneffekt verbunden ist ($k_3^{\text{H}}/k_3^{\text{D}} = 2.43$).

Während also die stöchiometrische Gleichung darauf hindeutet, daß die Ethylenliganden an der Reaktion am Metallzentrum nicht beteiligt sind, ergaben Untersuchungen zum Mechanismus, daß zumindest in einem der Reaktionswege die Ethylenliganden erheblich an der Übertragung des Protons auf das

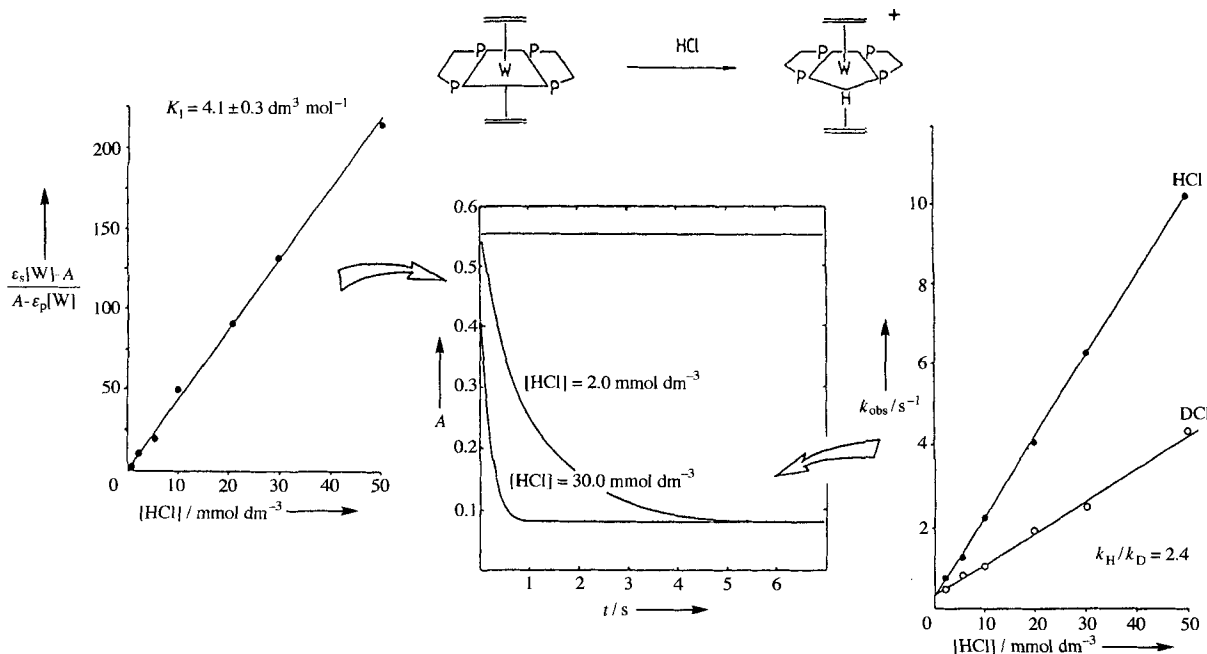
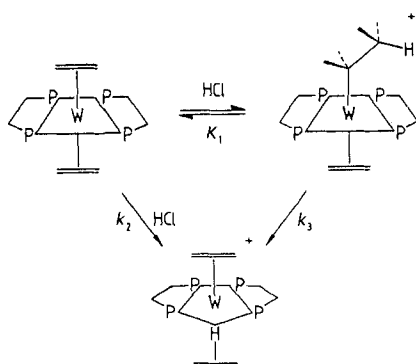


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Absorption bei der Protonierung von $\text{trans-}[\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ und die Abhängigkeiten der Abfangsabsorption (links; ϵ_s , ϵ_p : molarer Extinktionskoeffizient von $[\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ bzw. $[\text{W}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^+$) und der Reaktionsgeschwindigkeit (rechts) von der Säurekonzentration.



Schema 10. Protonierung von $\text{trans-}[\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$.

Metallatom beteiligt sind. Diese aktive Rolle der Ethylenliganden wird durch Untersuchungen der Reaktion von $\text{trans-}[\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ mit wasserfreier ^2HBr im Überschuß bestätigt. Die ^2H -NMR-spektroskopische Untersuchung des isolierten Produkts ergab, daß Deuterium sowohl direkt als Ligand als auch in den Ethylenliganden eingebaut wurde.

Für $\text{trans-}[\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Protonierung des Ethylenliganden zu $k_1 \geq 1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt, und für die Protonierung des Wolframatoms beträgt $k_2 = 2 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Demnach ist die Geschwindigkeit der Protonierung des Kohlenstoffatoms mindestens zehntausendmal höher als die des Wolframatoms. Im analogen Molybdänkomplex wird der Ethylenligand ebenfalls schneller als das Metallatom protoniert, diesmal aber nur um den Faktor 100. Dieser weniger ausgeprägte Unterschied beim Molybdänkomplex ergibt sich daraus, daß die Protonierung des Molybdänatoms schneller verläuft als die des Wolframatoms in analogen Komplexen. Bei Hydridometallkomplexen nehmen die Geschwindigkeitskonstanten für Protonenübertragungen zwischen Metallatomen innerhalb einer Gruppe ab: $\text{Cr} > \text{Mo} \gg \text{W}$.

Aus diesen Untersuchungen mit $\text{trans-}[\text{M}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) geht eindeutig hervor, welche Position schneller protoniert wird. Allerdings ist dies eher die Ausnahme als die Regel. Beispielsweise gibt der verwandte Propin-Komplex $\text{trans-}[\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCCH})_2(\text{dppe})_2]$ innerhalb von 2 ms die Vinylspezies $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{CHCHMe})(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^+$. Der Weg des Protons konnte dabei nicht verfolgt werden. Möglicherweise wird entweder direkt das Kohlenstoffatom protoniert, oder es wird zunächst das Metallatom protoniert, und anschließend wandert das Proton intramolekular zum Kohlenstoffatom. In diesem Fall läßt sich als untere Grenze für die Geschwindigkeit der Protonierung des Metallatoms $k \geq 1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Dieser Wert ist viel größer als die Geschwindigkeitskonstante für die Protonierung des Metallatoms im analogen Ethylen-Komplex, aber immer noch zehntausendmal kleiner als der Grenzwert für die diffusionskontrollierte Reaktion.

Diese Befunde sind die Grundlage für die Arbeiten zur Produktspezifität, die in Abschnitt 4 diskutiert werden.

4. Produktkontrolle durch Protonierung

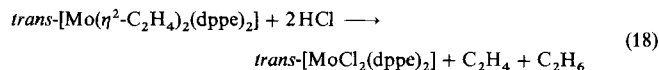
Bis hierher sind drei allgemeine mechanistische Prinzipien für die Protonierung von Komplexen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffliganden deutlich geworden: 1) Der Ort der ersten Protonierung muß nicht die endgültige Position des Protons sein. 2) Die Protonierung kann sowohl am Metallatom als auch am Kohlenwasserstoffliganden stattfinden. 3) Durch säurekatalysierte oder intramolekulare Umlagerungen kann ein Proton zwischen Metallatom und Ligand übertragen werden.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie diese mechanistischen Eigenschaften, insbesondere die Tatsache, daß die Protonierung sowohl am Kohlenstoffatom als auch am Metallatom stattfinden kann, genutzt werden können, um 1) Alkane, Alkene

oder Alkine aus Alken-Komplexen selektiv zu erhalten und 2) die Konfiguration der Kohlenwasserstoffprodukte zu kontrollieren.

4.1. Protonierung von $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$: Bildung von Ethylen und Ethan

Die Protonierung von $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ mit wasserfreier HCl liefert definierte Metallkomplexe und ein Gemisch aus Ethan und Ethylen. Eine stöchiometrische Reaktion ist in Gleichung (18) formuliert. Allerdings gilt diese nur für relativ



niedrige Säurekonzentrationen, bei höheren Säurekonzentrationen werden andere Produkte gebildet^[35]. Diese offensichtlich mehrstufige Reaktion umfaßt die mindestens zweifache Protonierung eines der Ethylenliganden, die Übertragung von zwei Elektronen vom Metallatom zum protonierten Liganden, die Freisetzung eines Ethylen- und eines Ethanmoleküls sowie die Bindung von zwei Chloratomen an das Molybdänatom. Diese Komplexität spiegelt sich in dem Absorptions-Zeit-Diagramm wider, das unter Stopped-flow-Bedingungen erhalten wurde (Abb. 3). Es lassen sich drei Bereiche erkennen: eine sprunghafte Veränderung der Absorption zu Beginn innerhalb der Totzeit der Apparatur, eine anschließende exponentielle Abnahme

und schließlich eine wiederum exponentielle Zunahme der Absorption. Dieses Diagramm ist der Traum des mechanistisch arbeitenden Chemikers, kann aber schnell zum Alptraum werden, wenn es darum geht, den einzelnen Stufen der Reaktion Elementarschritte zuzuordnen. Würden wir unvorbereitet mit diesem Diagramm konfrontiert werden, wären wir kaum in der Lage, die einzelnen Schritte der Reaktion zweifelsfrei zu erkennen. Anhand der Untersuchung des analogen Wolframkomplexes (Abschnitt 3.5) ist aber das charakteristische Verhalten bei der ersten Protonierung dieses Typs von Komplexen deutlich geworden.

Das mit der Stopped-flow-Apparatur gemessene Verhalten in den ersten beiden Schritten der Reaktion von HCl mit $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ entspricht dem mit dem Wolframanalogon (Abschnitt 3.5): Die Abnahme der Absorption innerhalb von 2 ms zu Beginn der Reaktion sowie die weitere exponentielle Abnahme (Abb. 3) hängen von der Säurekonzentration ab^[34]. Diese ersten beiden Phasen entsprechen wahrscheinlich der Bildung der Hydridospezies $[\text{MoH}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]^+$ auf zwei Reaktionswegen: 1) durch rasche Protonierung des Ethylenliganden ($K_1 = 18 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) und anschließende intramolekulare β -Wasserstoffübertragung vom Ethylliganden zum Metallatom ($k_3 + k_{-3} = 0.22 \text{ s}^{-1}$) oder 2) durch direkte Protonierung des Metallatoms in $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ ($k_2 = 4.6 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_H/k_D = 1.64$; Schema 11). Der einzige Unterschied zwischen der Protonierung des Molybdän- und der des Wolframkomplexes ist der, daß mit Molybdän eine Gleichgewichtsmischung aus dem eingesetzten Komplex, dem Ethyl-

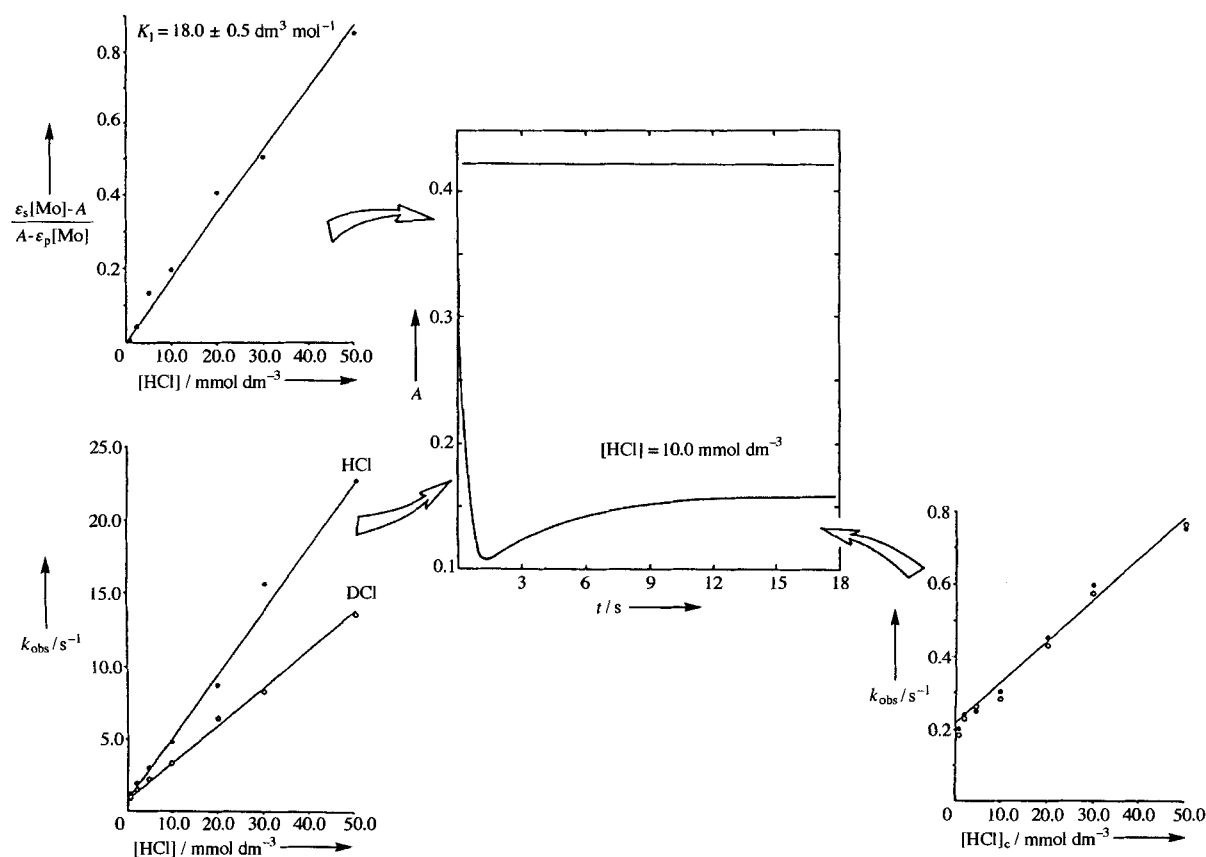
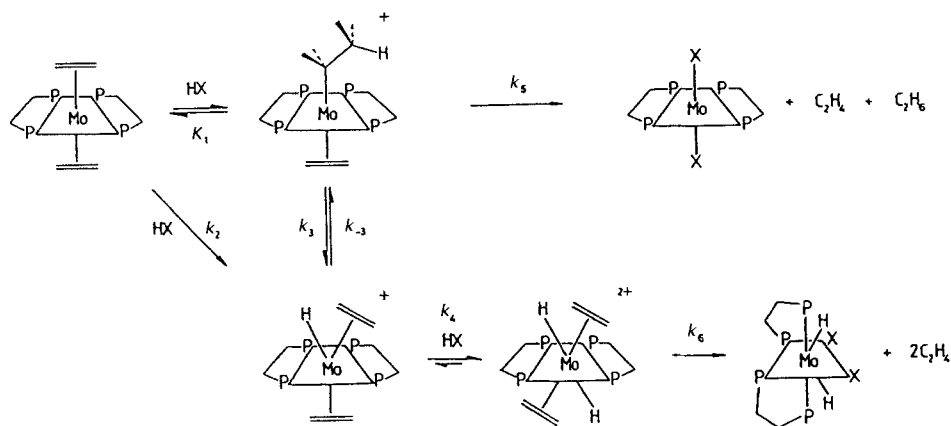


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Absorption bei der Protonierung von $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ und die Abhängigkeit der Abfangsabsorption (links oben; ϵ_s , ϵ_p : molarer Extinktionskoeffizient von $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^+$) von der Säurekonzentration und die der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration (links unten) und von $[\text{HCl}]_e = [\text{HCl}] - [\text{Mo}]$ (um 1 Mol-Äquiv. HCl, das zu Beginn der Reaktion verbraucht wird, korrigierte Säurekonzentration).



Schema 11. Protonierung von $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2\text{]}$.

Komplex und der Hydridospezies gebildet wird. Dies ist in Einklang mit früheren Arbeiten^[36], nach denen in Lösung $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^+$ in einem dynamischen Gleichgewicht mit $[\text{MoH}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]^+$ steht und die Größenordnung der Absorptionsänderung in diesen Schritten von der Säurekonzentration abhängt.

Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt die Absorption wieder zu, wobei die Größenordnung und die Geschwindigkeit der Zunahme von der Säurekonzentration abhängen. Dieser Bereich entspricht der Protonierung einer Gleichgewichtsmischung aus $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$, $[\text{MoH}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]^+$ und $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^+$ unter Bildung der Dihydridospezies $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]^{2+}$. Die Kinetik dieser dritten Stufe entspricht einem einfachen Verhalten nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, in dem ein Term von der Säurekonzentration unabhängig ist und der andere eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Säurekonzentration aufweist. Durch die Protonierung der Gleichgewichtsmischung, die am Ende der zweiten Stufe gebildet wird, wird die Lage des Gleichgewichts gestört, und eine Analyse der Kinetik der dritten Stufe ergab, daß der von der Säurekonzentration unabhängige

Term, der Summe der Geschwindigkeitskonstanten für das Gleichgewicht zwischen $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^+$ und $[\text{MoH}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]^+$, $k_3 + k_{-3}$, entspricht. Den Wert von $(k_3 + k_{-3})$ kennen wir bereits aus der Analyse der Kinetik der zweiten Stufe, er stimmt ausgezeichnet mit dem Wert überein, den wir aus der Analyse der Kinetik der dritten Stufe erhalten.

Die bisherige Diskussion ergibt ein in sich konsistentes kinetisches Modell für die frühen Stufen der Protonierung von $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$, und dieser

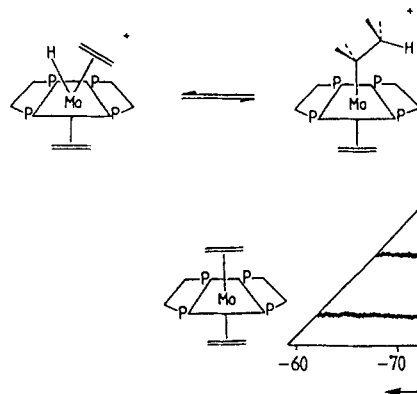
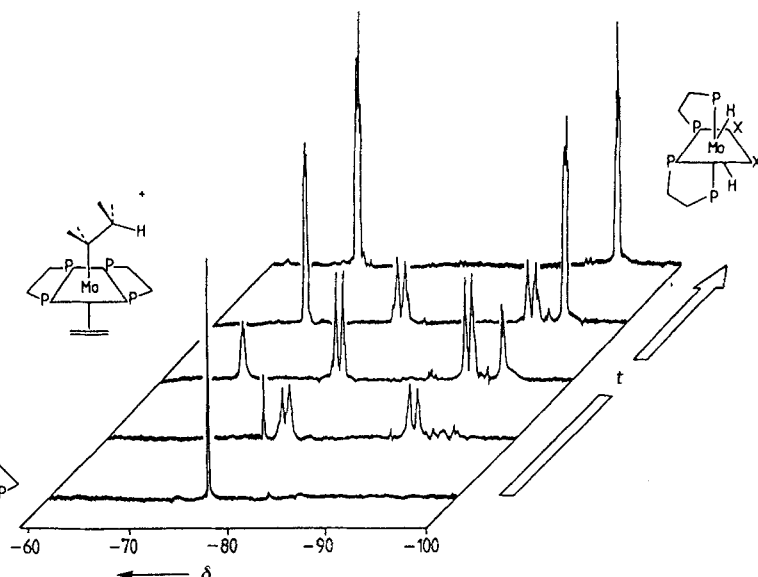


Abb. 4. Im Verlauf der Protonierung von $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

Mechanismus ist im Einklang mit dem, der für das Wolframanalogon aufgestellt wurde. Die Identität der Zwischenstufen wurde allerdings spektroskopisch, durch Isolierung und Charakterisierung bestätigt. So weist die Spezies, die am Ende der zweiten Stufe gebildet wird, das gleiche Absorptionsspektrum wie isoliertes $[\text{MoH}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]\text{-HCl}_2$ auf. Allerdings enthält dieses Spektrum, wie bei Absorptionsspektren üblich, recht breite Banden und ist daher nicht von hohem diagnostischem Wert, weshalb sich mit dieser Methode sicherlich keine Hinweise auf die Struktur der Zwischenstufe erhalten lassen. Die Zwischenstufen können besser durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen charakterisiert werden.

Abbildung 4 zeigt mehrere, im Verlauf der Reaktion in Gleichung (18) aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Um die Zwischenstufen, die bei Raumtemperatur nur eine extrem kurze Lebensdauer haben, nachweisen zu können, wurde die Reaktion bei niedrigen Säurekonzentrationen und tiefer Temperatur (-80°C) durchgeführt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie hat den Vorteil, daß man nur Signale für den Komplex erhält und das Spektrum durch die anderen Komponenten der Reaktionsmischung (Säure, Solvens etc.) nicht komplizierter wird. Das Singulett bei $\delta = -78$ im ersten Spektrum ist das Signal des Ausgangskomplexes $\text{trans-[Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$. Es wird im Laufe der Zeit schwächer, und es treten neue Signale auf ($\delta = -80.0$ (d), -92.2 (d); $J_{\text{P,P}} = 81.8$ Hz; AA'BB'-Muster), deren Intensitäten zunächst zu- und dann langsam abnehmen; schließlich treten nur die Signale eines der Produkte auf. Das Spektrum, das aus einem täuschend einfachen Dublett paar besteht, ist das der Gleichgewichtsmischung aus $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^+$ und $[\text{MoH}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]^+$. Es wurde be-



reits bei temperaturabhängigen Messungen mit diesem^[36] und analogen Gemischen^[37] erhalten. Dies ist allerdings das erste Mal, daß ein solches Spektrum im Verlauf der Protonierung von *trans*-[Mo(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂] gemessen wurde.

Diese Untersuchung bestätigt auf der Grundlage der kinetischen Analyse die vorgeschlagene Zwischenstufe am Ende der zweiten Stufe. Bei höheren Säurekonzentrationen treten im Spektrum, wie erwartet, ebenfalls Signale von [MoH₂(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂]²⁺ auf, und die Veränderungen im Verlauf der Reaktion ähneln den in Abbildung 4 gezeigten, aber in diesem Fall ist das Spektrum der Zwischenstufe etwas verändert: Es besteht zwar immer noch aus einem Dublettpaar, aber die chemischen Verschiebungen der Dubletts unterscheiden sich hier weniger stark ($\delta = -76.2$ (d), -92.2 (d)), und die Kopplungskonstante ist mit $J_{p,p} = 73.3$ Hz ca. 8 Hz kleiner als die im entsprechenden Spektrum bei niedrigen Säurekonzentrationen. Diese Spektren bei hohen und niedrigen Säurekonzentrationen deuten auf intermediäre Spezies mit sehr ähnlichen Strukturen, wobei der kleinere Wert von $J_{p,p}$ auf einen höheren Protonierungsgrad am Metallatom bei hohen Säurekonzentrationen hinweist^[38].

[MoH(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂]HCl₂ wurde aus der Reaktionsmischung bei niedrigen Säurekonzentrationen durch rasche Kristallisation isoliert. Alle Versuche, [MoH₂(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂]²⁺ zu isolieren, blieben auch bei hohen Säurekonzentrationen erfolglos. Lediglich das Monohydrid konnte, vermutlich wegen seiner schlechteren Löslichkeit und wegen der raschen Einstellung des Protonierungsgleichgewichts zwischen Mono- und Dihydrid, rein erhalten werden.

Die Gleichgewichte für die Mehrfachprotonierung (Schema 11) stellen sich innerhalb von 20 s ein. Die Bildung sowohl von Ethan als auch von Ethylen aus der Reaktionsmischung findet dagegen, wie gaschromatographisch bestimmt wurde, mit einer Halbwertszeit von 40 min statt. Die Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Kohlenwasserstoffe sind unabhängig von der Säurekonzentration, lediglich das Verhältnis von Ethan zu Ethylen hängt deutlich von der Säurekonzentration ab (Abb. 5). So werden bei niedrigen HCl-Konzentrationen je ein

Mol-Äquivalent Ethan und Ethylen gebildet. Bei höheren Säurekonzentrationen nimmt der Anteil an Ethan unter Erhaltung der Kohlenstoffmassenbilanz ab und der von Ethylen entsprechend zu; bei [HCl] ≈ 200 mmol dm⁻³ entstehen zwei Mol-Äquivalente Ethylen.

Der Mechanismus für die Bildung dieser beiden Kohlenwasserstoffe ist in Schema 11 gezeigt. Bei niedrigen HCl-Konzentrationen liegt in Lösung vorwiegend das Gleichgewichtsgemisch aus *trans*-[Mo(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂], [MoH(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂]⁺ und [Mo(C₂H₅)(η^2 -C₂H₄)(dppe)₂]⁺ vor. Die geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation des Ethylenliganden von [Mo(C₂H₅)(η^2 -C₂H₄)(dppe)₂]⁺, gefolgt vom raschen Angriff von Chlorid (X = Cl) am Metallatom führt, vermutlich durch rasche Protonierung des Ethylliganden, zur Freisetzung von Ethan. Unter diesen Bedingungen werden so je ein Mol-Äquivalent Ethylen und Ethan sowie *trans*-[MoCl₂(dppe)₂] gebildet.

Bei höheren HCl-Konzentrationen findet eine weitere Protonierung am Metallatom statt, und [MoH₂(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂]²⁺ dominiert in der Gleichgewichtsmischung. Durch die Protonierung des Metallatoms wird die Dissoziation beider Ethylenliganden begünstigt, so daß zwei Mol-Äquivalente Ethylen sowie [MoH₂Cl₂(dppe)₂] freigesetzt werden, das isoliert und charakterisiert wurde. In der Tat ist dies die Spezies, deren Spektrum am Ende der in Abbildung 4 aufgeführten Zeitspanne gemessen wird. Auch das Produkt, das bei niedrigen Säurekonzentrationen gebildet wird, *trans*-[MoCl₂(dppe)₂], wurde isoliert und durch die üblichen sowie elektrochemische Methoden^[39] charakterisiert. Allerdings weist diese Verbindung eine d⁴(S = 1)-Konfiguration auf und ist daher EPR- und NMR-spektroskopisch „unsichtbar“.

Anhand des in Abbildung 3 gezeigten Mechanismus kann die Kohlenwasserstoffproduktverteilung quantitativ vorhergesagt werden. Da Ethan und Ethylen etwa gleich schnell entstehen, variiert die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches mit der HCl-Konzentration entsprechend dem Ausdruck in Gleichung (19), welcher berücksichtigt, daß auf beiden Reak-

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{C}_2\text{H}_4]} = \frac{k_3 + k_{-3}}{(k_3 + k_{-3}) + k_4[\text{HCl}]} \quad (19)$$

tionswegen ein Mol-Äquivalent Ethylen gebildet wird. Mit den aus der kinetischen Analyse bekannten Werten für die elementaren Geschwindigkeitskonstanten in dieser Gleichung werden Kurven erhalten, die mit den experimentell erhaltenen Produktverteilungen in Abbildung 5 ausgezeichnet übereinstimmen. Wichtig ist hierbei allerdings, daß diese Kohlenwasserstoffproduktverteilung der Erwartung widerspricht. Immerhin müssen dem Ethylen zur Bildung von Ethan aus dem Ethylenliganden zwei Elektronen und zwei Protonen zugeführt werden. Bei einem Komplex, wie dem hier beschriebenen, in dem bereits zwei Elektronen im Metallatom „gespeichert“ sind, würde man erwarten, daß die Protonierung des Ethylens mit steigender Säurekonzentration wahrscheinlicher wird und daß bei hohen Säurekonzentrationen deshalb vorzugsweise Ethan entsteht. Dies ist das Gegenteil vom tatsächlichen Verhalten. Die experimentell erhaltene Produktverteilung läßt sich besser verstehen, wenn man berücksichtigt, daß sowohl das Metallatom als auch der Kohlenwasserstoff protoniert werden kann und die Produktselektivität durch den Ort der ersten Protonierung bestimmt wird.

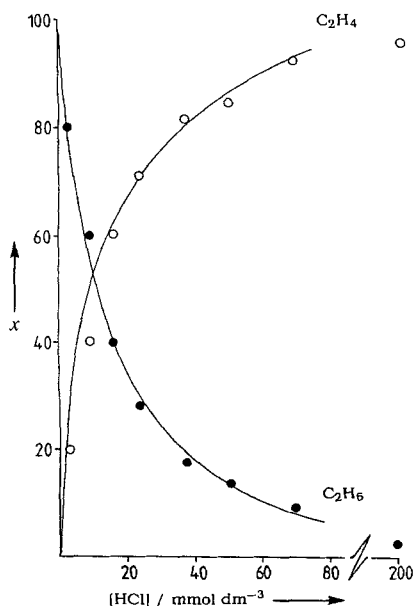
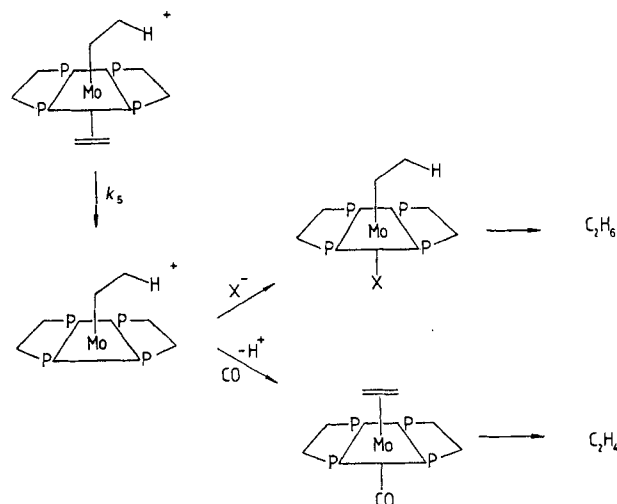


Abb. 5. Abhängigkeit der Produktverteilung von der Säurekonzentration bei der Protonierung von *trans*-[Mo(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂].

Nach dem in Schema 11 gezeigten Mechanismus gibt es bei der Protonierung des Ethylens in diesen Komplexen keine Komplikationen, und in der Tat werden am schnellsten diese Liganden – unter Freisetzung von Ethan – protoniert. Bei hohen Säurekonzentrationen findet jedoch eine weitere Protonierung am Metallatom statt, die den Ethenliganden im Hinblick auf eine Protonierung deaktiviert und so die Dissoziation von Ethen erschwert.

Einfach durch Zugabe von Protonen kann die Produktverteilung kontrolliert werden, je nachdem, ob zunächst das Metallatom oder der Ligand protoniert wird. Die Produktverteilung kann aber auch durch Austausch der Coliganden nach dem Protonierungsschritt beeinflusst werden (Schema 12). Nach der Bil-



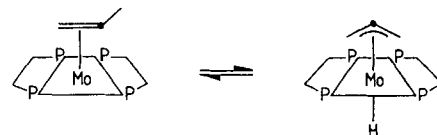
Schema 12. Protonierung von $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^+$.

dung von $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^+$ folgt der geschwindigkeitsbestimmenden Dissoziation des Ethenliganden gewöhnlich die Bindung des Chlorids ($\text{X} = \text{Cl}$). In Gegenwart von Kohlenmonoxid wird dieses allerdings bevorzugt gebunden, und es entsteht $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})(\text{dppe})_2]^+$. Wegen des elektronenziehenden Effekts des koordinierenden Kohlenmonoxids verliert der Ethylligand ein Proton, so daß Ethen freigesetzt und $\text{trans-}[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$ gebildet wird. So kann durch eine Änderung in der Koordinationssphäre des Komplexes selbst bei niedrigen Säurekonzentrationen erreicht werden, daß ausschließlich Ethen entsteht.

In einer Wasserstoffatmosphäre ist die Situation nicht so eindeutig: Das bei $[\text{HCl}] = 200 \text{ mmol dm}^{-3}$ gebildete Kohlenwasserstoffgemisch besteht dann zu etwa 20% aus Ethan. In einer Argonatmosphäre entsteht unter diesen Bedingungen kein Ethan. Es scheint also, daß auch Diwasserstoff an die durch die Dissoziation von Ethen aus $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ freigewordene Koordinationsstelle gebunden werden kann, wodurch eine Spezies (vermutlich $[\text{MoH}_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{dppe})_2]^{2+}$) gebildet wird, die ausreichend Hydridoliganden aufweist, um etwas Ethan bilden zu können.

4.2. Protonierung von $\text{trans-}[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$: Bildung von Propen und Propin

Bei Protonierungen von Alkenen außer Ethen kann wegen der möglichen intramolekularen Umlagerung (Schema 13) ein weiterer Reaktionstyp auftreten. Nur ein Molekül Propen wird



Schema 13. Das dynamische Gleichgewicht zwischen $[\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]$ und $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$.

an das $\{\text{Mo}(\text{dppe})_2\}$ -Fragment gebunden, und temperaturabhängige NMR-spektroskopische Messungen ergaben, daß $[\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]$ in dynamischem Gleichgewicht mit $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ vorliegt^[36]. Die Festkörperstruktur dieses Komplexes und des analogen Wolframkomplexes wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt^[40]. Beide Strukturen sind im wesentlichen identisch, die von $[\text{WH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ ist in Abbildung 6 gezeigt. Zwei wichtige Struk-

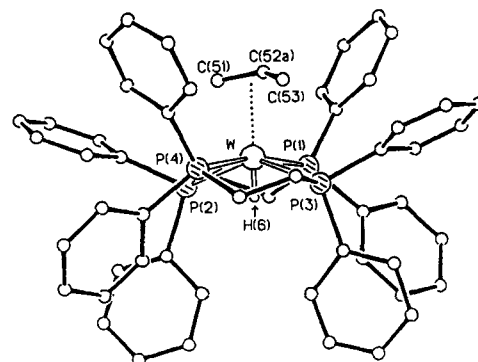
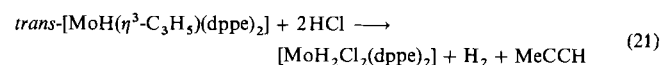
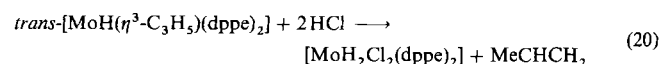


Abb. 6. Struktur von $[\text{WH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W-P (Mittelwert) 2.465 ± 0.007 , W-C51 $2.372(16)$, W-C53 $2.334(14)$, W-C52a $2.258(30)$, C51-C52a $1.35(4)$, C53-C52a $1.23(4)$, W-H $1.03(9)$; C51-C52a-C53 $139(3)$.

turmerkmale sind für die Diskussion der Reaktivität dieses Komplexes von Bedeutung. Erstens ist der Hydridoligand (der lokalisiert wurde) trans -ständig zur Allylgruppe, so daß er in Lösung offensichtlich um das Metallatom herum wandern muß, wenn er intramolekular auf den Allylrest übertragen werden soll. Zweitens ist die Geometrie der Allylgruppe nicht ungewöhnlich: Die C-C-Bindungslängen sind typisch für eine Allylgruppe, und der C-C-C-Winkel ist nicht aufgeweitet. Der Grund, warum wir erwartet hatten, daß dieses Molekül verzerrt sein könnte, war die Reaktivität von $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ gegenüber wasserfreier HCl [Gl. (20) und (21)]^[41]. Unab-



hängig von der Säurekonzentrationen wird $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ gebildet. Bei niedrigen HCl-Konzentrationen ist das Kohlenwasserstoffprodukt Propen, bei hohen Propin. Durch Protonierung eines Alken-Komplexes können wir also ein Alkin herstellen! Um diese Reaktion in ihren Einzelheiten zu verstehen, haben wir versucht, ihren Mechanismus aufzuklären.

Zunächst soll allerdings ein weiterer Strukturaspekt verdeutlicht werden. Das Gleichgewicht zwischen der Propen- und der Allylform des Molybdänkomplexes ist bei 25.0 °C schnell, und es nicht klar, welche Form die „reaktive“ Spezies in den Protonierungen ist. 2D- $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ -NMR-Spektroskopisch wurden zweifelsfrei die im ^1H -NMR-Spektrum zu $[\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]$ und $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ gehörenden Signale zugeordnet. Dadurch konnte nachgewiesen werden, daß bei – 40 °C nur die Allylspezies vorliegt. Bei dieser Temperatur und hohen Säurekonzentrationen entsteht mit HCl Propin, was darauf hinweist, daß die Allylform die „reaktive“ Spezies ist. Untersuchungen mit dem analogen Wolframkomplex^[42] bestätigen dies: *trans*- $[\text{WH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ liegt immer in der Allylform vor; selbst bei + 40 °C gibt es keinen Hinweis auf die Propenspezies, und das Hydridsignal ($\delta = -2.8$, quint., $J_{\text{H,P}} = 35$ Hz) ist noch gut aufgelöst. Dieser Komplex reagiert mit wasserfreier Säure bei niedriger Säurekonzentration zu Propen und bei hoher zu Propin.

Bei der Untersuchung der Reaktion von *trans*- $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ mit wasserfreier HCl im Überschuß unter Stopped-flow-Bedingungen, stellt man immer eine einfache, mit der Zeit exponentiell abnehmende Absorption fest^[41]. Die Absorption am Ende der Reaktion entspricht der des Produkts $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ (siehe unten), die Anfangsabsorption ist allerdings etwas niedriger als für *trans*- $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ erwartet. Der Unterschied zwischen der erwarteten und der gemessenen Anfangsabsorption ist konstant und hängt nicht von der Säurekonzentration ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit weist eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Konzentration des Komplexes auf sowie eine Abhängigkeit von der HCl-Konzentration [Gl. (22)]. Diese einfache Kinetik steht im Wider-

$$k_{\text{obs}} = k_3 + k_4[\text{HCl}] \quad (22)$$

spruch zur festgestellten Kohlenwasserstoffproduktverteilung (Abb. 7), die sich im Bereich der Säurekonzentration, für den die Kinetik definiert ist, drastisch ändert. Bei niedrigen Säurekonzentrationen ist das vorwiegende Produkt Propen, bei höheren ist – unter Erhaltung der Kohlenstoffmassenbilanz – der Anteil von Propen größer und der von Propin entsprechend kleiner; bei $[\text{HCl}] > 200 \text{ mmol dm}^{-3}$ entsteht ausschließlich Propin. Dieses Verhalten ist analog zu dem beim Ethylen-Komplex: Der stärker ungesättigte Kohlenwasserstoff wird nur bei höheren Säurekonzentrationen gebildet. Der Mechanismus der Reaktion ist in Schema 14 dargestellt. Zuerst wird durch rasche Protonierung von *trans*- $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ entweder am Metallatom oder an der Allylgruppe $[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]^+$ bzw. $[\text{MoH}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^+$ gebildet. Der kationische Propen-Komplex verliert daraufhin unter Bildung von $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Propen ($k_3 = 4.3 \text{ s}^{-1}$).

Bei niedrigen Säurekonzentrationen wird $[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]^+$ entweder durch intramolekulare H-Wanderung

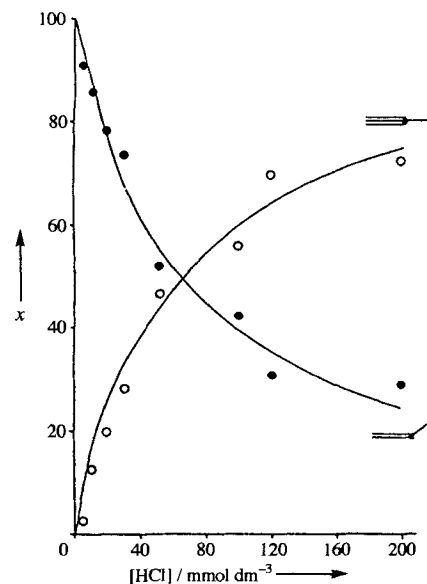
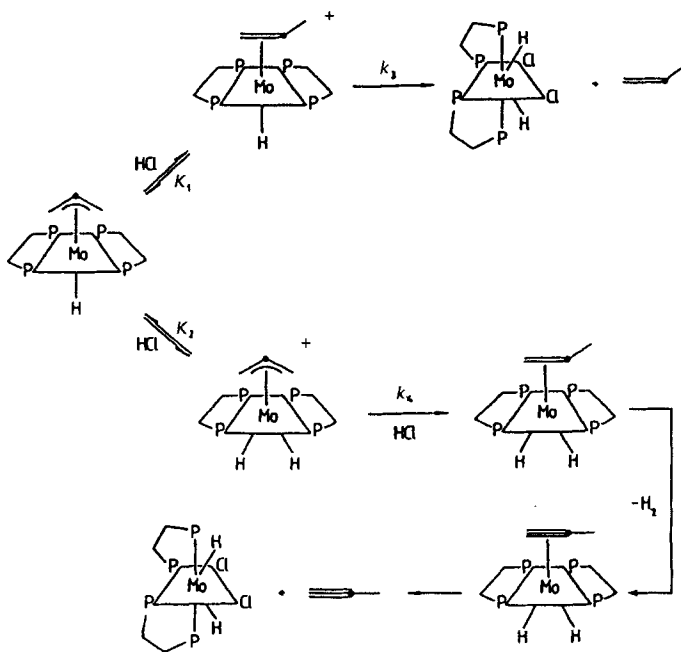


Abb. 7. Abhängigkeit der Produktverteilung von der Säurekonzentration bei der Protonierung von *trans*- $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$.



Schema 14. Protonierung von *trans*- $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$.

oder durch Deprotonierung zum ursprünglichen Allyl-Komplex und dessen Protonierung zu $[\text{MoH}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^+$ umgewandelt, so daß unter diesen Bedingungen ein Mol-Äquivalent Propen entsteht.

Bei höheren Säurekonzentrationen kann $[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]^+$ wahrscheinlich an der Allylgruppe zu $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^{2+}$ ($k_4 = 3.8 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) protoniert werden, was schließlich zur Bildung von Propin führt. Hierbei ist interessant, daß diese zweite Protonierung nicht die Freisetzung des Kohlenwasserstoffs, sondern die von Diwasserstoff begünstigt. Dabei entsteht wahrscheinlich die koordinativ ungesättigte 14-Elektronenspezies $[\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^{2+}$. Wegen der Elektronenarmut dehydriert das Metallatom das koordinierende Propen unter Bildung der 16-Elektro-

nenspezies $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^{2+}$, die dann Propin verliert. Bei hohen Säurekonzentrationen ist die Protonierung von $[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]^+$ schneller als die Abspaltung von Propin aus $[\text{MoH}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^+$, so daß dieser Komplex zu $[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]^+$ umgewandelt und schließlich ein Mol-Äquivalent Propin gebildet wird.

Die Verteilung der Kohlenwasserstoffprodukte ist durch Gleichung (23) gegeben. Die Geschwindigkeits- und Gleichgewichts-

$$\frac{[\text{MeCCH}]}{[\text{MeCCH}] + [\text{MeCHCH}_2]} = \frac{k_4[\text{HCl}]}{k_4[\text{HCl}] + k_3(K_1/K_2)} \quad (23)$$

konstanten sind, mit Ausnahme des Verhältnisses K_1/K_2 , aus der kinetischen Analyse bekannt. Für $K_1/K_2 \approx 50$ wird allerdings die beste Übereinstimmung zwischen der Gleichung und den experimentellen Daten erreicht. Dies ähnelt den Verhältnissen mit $\text{trans-}[\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$: Die Protonierung des Kohlenwasserstoffliganden ist im Vergleich zu der des Metalls bevorzugt.

Die Details der Bildung von Propen und Propin aus $[\text{MoH}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^+$ bzw. $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^{2+}$ sind noch nicht vollständig verstanden; es werden weitere Einzelheiten zu diesen Schritten benötigt. Der zeitliche

Verlauf der Bildung von Propen und Propin ist in Abbildung 8a gezeigt^[42]. Die Bildung von Propen ist bereits nach 2 min abgeschlossen, während die von Propin mehr als 30 min anhält. Dies weist darauf hin, daß die Endabsorption, die bei hohen Säurekonzentrationen unter Stopped-flow-Bedingungen gemessen wird, nicht auf $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ zurückzuführen ist, sondern auf eine Vorstufe, deren Absorptionsspektrum dem des Dichloroprodukts ähnelt. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Vorstufe um $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^{2+}$, aus dem langsam Propin entsteht. Vor der Abspaltung von Propin wird also Diwasserstoff freigesetzt.

Zwischenstufen auf dem Reaktionsweg der Propinbildung wurden durch Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen^[42] (Abb. 8b). Die im Verlauf der Reaktion aufgenommenen Spektren bei niedrigen Säurekonzentrationen sind auf der rechten Seite von Abbildung 8b dargestellt. Im Spektrum nach 10 min liegt ein breites Signal vor, dessen Lage der des Signals von $\text{trans-}[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ entspricht. Die Verbreiterung ist auf die tiefe Temperatur, maßgeblich aber auf das Vorliegen einer Gleichgewichtsmischung aus $\text{trans-}[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$, $\text{trans-}[\text{MoH}(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^+$ und $\text{trans-}[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]^+$ zurückzuführen. Im Laufe der Reaktion verringert sich die Intensität dieses breiten Signals; als neue Signale treten lediglich die von $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ auf. Unter diesen Bedingungen wurden keine Zwischenstufen detektiert, was darauf hindeutet, daß während der Propinbildung nur sehr kurzlebige Spezies auftreten.

Bei hohen Säurekonzentrationen überwiegt die Propinbildung, und es sind, wie auf der linken Seite von Abbildung 8b gezeigt, mindestens drei Zwischenstufen NMR-spektroskopisch nachweisbar. In dem Maße, wie das breite Signal, das dem

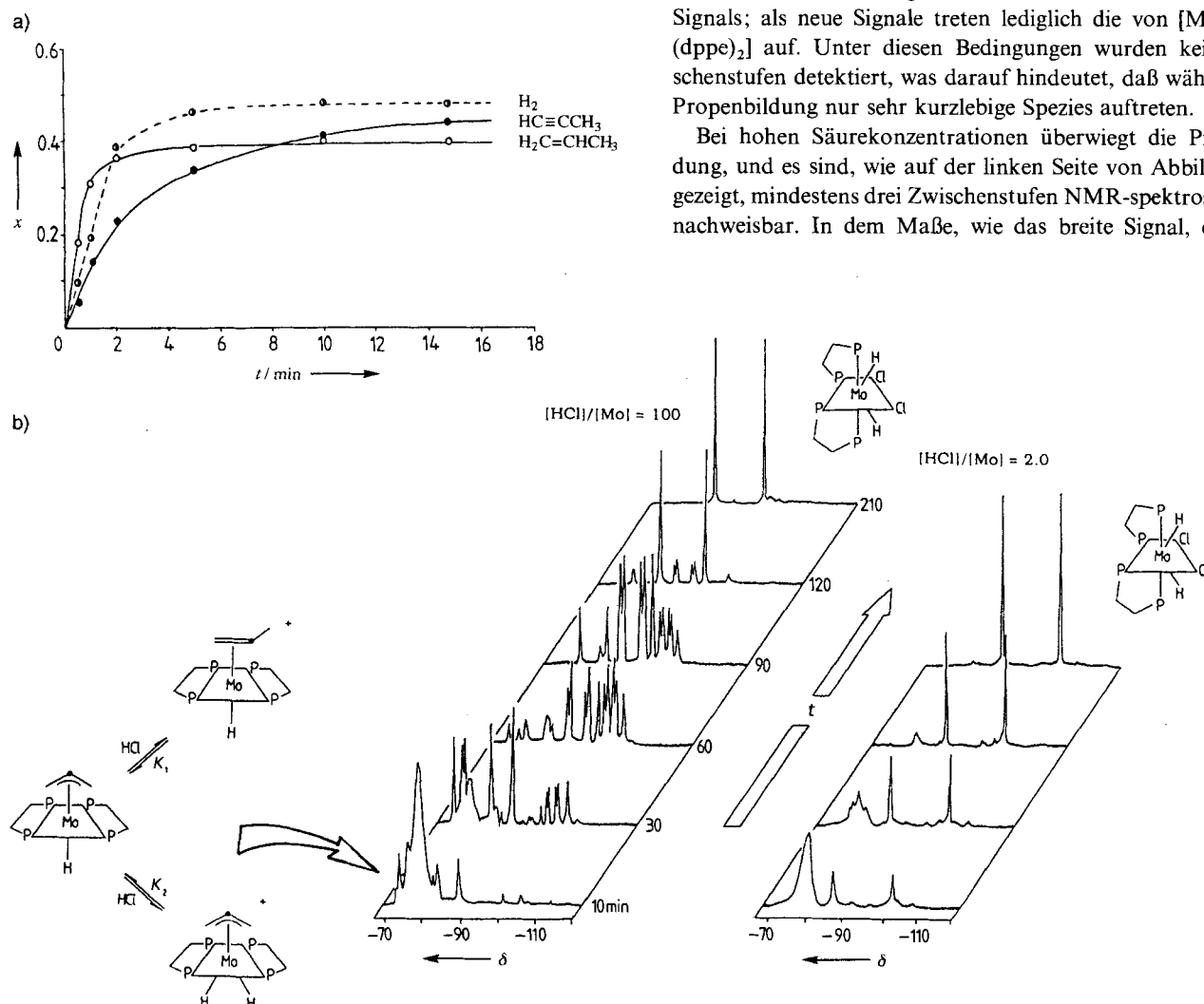
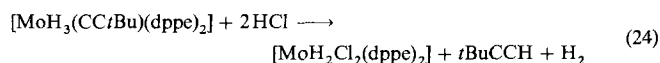


Abb. 8. a) Zeitlicher Verlauf der Produktanteile x bei der Protonierung von $\text{trans-}[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$; b) im Verlauf dieser Reaktion zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommene Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei $[\text{HCl}]/[\text{Mo}] = 100$ (links) sowie bei $[\text{HCl}]/[\text{Mo}] = 2.0$ (rechts).

Gleichgewichtsgemisch aus den unterschiedlich protonierten Spezies entspricht, an Intensität abnimmt, treten nacheinander drei Signalsätze auf: der erste in der Nähe des ursprünglichen Signals, der zweite bei höherem und der dritte bei etwas weniger hohem Feld. Am Ende der Reaktion werden nur noch die Signale des Produkts $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ detektiert. Bisher ist es uns noch nicht gelungen, diese Signale zweifelsfrei zuzuordnen oder die intermediären Spezies, selbst bei tiefer Temperatur, zu isolieren. Bemerkenswert sind allerdings die Dublett-paare in den letzten beiden Signalsätzen. Sie ähneln denen im Spektrum der Zwischenstufen, die in der Reaktion von *trans*- $[\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{dppe})_2]$ auftreten, und man ist geneigt, sie den Spezies $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-MeCHCH}_2)(\text{dppe})_2]^{2+}$ bzw. $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^{2+}$ zuzuordnen.

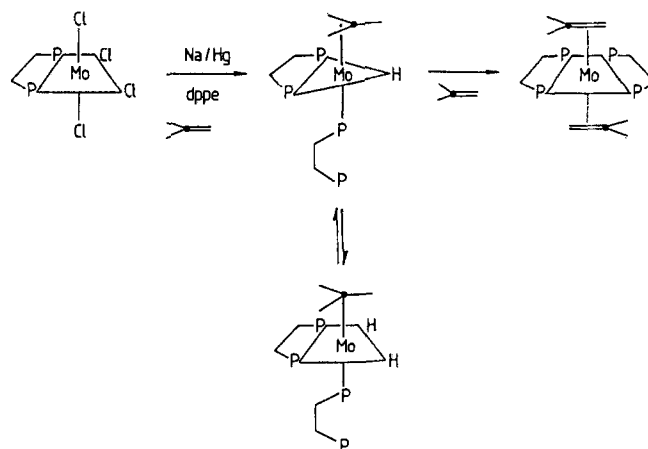
Die Faktoren, die bei der Protonierung eines Komplexes entscheiden, ob Diwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff gebildet wird, und die für die Reaktivität von $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ entscheidend sind, verstehen wir derzeit noch nicht. Neuere Untersuchungen der Reaktion von $[\text{MoH}_3(\text{CCtBu})(\text{dppe})_2]$ mit wasserfreier HCl [Gl. (24)] ergaben, daß sich die Geschwindigkeit der Diwasserstoffbildung und die der Kopplung eines Wasserstoffatoms mit dem Alkynylliganden nur um einen Faktor < 20 unterscheiden.



4.3. Protonierung von $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]$: Dimerisierung eines Alkens

Eines der Hauptprobleme bei der Aufklärung der Einzelheiten der Bildung von Propen oder Propin aus *trans*- $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ ist, daß beide Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Es wäre von Vorteil, wenn die Bildung nur eines Kohlenwasserstoffprodukts über einen großen Bereich der Säurekonzentration verfolgt werden könnte. Da die Umwandlung des Allylliganden zu Propin die Entfernung eines Wasserstoffatoms vom zentralen Kohlenstoffatom beinhaltet, muß die Protonierung eines Komplexes mit einem 2-Alkylallylliganden zur ausschließlichen Bildung des entsprechenden Alkens führen. Um dies zu untersuchen, stellten wir das 2-Methylallyl-Analogon von *trans*- $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ her.

$[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]$ wurde wie alle in diesem Abschnitt besprochenen Verbindungen durch Reduktion von $[\text{MoCl}_4(\text{dppe})]$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von dppe und des entsprechenden Alkens hergestellt (Schema 15)^[43]. Mit Isobuten wurde nach etwa 18 Stunden der labile, orangefarbene Komplex $[\text{Mo}(\eta^2\text{-Me}_2\text{CCH}_2)_2(\text{dppe})_2]$ erhalten. Dabei entsteht intermediär eine leuchtend grüne Verbindung, die isoliert und als pentakoordinierter 16-Elektronen-Molybdän(II)-Komplex identifiziert wurde (Schema 15). Dieser Komplex enthält einen 2-Methylallyl- und einen Hydridoliganden, wie ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur ergaben. Allerdings scheint der 2-Methylallylligand sterisch so anspruchsvoll zu sein, daß zwei dppe-Liganden nicht über alle vier Phosphoratome koordinieren können und daher einer nur einzähnig gebunden ist. Im NMR-Spektrum von $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]$ treten reversible Änderungen mit Änderung der

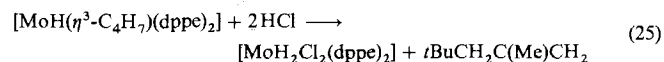


Schema 15. Synthese von $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]$ und dessen Reaktion mit Isobuten zu $[\text{Mo}(\eta^2\text{-Me}_2\text{CCH}_2)_2(\text{dppe})_2]$.

Temperatur auf. So lagert sich die bei 25°C zweifellos als 2-Methylallyl-Komplex vorliegende Spezies bei Abkühlung intramolekular zum entsprechenden 18-Elektronen-Trimethylenmethandihydrido-Komplex um.

Es sollte angemerkt werden, daß am $\{\text{Mo}(\text{dppe})_2\}$ -Fragment außergewöhnlich vielfältige intramolekulare Umlagerungen unter Hydridtransfer vom Metallatom zum Liganden stattfinden können: $\text{Alken}/\text{H}^- \rightarrow \text{Alkyl}$, $\text{Allyl}/\text{H}^- \rightarrow \text{Propen}$ und $\text{Trimethylenmethan}/\text{H}^- \rightarrow 2\text{-Methylallyl}$.

Die Protonierung von $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]$ mit wasserfreier HCl verläuft bei Raumtemperatur (bei der der Komplex ausschließlich in der Allylform vorliegt) entsprechend Gleichung (25). Es entstehen $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$, wie bei allen in



diesem Abschnitt diskutierten Reaktionen, und ein Isobuten-Dimer. Die unter Stopped-flow-Bedingungen im Verlauf der Reaktion gemessene Absorption ändert sich exponentiell; die Absorption am Ende der Reaktion entspricht der von $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$, und die Anfangsabsorption ist etwas kleiner als die des Ausgangskomplexes (Abb. 9). Der Absorptionssprung zu Beginn ist auf die Addition eines Mol-Äquivalents Säure zurückzuführen. Die Reaktion, die dem nachfolgenden exponentiellen Abfall der Absorption mit der Zeit entspricht, weist eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Konzentration des Komplexes und eine nichtlineare Abhängigkeit von der HCl-Konzentration auf [Abb. 9, rechtes Diagramm; Gl. (26)].

$$k_{\text{obs}} = \{k_3 + k_4 K_2 [\text{HCl}]\} / (1 + K_2 [\text{HCl}]) \quad (26)$$

Der Mechanismus der Reaktion ist in Schema 16 dargestellt. Die einleitende, rasche Protonierung des Metallatoms unter Bildung von $[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]^+$ findet innerhalb von 2 ms statt. Die anschließende, geschwindigkeitsbestimmende intramolekulare Wanderung des Protons vom Metallatom zum 2-Methylallylliganden ($k_3 = 0.7 \text{ s}^{-1}$) führt zu $[\text{MoH}(\eta^2\text{-Me}_2\text{CCH}_2)(\text{dppe})_2]^+$. Die nachfolgenden Schritte können, da sie nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stattfinden, nicht durch kinetische Messungen identifiziert werden,

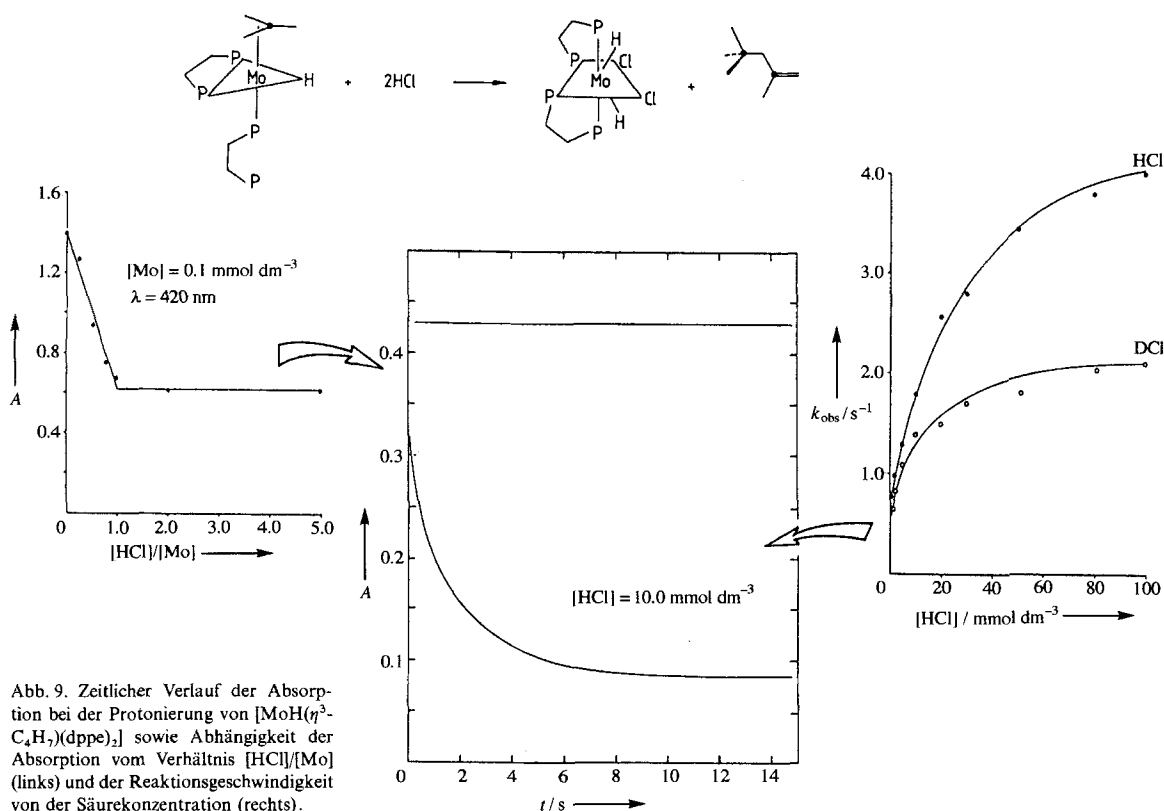


Abb. 9. Zeitlicher Verlauf der Absorption bei der Protonierung von $[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]$ sowie Abhängigkeit der Absorption vom Verhältnis $[\text{HCl}]/[\text{Mo}]$ (links) und der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration (rechts).

müssen aber die Dimerisierung von Isobuten, dessen Freisetzung und die Bildung von $[\text{MoH}_2\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]$ umfassen. Die Komplexität von Gleichung (26) ist eine Konsequenz der raschen Protonierung des nichtkoordinierenden Phosphoratoms ($K_2 = 52.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$), weshalb die Kinetik sowohl die

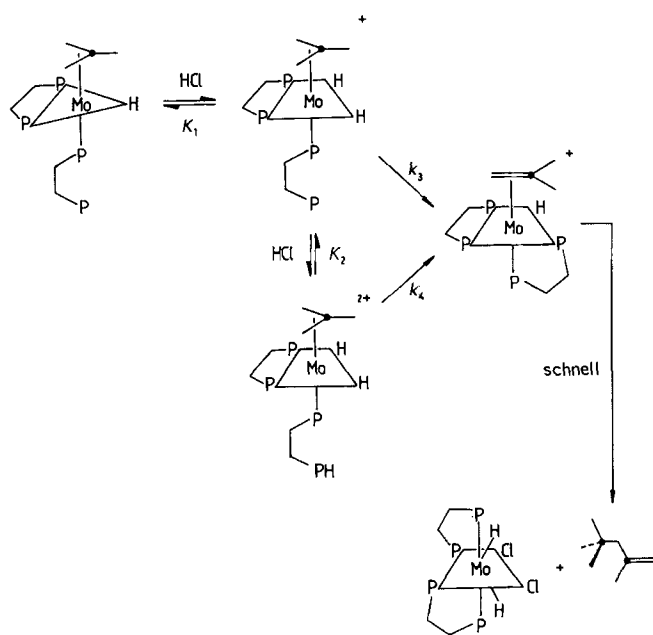
Reaktivität von $[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]^+$ als auch die von $[\text{MoH}_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})(\text{dppeH})]^{2+}$ ($k_4 = 2.9 \text{ s}^{-1}$) widerspiegelt. Anhand dieses Mechanismus können die folgenden kinetischen Befunde erklärt werden: 1) die primären Isotopeneffekte der scheinbar säureunabhängigen Elementarschritte ($k_3^{\text{H}}/k_3^{\text{D}} = 1.27$, $k_4^{\text{H}}/k_4^{\text{D}} = 1.50$), da hierbei Hydridgruppen wandern, die aus der Säure stammen; 2) der rasche Verbrauch eines Mol-Äquivalent Säure zu Beginn der Reaktion und 3) die erwartete Protonierung des nichtkomplexierenden Phosphoratoms. Diese ist allerdings reversibel, so daß das Phosphoratom nach Deprotonierung gegen Ende der Reaktion das Metallatom binden kann.

Zwar ist die Dimerisierung im einzelnen nicht geklärt, aber sie ist eindeutig schneller als die säurekatalysierte Dimerisierung von freiem Isobuten, was darauf hindeutet, daß sie am Metallatom stattfindet.

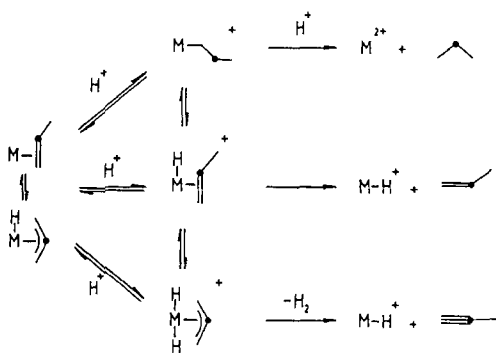
4.4. Produktkontrolle durch Protonierung: eine Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wollen wir einige recht einfache Reaktionen diskutieren, anhand derer, im Zusammenhang betrachtet, deutlich wird, wie die Protonierung von Alken-Komplexen (oder ihrer umgelagerten Analoga) selektiv zur Bildung von Alkanen, Alkenen oder Alkinen führen kann (Schema 17).

Die Selektivität ist auf atomarer Ebene ein Ergebnis der Protonierung des Kohlenwasserstoffs oder des Metallatoms. So liefert die Protonierung des koordinierenden Alkens die Alkylspe-



Schema 16. Protonierung von $\text{trans-}[\text{MoH}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{dppe})_2]$.



Schema 17. Übersicht über die Bildung von Alkanen, Alkenen oder Alkinen durch Protonierung von Alken-Komplexen.

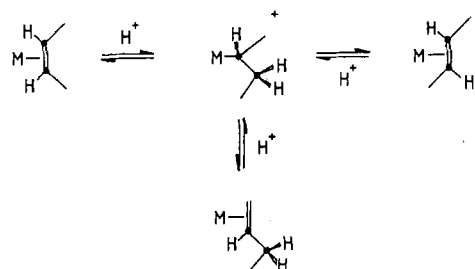
zies (Schema 17), was anschließend zur Bildung des Alkans führt. Eine zusätzliche Protonierung am Metallatom, die bei höheren Säurekonzentrationen stattfindet, begünstigt die Freisetzung des Alkens.

Alkene außer Ethylen können sich außerdem am Metallatom unter Bildung der Allyl-Hydrido-Spezies umlagern. Aus dieser wird nach Protonierung das Alkin gebildet, wenn die Protonierung des Metallatoms vorzugsweise zur Freisetzung von Diwasserstoff und damit zur Bildung eines koordinativ ungesättigten Metallzentrums führt, das das gebundene Alken dehydrieren kann.

Auf den ersten Blick scheint es ungewöhnlich zu sein, daß in der Reaktion mit $\text{trans-[MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ kein Propan entsteht. Vermutlich ist die Bildung von Propan langsam, so daß die raschere Bildung des Alkins oder des Alkens bevorzugt abläuft. Es wäre interessant, die Reaktion von DCl mit $\text{trans-[MoH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{dppe})_2]$ zu untersuchen, um festzustellen, ob Deuterium spezifisch am sekundären Kohlenstoffatom des Propens eingebaut wird. Dies würde auf eine intermediäre Propylspezies hinweisen, bei der die intramolekulare β -Wasserstoff- oder Deuteriumverschiebung schneller verläuft als die Bildung von Propan.

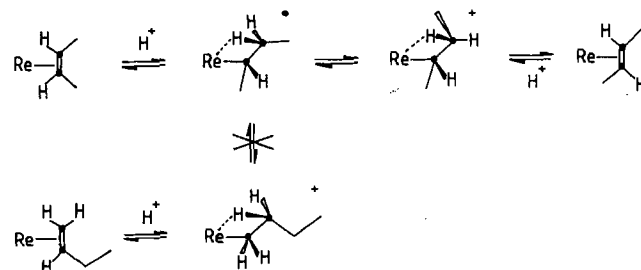
4.5. Protonenkatalysierte Isomerisierung von Alkenen

Eine Reaktion, die mit $\{\text{Mo}(\text{dppe})_2\}$ -gebundenen Alkenen nicht festgestellt wurde, ist die in Schema 18 gezeigte, säurekatalysierte Umlagerung. Im Prinzip können durch Protonierung von Alken-Komplexen über intermediäre Alkylspezies *cis*- oder *trans*-konfigurierte interne sowie endständige Alkene entstehen.



Schema 18. Säurekatalysierte Umlagerung von Alkenliganden.

Unter Säurekatalyse findet beispielsweise die *cis-trans*-Isomerisierung von rheniumgebundenen Alkenen statt^[44] (Schema 19). So führt die Addition von Säure zu einer Lösung des *cis*-2-Buten-Komplexes $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-cis-MeCHCHMe})]$ innerhalb von etwa 30 min zur Bildung einer 45:55-Mischung aus diesem *cis*-2-Buten-Komplex und $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-trans-MeCHCHMe})]$. Der hierfür vorgeschlagene Mechanismus ist in Schema 19 dargestellt und umfaßt die Protonierung des Alken-

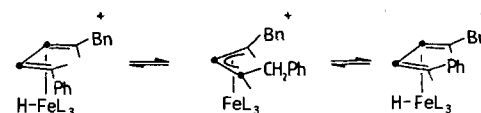


Schema 19. *cis-trans*-Isomerisierung von rheniumgebundenen Alkenen.

liganden unter Bildung der Alkylspezies, die Rotation um die C-C-Einfachbindung und die abschließende Deprotonierung, die zum Gleichgewichtsgemisch aus den Alken-Komplexen führt.

Der genaue Mechanismus der Protonierung des Alkens (direkter Angriff am Kohlenstoffatom oder über eine Hydridospezies) ist nicht bekannt, allerdings müssen Protonierung und Deprotonierung selektiv am gleichen Kohlenstoffatom stattfinden. So wird die postulierte 2-Butyl-Zwischenstufe nicht zum 1-Buten-Komplex deprotoniert, und die Protonierung des 1-Buten-Komplexes liefert keine 2-Buten-Komplexe. Dies ist nur verständlich, wenn sich die beiden 2-Butyl-Zwischenstufen unterscheiden. Es wurde vorgeschlagen, daß bei der Protonierung eine Zwischenstufe mit einer starken agostischen Wechselwirkung entsteht. Es folgen eine Rotation und die Deprotonierung des Alkylrestes, die schneller verläuft als die Bildung einer Alkyl-rhenium-Zwischenstufe.

Eine verwandte säurekatalysierte Isomerisierung ist die zwischen *syn*- und *anti*-substituierten koordinierenden Dienen wie dem in $[\text{FeH}(\eta^4\text{-PhCH=CHCH=CHBn})(\text{CO})_3]^+$ ($\text{Bn} = \text{PhCH}_2$, Schema 20)^[45]. Hier findet die geschwindigkeitsbe-

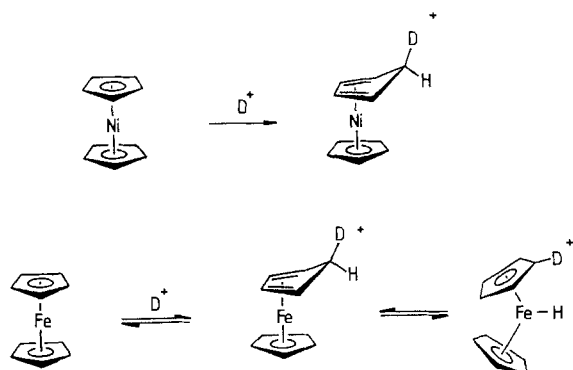


Schema 20. Säurekatalysierte Isomerisierung von $[\text{FeH}(\eta^4\text{-PhCH=CHCH=CHBn})(\text{CO})_3]^+$. L = CO.

stimmende Protonierung am Metallatom statt; sie weist einen außergewöhnlich großen primären Isotopeneffekt auf ($k_H/k_D = 27$). Intramolekulare Verschiebung des Wasserstoffatoms vom Metallatom zum Dien führt dann zur Allylspezies. Nachfolgende Rotation um die C-C-Einfachbindung, Wanderung des Wasserstoffatoms zurück an das Metallatom und Deprotonierung liefern das Gleichgewichtsgemisch aus dem *syn*- und dem *anti*-Isomer.

5. Stereospezifische Protonierung von Komplexen

Die Addition von Protonen an koordinierende Kohlenwasserstoffe unter Bildung von stereospezifischen Produkten ist, besonders ausgehend von cyclischen Polyenen, seit einiger Zeit bekannt. So wird $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ am Cyclopentadienylring stereospezifisch in der *exo*-Position protoniert^[46], und der Austausch der Ringprotonen in $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ verläuft unter *exo*-Angriff eines Protons am Cyclopentadienylring^[47], wonach das *endo*-Proton unter Bildung von $[\text{FeH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ auf das Metallatom übertragen wird (Schema 21). Ob die Addition des



Schema 21. Stereospezifischer D^+ -Angriff an den Cyclopentadienylliganden in $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ sowie an den in $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$.

Protons direkt in der *exo*- oder in der *endo*-Position stattfindet, kann nicht vorhergesagt werden, und es gibt Beispiele für beide Möglichkeiten. In vielen Fällen ist allerdings nicht eindeutig geklärt, ob ein *exo*- oder ein *endo*-Angriff stattgefunden hat. Man nimmt z. B. an, daß $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ in *endo*-Position protoniert wird, da der analoge Butadien-Komplex ebenfalls in dieser Position protoniert wird^[48]. Eine *endo*-Addition kann auch aus der Protonierung des Metallatoms und der anschließenden intramolekularen H-Wanderung resultieren. Für die Bildung des *endo*-Produkts ist es allerdings nicht notwendig, daß eine Hydridspezies als Zwischenstufe vorliegt.

Ein weiterer Aspekt der Stereospezifität, die selektive Bildung von *cis*- oder *trans*-Alkenen durch Protonierung von Alkinen, wollen wir in diesem Abschnitt ausführlicher besprechen und zeigen, wie die diskutierten kinetischen Prinzipien der Protonierung des Metallatoms oder des Kohlenwasserstoffliganden zur Kontrolle der Produktkonfiguration angewendet werden können.

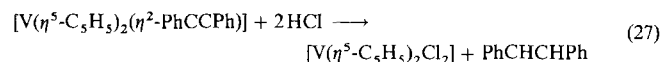
Wir haben in Abschnitt 3 gesehen, daß der Begriff „regiospezifisch“ auch für solche Fälle verwendet wird, in denen die Reaktion zwar im Resultat einer regiospezifischen Protonierung entspricht, am Mechanismus, über den dieses Produkt gebildet wird, aber kein regiospezifischer Angriff beteiligt ist. Ähnliches gilt für die Stereospezifität der Protonierung: Das Produkt kann über mehrere, mechanistisch unterscheidbare Reaktionswege „stereospezifisch“ gebildet werden.

5.1. Stereospezifität der Protonierung von Alkinen: kinetische Kontrolle

Koordinierende Alkine können prinzipiell von zwei Seiten protoniert werden: in der *exo*- und in der *endo*-Position bezüg-

lich des Metallatoms unter Bildung der *trans*- bzw. der *cis*-Vinylspezies. Entscheidend ist, daß die Konfiguration der Vinylspezies dadurch bestimmt wird, auf welcher Seite des Alkins das Proton gebunden wird. Unter der Voraussetzung, daß die C-C-Doppelbindung bei der Addition des zweiten Protons erhalten bleibt, wird die Konfiguration des resultierenden Alkens von der Position der ursprünglichen Protonierung bestimmt: Aus dem *cis*-Vinylrest entsteht so das *cis*-Alken und aus dem *trans*-Vinylrest das *trans*-Alken. Unterscheiden sich die Geschwindigkeiten der Protonierungen in der *exo*- und in der *endo*-Position ausreichend und liegen die intermediären Vinylspezies oder die isomeren koordinierenden Alkene nicht im Gleichgewicht vor, dann wird das Alken stereospezifisch gebildet. Sowohl die isomeren Vinyl- als auch die Alken-Komplexe können allerdings in Gegenwart von Protonen über die Alkyliden- bzw. Alkylzwischenstufe isomerisieren, wobei infolge einer schnellen Rotation um die C-C-Einfachbindung im Alkyliden- bzw. Alkyliganden vor der Abspaltung des Protons die ursprüngliche Selektivität vollständig verloren geht (siehe Abschnitt 5.2). Um dies zu unterbinden, müssen einige Faktoren berücksichtigt werden.

Zunächst ist zu fragen: Kann ein koordinierendes Alkin im ersten Schritt stereospezifisch protoniert werden? Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Reaktion von wasserfreier HCl mit dem symmetrischen Alkin PhCCPh , gebunden an das ebenfalls symmetrische Fragment $\{\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}$, untersucht [Gl. (27)]^[49]. Wegen der Symmetrie des Komplexes resultiert die



mögliche Stereospezifität aus den unterschiedlichen Protonierungsgeschwindigkeiten und nicht daraus, daß der Ligand das Proton vorzugsweise auf eine der beiden Seiten des Alkins „dirigiert“. Das bevorzugt gebildete Alken ist das *cis*-Isomer (85%).

Die Reaktion weist eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Konzentration des Komplexes und eine komplizierte Abhängigkeit von der HCl-Konzentration auf (Abb. 10). Diese

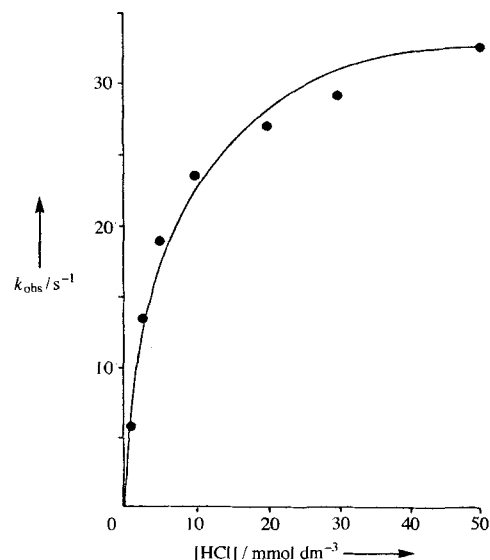
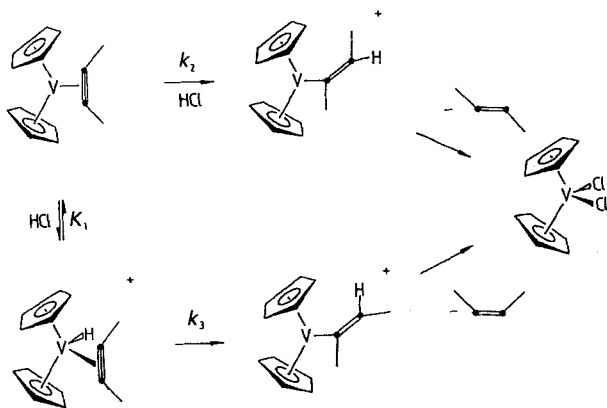


Abb. 10. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Protonierung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-PhCCPh})]$ von der Säurekonzentration.

komplizierte Abhängigkeit von der Säurekonzentration spricht gegen einen einfachen, direkten Angriff des Protons am koordinierenden Alkin und weist eher auf den in Schema 22 gezeigten Mechanismus hin, zu dem das Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung (28) gehört.

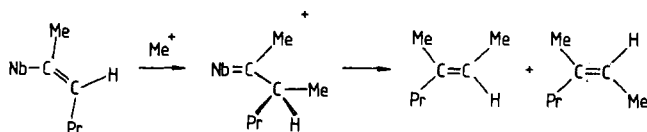


Schema 22. Protonierung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-PhCCPh})]$.

$$k_{\text{obs}} = (k_2 + k_3 K_1)[\text{HCl}]/(1 + K_1[\text{HCl}]) \quad (28)$$

Die Reaktion verläuft hauptsächlich über die rasche Protonierung des Metallatoms zu Beginn unter Bildung von $[\text{VH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-PhCCPh})]^+$ und die sich anschließende geschwindigkeitsbestimmende Wanderung des Hydrids zum Alkin, was notwendigerweise zur *cis*-Vinylspezies führt. Die *trans*-Vinylspezies wird durch Protonierung des Alkins auf der vom Metallatom abgewandten Seite gebildet. Die Analyse der Daten liefert $(k_2 + k_3 K_1) = 6.2 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $K_1 = 1.56 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Wahrscheinlich bleibt die C-C-Doppelbindung des Vinyl liganden bei der Übertragung des zweiten Protons erhalten, weshalb die Konfiguration des gebildeten Alkens davon abhängt, von welcher Seite das koordinierende Alkin ursprünglich protoniert wurde.

Die Protonierung von $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})\{\text{C}(\text{Me})\text{CHiPr}\}]$ liefert ein Alken, das die gleiche Konfiguration aufweist wie der Vinyl ligand^[50]. Wird allerdings das zweite Proton auf das vom Metallatom entferntere Kohlenstoffatom übertragen, tritt eine Isomerisierung ein. So wird durch Methylierung von $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})\{\text{C}(\text{Me})\text{CHiPr}\}]$ mit MeOSO_2F eine Alkylidenspezies erhalten, die eine Mischung aus Alkenisomeren gibt (Schema 23).



Schema 23. Methylierung des Alkenylliganden in $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})\{\text{C}(\text{Me})\text{CHiPr}\}]$.

Wie können wir also erreichen, daß der Vinyl-Komplex nicht am β -Kohlenstoffatom protoniert wird und so die Stereospezifität verloren geht? Für die Protonierung von Vinyl-Komplexen entweder am Metallatom oder am β -Kohlenstoffatom muß ein Elektronenpaar vom Metallatom zur Verfügung gestellt wer-

den, wodurch die Oxidationsstufe des Metalls um zwei Einheiten erhöht wird. Da das Vanadiumatom in $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{PhCCHPh})]^+$ in der Oxidationsstufe + 4 vorliegt, ist die Protonierung des Metall- oder des β -Kohlenstoffatoms nicht möglich – sie kann dementsprechend nur an der V-C-Bindung stattfinden.

Dies zeigt einen allgemeinen Weg, über den die Protonierung eines Komplexes kontrolliert werden kann: Ausgehend von Alkin-Komplexen, in denen die Oxidationsstufe des Metallatoms weniger als vier Einheiten kleiner ist als die höchstmögliche (d. h. $> +2$ für V, Nb, Ta; $> +3$ für Cr, Mo, W etc.), wird die entsprechende Vinylspezies notwendigerweise am metallgebundenen Kohlenstoffatom protoniert. Unter diesen Bedingungen wird die Konfiguration des gebildeten Alkens immer von der der Vinylspezies, d. h. von der kinetisch bevorzugten Position der Protonierung bestimmt.

Eine weitere quantitative Analyse der Protonierung von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-PhCCPh})]$ [Gl. (27), Schema 22] ist möglich: Da die Verteilung der isomeren Produktalkene durch die Geschwindigkeiten der Bildung der isomeren Vinylspezies bestimmt wird, gilt Gleichung (29), mit der man $k_2 = 9.3 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_3 = 33.8 \text{ s}^{-1}$ erhält. Mit dem für k_1

$$\frac{[\text{cis-PhCHCHPh}]}{[\text{cis-PhCHCHPh}] + [\text{trans-PhCHCHPh}]} = \frac{k_3 K_1}{k_3 K_1 + k_2} \quad (29)$$

abgeschätzten Wert von $\geq 1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($k_1 = K_1 k_{-1}$) und den Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung des Metallatoms (Bildung des *cis*-Alkens) und die des Alkins (Bildung des *trans*-Alkens) ist ersichtlich, daß ausschließlich das *cis*-Alken entstehen sollte. Allerdings führen die relativ niedrige Geschwindigkeit der intramolekularen Wanderung und die Reversibilität der Protonierung des Metallatoms zur experimentell erhaltenen, weniger guten Stereospezifität.

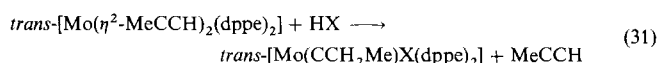
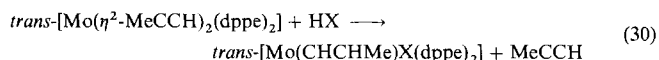
Die Reversibilität der ersten Protonierung ist ein weiterer Faktor, den wir beim Entwurf einer Reaktion zur stereospezifischen Synthese von Alkenen berücksichtigen müssen. Wenn die Protonierung des koordinierenden Alkins reversibel ist und die bevorzugte isomere Vinylspezies nur langsam, die weniger bedeutende hingegen rasch protoniert wird, wird die Konfiguration des Produkts nicht durch den Ort der ersten Protonierung bestimmt. Dieses Szenario erscheint aber nicht sehr wahrscheinlich, da sich die isomeren Vinylspezies notwendigerweise nur durch den Substituenten am β -Kohlenstoffatom unterscheiden, weshalb die Geschwindigkeiten der Protonierung an dem dem Metallatom benachbarten Kohlenstoffatom bei beiden Isomeren ähnlich groß sein sollten.

Die Stereospezifität der Produktbildung ausgehend von $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^2\text{-PhCCPh})]$ wird ausschließlich durch die relativen Geschwindigkeiten der Protonierungen des Metallatoms und des Alkins bestimmt, weshalb aus diesem hochsymmetrischen Komplex überwiegend das *cis*-Alken entsteht.

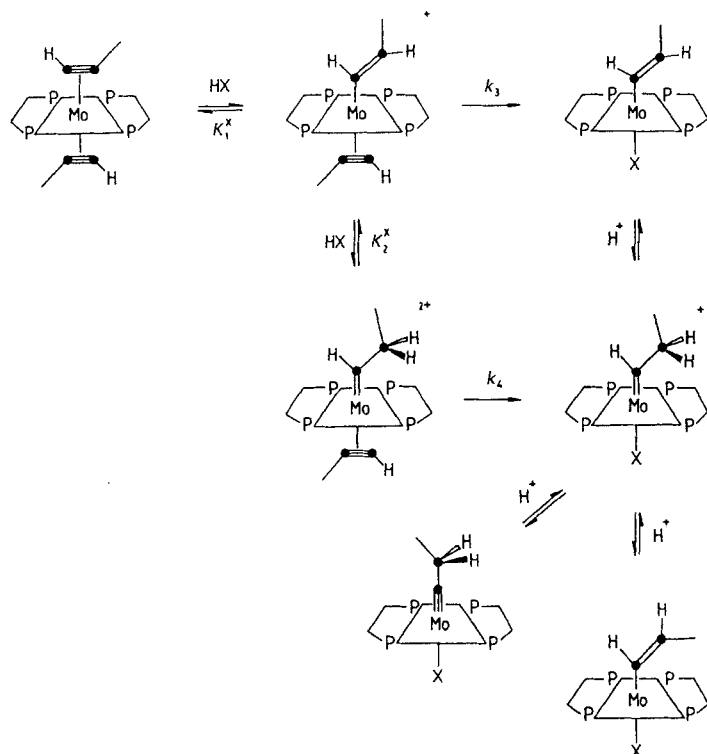
Nitrogenasen wandeln Acetylen *in vitro* durch eine Folge von Elektronen- und Protonenübertragungen spezifisch in *cis*-CHDCHD um^[51]. Es gab einige Spekulationen darüber, wie diese Enzyme diese hohe Stereospezifität erreichen^[7, 52]. Mit den Ergebnissen aus der hier beschriebenen Untersuchung sind die Resultate mit dem Enzym leicht zu erklären: Das Enzym weist lediglich die normale Stereospezifität für diesen Reaktionstyp auf.

5.2. Stereospezifität der Protonierung von Alkinen: thermodynamische Kontrolle

Unter bestimmten Bedingungen kann die stereospezifische Bildung von Alkenen durch Protonierung von koordinierenden Alkinen auch unter thermodynamischer Kontrolle erreicht werden. So liefert die Reaktion zwischen wasserfreiem HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BF}_4$) und Komplexen des Typs $\text{trans}[\text{Mo}(\eta^2\text{-alkin})_2(\text{dppe})_2]$ Vinyl- und Alkylidin-Komplexe^[53, 54] [Gl. (30) und (31)].



Zwar wird in beiden Fällen insgesamt nur jeweils ein Molekül HX addiert, aber das Alkylidin wird sicherlich über einen komplizierten Protonierungs/Deprotonierungsweg gebildet. Ein plausibler Mechanismus wurde unter der Annahme aufgestellt, daß die Dissoziation von Propin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beider Reaktionswege ist (Schema 24). Das zuge-



Schema 24. Protonierung von $\text{trans}[\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCCH})_2(\text{dppe})_2]$.

hörige allgemeine Geschwindigkeitsgesetz ist in Gleichung (32) wiedergegeben.

$$k_{\text{obs}} = \frac{K_1^X[\text{HX}]\{k_3 + k_4K_2^X[\text{HX}]\}}{1 + K_1^X[\text{HX}] + K_1^XK_2^X[\text{HX}]^2} \quad (32)$$

Durch rasche Protonierung von $\text{trans}[\text{Mo}(\eta^2\text{-MeCCH})_2(\text{dppe})_2]$ zu Beginn entsteht innerhalb von 2 ms $\text{trans}[\text{Mo}(\text{CHCHMe})(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^+$ ($K_1^{\text{Cl}} = 1.3 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), wie durch Absorptions- und durch Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. In diesem

Komplex ist die Elektronendichte am Metallatom erniedrigt, so daß der Propinligand leicht abdissoziiert ($k_3 = 0.35 \text{ s}^{-1}$). Nachfolgende rasche Bindung von X^- an die hierdurch freigewordene Position liefert das Vinylprodukt $\text{trans}[\text{MoX}(\text{CHCHMe})(\text{dppe})_2]$; bei niedrigen Säurekonzentrationen wird das Produkt allein über diesen Weg gebildet.

Bei hohen Säurekonzentrationen kann $\text{trans}[\text{Mo}(\text{CHCHMe})(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^+$ vor der Abspaltung des Propinliganden zu $\text{trans}[\text{Mo}(\text{CHCH}_2\text{Me})(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^{2+}$ protoniert werden ($K_2^{\text{Cl}} = 3.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Diese zweite Protonierung schwächt die Bindung zum Propinliganden, der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt abgespalten wird ($k_4 = 2.58 \text{ s}^{-1}$). Ein schneller Angriff durch X^- und die Freisetzung eines Protons vom Alkylidenliganden liefern entweder $\text{trans}[\text{Mo}(\text{CHCHMe})\text{X}(\text{dppe})_2]$ oder $\text{trans}[\text{Mo}(\text{CCH}_2\text{Me})\text{X}(\text{dppe})_2]$ (Verlust eines Protons vom β - bzw. α -Kohlenstoffatom).

Eine wichtige Schlußfolgerung ist, daß das Produkt der Reaktion (Vinyl- oder Alkylidin-Komplex) nicht vom Ort der Protonierung bestimmt wird, sondern von Faktoren, die nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zum Tragen kommen. Zwar konnte die Alkylidinspezies nur in der Reaktion mit $\text{HFB}_4 \cdot \text{OEt}_2$ isoliert werden, doch ist die Zusammensetzung der entstandenen Gleichgewichtsmischung aus den isomeren Vinyl-Komplexen und den Alkyliden- sowie Alkylidinspezies in der Lösung wahrscheinlich unabhängig von der Art der Säure. Welches Produkt isoliert wird, hängt von der Größe der Gleichgewichtskonstanten oder auch nur von den relativen Löslichkeiten der Komplexe ab. Da es unwahrscheinlich ist, daß ein Fluoroligand ($X = \text{F}$) die Abspaltung eines α -Protons, ein Chloro- oder Bromoligand ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) dagegen die Abspaltung eines β -Protons begünstigen sollte, scheint die Löslichkeit entscheidend zu sein.

Der in Schema 24 dargestellte Mechanismus hat erhebliche Konsequenzen im Hinblick auf die Konfiguration des Vinyliganden: Unabhängig vom Ort der ersten Protonierung und der sich daraus ergebenden Konfiguration des Vinyliganden in $\text{trans}[\text{Mo}(\text{CHCHMe})(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^+$ verläuft die Reaktion bei hohen Säurekonzentrationen über das Alkylidenintermediat $\text{trans}[\text{Mo}(\text{CHCH}_2\text{Me})(\eta^2\text{-MeCCH})(\text{dppe})_2]^{2+}$. Findet in dieser Zwischenstufe vor der Abspaltung des Protons eine Rotation um die C-C-Einfachbindung statt, geht die durch die erste Protonierung eingeführte Stereoselektivität verloren. Das ^1H -NMR-Spektrum des entstandenen, isolierten $\text{trans}[\text{Mo}(\text{CHCHMe})\text{Br}(\text{dppe})_2]$ weist allerdings teilweise aufgelöste Signale auf, die sich dem Vinyliganden zuordnen lassen ($\delta = 10.9$ (d, $J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}$), 9.5 (m), 1.15 (d, $J_{\text{H,H}} = 5 \text{ Hz}$; Me)). Die 8.8-Hz-Kopplungskonstante ist vereinbar mit einer *cis*-Konfiguration ($J_{\text{H,H}}^{\text{cis}} = 6\text{--}14 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}}^{\text{trans}} = 11\text{--}20 \text{ Hz}$). Diese stereoselektive Bildung der *cis*-Vinylspezies kann nicht die Folge einer kinetischen Begünstigung sein, sondern ist auf den erheblichen Unterschied in der thermodynamischen Stabilität oder in der Löslichkeit von $\text{trans}[\text{Mo}(\text{cis-CHCHMe})\text{Br}(\text{dppe})_2]$ und $\text{trans}[\text{Mo}(\text{trans-CHCHMe})\text{Br}(\text{dppe})_2]$ zurückzuführen. Das bedeutet, die Stereoselektivität ist thermodynamisch kontrolliert.

Prinzipiell kann so die stereoselektive Bildung eines Alkens durch Protonierung eines koordinierenden Alkins durch thermodynamische Kontrolle erreicht werden. Die Protonierung des stereospezifisch gebildeten Vinyliganden an dem vom Metallatom weiter entfernten Kohlenstoffatom führt zur Bildung einer

Alkylidenspezies, aus der durch Deprotonierung ein Gemisch aus der *cis*- und der *trans*-Vinylspezies entsteht. Durch weitere Protonierung wird oft eine Mischung aus isomeren Alkenen erhalten. Wenn es allerdings einen deutlichen Unterschied in den thermodynamischen Stabilitäten der isomeren Vinylspezies gibt und die Protonierung der Vinylspezies zum Alken erheblich langsamer ist als die Einstellung des Protonierungsgleichgewichts zwischen Vinyl- und Alkylidenspezies, kann ein Alken stereospezifisch gebildet werden.

Es lohnt sich, kurz die Faktoren zu betrachten, die zu einem deutlichen Unterschied in den thermodynamischen Stabilitäten der isomeren Vinylspezies führen können. Wesentlich sind sicherlich die Größen der Vinylgruppe und des Liganden X. Sind beide sterisch anspruchsvoll, ist sehr wahrscheinlich der Komplex mit dem *trans*-Vinylrest wegen der geringeren ungünstigen sterischen Wechselwirkungen thermodynamisch stabiler. Allerdings wird bei der Protonierung von *trans*-[Mo(η^2 -MeCCH)₂(dppe)₂] bevorzugt der *cis*-Vinylkomplex gebildet, was möglicherweise auf eine günstige Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und dem Gerüst der umgebenden Coliganden zurückzuführen ist.

Es sollte schließlich noch angemerkt werden, daß eine thermodynamische Kontrolle der Konfiguration nur bei Alkinliganden mit Ausnahme von Acetylen möglich ist, da der Unterschied in der Stabilität lediglich eine Konsequenz des Substituenten am Vinyliganden ist.

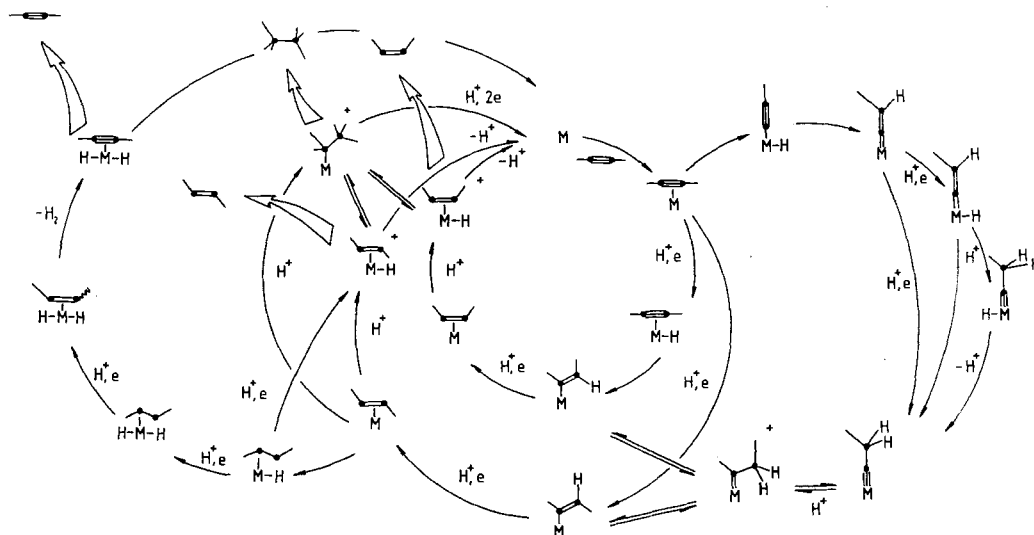
6. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Übersichtsartikel haben wir mechanistische Aspekte der Protonierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die an Übergangsmetallzentren gebunden sind, beleuchtet und dabei besonders berücksichtigt, daß die unterschiedlichen Reaktionsweisen der Komplexe darauf zurückzuführen sind, daß langsame Protonentransferreaktionen an zwei Positionen stattfinden können. Drei mechanistische Prinzipien sind für das Verständnis der Reaktivität dieser Komplexe entscheidend: 1) Die Protonierung kann entweder am Metallatom oder am Kohlenwasserstoffliganden stattfinden. 2) Der Ort der ersten Protonierung muß nicht mit der engültigen Position des Protons übereinstimmen. 3) Die Übertragung des Protons zwischen Metallatom und Ligand kann intramolekular oder säurekatalysiert verlaufen.

Die wichtigste Konsequenz aus diesen Prinzipien ist die, daß die Protonierung von Komplexen, die ungesättigte Kohlenwasserstoffliganden enthalten, ausnahmslos komplizierter sind, als man anhand der Strukturen der Produkte erwartet. Eine Reak-

tion kann also insgesamt regiospezifisch verlaufen, in dem Sinne, daß das Produkt letztendlich durch Protonierung in nur einer Position entstanden ist, mechanistisch die Reaktion aber über mehrere unterschiedliche Wege verlaufen kann, wobei die erste Protonierung nicht regiospezifisch sein muß.

Eine Übersicht über alle hier diskutierten Umwandlungen, bei denen Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden, ist in Schema 25 dargestellt. Sie zeigt Zusammenhänge zwischen den hier



Schema 25. Übersicht über alle hier diskutierten Umwandlungen, bei denen Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden.

referierten Arbeiten sowie die Möglichkeiten, die kompetitive Protonierung an Metallatom oder Ligand zu nutzen, um 1) das Produkt der Reaktion zu bestimmen, und 2) dessen Konfiguration zu kontrollieren.

Die weitere Entwicklung auf diesem Gebiet ist intellektuell anspruchsvoll. Zwar haben viele präparative Untersuchungen zu einem allgemeinen Verständnis geführt, welche Position das Proton im Produkt einnimmt, doch ist es noch ein weiter Weg zum Verständnis der Faktoren, die bestimmen, ob die erste Protonierung am Metallatom oder am Kohlenwasserstoffrest stattfindet. Nur wenn wir die kinetischen Eigenschaften der Reaktionen dieses Typs verstehen, können wir hoffen, Komplexe zu entwerfen, deren Reaktivität und Reaktionsprodukte vorhergesagt werden können.

Zum Schluß stellt sich noch die Frage: Wie sieht es mit katalytischen Reaktionen aus? Aus Schema 25 geht deutlich hervor, daß die stöchiometrischen Reaktionen zu mehreren cyclischen Prozessen zusammengesetzt werden können. Eine gemeinsame Eigenschaft aller hier diskutierten Reaktionen ist die Bildung von Metallkomplexen mit bekannter Zusammensetzung. So wurde aus der Reaktion von *trans*-[MoH(η^3 -C₃H₅)(dppe)₂] mit HCl [MoH₂Cl₂(dppe)₂] isoliert. Das Metallatom in [MoH₂Cl₂(dppe)₂] ist gewissermaßen „erschöpft“, da es unter Bildung von Hydridoliganden oder von Diwasserstoff Elektronen an Protonen abgegeben hat. Mit Propen kann [MoH₂Cl₂(dppe)₂] allerdings zu *trans*-[MoH(η^3 -C₃H₅)(dppe)₂] reduziert werden^[42], so daß im Prinzip ein Katalysator vorliegt – ein vielseitiger dazu, da durch Veränderung der Säurekonzentration selektiv Propen oder Propin gebildet werden kann. Analog sollte mit einem Ka-

talysator wie *trans*-[Mo(η^2 -C₂H₄)₂(dppe)₂] selektiv Ethan oder Ethylen entstehen. In der Praxis ist es allerdings problematisch, diese Reaktionen katalytisch zu führen, da die Protonen vom Reduktionsmittel vorzugsweise zu Diwasserstoff reduziert werden. Eines der nächsten Ziele wird sein, diese Reaktion zu unterdrücken. Da die Natur mit der Entwicklung der Nitrogenasen Wege gefunden hat, die Reduktion von Protonen zu Diwasserstoff bei der Umwandlung von Acetylen in Ethylen oder Ethan zu minimieren, sollte dies auch dem Chemiker gelingen!

Eingegangen am 16. Juni 1995 [A119]
Übersetzt von Dr. Stefan Sieber, Atlanta (USA)

- [1] R. A. Henderson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 503, zit. Lit.
- [2] P. G. Leuher, *Proc. R. Soc. London A* **1968**, 303, 45.
- [3] P. J. Toscano, L. G. Marzilli, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 31, 105, zit. Lit.
- [4] D. Qui, M. Kumar, S. W. Raysdale, T. G. Spiro, *Science* **1994**, 264, 817.
- [5] A. C. Rosenzweig, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 229.
- [6] L. Que, Jr. in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 347, zit. Lit.
- [7] D. J. Evans, R. A. Henderson, B. E. Smith in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 89, zit. Lit.
- [8] M. Eigen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 1, zit. Lit.
- [9] R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, **1973**.
- [10] K. W. Kramarz, J. R. Norton, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 1.
- [11] R. P. Bell, R. G. Pearson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3443.
- [12] Lit. [9], S. 213.
- [13] R. P. Bell, *Acids and Bases: their Quantitative Behaviour*, Chapman and Hall, London, **1971**, S. 71.
- [14] R. P. Bell, B. G. Cox, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 654.
- [15] R. F. Jordan, J. R. Norton, *ACS Symp. Ser.* **1982**, 198, 403, zit. Lit.
- [16] S. S. Krisiánsdóttir, A. J. Loendorf, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4470, zit. Lit.
- [17] G. Cerichelli, G. Illuminati, G. Ortaggi, A. M. Giuliani, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 357, zit. Lit.
- [18] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 59, zit. Lit.
- [19] K. R. Birdwhistell, S. J. N. Burgmayer, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4474, zit. Lit.
- [20] R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 8087.
- [21] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, 1, 974.
- [22] A. Mayr, K. C. Shaefer, H. C. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1517, zit. Lit.
- [23] A. J. L. Pombeiro, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, C5.
- [24] M. F. N. N. Carvalho, R. A. Henderson, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 1796.
- [25] S. J. Holmes, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4599.
- [26] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4677.
- [27] M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 493, zit. Lit.
- [28] A. Mayr, C. M. Bastos, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7797.
- [29] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, 4, 1937.
- [30] C. Roger, G. S. Bodner, W. G. Hatton, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1991**, 10, 3266, zit. Lit.
- [31] D. L. Hughes, A. J. L. Pombeiro, C. J. Pickett, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, 992.
- [32] A. J. L. Pombeiro, D. L. Hughes, R. L. Richards, J. Silvestre, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1986**, 1125.
- [33] R. A. Henderson, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, C11.
- [34] R. A. Henderson, K. E. Oglieve, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1991**, 584, zit. Lit.
- [35] K. E. Oglieve, R. A. Henderson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3295, zit. Lit.
- [36] J. W. Byrne, H. U. Blaser, J. A. Osborne, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3871.
- [37] M. L. H. Green, L. L. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1988**, 677, zit. Lit.
- [38] J. Halpern, L. Cai, P. J. Desrosiers, Z. Lim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 717.
- [39] T. Al-Salih, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1255.
- [40] R. A. Henderson, D. L. Hughes, K. E. Oglieve, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [41] K. E. Oglieve, R. A. Henderson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 474.
- [42] R. A. Henderson, K. E. Oglieve, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [43] R. A. Henderson, K. E. Oglieve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 767.
- [44] C. P. Casey, C. S. Yi, *Organometallics* **1991**, 10, 33.
- [45] T. H. Whitesides, J. P. Neilan, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 907.
- [46] G. K. Turner, W. Kläui, M. Scotti, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, C9.
- [47] U. T. Mueller-Westerhoff, T. J. Haas, G. F. Swiegers, T. K. Leipert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 229, zit. Lit.
- [48] A. Bond, M. Green, S. H. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1973**, 112.
- [49] R. A. Henderson, D. J. Lowe, P. Salisbury, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 489, C22.
- [50] J. A. Labinger, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1596.
- [51] M. J. Dilworth, R. R. Eady, M. E. Eldridge, *Biochem. J.* **1988**, 249, 745.
- [52] G. A. Ashby, M. J. Dilworth, R. N. F. Thorneley, *Biochem. J.* **1987**, 247, 547.
- [53] A. Hills, D. L. Hughes, N. Kashaf, M. A. N. D. A. Lemos, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1775, zit. Lit.
- [54] R. A. Henderson, K. E. Oglieve, P. Salisbury, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2479.