

Stöchiometrische und katalytische Reaktionen von Fumar- und Maleinsäureestern mit chiralen Hydridometall-Clustern

Hans-Thomas Schacht und Heinrich Vahrenkamp*

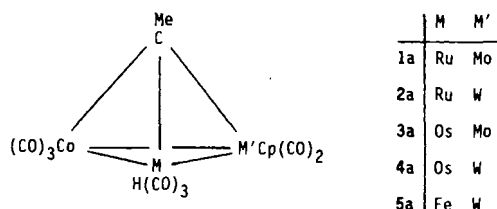
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 31. Mai 1989

Key Words: Clusters, hydrido metal / Olefin reactions

Die Cluster $(\mu_3\text{-MeC})\text{MCoM}'\text{Cp}(\text{CO})_2\text{H}$ mit $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ und $\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$ (**1a–4a**) reagieren mit Fumarsäure-dimethylester und Maleinsäure-dimethylester zum gleichen Produkt (**1b–4b**). Dieses resultiert aus der diastereospezifischen Einschlebung der C–C-Doppelbindung in die Metall-Wasserstoff-Funktion mit nachfolgender CO-Substitution unter Ausbildung eines metallacyclischen Fünfringes, wie durch Kristallstrukturanalyse der RuCoW - und OsCoW -Verbindungen **2b** und **4b** belegt wurde. Deuterierungsexperimente lassen auf einen raschen Austausch zwischen dem Cluster-Olefin-Insertionsprodukt und seinen freien Komponenten schließen. Mit CO oder PPh_3 wird aus dem Addukt der Maleinsäure-methylester freigesetzt, eine Hydrierung mit H_2 ist nicht zu erzielen. Katalytische Mengen des RuCoMo - bzw. RuCoW -Clusters bewirken mit sehr hohen Umsatzzahlen die Umwandlung verschiedener Fumarsäureester in die entsprechenden Maleinsäureester. Der Verlauf der katalytischen Reaktion ist mit Hilfe der stöchiometrischen Umwandlungen und ihrer Produkte vollständig zu beschreiben.

Von den Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen gehört die Hydrierung von Olefinen zu den wichtigsten und bestuntersuchten. Dies gilt auch bei Katalyse durch Organometall-Cluster^{1,2)}. Wir haben dies an der Cluster-katalysierten Hydrierung olefinischer Kohlenwasserstoffe erprobt³⁾ und versucht, mit chiralen Clustern optische Induktion bei



der Hydrierung prochiraler Aminosäure-Vorstufen zu erzielen⁴⁾. Dabei fanden wir, daß 2-Acetamidoacrylsäure-methylester an die Cluster **1a–4a** zwar diastereospezifisch angelagert, in ihrer Gegenwart aber nicht katalytisch hydriert wird. In dem Bemühen, auch zu katalytischen Reaktionen zu kommen, haben wir dann die olefinischen Substrate variiert und den Cluster **5a** in die Untersuchungen mit einbezogen. Über die dabei erzielten Ergebnisse mit olefinischen Dicarbonsäurederivaten berichtet die vorliegende Arbeit.

Stoichiometric and Catalytic Reactions of Fumaric and Maleic Esters with Chiral Hydrido-Metal Clusters

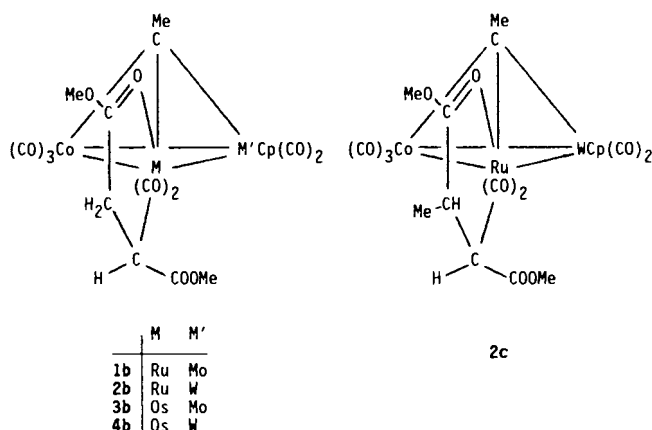
The clusters $(\mu_3\text{-MeC})\text{MCoM}'\text{Cp}(\text{CO})_2\text{H}$ with $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ and $\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$ (**1a–4a**) react with methyl fumarate and maleate to form the same products (**1b–4b**). These result from the diastereospecific insertion of the C–C double bond into the metal-hydrogen function with subsequent CO elimination and formation of a metallacyclic five membered ring, as shown by crystal structure determinations of the RuCoW and OsCoW compounds **2b** and **4b**. Deuteration experiments point to a rapid exchange between the cluster olefin insertion product and its free components. CO or PPh_3 liberate methyl maleate from the adducts, hydrogenation with H_2 cannot be achieved. Catalytic amounts of the RuCoMo or RuCoW cluster affect the conversion of various fumaric esters to the corresponding maleic esters with high turnover numbers. The course of the catalytic reaction can be completely derived from the stoichiometric reactions and their products.

Stöchiometrische Umsetzungen

Bei den zuvor beschriebenen Versuchen mit Abkömmlingen der Acrylsäure⁴⁾ hatte sich angedeutet, daß zur Gewinnung stabiler Reaktionsprodukte zwischen dem Cluster und dem Substrat das letztere zwei funktionelle Gruppen tragen muß. Eine davon (zuvor die Carboxyfunktion) aktiviert das Olefin für die Insertion in die Metall-Wasserstoff-Funktion, die andere (zuvor die Amidofunktion) muß so positioniert sein, daß sie durch Koordination die stabilisierende Bildung eines Metallacyclus ermöglicht. Da letztere Aufgabe auch von einer Carboxyfunktion übernommen werden kann, konzentrierten wir die Untersuchung auf olefinische Dicarbonsäurederivate. Dabei blieben die Umsetzungen von **1a** oder **2a** mit alkyl- oder arylsubstituierten Methylene-malonsäureestern, Muconsäureestern, Maleinsäureanhydrid, Fumaroyldichlorid bzw. Fumarodinitril und Butindicarbonsäureestern ohne Erfolg. Auch der eisenhaltige Cluster **5a** setzte sich unterhalb seiner Zersetzungstemperatur nicht mit diesen und den unten erfolgreich verwendeten Diestern um.

Zum Ziel führten die Reaktionen von **1a–4a** mit Fumar- und Maleinsäureestern. Bei stöchiometrischer Reaktionsführung in einer Wasserstoffatmosphäre entstand in allen vier Fällen jeweils der gleiche Produktcluster in vergleichbarer Ausbeute, unabhängig davon, ob von Fumarsäure- oder Maleinsäure-dimethylester ausgegangen wurde. Die

Bildung der Produkte **1b–4b** ist so zu verstehen, daß die olefinische C=C-Doppelbindung in die Metall-Wasserstoff-Bindung eingeschoben wird, und daß dann das Sauerstoffatom einer Carboxylgruppe einen CO-Liganden am gleichen Metallatom ersetzt. Wie mit 2-Acetamidoacrylsäuremethylester⁴⁾ resultiert dabei ein metallacyclischer Fünfring, diesmal mit M–C–C–C–O-Abfolge, dessen energetische Begünstigung wesentlich für die Stabilität des Produkts ist. Das damit bestätigte Stabilisierungsprinzip wurde dann durch eine „erlaubte“ Variation am Fumarsäureester verifiziert: mit Methylfumarsäure-dimethylester lieferte **2a** ganz analog das Produkt **2c**. Entsprechend der höheren Inertheit osmiumhaltiger Verbindungen verlangt die Bildung von **3b** und **4b** etwas schärfere Bedingungen als die von **1b** und **2b**, dafür sind die Cluster-Olefin-Addukte aber auch thermisch belastbarer.



Speziell **1b** und **2b** konnten nicht in Lösung aufbewahrt oder chromatographiert werden. Unter teilweiser Zersetzung (die das nötige CO liefert) gingen sie langsam wieder in **1a** bzw. **2a** und Fumarsäure-dimethylester über. Erwartungsgemäß spaltete **2b** dann auch unter 2 bar CO-Druck deutlich schneller den olefinischen Liganden wieder ab als sein Analogon, das vom 2-Acetamidoacrylsäure-methylester abgeleitet ist. Inerter in Bezug auf ihre Zerlegung durch CO waren wiederum die osmiumhaltigen Produkte **3b** und **4b**. Einer sauberen Spaltung unterlag dagegen der Cluster **4b** mit Triphenylphosphan. Das Olefin wurde verdrängt, und es entstand das Cluster-Phosphanderivat **4d**. Dieses war durch CO-Substitution aus **4a** nicht zugänglich⁵⁾, womit noch einmal belegt wird, daß die olefinischen Liganden in **1b–4b** weniger fest gebunden sind als ein CO-Ligand. In allen Fällen lag das wieder abgespaltene Olefin in Form des Fumarsäureesters vor.

Eine Hydrierung des Fumar- bzw. Maleinsäureesters konnte in diesem System nicht erzielt werden. Dies ging schon daraus hervor, daß für die Darstellung der Addukte eine H₂-Atmosphäre vorteilhaft war. Es zeigte sich darin, daß die Olefinabsaltungen durch CO unter CO/H₂-Druck sauberer abliefen. Und es bestätigte sich bei der vollständigen hydrogenolytischen Zerstörung von **4b**, die 100°C und 80 bar H₂ verlangte, wobei sich unter den organischen Substanzen in der Reaktionsmischung keines der möglichen Hydrierungsprodukte des Fumar- bzw. Maleinsäureesters fand.

Konstitution der Produkte

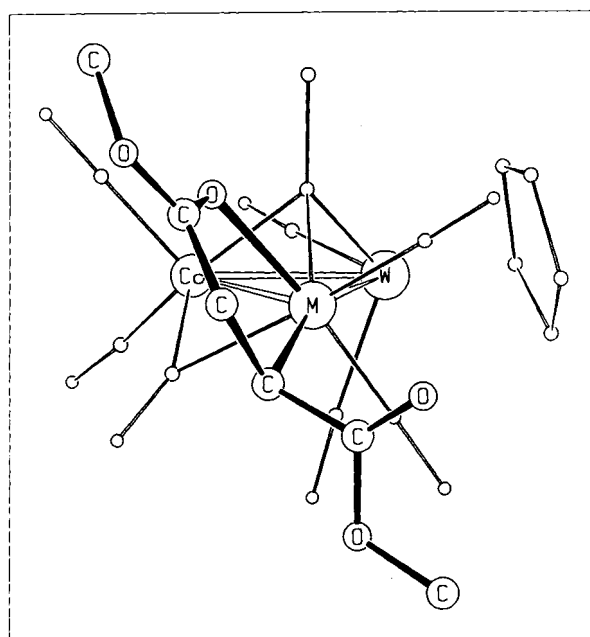
Nach Kenntnis der metallacyclischen Insertionsprodukte des Acetamidoacrylsäureesters⁴⁾ war aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) der Produkte **1b–4b** und **2c** ihre wahrscheinliche Konstitution abzuleiten. Erwähnenswert sind hierzu die getrennten NMR-Signale für die beiden Ester-Methylgruppen und das Auftreten von drei Resonanzen für die ringständigen C–H-Einheiten. Letztere zeigen Multiplettsstrukturen, wie sie für solche Ringe nicht untypisch sind^{6,7)} und die sich z. T. mit den Methylresonanzen überlagern. Für den Fall **2b** wurden die Multipletts bei 500 MHz vollständig aufgelöst und für die anderen Fälle dann durch Spektrensimulation analysiert. Auch die in der Formel angegebene Konstitution von **2c** (Methylgruppe am β-C-Atom des Rings) geht eindeutig aus dem ¹H-NMR-Kopplungsmuster hervor, das die Alternative (am α-C-Atom) ausschließt.

Die leichte Umkehrbarkeit der Olefin-Insertion zeigte sich auch an der Empfindlichkeit der Produkte **1b–4b** in Lö-

sung. Die Insertionsprodukte enthalten wieder (vgl. vorstehende Arbeit⁴⁾) mehrere Asymmetriezentren, die für **1b–4b** zwei

Tab. 1. IR- (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (C_6D_6 , int. TMS, ppm, Hz) der neuen Komplexe

Nr.	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\mu_3\text{-CMe})$ $\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{CO}_2\text{Me})$	δ/J (CH, Ring)
1b	2092 ss, 2051 m, 2022 sst,	3.71	3.68	3.05 DD/18.8/8.0
	2007 sst, 1976 sst, 1958 st,	4.92	2.89	3.41 DD/18.8/3.4
	1893 m, 1816 m, 1679 s,			3.61 DD/8.0/3.4
	1626 m, 1536 s			
2b	2072 ss, 2042 m, 2011 sst,	3.71	3.58	3.07 DD/18.7/7.7
	2001 sst, 1976 st, 1961 m,	4.90	2.91	3.43 DD/18.7/3.3
	1890 s, 1817 s, 1676 s,			3.57 DD/7.7/3.3
	1624 s, 1549 m			
3b	2092 s, 2056 m, 2021 sst,	3.76	3.73	3.05 DD/19.0/8.1
	1998 sst, 1977 st, 1950 m,	4.93	2.84	3.51 DD/19.0/3.8
	1894 s, 1811 m, 1685 s,			3.63 DD/8.1/3.8
	1608 m, 1404 s			
4b	2095 ss, 2049 m, 2012 sst,	3.73	3.70	3.08 DD/23.5/7.5
	1995 sst, 1974 st, 1946 m,	4.94	2.86	3.53 DD/23.5/3.0
	1884 s, 1812 s, 1686 m,			3.62 DD/7.5/3.0
	1620 m, 1534 s			
2c	2082 s, 2044 st, 2019 sst,	3.73	3.54	3.41 D/3.2
	2005 sst, 1972 st, 1956 st,	4.91	2.92	3.79 DQ/7.1/3.2
	1882 s, 1816 m, 1682 s,			1.24 D/7.1 (CH_3)
	1615 s, 1557 s			
4d	2053 s, 2042 m, 1995 m,	4.08 D/4.1	$\delta(\text{H})$ -14.91 D/7.3	
	1971 sst, 1953 sst, 1937 st,	4.61	$(J_{\text{HW}} = 23.8)$	
	1918 m, 1905 m, 1888 m,		$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.35 M	
	1861 s, 1803 ss			

Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstrukturen von **2b** ($\text{M} = \text{Ru}$) und **4b** ($\text{M} = \text{Os}$). Kleine Kreise: C- und O-AtomeTab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel in **2b** ($\text{M} = \text{Ru}$) und **4b** ($\text{M} = \text{Os}$)

	Abstand		Winkel		
	2b	4b	2b	4b	
M-Co	267.4(2)	266.8(2)	M-Co-W	70.4(1)	69.9(1)
M-W	306.1(1)	304.5(1)	Co-W-M	55.4(1)	55.4(1)
Co-W	263.4(1)	264.4(1)	W-M-Co	54.2(1)	54.7(1)
M-C _{ap}	223(1)	218(1)	O-M-C _a	78.1(3)	77.5(3)
Co-C _{ap}	194(1)	196(1)	M-C _a -C _β	107.2(7)	108.9(6)
W-C _{ap}	198(1)	200(1)	M-C _a -C _{ester}	110.5(6)	111.0(6)
M-C _a	222(1)	220(1)	C _β -C _a -C _{ester}	112(1)	111(1)
C _a -C _{ester}	147(1)	150(1)	C _a -C _β -C _{acyl}	113(1)	111(1)
C _a -C _β	152(1)	155(1)	C _β -C _{acyl} -O _{Me}	116(1)	117(1)
C _β -C _{acyl}	146(1)	147(1)	C _β -C _{acyl} -O	123(1)	122(1)
C _{acyl} -O _{Me}	131(1)	130(1)	O-C _{acyl} -O _{Me}	122(1)	121(1)
C _{acyl} -O	123(1)	124(1)	M-O-C _{acyl}	115.0(6)	116.5(6)
M-O	217.2(5)	217.6(5)			

und für **2c** vier Diastereomerenpaare zulassen. Es ist bemerkenswert, daß die Spektren und die Strukturbestimmungen (s. u.) keinerlei Hinweis darauf geben, daß mehr als ein Diastereomer (mit dem dazugehörigen spiegelbildlichen Isomer) gebildet wird. Die geometrische und elektronische Reaktionskontrolle ist also hier, ganz analog wie bei den Reaktionen des Acetamidoacrylsäureesters, vollkommen eindeutig. Argumente dazu, die die Situation allerdings nicht wirklich verständlich machen, wurden in der vorstehenden Arbeit⁴⁾ diskutiert.

Zur Sicherstellung der Konstitution und zur Erklärung des unterschiedlichen katalytischen Verhaltens wurden von den beiden homologen Clustern **2b** und **4b** die Kristallstrukturen bestimmt. Deren Ergebnis ist, daß die Substanzen isomorph sind und die Molekülformen fast übereinstimmen, wie Abb. 1 zeigt und wie Tab. 2 zahlenmäßig erfaßt.

Im einzelnen fällt auf, daß die meisten molekularen Details von **2b** und **4b** sehr ähnlich zu denen des analogen, vom Acetamidoacrylsäureester abgeleiteten Komplexes⁴⁾ sind. So sind wieder alle drei vom Atom M (= Ru, Os) ausgehenden zentralen Bindungen (M-Co, M-W, M-C_{ap}) ungewöhnlich lang, so wird wieder an M eine nahezu oktaedrische Koordinationsgeometrie (ohne Berücksichtigung der Metall-Metall-Bindungen) aufgespannt, und bei den Valenzwinkeln im metallacyclischen Fünfring müssen die nahe-120°-Winkel an den sp²-Atomen C_{acyl} und O wieder den sehr kleinen O-M-C_a-Winkel kompensieren, während die Ringwinkel an C_a und C_β erwartungsgemäß nahe beim Tetraederwert liegen.

Bezüglich der Bindungsverhältnisse im Ring zeigt der M-C_a-Abstand (ca. 221 pm) eine normale σ -Bindung an⁸⁾. Der M-O-Abstand (ca. 217 pm) ist 5 pm länger als im Acetamidoacrylsäureester-Derivat, was auf eine schwächere

M-O-Wechselwirkung schließen läßt. Er entspricht aber dem in einem Komplex des Typs Os₃(CO)₉(SnR₂)[μ -C(CO₂Me)CH₂CO₂Me]⁹⁾ (216 pm). Entsprechend der schwächeren M-O-Beziehung ist die C_{acyl}-O-Bindung mit ca. 124 pm genau so kurz wie in freien Estern¹⁰⁾, und die C_{acyl}-O_{Me}- und C_β-C_{acyl}-Bindungen zeigen mit ca. 131 bzw. 147 pm die typischen Verkürzungen für diese Bindungen durch die Delokalisation in der Estergruppe. Bei interner Skalierung mit der freien Estergruppe in **2b** und **4b** wird ein geringfügiger Unterschied der Bindungssituation darin deutlich, daß in letzterer der C=O-Abstand ca. 120 pm, der C-O_{Me}-Abstand ca. 135 pm und der C_a-C_{ester}-Abstand ca. 149 pm beträgt.

Aus dem Vergleich von **2b** und **4b** ergibt sich ein geringfügiger, aber signifikanter Unterschied der Strukturen: Mit

Ausnahme von M–O sind alle von M (= Ru, Os) ausgehenden Bindungen in der Osmiumverbindung um 1–2 pm kürzer als in der Rutheniumverbindung. Dies mag ein Ausdruck der Radienkontraktion zwischen der zweiten und dritten Übergangsreihe sein, es kann aber auch bedeuten, daß alle diese Bindungen (M–M und M–C) in der Osmiumverbindung stabiler sind. Dies wäre in Einklang mit der größeren thermischen Stabilität von letzterer, und es könnte erklären, daß sie im Gegensatz zur Rutheniumverbindung nicht katalytisch aktiv ist (s. u.). Es sei aber betont, daß diese an der Grenze der Meßgenauigkeit liegenden Beobachtungen nicht der einzige Grund für die hier wie sonst ungewöhnlich hohe Inertheit der Osmiumverbindungen sein können.

Katalytische Reaktionen

Die Entstehung der gleichen Produktcluster aus den Reaktionen des Fumar- und Maleinsäureesters sowie die dabei gemachten mechanistischen Beobachtungen (s. o.) machten es wahrscheinlich, daß die Ausgangscluster die Umwandlung des Maleinsäureesters in den thermodynamisch stabileren Fumarsäureester bewirken können. Wir untersuchten deshalb, ob dies auch katalytisch geschehen kann. Die Umwandlung ist von historischer Bedeutung in der Chemie: A. v. Bayer benutzte vor 100 Jahren erstmals den Begriff der *cis*- und *trans*-Isomere für die bis dahin als fumaroide und maleinoide Olefine bezeichneten Alkene¹¹⁾, in Folge des 13 Jahre davor von van't Hoff beschriebenen Phänomens¹²⁾. Die Umwandlung ist auch von großer technischer Bedeutung, denn 25% des durch *n*-Butan-Oxidation gewonnenen Maleinsäureanhydrids werden in späteren Produktionsschritten in Fumarsäurederivate übergeführt¹³⁾.

Es zeigte sich, daß die rutheniumhaltigen Cluster **1a** und **2a** recht gute Katalysatoren für die Umwandlung von Maleinsäureestern in Fumarsäureester sind. Durch quantitative NMR-Messung im zugeschmolzenen Rohr ergab sich für den unverdünnten Methylester mit 0.3 Mol-% Katalysator eine Halbwertszeit der Umwandlung von 1.3 h bei 30°C. Wie Tab. 3 zeigt, ordnet sich dieser Wert auf der guten Seite der technisch angewendeten Katalysatoren ein. Er ist um den Faktor 3 schneller als der für die häufig angewendete Säure HI, und er wird nur von dem für den Hydridorhodium-Katalysator übertroffen. Der osmiumhaltige Cluster **4a** reagiert dagegen so langsam und unter Zersetzung mit

dem Maleinsäureester, daß die Reaktion vor Erreichen der Halbwertszeit abbricht und kaum als katalytisch bezeichnet werden kann. Da auch der eisenhaltige Cluster **5b** überhaupt nicht mit den Estern reagiert, ist typischerweise wieder das Ruthenium als Element der zweiten Übergangsreihe als für die Katalyse verantwortlich auszumachen.

Um zu zeigen, daß **1a** allgemein an Maleinsäureestern eine Isomerisierung bei milden Bedingungen katalysiert, wurde der Cluster mit verschiedenen im Handel erhältlichen Estern umgesetzt. Auch hier zeigte sich die Überlegenheit gegenüber den bisher beschriebenen Katalysatoren [die Verbindung $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3$ ist bisher nur beim Methylester angewandt worden]. Wie Tab. 4 zeigt, werden die Halbwertszeiten für die Isomerisierungen entsprechend dem Raumanspruch der Estergruppierungen größer. Zusätzlich tritt beim Allylester eine Nebenreaktion unbekannter Art ein. Die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren **1a** und **2a** ist damit unter Beweis gestellt, wenngleich ihre nicht triviale Synthese ihrer praktischen Anwendung im Wege stehen dürfte.

Tab. 4. Halbwertszeiten zur katalytischen Isomerisierung verschiedener Maleinsäureester mit **1a**

Maleinsäure-dialkylester	t_H [min]
Methylester	80
Ethylester	170
<i>n</i> -Butylester	115
Isopropylester	150
Allylester	205

Die Tatsache, daß die katalytischen Reaktionen der Cluster **1a** und **2a** unter milderer Bedingungen ablaufen als ihre stöchiometrischen Reaktionen (s. o.), ist das stärkste Indiz dafür, daß die Cluster als Ganzes und nicht Bruchstücke davon die katalytisch aktiven Spezies sind. Diese Tatsache führt auch zwanglos zu einer Aussage über den Ablauf des katalytischen Prozesses: Wie sich schon aus der statistischen Inkorporation des Deuteriums (s. o.) ergab, muß als kurzlebige Zwischenprodukt der für Insertionsreaktionen typische σ -Alkyl-Komplex existieren, in dem eines der vormaligen olefinischen C-Atome an das Ruthenium geknüpft ist. Durch CO-Abspaltung und Bildung des Metallacyclus kann dieses Zwischenprodukt zu **1b** und **2b** stabilisiert werden, durch spontanen Zerfall liefert es das stabilere Olefin in Form des Fumarsäureesters.

Es ist nicht auszuschließen, daß die Produkte **1b** und **2b** auch Zwischenstufen im Katalysezyklus sind. Denn sie katalysieren die Isomerisierung mit der gleichen Halbwertszeit wie **1a** und **2a**. In die gleiche Richtung weist die Beobachtung, daß in einer CO-Atmosphäre (verhindert die Bildung von **1b** und **2b**) die Halbwertszeit bei 30°C auf 4 Stunden ansteigt. Gleichmaßen ist das PPh_3 -Derivat von **2a** um den Faktor 50 weniger aktiv als **2a**, gemäß der Tatsache, daß PPh_3 das Olefin aus dem Cluster verdrängt (s. o.). Die Annahme, daß die Cluster analog zu dem Katalysator HI nur durch ihre Säurefunktion aktiv sind, wird durch die Nicht-Aktivität von **4a** und **5a** widerlegt. Denn diese sind

Tab. 3. Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Katalysatoren zur Maleinsäureester/Fumarsäureester-Isomerisierung

Katalysator	t_H [h]/(T)	k_K [s ⁻¹]
ohne Katalysator ¹⁴⁾	– (30°C)	1.5×10^{-13}
4a	220 (80°C)	8.9×10^{-7}
Fumaroylchlorid ¹⁵⁾	120.0 (30°C)	1.6×10^{-6}
3-Brom-3-phenyldiazirin ¹⁴⁾	24.0 (30°C)	8.0×10^{-6}
HI ¹⁶⁾	4.0 (30°C)	4.8×10^{-5}
PPh_3 /Piperidin ¹⁷⁾	1.5 (80°C)	1.3×10^{-4}
1a oder 2a	1.3 (30°C)	1.5×10^{-4}
$\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3$ ¹⁸⁾	0.1 (30°C)	2.0×10^{-3}

vergleichbar acid wie **1a** und **2a**, und allgemein sind Hydrido-eisen-Verbindungen acider als die analogen Hydridoruthenium und -osmium-Verbindungen¹⁹⁾. Insgesamt ergibt sich so eine geschlossene Indizienkette für die Katalyse durch intakte Cluster.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der chemischen Industrie*, von der *Stiftung Volkswagenwerk* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn *W. Deck* für NMR-Spektren, Prof. *J. R. Shapley* für ein 500-MHz-NMR-Spektrum und Herrn *M. Schlabach* für die Spektrensimulationen.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken und die benutzten Rechenprogramme waren wie beschrieben²⁰⁾. Die Ausgangscluster wurden wie beschrieben⁵⁾ dargestellt, die organischen Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Alle neuen Verbindungen sind in Tab. 6 charakterisiert.

Umsetzungen mit Malein- und Fumarsäurederivaten: Eine Lösung von 0.13–0.17 mmol des Clusters (exakte Angaben s. Tab. 5) und der äquimolaren Menge des Olefins in Benzol wurde bei 40°C die angegebene Zeit gerührt. Während der ganzen Reaktionszeit wurde H₂ durch die Reaktionslösung geleitet. Nachdem DC-Kontrollen nur noch geringe Mengen des Eduktclusters zeigten, wurde die Lösung filtriert und mit der doppelten Mengen an Hexan vorsichtig überschichtet. Meist wurde schon bei Raumtemp. das Produkt in Form roter quaderförmiger Kristalle erhalten, weitere Mengen an Produkt wurden durch Abkühlen der Lösung auf –27°C in Form roter verwachsener Kristallite oder eines orangefarbenen Pulvers erhalten. In Tab. 5 sind auch die Reaktionen des Deuteriometalclusters **D-2a** und die Umsetzungen unter Ar und D₂ erfaßt.

Tab. 5. Umsetzungen von **1a**–**4a** mit Fumar- und Maleinsäuredimethylester

Ausgangscluster	Esterderivat	C ₆ H ₆	Reakt.-	Gas	Produkt						
[mg]	[mmol]	[mg]	zeit	temp.	[mg] [%]						
		[ml]		atm.							
Fumarsäuredimethylester											
1a	113	0.20	29	0.20	15	8h	40°C	H ₂	1b	82	60
2a	87	0.13	20	0.14	10	7h	40°C	H ₂	2b	64	63
2a	82	0.12	19	0.13	10	7h	40°C	Ar	2b	27	29
2a	52	0.08	11	0.08	3 ^{a)}	6h	40°C	D ₂	2b	33	54
D-2a	46	0.07	10	0.07	3	7h	40°C	H ₂	D-2b	34	62
3a	73	0.11	16	0.11	10	3d	50°C	H ₂	3b	46	54
4a	85	0.11	16	0.11	10	3d	50°C	H ₂	4b	53	61
Maleinsäuredimethylester											
1a	84	0.15	22	0.15	10	7h	40°C	H ₂	1b	68	66
2a	76	0.12	19	0.13	10	7h	40°C	H ₂	2b	54	58
D-2a	58	0.09	13	0.09	6 ^{a)}	5h	40°C	H ₂	D-2b	43	61
3a	68	0.10	15	0.10	10	3d	50°C	H ₂	3b	52	67
4a	110	0.15	21	0.15	10	3d	50°C	H ₂	4b	79	61
Methylfumarsäuredimethylester											
2a	103	0.16	25	0.16	10	2d	40°C	H ₂	2c	32	25

^{a)} C₆D₆ als Lösungsmittel.

Olefin-Abspaltungen: Bei den Reaktionen mit CO und/oder H₂ wurde die Umsatzkontrolle NMR-spektroskopisch vorgenommen, wobei beobachtet wurde, daß das freigesetzte Olefin immer in Form des Fumarsäure-methylesters vorlag. Es wurden jeweils 20–30 mg (0.03–0.05 mmol) des Olefin-Addukts in 3 ml Benzol vorgelegt, in

einem 50-ml-Autoklaven dem Reaktionsgas ausgesetzt, danach die Lösungen filtriert und NMR-spektroskopisch vermessen.

a) **2b** ging unter 2 bar CO bei 30°C in 3 h bei geringfügiger Zersetzung weitgehend in **2a** und das Olefin über.

b) **3b** und **4b** benötigten bis zum vollständigen Verschwinden unter 2 bar CO 50°C und 5 h Reaktionszeit, wobei sich **3a** bzw. **4a** und das Olefin neben geringen Mengen von Zersetzungsprodukten bildeten.

c) **1b** und **2b** gingen unter 2 bar CO und 20 bar H₂ in 2 h bei 20°C quantitativ in **1a** bzw. **2a** und das Olefin über.

d) Bei Behandlung von **4b** mit 80 bar H₂ bei 100°C trat in 3 h eine weitgehende Zersetzung des Clusters ein. In der verbleibenden Lösung zeigte sich NMR-spektroskopisch eine Reihe von organischen Substanzen, unter denen sich Fumarsäure-dimethylester, aber nicht sein Hydrierungsprodukt Bernsteinsäure-dimethylester befand.

e) **Spaltungsreaktion mit PPh₃, Darstellung von 4d:** Eine Lösung von 75 mg (0.09 mmol) **4b** und 32 mg (0.12 mmol) PPh₃ in 5 ml Benzol wurde 7 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Lösung über Kieselgel filtriert, mit *n*-Pentan überschichtet und auf –27°C abgekühlt. Dabei fielen 43 mg (48%) **4a** in Form gelb-orangefarbener Kristalle an. Die benzolische Reaktionslösung zeigte NMR-spektroskopisch das Vorliegen von Fumarsäure-dimethylester an.

Tab. 6. Charakterisierung der neuen Komplexe

	Farbe	Schmp.	Summenformel	Analyse			
				(fest)	[°C]	Molmasse	C
1b	rot	138	C ₂₀ H ₁₇ CoMoO ₁₁ Ru	Ber.	34.85	2.49	8.55
				Gef.	34.36	2.32	8.26
2b	rot	149	C ₂₀ H ₁₇ CoO ₁₁ RuW	Ber.	30.91	2.20	7.58
				Gef.	31.18	2.21	7.32
3b	rot-orange	148	C ₂₀ H ₁₇ CoMoO ₁₁ Os	Ber.	30.86	2.20	7.57
				Gef.	30.98	2.27	7.39
4b	rot-orange	167	C ₂₀ H ₁₇ CoO ₁₁ OsW	Ber.	27.73	1.98	6.80
				Gef.	27.85	2.05	6.43
2c	rot-orange	123	C ₂₁ H ₁₉ CoO ₁₁ RuW	Ber.	31.88	2.42	7.45
				Gef.	32.21	2.56	7.34
4d	orange	196	C ₃₂ H ₂₄ CoO ₇ OsPW	Ber.	39.04	2.46	5.99
				Gef.	39.41	2.55	5.43

Versuche zur Clusterkatalyse: Alle Experimente zur katalytischen *cis-trans*-Isomerisierung wurden ¹H-NMR-spektroskopisch (60 MHz) verfolgt. Aus apparativen Gründen betrug die Reaktionstemperatur 30°C, mit Ausnahme der Versuche mit **4a** als Katalysator. In diesem Fall wurde die Probe in einem Ölbad auf 80°C gehalten und nur während der Messung kurzzeitig auf 30°C abgekühlt.

Zur Bereitung der Meßprobe wurden in einem mit Argon gefüllten NMR-Rohr 0.7 mmol des Maleinsäureesters in C₆D₆ bei –78°C eingefroren, weiter wurden 0.002 mmol Cluster als Feststoff hinzugegeben, das Probenrohr wurde abgeschmolzen und sofort nach dem Auftauen das erste Spektrum aufgenommen. Während des Versuches wurde alle 15 min ein ¹H-NMR-Spektrum aufgezeichnet. Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten der olefinischen H-Atome wurde die Konzentration des Maleinsäureesters bestimmt und diese logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Graphisch wurden dann die Halbwertszeiten *t*_H und aus ihnen die Geschwindigkeitskonstanten *k*_K bestimmt.

Tab. 7. Atomparameter von **2b**

ATOM	X	Y	Z	U _{eq}
W	0.3007(0)	0.2501(1)	0.4365(0)	0.0388(2)
Ru	0.2519(1)	0.0375(1)	0.2930(1)	0.0473(4)
Co	0.1576(1)	0.0866(2)	0.3926(1)	0.0437(7)
C30	0.2041(6)	0.250(1)	0.3404(5)	0.039(4)
C31	0.1578(7)	0.374(1)	0.2825(6)	0.054(6)
C1	0.1170(6)	-0.026(1)	0.1507(6)	0.047(5)
C2	0.1794(7)	-0.144(1)	0.1434(7)	0.061(7)
C3	0.2481(7)	-0.173(1)	0.2189(6)	0.045(5)
C4	-0.0138(7)	0.104(2)	0.0948(7)	0.076(8)
C5	0.3327(7)	-0.201(1)	0.2058(6)	0.047(5)
C6	0.4612(8)	-0.343(2)	0.2468(9)	0.09(1)
O1	0.1302(4)	0.0676(8)	0.2055(4)	0.042(3)
O2	0.0457(4)	-0.023(1)	0.0945(4)	0.061(4)
O3	0.3755(5)	-0.3149(9)	0.2525(5)	0.060(4)
O4	0.3621(5)	-0.1329(9)	0.1603(5)	0.066(5)
C10	0.3057(6)	0.163(1)	0.2304(6)	0.045(5)
O10	0.3376(5)	0.238(1)	0.1948(5)	0.072(5)
C11	0.3569(7)	-0.025(1)	0.3568(6)	0.049(5)
O11	0.4228(5)	-0.075(1)	0.3884(5)	0.080(5)
C12	0.3225(8)	0.061(2)	0.5016(6)	0.065(7)
O12	0.3400(7)	-0.046(1)	0.5436(6)	0.106(7)
C13	0.2205(8)	0.300(1)	0.4976(6)	0.061(6)
O13	0.1780(6)	0.344(1)	0.5363(6)	0.091(6)
C14	0.1361(9)	0.003(2)	0.4762(8)	0.073(8)
O14	0.1183(8)	-0.042(1)	0.5300(6)	0.121(8)
C15	0.0510(8)	0.131(1)	0.3401(7)	0.061(7)
O15	-0.0163(5)	0.161(1)	0.3055(6)	0.100(7)
C16	0.1804(7)	-0.106(1)	0.3537(6)	0.051(6)
O16	0.1676(5)	-0.241(1)	0.3584(5)	0.073(5)
C20	0.3411(9)	0.510(2)	0.445(1)	0.051(5)
C21	0.3686(9)	0.443(2)	0.383(1)	0.049(5)
C22	0.4321(9)	0.328(2)	0.416(1)	0.048(5)
C23	0.4438(9)	0.325(2)	0.497(1)	0.040(4)
C24	0.3876(9)	0.438(2)	0.516(1)	0.041(4)
C20 ¹	0.3537(9)	0.494(2)	0.405(1)	0.041(5)
C21 ¹	0.4077(9)	0.374(2)	0.389(1)	0.041(5)
C22 ¹	0.4476(9)	0.297(2)	0.461(1)	0.051(5)
C23 ¹	0.4183(9)	0.370(2)	0.520(1)	0.066(7)
C24 ¹	0.3603(9)	0.491(2)	0.486(1)	0.055(6)

Tab. 8. Atomparameter von **4b**

ATOM	X	Y	Z	U _{eq}
W	0.3011(0)	0.2494(1)	0.4360(0)	0.0429(2)
Os	0.2527(0)	0.0385(0)	0.2928(0)	0.0385(2)
Co	0.1576(1)	0.0851(2)	0.3919(1)	0.0483(7)
C30	0.2048(6)	0.247(1)	0.3376(5)	0.047(5)
C31	0.1582(6)	0.375(1)	0.2819(5)	0.056(5)
C1	0.1152(6)	-0.027(1)	0.1494(5)	0.052(5)
C2	0.1782(7)	-0.144(1)	0.1412(6)	0.062(6)
C3	0.2477(6)	-0.170(1)	0.2193(5)	0.048(5)
C4	-0.0141(7)	0.104(2)	0.0954(6)	0.079(7)
C5	0.3332(6)	-0.201(1)	0.2052(6)	0.051(5)
C6	0.4601(7)	-0.348(2)	0.2470(8)	0.088(8)
O1	0.1307(4)	0.0675(8)	0.2046(3)	0.047(3)
O2	0.0444(4)	-0.0192(9)	0.0935(4)	0.062(4)
O3	0.3753(5)	-0.3142(9)	0.2525(4)	0.069(4)
O4	0.3627(5)	-0.1347(9)	0.1591(4)	0.072(5)
C10	0.3063(6)	0.159(1)	0.2302(5)	0.050(5)
O10	0.3375(5)	0.238(1)	0.1933(5)	0.075(5)
C11	0.3595(7)	-0.023(1)	0.3567(6)	0.056(5)
O11	0.4269(5)	-0.070(1)	0.3912(5)	0.082(5)
C12	0.3238(7)	0.062(1)	0.5037(6)	0.068(6)
O12	0.3415(7)	-0.044(1)	0.5458(5)	0.111(7)
C13	0.2182(7)	0.304(1)	0.4954(6)	0.064(6)
O13	0.1745(5)	0.346(1)	0.5336(5)	0.093(6)
C14	0.1372(7)	0.004(1)	0.4765(7)	0.070(7)
O14	0.1192(7)	-0.040(1)	0.5306(6)	0.122(8)
C15	0.0493(7)	0.132(1)	0.3387(6)	0.068(7)
O15	-0.0174(5)	0.164(1)	0.3068(5)	0.101(6)
C16	0.1800(6)	-0.108(1)	0.3525(6)	0.054(5)
O16	0.1667(5)	-0.2414(9)	0.3571(5)	0.079(5)
C20	0.3448(8)	0.507(1)	0.456(1)	0.055(5)
C21	0.3654(8)	0.456(1)	0.387(1)	0.045(4)
C22	0.4293(8)	0.338(1)	0.409(1)	0.038(4)
C23	0.4480(8)	0.316(1)	0.491(1)	0.044(4)
C24	0.3958(8)	0.421(1)	0.520(1)	0.041(4)
C20 ¹	0.370(1)	0.476(2)	0.495(1)	0.059(5)
C21 ¹	0.353(1)	0.498(2)	0.413(1)	0.057(5)
C22 ¹	0.402(1)	0.389(2)	0.385(1)	0.055(5)
C23 ¹	0.451(1)	0.299(2)	0.449(1)	0.066(6)
C24 ¹	0.431(1)	0.353(2)	0.517(1)	0.071(6)

Die Ergebnisse dieser Versuche sind im beschreibenden Teil und in Tab. 3 und 4 wiedergegeben.

Strukturanalysen²¹⁾: Die Kristalle von **2b** (0.70 × 0.15 × 0.08 mm) und **4b** (0.68 × 0.16 × 0.08 mm) wurden durch Überschichten der filtrierten Reaktionslösungen mit Pentan gewonnen.

2b: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1620.4(3)$, $b = 852.0(2)$, $c = 1786.6(4)$ pm, $\beta = 105.83(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2.373$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.18$, $d_{\text{gef.}} = 2.20$ g cm⁻³, $\mu = 72.8$ cm⁻¹. 2 Θ -Bereich 2–40°, 2986 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, 285 Variable, $R = 0.037$, Restelektronendichten zwischen +1.0 und $-1.5 \cdot 10^{-6}$ pm⁻³.

4b: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1619.1(3)$, $b = 854.2(3)$, $c = 1780.1(5)$ pm, $\beta = 105.80(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2.369$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.43$, $d_{\text{gef.}} = 2.40$ g cm⁻³, $\mu = 105.0$ cm⁻¹. 2 Θ -Bereich 2–40°, 3042 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, 285 Variable, $R = 0.026$, Restelektronendichten zwischen +0.6 und $-1.0 \cdot 10^{-6}$ pm⁻³.

Die Datensätze wurden auf einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer erhalten und einer empirischen Absorptionskorrektur²²⁾ unterworfen. Die Strukturen wurden durch Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Die Verfeinerungen erfolgten anisotrop außer für die

H-Atome und C₅H₅-Gruppen. Die H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand und gemeinsamem Temperaturfaktor (0.09), die C₅H₅-Einheiten als starre Körper behandelt. Bei letzteren wurde Fehlordnung über zwei um ca. 36° gegeneinander verdrehte Orientierungen berücksichtigt. In den Tabellen 7 und 8 sind die Atomparameter angegeben. Für beide Verbindungen wurden Abbildungen mit den vollständigen Atomnumierungen deponiert²¹⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 100932-27-9 / **1b**: 122443-00-9 / **2a**: 104780-08-7 / **2b**: 122443-01-0 / **2c**: 122443-04-3 / **3a**: 122443-07-6 / **3b**: 122443-02-1 / **4a**: 122423-49-8 / **4b**: 122443-03-2 / **4d**: 122443-05-4 / Fumarsäure-dimethylester: 624-49-7 / Maleinsäure-dimethylester: 624-48-6 / Methylfumarsäure-dimethylester: 617-53-8

¹⁾ L. Marko, A. Vizi-Orosz, in B. C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger (Hrsg.), *Metal Clusters in Catalysis*, S. 89, Elsevier, Amsterdam 1986.

²⁾ E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* **95** (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 135.

- ³⁾ D. Mani, H. T. Schacht, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **6** (1987) 1360.
- ⁴⁾ D. Mani, H. T. Schacht, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2245, voranstehend.
- ⁵⁾ H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2239.
- ⁶⁾ J. B. Keister, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1056; K. Hiraki, Y. Sasada, T. Kitamura, *Chem. Lett.* **1980**, 449.
- ⁷⁾ T. Yamamoto, K. Sano, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1092.
- ⁸⁾ Vgl. J. S. Holmgren, J. R. Shapley, S. R. Wilson, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 508.
- ⁹⁾ C. J. Cardin, D. J. Cardin, J. M. Power, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 505.
- ¹⁰⁾ *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publication no. 11, The Chemical Society, London 1958.
- ¹¹⁾ A. v. Bayer, *Liebigs Ann. Chem.* **245** (1888) 295.
- ¹²⁾ H. van't Hoff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **23** (1875) 295.
- ¹³⁾ K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Aufl., S. 393, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- ¹⁴⁾ M. T. H. Liu, M. P. Doyle, K. L. Loh, S. M. Anand, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 323.
- ¹⁵⁾ Koppers Company Inc., Pittsburgh, U. S. Pat. 3,905,943 [*Chem. Abstr.* **85** (1976) 5692w].
- ¹⁶⁾ F. Kasper, G. Bachmann, *Z. Chem.* **14** (1974) 241.
- ¹⁷⁾ Deutsche Texaco AG, Hamburg, D.O.S. 2446754 [*Chem. Abstr.* **85** (1976) 20629v].
- ¹⁸⁾ J. Podlaha, M. Prochazka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **50** (1985) 1274.
- ¹⁹⁾ E. J. Moore, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2257.
- ²⁰⁾ W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- ²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53859, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ²²⁾ N. Walker, S. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[172/89]