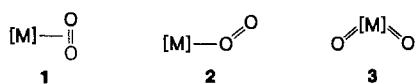


**Zur Koordination von molekularem Sauerstoff in drei repräsentativen Übergangsmetallkationen:
 FeO_2^+ , CrO_2^+ und $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}]^+ \text{**}$**

Detlef Schröder, Andreas Fiedler,
 Wolfgang A. Herrmann und Helmut Schwarz*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff für selektive Oxidationen ist in einer Vielzahl von Synthesen, industriell relevanten und biologischen Prozessen von großer Bedeutung^[1]. Besonderes Interesse verdient die übergangsmetallvermittelte Oxidation von Kohlenwasserstoffen^[2], und hierbei ist die Verwendung von molekularem Sauerstoff als eigentliches Oxidationsmittel chemisch attraktiv. Die Aktivierung eines Sauerstoffmoleküls durch einen einkernigen Übergangsmetallkomplex kann mit drei Koordinationsarten der beiden Sauerstoffatome am „nackten“ oder koordinierten Metall [M] verbunden sein (Schema 1)^[3]: 1) [M] koordiniert O₂ unter Bildung eines Side-on-Komplexes 1, der



Schema 1.

auch als Metallperoxid beschrieben werden kann; 2) die End-on-Koordination von O₂ an [M] führt zur linearen oder gewinkelten Struktur 2, die alternativ als Metallsuperoxid bezeichnet werden kann; 3) unter der Voraussetzung, daß eine hohe Oxidationsstufe für [M] energetisch zugänglich ist, führt der Bruch der O-O Bindung zu einem linearen oder gewinkelten Metalldioxid 3.

Gasphasenexperimente ermöglichen Einblicke in die fundamentalen Bindungsprinzipien von Organometallverbindungen, und Reaktivitätsstudien erlauben darüber hinaus die Abschätzung intrinsischer Eigenschaften der Übergangsmetalle und so die Aufklärung der Reaktionsmechanismen auf molekularer Ebene. In günstigen Fällen hat die so gewonnene Information direkte Implikationen für die angewandte Chemie^[4, 5]. Wir beschreiben nun die drei Prototypen von kationischen [M, O₂]⁺-Systemen, für welche die unterschiedlichen in Schema 1 gezeigten Bindungstypen mit experimentellen und theoretischen Methoden nachgewiesen werden. Wir haben die Metalle Eisen, Chrom wie auch eine hochvalente Rheniumverbindung gewählt, da diese eine wichtige Rolle in einer Vielzahl von Oxidationen spielen^[1, 2, 6, 7]. Wir konzentrieren uns auf die Konnektivitäten 1–3 und diskutieren die mechanistischen oder thermodynamischen Einzelheiten der mit diesen Metallverbindungen experimentell beobachteten Oxidationen nicht^[5].

Kürzlich wurde gezeigt, daß unter den Übergangsmetallkationen der ersten Reihe ausschließlich Fe⁺ die gekoppelte Aktivierung von molekularem Sauerstoff und von C-H/C-C-Bindun-

gen in Ionen/Molekülreaktionen von M(C₂H₄)⁺-Komplexen (M=Sc–Zn) mit O₂ ermöglicht^[8], die kationischen Olefinkomplexe von Ru–Pd und Os–Pt sind diesbezüglich ebenfalls unreaktiv^[9]. Als eine mögliche Erklärung für dieses einzigartige Verhalten des Eisens haben wir eine einfache verlaufende reversible Umwandlung der Strukturen 1 und 3 für [M]=Fe⁺ vorgeschlagen^[10]. Wie Abbildung 1 zeigt, ist auf der Potentialenergie-

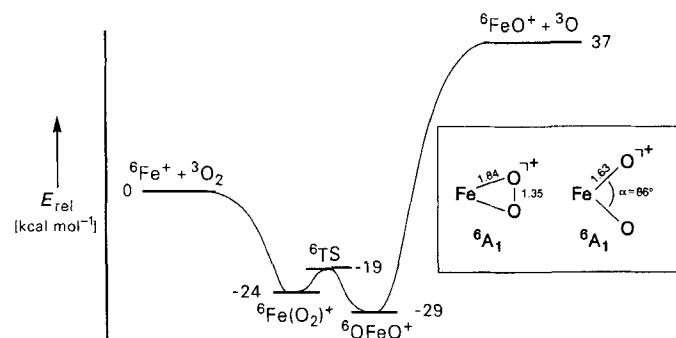
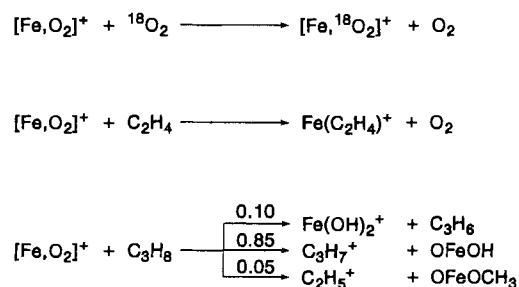


Abb. 1. Berechnete Sextett-PES für $[\text{Fe}, \text{O}_2]^+$ (${}^6\text{A}_1$); der zu FeO^+ (${}^6\Sigma^+$) + $\text{O}({}^3\text{P})$ führende Austrittskanal wurde Lit. [11, 13] entnommen. Der Einschub zeigt die Geometrien der Minima (Bindungslängen in Å und Winkel in Grad). TS = Übergangsstruktur.

hyperfläche (PES) von $[\text{Fe}, \text{O}_2]^+$ tatsächlich die spin- und symmetrieerlaubte Isomerisierung 1 \rightleftharpoons 3 möglich, und die mit diesem Prozeß verbundene Barriere beträgt nur wenige kcal mol⁻¹. Man sollte daher ein ambidentes Verhalten von $[\text{Fe}, \text{O}_2]^+$ in Ionen/Molekülreaktionen insofern erwarten, als daß das System entweder als Sauerstoffkomplex 1 oder als das entsprechende Dioxid 3 reagiert. Dies wird experimentell auch tatsächlich beobachtet (Schema 2): Während ${}^{18}\text{O}_2$ und Ethylen den



Schema 2.

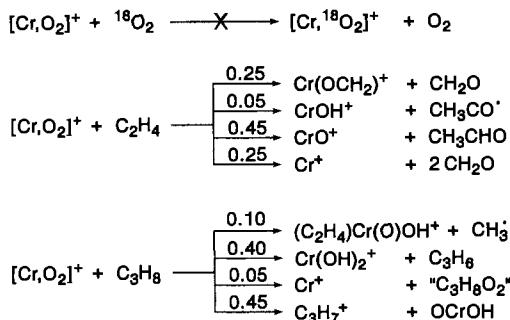
Sauerstoffliganden in $[\text{Fe}, \text{O}_2]^+$ einfach verdrängen, reagiert Propan unter Hydrid- und Methanidübertragungen und Bildung der entsprechenden Carbokationen und neutralem OFeOH bzw. OFeOCH₃. Die Tatsache, daß eine Oxidation des Olefins praktisch nicht stattfindet, wenn $[\text{Fe}, \text{O}_2]^+$ mit Ethylen reagiert, wohl aber in der Ionen/Molekülreaktion von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ mit O₂ beobachtet wird^[8], kann auf thermochemische Randbedingungen zurückgeführt werden: Da die Bindungsdissoziationsenergie BDE(Fe⁺-C₂H₄)=34.5 kcal mol⁻¹^[11] diejenige von BDE(Fe⁺-O₂) ≈ 25 kcal mol⁻¹ übersteigt, ist der Energiegewinn aus der Assoziation von C₂H₄ an Fe(O₂)⁺ so groß, daß die Exothermie zu einem schnellen Verlust des schwächer gebundenen Sauerstoffliganden führt, bevor irgendeine C–H- oder C–C-Bindungsaktivierung stattfinden kann.

* Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. D. Schröder, Dipl.-Chem. A. Fiedler
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
 Telefax: Int. +30/314-21102

Prof. Dr. W. A. Herrmann
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching
 Telefax: Int. +89/3209 3473

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert. Wir bedanken uns bei Peter B. Armentrout für einen Vorabdruck von Lit. [11].

Verbindungen mit hochvalentem Chrom werden in der organischen Synthese häufig als starke Oxidationsmittel verwendet^[6]; so ist es nicht überraschend, daß auch das Kation $[\text{Cr}, \text{O}_2]^+$, das durch Elektronenstoßionisation von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 erzeugt wurde, Ethylen und Propan unter C–H- und C–C-Bindungsaktivierung oxidiert (Schema 3)^[12]. Die Abwesenheit jeglichen Isotopenaustauschs des so gebildeten Kations $[\text{Cr}, \text{O}_2]^+$ mit $^{18}\text{O}_2$ unterstützt die strukturelle Zuordnung zu einem



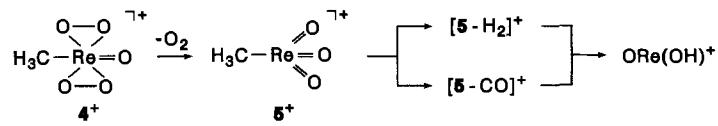
Schema 3.

Chrom(V)dioxid-Kation mit der Konnektivität 3. In Einklang mit dieser Interpretation ergeben die Rechnungen eine PES für das $[\text{Cr}, \text{O}_2]^+$ System, die sich sehr von der von $[\text{Fe}, \text{O}_2]^+$ unterscheidet: Beispielsweise entspricht das globale Minimum einem Low-spin-Chromdioxidkation $\text{Cr}(\text{O}_2)^+ ({}^2\text{B}_2)$. Die berechnete Energie von 34 kcal mol^{-1} für die Dissoziation in die Grundzustandsfragmente $\text{Cr}^+ ({}^6\text{S})$ und $\text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-)$ stimmt mit dem Literaturwert von $28 \pm 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[13] überein. Diese Dissoziation ist jedoch spinverboten und der erlaubte, energetisch ungünstigere Reaktionspfad führt zur Bildung von Singuletsauerstoff (Abb. 2). Allerdings könnte Spin-Bahn-Kopplung die Dissoziation zu den Grundzustandsfragmenten über Kurvenkreuzungen ermöglichen. Die berechneten Merkmale der PES erklären, warum das aus CrO_2Cl_2 erzeugte Kation $[\text{Cr}, \text{O}_2]^+$ nicht in der Lage ist, einen Isotopenaustausch mit $^{18}\text{O}_2$ zu vollziehen, und es in den Reaktionen mit C_2H_4 und C_3H_8 als Oxidationsmittel (Schema 3) fungiert. Was den Sauerstoffkomplex von Cr^+ betrifft, so leitet sich das energetisch tiefstliegende Isomer $\text{Cr}(\text{O}_2)^+ ({}^6\text{B}_2)$ von der Sextettfläche ab; es hat eine (lineare) End-on-Struktur 2; die BDE($\text{Cr}^+ - \text{O}_2$) beträgt nur 10 kcal mol^{-1} im Vergleich zu 24 kcal mol^{-1} für den $\text{Fe}^+ - \text{O}_2$ Komplex. Die thermodynamischen und die strukturellen Effekte können der sphärischen 3d^5 -Konfiguration des $\text{Cr}^+ ({}^6\text{S})$ -Grundzustands zuge-

schrieben werden, da der im Zuge von Spinpaarung entstehende große Verlust an Austauschenergie und die geringe radiale Ausdehnung der d-Orbitale eine kovalente Bindung mit molekularem Sauerstoff ungünstig machen.

1993 wurde der Aquakomplex von Methyl-oxo-bis(η^2 -peroxy)rhodium(vii), $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}]$ 4, isoliert und als das aktive Intermediat in der rheniumkatalysierten Epoxidierung von Olefinen durch H_2O_2 erkannt^[14, 15]. Unsere massenspektrometrischen Experimente zeigen, daß auch das Kation 4^+ zugänglich ist. Hinweise auf das Auftreten von H/D oder $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Austauschprozessen von 4^+ mit D_2O oder $^{18}\text{O}_2$ wurden nicht gefunden, was darauf hindeutet, daß die Methyl- und die Peroxygruppen in 4 im Zuge der Ionisation intakt bleiben. Bezuglich der Reaktivität gegenüber Kohlenwasserstoffen läßt die relativ hohe Ionisierungsenergie (IE) von 4 (ca. 10.2 eV)^[16] vermuten, daß Elektrontransferprozesse in Ionen/Molekülreaktionen von 4^+ mit elektronenreichen organischen Substraten dominieren. Tatsächlich findet mit Propen ($\text{IE}=9.7 \text{ eV}$)^[13] ein schneller Elektrontransfer vom Alken zu 4^+ unter Bildung von C_3H_6^+ und neutralem 4 statt. Im Gegensatz hierzu wird Ethylen ($\text{IE}=10.5 \text{ eV}$)^[13] von 4^+ fast nicht oxidiert. Die Tatsache, daß weder Propen noch Ethylen in der Lage sind, eine Sauerstoffeinheit in 4^+ zu verdrängen, deutet wiederum auf die Existenz von intakten Peroxideinheiten in 4^+ hin, da für einen schwach koordinierten Sauerstoffliganden dessen Substitution erwartet wird. Interessanterweise findet in der Gasphase keine Sauerstoffatomübertragung auf C_2H_4 und C_3H_6 statt.

Im Falle des Rheniums gebührt der unimolekularen Dissoziation von metastabilem 4^+ besondere Aufmerksamkeit: Der Verlust von molekularem Sauerstoff führt zum Methyltrioxorhenium(vii)-Kation 5^+ (Schema 4, Abb. 3); dieser Prozeß ist mit der Freisetzung von kinetischer Energie (*kinetic energy release*, KER)^[17] von ca. 80 meV begleitet, was auf eine Barriere für die Rückreaktion, das heißt die Addition von O_2 an 5^+ , hinweist. Das so erzeugte Fragment-Ion 5^+ verliert unimolekular H_2 und CO ($\Delta m=30$), wie es schon für authentisches 5^+ berichtet wurde^[18]. Die hohen Intensitäten der Signale für die anschließenden Dissoziationen lassen auf einen beträchtlichen Gehalt an innerer Energie im metastabilen, über die unimolekulare



Schema 4.

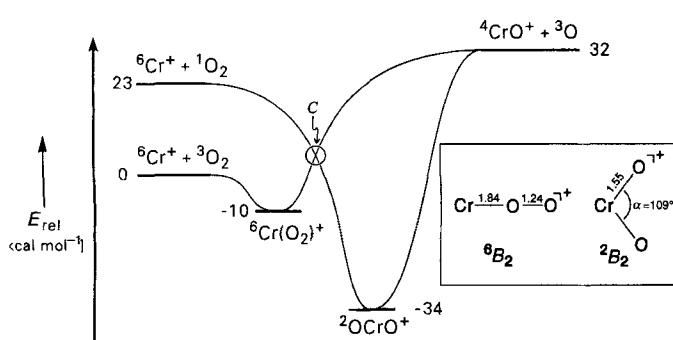


Abb. 2. Berechnete PES für $[\text{Cr}, \text{O}_2]^+$; die zu $\text{CrO}^+ ({}^4\Sigma^+)$ + $\text{O}_2 ({}^3P)$ und zu $\text{Cr}^+ ({}^6S)$ + $\text{O}_2 ({}^1D)$ führenden Austrittskanäle wurden Lit. [11, 13] entnommen. Der Einschub zeigt die Geometrien der Minima (Bindungslängen in Å und Winkel in Grad). Der eingekreiste Bereich deutet an, wo Kurvenkreuzungen C auftreten könnten.

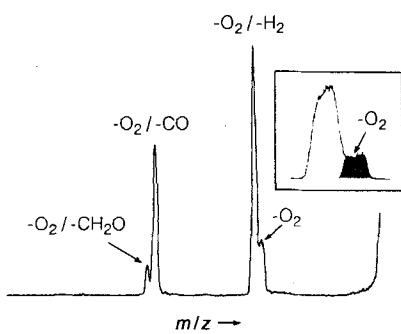


Abb. 3. Massenspektrum des durch Elektronenstoß von neutralem $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}]$ gebildeten metastabilen Ions 4^+ . Der Einschub zeigt die Form des Signals für O_2 und O_2/H Verluste im größeren Maßstab. Der schraffierte Bereich verdeutlicht die Signalverbreiterung durch die Freisetzung kinetischer Energie; dieser Einschub wurde durch die Beobachtung des unimolekularen Zerfalls in der feldfreien Region nach B(2) durch Abgleichen von $E(2)$ erhalten.

Dissoziation von **4⁺** gebildetem **5⁺** schließen. Diese Ergebnisse deuten ebenfalls auf eine substantielle Barriere für den Prozeß $\mathbf{4}^+ \rightarrow \mathbf{5}^+ + \text{O}_2$ hin. Außerdem wird für den ¹⁸O₂-Komplex des Methyltrioxorhenium-Kations [$\text{CH}_3\text{ReO}_3(^{18}\text{O}_2)$]⁺ **6⁺** unimolekular ausschließlich der Verlust des koordinierten ¹⁸O₂ beobachtet; dies belegt, daß die Bildung von [$\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}$]⁺ nicht reversibel ist. Die Existenz einer Aktivierungsbarriere für den Sauerstoffverlust in **4** ist von entscheidender Bedeutung (Abb. 4), da die zusätzlichen Liganden in **5** offensichtlich eine signifikante Barriere für die Umlagerung des hinzukommenden O₂-Liganden induzieren. Beziiglich der kondensierten Phase deuten diese Beobachtungen darauf hin, daß der Komplex **4** mit hochvalentem Zentralmetall gegenüber einem Verlust von molekularem Sauerstoff kinetisch stabil ist, da Spin-Erhaltung die Bildung von Singulett-sauerstoff erfordern würde, denn sowohl **4** als auch **5** haben Singulettgrundzustände.

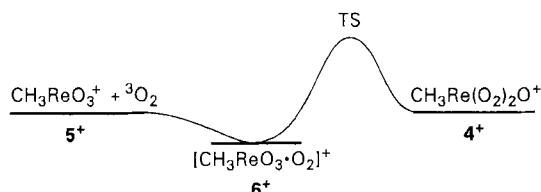
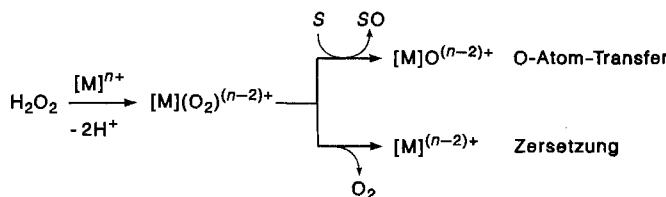


Abb. 4. Qualitative PES für die Dissoziation von $\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}^+$ **4⁺** in $\text{CH}_3\text{ReO}_3^+$ und O_2 .

Abschließend wollen wir die hier diskutierten Befunde mit dem Verhalten der Übergangsmetalle Chrom, Eisen und Rhenium gegenüber Wasserstoffperoxid in der kondensierten Phase vergleichen. Generell sind zwei unterschiedliche Reaktivitätsmuster der Metalle gegenüber H₂O₂ denkbar (Schema 5): 1) Das Metall wird zu einer hochvalenten Oxoverbindung oxidiert,



Schema 5.

oder es bildet einen Peroxokomplex; beide Spezies können ein Sauerstoffatom auf ein geeignetes Substrat S übertragen. 2) Das Metall kann Wasserstoffperoxid unter Sauerstoffbildung zersetzen. Obwohl die Gasphasenstudien nicht direkt mit Ergebnissen in der kondensierten Phase verglichen werden können, so ist doch eine interessante Parallel festzustellen, nämlich, daß Eisenverbindungen im allgemeinen die Zersetzung von H₂O₂ katalysieren und ebenfalls als Katalysatoren für die Sauerstoffaktivierung geeignet sind^[4, 5], während Verbindungen mit hochvalentem Chrom und Rhenium eher Sauerstoffatomübertragungen ohne Zersetzung der Peroxide leisten. Die besondere Rolle der Oxidationsstufe des Metalls bezüglich der Aktivierung von O₂ und der Zersetzung von H₂O₂ ist Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

Experimentelles

Für die meisten Experimente wurde ein VG ZAB/HF/AMD-604-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration (B steht für magnetischen und E für elektrischen Sektor) verwendet^[19]. Die Ionisierung der Vorläufer oder geeigneter Mi-

schungen ($\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{O}_2$, CrO_2Cl_2 , $\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{ReO}_3/^{18}\text{O}_2$) wurde entweder in einer Elektronenstoß- oder einer chemischen Ionisationsquelle durchgeführt, und die interessierenden, auf 8 keV kinetische Energie beschleunigten Ionen wurden unter Verwendung von B(1)E(1) bei einer Auflösung von $m/\Delta m \approx 3000$ massenselektiert. Unimolekulare Dissoziationen im feldfreien Raum vor B(2) wurden durch Durchstimmen dieses Sektors untersucht.

Weitere Experimente wurden mit einem bereits früher beschriebenen Spectrospin-CMS-47X-Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonanz (FTICR)-Massenspektrometer durchgeführt [20]. Ionen wurden durch Elektronenstoß (12–100 eV Elektronenergie) in der externen Ionenquelle erzeugt und in die innerhalb des supraleitenden Magneten gelegene (max. Feldstärke 7.05 Tesla) ICR-Zelle überführt. Für die Ionen/Molekülreaktionen wurden die gewünschten Ionen unter Verwendung der FERETS-Technik [21] isoliert; im Falle von $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)_2\text{O}]^+$ wurde die Mischung von ¹⁸⁵Re- und ¹⁸⁷Re-Isotopomeren von **4⁺** massenselektiert. Zur Thermalisierung der Ionen wurden Argon und Methan mehrfach zugepulst (jeweils ca. 200 Kollisionen) und wieder abgepumpt; bei der Thermalisierung erweist sich Methan als unerlässlich.

Obwohl der Dampfdruck von **4·H₂O** relativ hoch ist, ist die Handhabung der Substanz problematisch, und es müssen einige Vorkehrungen getroffen werden, um ihre spontane Zersetzung im Einlaßsystem des Massenspektrometers zu verhindern; genaue Einzelheiten hierzu werden in einem anderen Zusammenhang beschrieben werden [16]. Hier mag es genügen, darauf hinzuweisen, daß für die Experimente am Tandemmassenspektrometer **4·H₂O** mit einer Schubstange eingebracht wurde; diese Prozedur ermöglicht 3–7 Minuten lang relativ konstante Ionenströme. Die Druckmessung und das Vakuumsschutzsystem wurden während der Anwesenheit von **4** ausgeschaltet. Als Folge dieser experimentellen Umstände ist die Bestimmung des KER für den O₂-Verlust von **4⁺** weniger genau vergleichbar mit den Ergebnissen aus Standardexperimenten; im hier diskutierten Kontext ist aber weniger der Betrag als die Existenz eines KER von Bedeutung. Am FTICR-Gerät sind die Probleme, bedingt durch das andersartige Einlaßsystem, geringer. Hier wurde **4·H₂O** in einen Glasbehälter gefüllt, der in einen Wasserbad von ca. 15 °C getaucht und an die Ionenquelle angeschlossen wurde.

Die rechnerischen Studien an $[\text{Cr}, \text{O}_2]^+$ wurden ähnlich wie unsere früheren Untersuchungen zu $[\text{Fe}, \text{O}_2]^+$ durchgeführt, die in Lit. [10] und [22] genauer beschrieben sind; die Einzelheiten dieser Rechnungen und auch die experimentelle Charakterisierung von $[\text{Cr}, \text{O}_2]^+$ -Isomeren werden wir an anderer Stelle veröffentlichen [23]. Es soll nur erwähnt werden, daß die Geometrien unter Verwendung des lokalen Dichtefunktionalansatzes (LSD/DZP) des DGAUSS 2.3 Programms [24] optimiert wurden; anschließend wurden die Energien der tiefliegenden Zustände in allen Orts- und Spinsymmetrien auf dem CASPT2D-Niveau mit dem MOLCAS-2-Paket [25] berechnet. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden mit einem (14s9p4d3f)/[5s4p3d2f]-Basisatz für Sauerstoff und einem (21s1p10d6f4g)/[8s7p6d4f2g]-Basisatz für Chrom erhalten [26]. Im Fall des $[\text{Cr}(\text{O}_2)]^+$ -Komplexes erwies eine Reoptimierung der Abwinklungsmodus auf dem CASPT2D-Niveau die lineare Struktur als das Minimum, während diese auf dem LSD/DZP-Niveau eine imaginäre Frequenz enthielt.

Eingegangen am 10. Juni 1995 [Z 8081]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Massenspektrometrie · Sauerstoffaktivierung · Übergangsmetalloxide

- [1] a) E. F. Elstner, *Der Sauerstoff: Biochemie, Biologie und Medizin*, Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1990; b) D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer, *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Plenum, New York, 1993.
- [2] a) A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Boston, 1984; b) *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, (Hrsg.: P. R. Ortiz de Montellano), Plenum, New York, 1986; c) *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg. C. L. Hill), Wiley, New York, 1989.
- [3] E. C. Niederhoffer, J. H. Timmons, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 137; siehe auch: P. E. M. Siegbahn, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9096.
- [4] Übersichten zur Chemie von Übergangsmetall-Ionen in der Gasphase: a) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121; b) K. Eller, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 126, 93; c) B. S. Freiser, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 353.
- [5] Übersicht über die Reaktionen von Oxometallo-Kationen in der Gasphase: D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1973.
- [6] a) R. L. Augustine, D. J. Trecker, *Oxidation*, Dekker, New York, 1971; b) M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry (ACS Monogr.* **1990**, 186). c) J. Muzart, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 113.
- [7] a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 1; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 243.
- [8] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1420.
- [9] R. Wesendrup, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1994.

- [10] D. Schröder, A. Fiedler, J. Schwarz, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5094.
- [11] P. B. Armentrout, B. L. Kickel in *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 1.
- [12] a) D. M. Walba, C. H. DePuy, J. J. Grabowski, V. M. Bierbaum, *Organometallics* **1984**, *3*, 498; b) siehe auch: H. Kang, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5663, 7502; c) M. F. Ryan, D. Stöckigt, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9565.
- [13] Thermochimische Daten sind entnommen: a) K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4*, Van Nostrand, New York, **1979**; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1.
- [14] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157.
- [15] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *ibid.* **1991**, *103*, 1706 bzw. **1991**, *30*, 1638.
- [16] R. W. Fischer, W. A. Herrmann, H. Bock, D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [17] J. L. Holmes, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* **1980**, *5*, 383.
- [18] D. Schröder, W. A. Herrmann, R. W. Fischer, H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1992**, *122*, 99.
- [19] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 368; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5970.
- [20] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 621.
- [21] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23.
- [22] A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734.
- [23] A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [24] J. Andzelm, E. Wimmer, D. R. Salahub, Cray Research Inc., Pittsburgh, **1991**.
- [25] K. Andersson, M. P. Fülscher, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, MOLCAS version 2. University of Lund, Sweden. P.O. Widmark, IBM Sweden, **1992**.
- [26] a) P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291; b) R. Pou-Amerigo, M. Merchan, P.-O. Widmark, B. O. Roos, unveröffentlicht.

P-H-funktionelle Phosphonium-Komplexe [C₅R₅(OC)₂W=P(H)R'] (R' = tBu, sMes): Synthese, Isomerisierung und Transformation in Hydridokomplexen mit einem tBuP(H)OH-Liganden**

Wolfgang Malisch*, Ulrich-Andreas Hirth, Klaus Grün, Martin Schmeußer, Oliver Fey und Udo Weis

Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Metall-Phosphor-Doppelbindung in Phosphonium-Komplexen vom Typ [Cp(CO)₂M=PR₂] (M = Mo, W) wird zunehmend für Cycloadditionsreaktionen genutzt^[11], womit der erste Schritt für einen Einsatz dieser Verbindungen in der durch Metallkomplexe vermittelten Synthese phosphororganischer

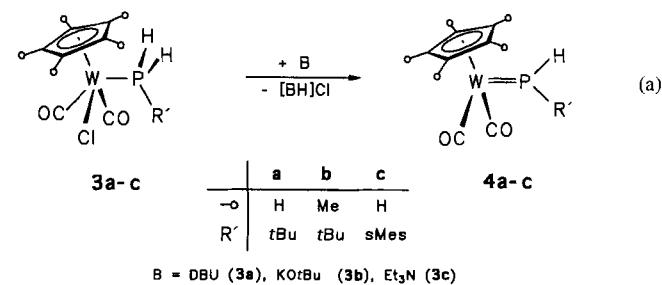
* Prof. Dr. W. Malisch, Dr. U.-A. Hirth, Dipl.-Chem. K. Grün
Dr. M. Schmeußer, Dipl.-Chem. O. Fey, Dr. U. Weis
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/8884605
E-mail: anor075@rzbox.uni-wuerzburg.de

** Phosphonium-Komplexe, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde im Rahmen des SFB 347 („Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) durchgeführt.
– 26. Mitteilung: W. Malisch, K. Grün, N. Gunzelmann, S. Möller, R. Lankat, J. Reising, M. Neumayer, O. Fey in *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, J. Sundermeyer), Vieweg, Braunschweig, **1995**, S. 183–190. sMes = Supermesityl = 2,4,6-/Bu₃C₆H₂.

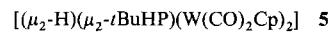
Verbindungen getan ist. Allerdings sind bei den bislang bekannten Verbindungen, die zur Stabilisierung der Doppelbindung sterisch anspruchsvolle Organo- oder Heteroatom-Substituenten am Phosphor tragen, der Additionsfähigkeit der M=P-Einheit deutliche Grenzen gesetzt^[11]. Hier versprechen Wasserstoffsubstituierte M=P-Einheiten mit sp²-hybridisiertem Phosphoratom, die als Phosphor-Analoga primärer Carben-Komplexe aufzufassen sind, einen Fortschritt^[2a, b]. Allerdings sind zusätzlich zum erhöhten Cycloadditionspotential auch Isomerisierungen unter Wasserstoffverschiebung in Betracht zu ziehen^[2c]. Außerdem ist wegen der bekannt hohen Reaktivität der P-H-Bindung mit Austausch- und Insertionsreaktionen zu rechnen^[3].

Die Existenz solcher R(H)P=M-Komplexe, die mehrfach als Intermediate bei Reaktionen P-H-funktioneller Phosphidoosmium-Komplexe postuliert wurden^[4], ist bislang nur anhand der von Schrock in komplexer Reaktion erhaltenen Verbindung [(Et₃P)₂(Me₃CCl)W=P(H)Ph] belegt^[5]. Die Ursache dafür, daß die Verbindungen so schwer zu isolieren sind, ist die hohe Reaktivität der unzureichend abgeschirmten M=P-Einheit, die, wie für den Fall von [C₅R₅(OC)₂W=P(H)Mes] (R = H, Me) mit der Bildung der Phosphiniden-Komplexe [C₅R₅(OC)₂W=PMes{W(PH₂Mes)(CO)₂C₅R₅}]^[6] nachgewiesen^[6], spontan dimerisiert.

Wie wir jetzt zeigen konnten, sind P-H-funktionelle Phosphonium-Komplexe [C₅R₅(OC)₂W=P(H)R'] zugänglich, sofern der Phosphor einen *tert*-Butyl- oder Supermesityl(sMes)-Rest trägt. Die Synthese gelingt durch Dehydrochlorierung der auf thermischen Weg aus [C₅R₅(OC)₃WCl] **1** und den primären Phosphananen R'PH₂ (R' = tBu, sMes) **2** erhaltenen Komplexe **3a–c**^[7] mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (**3a**, –78 °C), Kalium-*tert*-butylalkoholat (**3b**, –10 °C) oder Triethylamin (**3c**, 25 °C) in Toluol [Gl. (a)].



Während der Supermesitylphosphonium-Komplex **4c** als hellviolette, luftstabile Kristallpulver isolierbar ist, sind die *tert*-Butyl-substituierten Verbindungen **4a** und **4b** nur in Toluol bei –60 bzw. 0 °C ca. 3 Stunden existent (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1). **4a–c** lassen sich zweifelsfrei anhand der für W=P-Komplexe typischen Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Resonanz ($\delta = 285.5$ (**4a**), 275.1 (**4b**), 211.8 (**4c**)) und der großen ¹J(W,P)-Kopplung (571.6 (**4a**), 575.5 (**4b**), 604.0 (**4c**) Hz)^[8] charakterisieren. Bei Raumtemperatur unterliegen **4a**, **b** in Lösung einem raschen Abbau, der bei **4a** kontrolliert zum Zweikernkomplex **5**, dem formalen Produkt der Addition



des 16-Elektronen-Komplexfragments „[Cp(OC)₂WH]“ an die W=P-Einheit von **4a**, führt.

Wegen der stark herabgesetzten Reaktivität der M=P-Bindung zeigt **4c** bevorzugt Reaktion unter Beanspruchung der