

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXIX¹⁾

Isomerisierung von *cis*- und *trans*-(Alkoxy-carben)tetracarbonyl-(phosphin)metall-Komplexen und Beeinflussbarkeit des Isomerisierungsgleichgewichts

Helmut Fischer und Ernst Otto Fischer*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 19. Oktober 1973

cis-u. *trans*-(Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Komplexe, $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PR}_3)[\text{C}(\text{OR}')\text{R}'']$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{R}_3 = (\text{CH}_3)_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_3, (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3, (\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3, (\text{i-C}_3\text{H}_7)_3, (\text{C}_6\text{H}_{11})_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5, (\text{C}_6\text{H}_5)_3, (\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3, (\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3, (\text{m-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$] isomerisieren beim Erwärmen in Lösung bis zu einem Gleichgewichtszustand. Die Lage dieses Isomerisierungsgleichgewichts ist durch die Wahl des Lösungsmittels, des Zentralmetalls, der Phosphingruppe und des Carbenliganden beeinflussbar.

Transition Metal Carbene Complexes, LXIX¹⁾

Isomerism of *cis*- and *trans*-(Alkoxy-carbene)tetracarbonyl(phosphine)metal Complexes and Dependence of the Equilibrium Constants

Solutions of *cis*- and *trans*-(alkoxy-carbene)tetracarbonyl(phosphine)metal complexes, $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PR}_3)[\text{C}(\text{OR}')\text{R}'']$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{R}_3 = (\text{CH}_3)_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_3, (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3, (\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3, (\text{i-C}_3\text{H}_7)_3, (\text{C}_6\text{H}_{11})_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5, (\text{C}_6\text{H}_5)_3, (\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3, (\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_3, (\text{m-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$] on heating isomerize to an equilibrium situation. The equilibrium constants are dependent upon the solvent, the central metal, the phosphine group and the carbene ligand.

(Alkoxy-carben)pentacarbonylmetall-Komplexe reagieren bei höheren Temperaturen mit tertiären Phosphinen zu Gemischen aus *cis*- und *trans*-(Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Komplexen. Die gleichen Produkte erhält man bei photochemischer Umsetzung bei Raumtemp., während bei tiefen Temperaturen neben Zersetzungsprodukten nur die *cis*-Isomeren anfallen¹⁻⁴⁾. Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise⁵⁾, die auf eine mögliche Isomerisierung der (Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Komplexe hindeuteten.

¹⁾ LXVIII. Mitteil.: E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. 107, 657 (1974), vorstehend.

²⁾ H. Werner und H. Rascher, Inorg. Chim. Acta 2, 181 (1968).

³⁾ U. Klabunde, Dissertation, Northwestern University Evanston, Illinois, USA 1967; E. O. Fischer und U. Klabunde, unveröffentlichte Arbeiten.

⁴⁾ E. O. Fischer, H. Fischer und H. Werner, Angew. Chem. 84, 682 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 644 (1972).

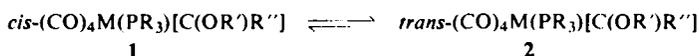
⁵⁾ S. Fontana, Dissertation Techn. Universität München 1971.

Experimentelle Ergebnisse

Beim Erwärmen einer Probe von *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triisopropylphosphin)chrom(0), $(\text{CO})_4\text{CrP}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auf 60°C beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, daß die OCH_3 - und $\text{C}_{\text{Carben}}\text{CH}_3$ -Peaks an Intensität abnehmen, während gleichzeitig in Abständen von τ 0.75 bzw. 0.27 bei tieferem Feld neue, schnell größer werdende Resonanzsignale erscheinen, die den OCH_3 - und $\text{C}_{\text{Carben}}\text{CH}_3$ -Protonen des entsprechenden *trans*-Isomeren am Oktaeder zugeordnet werden können. Nach etwa 20 Minuten hat sich ein Zustand eingestellt, bei dem das Intensitätsverhältnis einander entsprechender Signale der beiden Isomeren konstant bleibt.

Zu analogen Beobachtungen gelangt man, wenn man *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triisopropylphosphin)chrom(0) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auf 60°C erwärmt, wobei jetzt die neu erscheinenden Signale in Abständen von τ 0.75 bzw. 0.27 bei höherem Feld auftreten. Sie können ohne Schwierigkeiten den OCH_3 - und $\text{C}_{\text{Carben}}\text{CH}_3$ -Gruppen des *cis*-Isomeren zugeordnet werden. Nach abermals 20 Minuten besitzt das Intensitätsverhältnis einander entsprechender Peaks erneut einen konstanten Wert. Dieser stimmt mit demjenigen sehr gut überein, der beim Erwärmen der *cis*-Form erhalten wurde. Somit muß das beobachtete Verhalten als Isomerisierung bis zu einem Gleichgewichtszustand gedeutet werden.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man beim Erwärmen einer Reihe ähnlich gebauter *cis*- oder *trans*-(Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Komplexe.



M = Cr, W

R' = CH₃, C₂H₅

R'' = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, C₆H₅

R₃ = (CH₃)₃, (C₂H₅)₃, (n-C₄H₉)₃, (n-C₈H₁₇)₃, (i-C₃H₇)₃, (C₆H₁₁)₃, (C₂H₅)₂C₆H₅, (C₆H₅)₂C₂H₅, (C₆H₅)₃, (p-C₆H₄CH₃)₃, (p-C₆H₄F)₃, (m-C₆H₄F)₃

Eine Ausnahme bilden die (Aminocarben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Komplexe, bei denen bisher nur die *cis*-Isomeren nachgewiesen werden konnten. Die Lage des Isomerisierungsgleichgewichts erweist sich als in starkem Maße von der Art des Lösungsmittels, des Zentralmetalls, der Phosphingruppe und des Carbenliganden abhängig.

Abhängigkeit der Gleichgewichtslage

Lösungsmiteleinfluß

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage des Isomerisierungsgleichgewichts sei am Beispiel von *cis*- und *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tricyclohexylphosphin)chrom(0) aufgezeigt. Während in dem polaren Solvens Aceton ($\mu = 2.80$ D) das gegenüber der *trans*-Form polarere *cis*-Isomere überwiegt, läßt sich in dem unpolaren Hexan ($\mu = 0$ D) das gegenteilige Verhalten beobachten. Eine Mittelstellung nimmt das relativ unpolare, jedoch leicht polarisierbare Toluol ($\mu = 0.37$ D) ein (Tab. 1).

Tab. 1. *cis/trans*-Verhältnis (1 : 2) bei $(\text{CO})_4\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ im Isomerisierungsgleichgewicht bei 60°C in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	<i>cis/trans</i> -Verhältnis
Hexan	0.35
$[\text{D}_8]$ Toluol	0.55
$[\text{D}_6]$ Aceton	2.00

Daß es sich bei den Gleichgewichtsverschiebungen beim Lösungsmittelwechsel tatsächlich um reine Solvenseffekte handelt, ergibt sich aus der Tatsache, daß sich bei allen in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten Komplexen das Verhältnis der Gleichgewichtswerte in Hexan: $[\text{D}_8]$ Toluol: $[\text{D}_6]$ Aceton ungefähr wie 2:3:12 verhält.

Einfluß der Phosphingruppe

Um eine mögliche Abhängigkeit des Isomerengleichgewichts vom σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis der Phosphingruppe unter gleichzeitiger Ausschaltung unterschiedlicher sterischer Beanspruchung des Liganden zu studieren, wurde das *cis/trans*-Gleichgewicht für verschiedene *para*-substituierte Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triarylphosphin)chrom(0)-Komplexe bestimmt (Tab. 2).

Tab. 2. *cis/trans*-Verhältnis (1 : 2) von $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PR}_3)[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit vom Triarylphosphinliganden in $[\text{D}_8]$ Toluol bei 60°C

R	<i>cis/trans</i> -Verhältnis
<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	5.16
C_6H_5	4.58
<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	3.18
<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	3.30

Es zeigt sich, daß mit zunehmendem σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis das *cis/trans*-Gleichgewicht stärker auf die Seite des *cis*-Isomeren verschoben wird. Dieser Befund läßt sich wie folgt erklären: führt man neben dem in nur geringem Maße zur Rückbindung befähigten Carbenrest einen zweiten elektronenschiebenden Liganden (wie ihn die Phosphingruppe darstellt) ein, so sollte in Abhängigkeit vom zunehmenden σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis dieser Gruppe die *cis*-Stellung beider Substituenten stärker bevorzugt werden. In diesem Fall steht beiden Liganden in *trans*-Stellung jeweils eine CO-Gruppe zur Aufnahme eines erhöhten Rückbindungsanteils zur Verfügung.

Zu einem ähnlichen Ergebnis sollte man beim stufenweisen Ersatz der Phenyl- durch Äthylgruppen in Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triphenylphosphin)-chrom(0) unter alleiniger Berücksichtigung des σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnisses gelangen. Wie jedoch der Tab. 3 zu entnehmen ist, läßt sich das gegenteilige Verhalten beobachten.

Tab. 3. *cis/trans*-Verhältnis (1 : 2) von $(\text{CO})_4\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}(\text{C}_2\text{H}_5)_x[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von x ($x = 0, 1, 2, 3$) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 60°C

$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}(\text{C}_2\text{H}_5)_x$	<i>cis/trans</i> -Verhältnis
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	4.58
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	4.00
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3.33
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1.94

Dies dürfte auf eine Zunahme der Raumbeanspruchung des Phosphinliganden beim stufenweisen Wechsel von Triphenylphosphin zu Triäthylphosphin zurückzuführen sein, da nach röntgenographischen Befunden⁶⁾ Triäthylphosphin wegen der freien Rotation der Äthylgruppe um die P—C- und der Methylgruppe um die C—C-Bindung mehr Raum beansprucht als der Triphenylphosphinligand, für den eine Röntgenstrukturanalyse⁷⁾ eine „propellerartige“ Einstellung der Phenylgruppen in Bezug auf die Cr—P-Achse erbrachte.

Diese Deutung — Überwiegen des sterischen über den in entgegengesetzter Richtung wirkenden elektronischen Effekt — wird durch die in Tab. 4 für Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trialkylphosphin)chrom(0) zusammengestellten Werte gestützt.

Tab. 4. *cis/trans*-Verhältnis (1 : 2) von $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PR}_3)[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit vom Trialkylphosphinliganden in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 60°C

PR_3	<i>cis/trans</i> -Verhältnis
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	2.98
$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1.94
$\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	1.84
$\text{P}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	1.78
$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	0.59
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	0.55

Entsprechend ihrem Aufbau lassen sich die verwendeten Trialkylphosphine PR_3 in drei Gruppen einteilen, je nachdem, ob das an den Phosphor gebundene Kohlenstoffatom ein primäres ($\text{R} = \text{CH}_3$), sekundäres (z. B. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$) oder tertiäres [z. B. $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$] C-Atom ist. Diese Klassifizierung spiegelt auch Tab. 4 deutlich wieder. Obwohl innerhalb der Gruppen sehr stark variiert wurde (z. B. $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$), verändert sich das *cis/trans*-Verhältnis nur geringfügig, während andererseits beim Wechsel von einer Gruppe zur anderen starke Gleichgewichtsverschiebungen eintreten. Trotz einer Zunahme der Basizität der Phosphine beim stufenweisen Übergang von Trimethylphosphin zu Tricyclohexylphosphin stellt man

⁶⁾ G. Huttner, persönliche Mitteilung.

⁷⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, Chem. Commun. 1966, 814.

ein Absinken des *cis/trans*-Verhältniszerts fest, bedingt durch wachsende räumliche Ausdehnung des Phosphinliganden, wobei hier wiederum der Substitutionsgrad des an den Phosphor gebundenen Kohlenstoffatoms die entscheidende Rolle spielt.

Einfluß des Carbenliganden

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man, wenn man die Phosphingruppe konstant hält und den Carbenliganden verändert, wie dies die in Tab. 5 zusammengestellten Werte zeigen. Auch hier verursacht eine Volumenzunahme trotz gleichzeitigem Ansteigen des σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnisses ein Absinken des *cis/trans*-Verhältniszerts.

Tab. 5. *cis/trans*-Verhältnis (1 : 2) von $(\text{CO})_4\text{CrP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3[\text{C}(\text{OR}')\text{R}'']$ im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit vom Carbenliganden in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 60°C

$\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$	<i>cis/trans</i> -Verhältnis
$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	1.84
$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	1.15
$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{i-C}_3\text{H}_7$	0.45
$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1.06
$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$	2.00

Einfluß des Zentralmetalls

Ersetzt man in einigen Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tributylphosphin)chrom(0)-Komplexen das zentrale Chromatom durch das wesentlich voluminösere Wolframatom, so sollte sich wegen der damit verbundenen Verringerung der gegenseitigen sterischen Behinderung eine Verschiebung des Gleichgewichts zum *cis*-Isomeren hin beobachten lassen. Die gemessenen Werte stimmen mit dieser Erwartung sehr gut überein (Tab. 6).

Tab. 6. *cis/trans*-Verhältnis (1 : 2) von $(\text{CO})_4\text{MP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3[\text{C}(\text{OR}')\text{R}'']$ im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit vom Zentralmetall in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 60°C

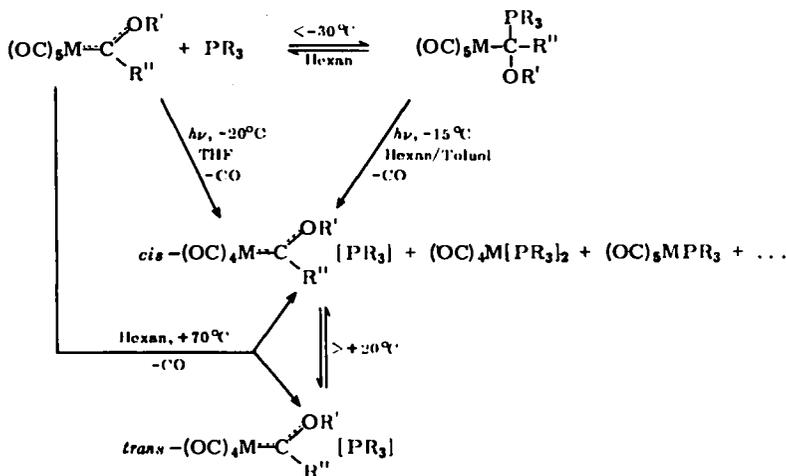
M	$\text{C}(\text{OR}')\text{R}''$	<i>cis/trans</i> -Verhältnis
Cr	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	1.84
W	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	11.5
Cr	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1.06
W	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	4.18

Diskussion

Die beim Erwärmen von *cis*- oder *trans*-(Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Komplexen in Lösung sich einstellenden dynamischen Isomerisierungsgleichgewichte sind sehr leicht durch die Wahl des Lösungsmittels zu beeinflussen, wobei mit zunehmender Polarität des Solvens das *cis*-Isomere bevorzugt stabilisiert wird.

Weiterhin läßt sich das Isomerenverhältnis im Gleichgewichtszustand durch sterische und elektronische Veränderungen der Liganden sowie der Größe des Zentralmetallatoms verschieben. Dabei üben im allgemeinen Veränderungen der Raumbeanspruchung der Substituenten den entscheidenden Einfluß aus. Allein in den Fällen, in denen die Volumvergrößerung in zu großem Abstand vom Oktaederzentrum erfolgt, überwiegen elektronische die sterischen Effekte.

Die Tatsache, daß bei der photochemischen Umsetzung von (Alkoxy-carben)pentacarbonylmetall-Komplexen mit tertiären Phosphinen bei tiefen Temperaturen lediglich die *cis*-(Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Verbindungen entstehen, bei Raumtemperatur jedoch Gemische aus den *cis*- und den *trans*-Isomeren — allerdings nicht die Gleichgewichtsgemische, sondern die *cis*-Form angereichert enthaltende Proben — spricht dafür, daß im primären Darstellungsschritt bei Raumtemperatur ebenfalls nur die *cis*-Form entsteht. Diese isomerisiert dann teilweise zur *trans*-Form. Bei der thermischen Darstellung der (Alkoxy-carben)tetracarbonyl(phosphin)metall-Komplexe dürfte die Reaktion sehr wahrscheinlich ähnlich verlaufen. Da jedoch die Isomerisierungsgeschwindigkeit bei erhöhten Temperaturen wesentlich größer ist als die Darstellungsgeschwindigkeit, erhält man in diesem Fall das Gleichgewichtsgemisch. Somit sollte sich die Reaktion von (Alkoxy-carben)pentacarbonylmetall-Verbindungen mit tertiären Phosphinen unter Heranziehung von Untersuchungen^{8,9)} über den nucleophilen Angriff des Phosphins am Carbenkomplex durch folgendes Gleichungssystem zusammenfassen lassen:



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn — Bad Godesberg, der *Deutschen Advance Production GmbH*, Weinheim, sowie Herrn Dr. *Bogdanović*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn Dr. *F. R. Kreißl* sind wir für die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren sehr verbunden.

⁸⁾ *F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber.* **106**, 1262 (1973).

⁹⁾ *E. O. Fischer und H. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.*

Experimenteller Teil

a) Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ erfolgte mit einem Varian A-60 Modell, ausgerüstet mit dem Zusatz V-6040.

b) Die *Darstellung der Ausgangsverbindungen* wird in l. c.¹⁾ geschildert.

c) Zur *Bestimmung des Isomerengleichgewichts* werden in einem NMR-Röhrchen ca. 0.3 ml einer 10–15proz. Lösung von *cis-* bzw. *trans*-(CO)₄M(PR₃)[C(OCH₃)R''] in [D₈]-Toluol, [D₆]Aceton oder Hexan 30 min auf 60°C erwärmt. Anschließend nimmt man in Abständen von jeweils einer Minute mindestens 10mal das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des Bereichs auf, der das OCH₃-Signal sowohl des *cis-* als auch des *trans*-Isomeren enthält. Zur Auswertung bildet man das Verhältnis aus den Peakhöhen der OCH₃-Signale der *cis-* und *trans*-Form. Der Gleichgewichtswert ergibt sich dann als Mittelwert aus diesen Verhältniszahlen.

Bei (CO)₄CrP(n-C₄H₉)₃[C(OC₂H₅)CH₃] verfährt man analog, bildet jedoch das Verhältnis aus den C_{Carben}CH₃-Signalen des *cis-* und *trans*-Isomeren.

Die Genauigkeit der Verhältniswerte beträgt ca. ± 5%.

[387/73]