

Journal of Organometallic Chemistry, 184 (1980) 195–204
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

TETRACARBONYLWOLFRAM-KOMPLEXE MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHEN DONORLIGANDEN

I. DARSTELLUNG UND MECHANISMUS DER THERMISCHEN ISOMERISIERUNG

WOLFDIETER A. SCHENK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. Mai 1979)

Summary

cis- and *trans*-tetracarbonyl tungsten complexes $(R_3P)(R'_3E)W(CO)_4$ (R_3P , $R'_3E = i\text{-Pr}_3P$, $\text{Ph}_2\text{-}i\text{-PrP}$, Ph_3P , Ph_2HP , $(\text{Me}_2\text{N})_3P$, $\text{Ph}(i\text{-PrO})_2P$, $(i\text{-PrO})_3P$, $(\text{PhO})_3P$, Ph_3As , Ph_3Sb) are obtained from the chlorotetracarbonyl tungsten complexes $[(R_3P)W(CO)_4Cl]^-$ by several different routes. A *cis-trans* equilibrium is attained at 20–80°C with the *trans* isomer being thermodynamically more stable in nearly all cases. The *cis-trans* isomerisation of the phosphine–arsine and phosphine–stibine complexes is shown by ligand exchange experiments to occur via dissociation of the arsine and stibine ligand, respectively. The bis(phosphine) complexes, however, isomerise intramolecularly without bond cleavage.

Zusammenfassung

cis- und *trans*-Tetracarbonylwolfram-Komplexe $(R_3P)(R'_3E)W(CO)_4$ (R_3P , $R'_3E = i\text{-Pr}_3P$, $\text{Ph}_2\text{-}i\text{-PrP}$, Ph_3P , Ph_2HP , $(\text{Me}_2\text{N})_3P$, $\text{Ph}(i\text{-PrO})_2P$, $(i\text{-PrO})_3P$, $(\text{PhO})_3P$, Ph_3As , Ph_3Sb) sind aus den Chlorotetracarbonylwolframaten $[(R_3P)W(CO)_4Cl]^-$ auf mehreren Wegen zugänglich. Das *cis-trans*-Gleichgewicht stellt sich bei 20–80°C ein, das *trans*-Isomere ist in fast allen Fällen das thermodynamisch stabilere. Anhand von Ligandenaustauschversuchen wird gezeigt, dass die *cis-trans*-Isomerisierung der Phosphin–Arsin- und Phosphin–Stibin-Komplexe unter Abspaltung des Arsin- bzw. Stibin-Liganden verläuft. Die Bis(phosphin)-Komplexe hingegen isomerisieren intramolekular ohne Bindungsöffnung.

Einleitung

Oktaedrische Bis(phosphin)-Derivate der Metallcarbonyle der VI. Nebengruppe treten als *cis-* und *trans*-Isomere auf, wobei das *trans*-Isomere gewöhn-

lich das thermodynamisch stabilere ist [1]. Die *cis*–*trans*-Isomerisierung kann intramolekular verlaufen, wie es z.B. bei Chrom–Carben–Phosphin-Komplexen [2], einigen Bis(carben)-Komplexen von Cr, Mo und W [3] und bei *cis*-(Bu₃P)₂-Mo(CO)₄ [4] nachgewiesen wurde. *cis*(Ph₃P)₂Mo(CO)₄ hingegen spaltet schon bei 55° C rasch einen Phosphinliganden ab, die *cis*–*trans*-Isomerisierung verläuft intermolekular. Als entscheidende Ursache für den intermolekularen Verlauf wurde der grössere Raumbedarf des Triphenylphosphins angesehen [5].

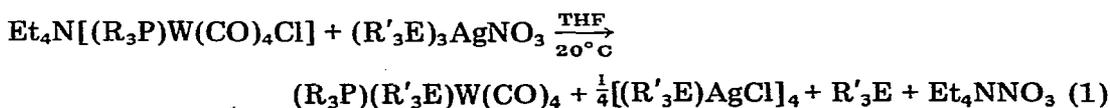
Susätzliche Informationen über die Faktoren, welche über intra- oder intermolekularen Verlauf der *cis*–*trans*-Isomerisierung bestimmen, sollten von Komplexen zu erhalten sein, die zwei unterschiedliche Donorliganden tragen. In der vorliegenden Arbeit werden die Darstellung von *cis*- und *trans*-Tetracarbonylwolfram-Komplexen (R₃P)(R'₃E)W(CO)₄ beschrieben sowie Versuche zur Bestimmung des *cis*–*trans*-Gleichgewichtes und des Verlaufs der thermischen Isomerisierung.

Diskussion der Ergebnisse

Darstellung

Tetracarbonylwolframkomplexe (R₃P)(R'₃E)W(CO)₄ mit zwei unterschiedlichen Liganden (R₃P, R'₃E ≡ *i*-Pr₃P, Ph₂-*i*-PrP, Ph₃P, Ph₂HP, (Me₂N)₃P, Ph(*i*-PrO)₂P, (*i*-PrO)₃P, (PhO)₃P, Ph₃As, Ph₃Sb) sind, ausgehend von den anionischen Komplexen [(R₃P)W(CO)₄Cl][−] [6–8], auf mehreren Wegen zugänglich.

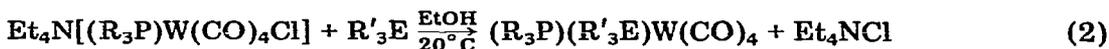
A. *Abspaltung von Cl[−] mit Silbernitrat*. Silbersalze bilden mit Phosphinen stabile Komplexe [9], der neu einzuführende Ligand muss daher im Überschuss eingesetzt werden (Gl. 1). Beim Vereinigen der beiden Lösungen in THF fällt



(R₃P = *i*-Pr₃P, R'₃E = Ph₂-*i*-PrP (*cis*-I), Ph(*i*-PrO)₂P (*trans*-V), (*i*-PrO)₃P (*cis*-VI))

sofort ein farbloser Niederschlag von Tetraethylammoniumnitrat aus, die eigentliche Reaktion in der Komplexsphäre beider Metalle verläuft langsam genug, um IR-spektroskopisch verfolgt werden zu können. Bei der Aufarbeitung findet man stets geringe Mengen des symmetrischen Produktes (R'₃E)₂-M(CO)₄, das sich, bedingt durch die relativ lange Reaktionszeit, durch Phosphinaustausch am anionischen Komplex bildet.

B. *Protonenkatalysierte Abspaltung von Cl[−]*. Diese Reaktion (Gl.2) verläuft analog zu der schon beschriebenen Darstellung der Phosphin–Amin-Komplexe [8] über zwei Stufen. Trotz der hohen Reaktivität der zunächst entstehenden



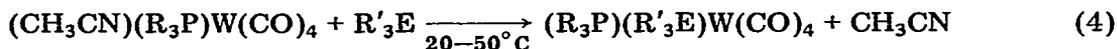
(R₃P = *i*-Pr₃P, R'₃E = Ph₂HP (*cis*-III); R₃P = (*i*-PrO)₃P, R'₃E = Ph₃P (*cis*-XI))

Phosphin–Ethanol-Komplexe (EtOH)(R₃P)W(CO)₄ wird das Produkt relativ langsam gebildet. Der Austausch des Ethanols gegen das zweite Phosphin verläuft analog zu den Amin-Substitutions-Reaktionen [10] über ein vorgelagertes Gleichge-

wicht (Gl.3), das, solange man Ethanol als Lösungsmittel anwendet, überwiegend auf der Seite des Eduktes liegt und den Umsatz entsprechend hemmt.



C. *Ligandenaustausch an Acetonitril-Phosphin-Komplexen.* Dieses Verfahren ist bezüglich der Liganden R_3P und $\text{R}'_3\text{E}$ am vielseitigsten (Gl. 4). Die Geschwindigkeit des Ligandenaustausches $\text{CH}_3\text{CN}/\text{R}'_3\text{E}$ hängt deutlich von der



($\text{R}_3\text{P} = i\text{-Pr}_3\text{P}$, $\text{R}'_3\text{E} = (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ (*trans*-IV), $(\text{PhO})_3\text{P}$ (*cis*-VII, *trans*-VII), Ph_3As (*cis*-VIII), Ph_3Sb (*cis*-IX); $\text{R}_3\text{P} = \text{Ph}_3\text{P}$, $\text{R}'_3\text{E} = (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ (*trans*-X), $(\text{PhO})_3\text{P}$ (*cis*-XII); $\text{R}_3\text{P} = (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$, $\text{R}'_3\text{E} = (\text{PhO})_3\text{P}$ (*cis*-XIV); $\text{R}_3\text{P} = (i\text{-PrO})_3\text{P}$, $\text{R}'_3\text{E} = (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ (*trans*-XIII), $(\text{PhO})_3\text{P}$ (*trans*-XV))

Natur des Liganden R_3P ab. Für $\text{R}_3\text{P} = i\text{-Pr}_3\text{P}$ und Ph_3P läuft Reaktion 4 noch bei Raumtemperatur ab, die Reaktionen mit $\text{R}_3\text{P} = (i\text{-PrO})_3\text{P}$ sind dagegen auch bei 50°C erst nach 17 h beendet. Dies dokumentiert erneut den in der Reihe $i\text{-Pr}_3\text{P} > \text{Ph}_3\text{P} > (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} > (i\text{-PrO})_3\text{P}$ abnehmenden *cis*-labilisierenden Einfluss der Phosphinliganden [11].

D. *Darstellung der trans-Komplexe durch cis-trans-Isomerisierung.* Die Komplexe IV, V, X, XIII und XV lagern sich offensichtlich schon unter den Bedingungen ihrer Bildung in die *trans*-Produkte um. Die übrigen *trans*-Komplexe können durch thermische Isomerisierung der entsprechenden *cis*-Verbindungen erhalten werden (Gl. 5).



($\text{R}_3\text{P} = i\text{-Pr}_3\text{P}$, $\text{R}'_3\text{E} = \text{Ph}_2\text{-}i\text{-Pr}$ (*trans*-I), Ph_2HP (*trans*-III), Ph_3As (*trans*-VIII), Ph_3Sb (*trans*-IX); $\text{R}_3\text{P} = \text{Ph}_3\text{P}$, $\text{R}'_3\text{E} = (i\text{-PrO})_3\text{P}$ (*trans*-XI), $(\text{PhO})_3\text{P}$ (*trans*-XII); $\text{R}_3\text{P} = (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$, $\text{R}'_3\text{E} = (\text{PhO})_3\text{P}$ (*trans*-XIV))

Eigenschaften

Alle hier beschriebenen Komplexe *cis*- oder *trans*- $(\text{R}_3\text{P})(\text{R}'_3\text{E})\text{W}(\text{CO})_4$ werden als farblose bis gelbe kristalline luftstabile Substanzen erhalten. Die Farbintensität nimmt mit steigendem Donorcharakter der Liganden zu, die *trans*-Verbindungen sind durchweg intensiver farbig als ihre *cis*-Analoge.

Zur Charakterisierung der neuen Verbindungen wurden in erster Linie die Infrarotspektren im Carbonylbereich herangezogen. Für *cis*-Tetracarbonylkomplexe mit C_s -Symmetrie sind vier Fundamentalschwingungen ($3A' + A''$) zu erwarten, die alle IR-erlaubt sind und Anlass zu vier ungefähr gleich intensiven Banden im Bereich um 2000 cm^{-1} geben (Tab. 1). Für *trans*-Tetracarbonyl-Komplexe sind gemäss der lokalen Symmetrie des $\text{M}(\text{CO})_4$ -Restes (D_{4h}) drei Fundamentalschwingungen im Bereich um 2000 cm^{-1} zu erwarten ($A_{1g} + B_{1g} + E_u$), von denen nur eine (E_u) IR-aktiv ist. Berücksichtigt man, dass die beiden Liganden in den axialen Positionen nicht identisch sind und selbst höchstens dreizählige Symmetrie besitzen, so wird man auch mit einer geringen Absorptionsintensität der beiden verbotenen Schwingungen und gegebenenfalls einer Aufspal-

TABELLE 1

CO-VALENZSCHWINGUNGSFREQENZEN DER KOMPLEXE *cis*-(R₃P)(R'₃E)W(CO)₄^a

Verbindung	R ₃ P	R' ₃ E	A'	A'	A''	A'
<i>cis</i> -I	i-Pr ₃ P	Ph ₂ -i-PrP	2012.0	1910.0	1893.0	1877.5
<i>cis</i> -II ^b	i-Pr ₃ P	Ph ₃ P	2014.0	1914.0	1895.5	1885.5
<i>cis</i> -III ^c	i-Pr ₃ P	Ph ₂ HP	2017.0	1918.0	1903.5	1892.0
<i>cis</i> -VI	i-Pr ₃ P	(i-PrO) ₃ P	2018.5	1919.5	1898.0	1888.0
<i>cis</i> -VII	i-Pr ₃ P	(PhO) ₃ P	2027.0	1933.5	1914.0	1904.0
<i>cis</i> -VIII	i-Pr ₃ P	Ph ₃ As	2014.5	1914.0	1897.5	1885.0
<i>cis</i> -IX	i-Pr ₃ P	Ph ₃ Sb	2014.0	1917.0	1900.0	1891.5
<i>cis</i> -XI	Ph ₃ P	(i-PrO) ₃ P	2023.0	1932.0	1905.5	1895.0
<i>cis</i> -XII	Ph ₃ P	(PhO) ₃ P	2033.0	1944.0	1924.0	1915.0
<i>cis</i> -XIV	(Me ₂ N) ₃ P	(PhO) ₃ P	2031.0	1934.5	1919.0	1906.5

^a Verd. Lösungen in Hexan, ±1 cm⁻¹. ^b Lit. [7]. ^c ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃: 1.23 ppm (dd), ³J(H-H) 7 Hz, ³J(P-H) 15 Hz; CH: 2.27 ppm (m, nicht aufgelöst); C₆H₅: 7.25–7.85 ppm (m); Ph: 6.44 ppm (dd), ¹J(P-H) 320 Hz, ³J(P-H) 5.8 Hz, ²J(¹⁸³W-H) < 3 Hz.

TABELLE 2

CO-VALENZSCHWINGUNGSFREQENZEN DER KOMPLEXE *trans*-(R₃P)(R'₃E)W(CO)₄^a

Verbindung	R ₃ P	R' ₃ E	A ₁	B ₁	E	
<i>trans</i> -I	i-Pr ₃ P	Ph ₂ -i-PrP	2011.0	1934.0	1881.5	
<i>trans</i> -II ^b	i-Pr ₃ P	Ph ₃ P	2015.0	1936.0	1886.5	
<i>trans</i> -III ^c	i-Pr ₃ P	Ph ₂ HP	2016.0	1937.5	1894.5	1887.0
<i>trans</i> -IV	i-Pr ₃ P	(Me ₂ N) ₃ P	2008.0	1926.0	1883.5	1874.5
<i>trans</i> -V	i-Pr ₃ P	Ph(i-PrO) ₂ P	2017.0	1941.0	1891.5	
<i>trans</i> -VII	i-Pr ₃ P	(PhO) ₃ P	2030.5	1952.5	1908.5	
<i>trans</i> -VIII	i-Pr ₃ P	Ph ₃ As	2011.0	1935.5	1885.5	
<i>trans</i> -IX	i-Pr ₃ P	Ph ₃ Sb	2009.5	1936.0	1888.0	
<i>trans</i> -X	Ph ₃ P	(Me ₂ N) ₃ P	2017.5	1940.0	1894.0	1888.0
<i>trans</i> -XI	Ph ₃ P	(i-PrO) ₃ P	2027.5	1953.5	1901.0	
<i>trans</i> -XII	Ph ₃ P	(PhO) ₃ P	2037.0	1963.5	1919.0	
<i>trans</i> -XIII	(Me ₂ N) ₃ P	(i-PrO) ₃ P	2024.0	1946.0	1899.0	1890.0
<i>trans</i> -XIV	(Me ₂ N) ₃ P	(PhO) ₃ P	2032.5	1955.0	1912.0	
<i>trans</i> -XV	(i-PrO) ₃ P	(PhO) ₃ P	2042.5	1970.5	1923.5	

^a Verd. Lösungen in Hexan, ±1 cm⁻¹. ^b Lit. [7]. ^c ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃: 1.27 ppm (dd), ³J(H-H) 7 Hz, ³J(P-H) 13 Hz; CH: 2.33 ppm (m, nicht aufgelöst); C₆H₅: 7.25–7.85 ppm (m), Ph: 7.19 ppm (dd), ¹J(P-H) 341 Hz, ³J(P-H) 2.0 Hz, ²J(¹⁸³W-H) < 3 Hz.

TABELLE 3

K_{eq} DES *cis*-*trans*-GLEICHGEWICHTES 5

Verb. Nr.	R ₃ P	R' ₃ P	K _{eq}
I	i-Pr ₃ P	Ph ₂ -i-PrP	>20
II	i-Pr ₃ P	Ph ₃ P	>20
IV	i-Pr ₃ P	(Me ₂ N) ₃ P	>20
VI	i-Pr ₃ P	(i-PrO) ₃ P	1.5
VII	i-Pr ₃ P	(PhO) ₃ P	10
X	Ph ₃ P	(Me ₂ N) ₃ P	>20
XI	Ph ₃ P	(i-PrO) ₃ P	0.4
XII	Ph ₃ P	(PhO) ₃ P	2
XIV	(Me ₂ N) ₃ P	(PhO) ₃ P	>20

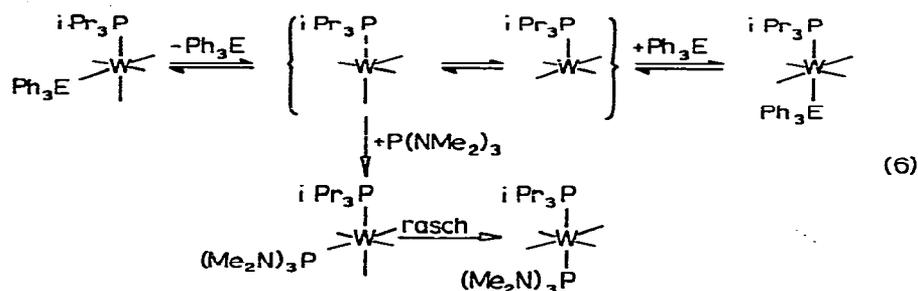
tung der entarteten E_u -Schwingung in zwei gleich intensive Komponenten zu rechnen haben (Tab. 2).

cis-trans-Gleichgewicht und Mechanismus der Isomerisierung

An einer Reihe von typischen Beispielen wurde die Lage des *cis-trans*-Gleichgewichtes bei 80°C in einem unpolaren Lösungsmittel bestimmt. Die Triphenylarsin- und -stibin-Komplexe VIII und IX erleiden dabei teilweise Zersetzung, die Ergebnisse für die Bis(phosphin)-Komplexe sind in Tab. 3 zusammengefasst. Fast ausnahmslos ist die *trans*-Form die thermodynamisch stabilere, was in erster Linie sicher auf den hohen Raumbedarf der hier verwendeten Liganden zurückzuführen ist. Der Vergleich der Triisopropylphosphitkomplexe (VI und XI) mit den entsprechenden Triphenylphosphitkomplexen (VII und XII) zeigt, dass das *cis-trans*-Verhältnis ausser von sterischen Einflüssen — beide Phosphite besitzen nach Tolman [12] praktisch gleiche Kegelwinkel — auch von elektronischen Effekten bestimmt wird [13].

Die *cis-trans*-Isomerisierung aller hier untersuchten Bis(phosphin)-Komplexe verläuft auch in Gegenwart eines Überschusses eines dritten Phosphins, ohne dass dieses in IR-spektroskopisch feststellbarer Menge inkorporiert wird. Der intramolekulare Mechanismus der thermischen Isomerisierung ist damit auch für die Komplexe der hier verwendeten sterisch anspruchsvollen Liganden eindeutig dokumentiert. Die Isomerisierung verläuft wahrscheinlich über eine gegenseitige Verdrehung zweier gegenüberliegender Dreiecksflächen des Koordinationsoktaeders ("Bailar-Twist"-Mechanismus [14]). Dabei wird ein trigonal prismatischer Übergangszustand durchlaufen, dessen Energieinhalt mit zunehmender Raumerfüllung der Phosphinliganden ansteigt. Im *cis*-Grundzustand ist der Abstand zwischen den Phosphinliganden jedoch kleiner als im Übergangszustand, die durch sterische Effekte bewirkte Destabilisierung entsprechend grösser. Insgesamt wird damit die Aktivierungsbarriere für die intramolekulare *cis-trans*-Isomerisierung mit zunehmender Raumerfüllung der Liganden kleiner.

Die Komplexe *cis*-VIII und *cis*-IX tauschen bei 80°C in Gegenwart von Tris(dimethylamino)phosphin den Arsin- bzw. Stibin-Liganden rasch gegen das Phosphin aus, die Isomerisierung läuft bei der gleichen Temperatur wesentlich langsamer ab. Beide Reaktionen verlaufen offenbar über folgende Stufen (Gl. 6).



E = As, Sb

Im quadratisch pyramidalen Zwischenprodukt $i\text{-Pr}_3\text{PW}(\text{CO})_4$ nimmt der Phosphinligand vorzugsweise eine Position an der Basis, *cis* zur Koordinationslücke ein [15]. Damit wird der erste Schritt, die Abspaltung des Arsin- bzw. Stibin-

Liganden, für die Isomerisierung zum vorgelagerten Gleichgewicht, für die Substitution in Gegenwart eines grossen Überschusses Tris(dimethylamino)phosphin jedoch zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Der Übergang von intra- zu intermolekularem Mechanismus in der Reihe $(i\text{-Pr}_3\text{P})(\text{Ph}_3\text{E})\text{W}(\text{CO})_4$ (E = P (II), As (VIII), Sb (IX)) zeigt besonders deutlich, dass weniger die Raumerfüllung der Liganden den Verlauf der Isomerisierung bestimmt als vielmehr die Labilität der Metall-Ligand-Bindung, die geprägt wird einerseits von den Bindungseigenschaften des Metalls und des dissoziierenden Liganden, andererseits von der *cis*-labilisierenden Wirkung des im Komplex verbleibenden Liganden.

Experimentelles

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 283, kalibriert mit Gasspektren von CO, DCl und H₂O. ¹H-NMR-Spektren: Varian XL 100. Die Chlorotetracarbonylphosphinwolframate [6,7] und Acetonitril-tetracarbonylphosphinwolfram-Komplexe [8] wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Die analytischen Daten der Bis(phosphin)-Komplexe sind im Tabelle 4 zusammengestellt.

Umsetzung von Tetraethylammonium-Chlorotetracarbonyltriisopropylphosphinwolframat mit Silbernitrat und Phosphinen

Zu einer Lösung von 0.4 g Silbernitrat (2.4 mmol) und 8.0 mmol des jeweiligen Phosphins in 50 ml THF gibt man 1.25 g $\text{Et}_4\text{N}[(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}]$ (2.0 mmol) und rührt 4 h bei 20°C. Das ausgefallene Et_4NNO_3 wird abfiltriert und die Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft.

Aufarbeitung: *cis*-I und *cis*-VI: Das zurückbleibende Produkt wird 2 mal aus Methanol umkristallisiert. *trans*-V: Das zurückbleibende Öl wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und über Silicagel chromatographiert (Säule: 2.5 cm ϕ , 25 cm lang, Laufmittel: Petrolether/Dichlormethan 4/1). Die erste gelbe Fraktion enthält das Produkt. Man dampft i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert aus Methanol um. Ausbeuten: *cis*-(Ph₂-*i*-PrP)(*i*-Pr₃P)W(CO)₄ (*cis*-I) 71%, *cis*-(*i*-PrO)₃-P(*i*-Pr₃P)W(CO)₄ (*cis*-VI) 60%, *trans*-(Ph(*i*-PrO)₂P)(*i*-Pr₃P)W(CO)₄ (*trans*-V) 47%.

Umsetzung von Tetraethylammonium-Chlorotetracarbonylphosphinwolframat mit Phosphinen in Ethanol

(a) *cis*-III: 2.5 g $\text{Et}_4\text{N}[(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}]$ (4.0 mmol) und 1.06 g Ph₂HP (5.7 mmol) werden in 25 ml Ethanol gelöst und 6 h bei 20°C gerührt. Man lässt einige Stunden bei -20°C stehen, filtriert das ausgefallene Produkt ab, wäscht 2 mal mit 5 ml Ethanol und kristallisiert aus Toluol/Petrolether um. Ausbeute: *cis*-(Ph₂HP)(*i*-Pr₃P)W(CO)₄ (*cis*-III) 72%.

(b) *cis*-XI: Zu einer Lösung von 0.8 g Triphenylphosphin (3.0 mmol) in 50 ml Ethanol gibt man 1.34 g $\text{Et}_4\text{N}[((i\text{-PrO})_3\text{P})\text{W}(\text{CO})_4\text{Cl}]$ (2.0 mmol) und rührt 2 h bei 20°C. Die leicht trübe Lösung wird filtriert und das Produkt durch Zutropfen von 10 ml Wasser und Kühlen auf 0°C auskristallisiert. Man filtriert ab, wäscht 3 mal mit 5 ml Ethanol/Wasser 4/1 und trocknet i. Vak. Ausbeute: *cis*-[(*i*-PrO)₃P](Ph₃P)W(CO)₄ (*cis*-XI) 78%.

TABELLE 4
ANALYTISCHE DATEN DER BIS(PHOSPHIN)-KOMPLEXE

Verbindung	Analysen gef. (ber.) (%)			Fp. (°C)
	C	H	N	
<i>cis</i> -I	49.3 (49.1)	5.28 (5.60)		84–87
<i>trans</i> -I	49.1 (49.1)	5.79 (5.60)		108–109
<i>cis</i> -III	46.8 (46.8)	5.02 (5.02)		157–158
<i>trans</i> -III	46.9 (46.8)	4.98 (5.02)		109
<i>trans</i> -IV	36.8 (36.9)	6.25 (6.35)	6.58 (6.78)	193–195
<i>trans</i> -V	44.0 (44.0)	5.91 (5.90)		88
<i>cis</i> -VI	39.8 (39.8)	6.37 (6.21)		112
<i>cis</i> -VII	48.2 (48.6)	4.82 (4.73)		118
<i>trans</i> -VII	48.7 (48.6)	4.83 (4.73)		106
<i>cis</i> -VIII	48.8 (48.8)	4.73 (4.76)		161–163
<i>trans</i> -VIII	48.7 (48.8)	4.65 (4.76)		146–147
<i>cis</i> -IX	45.8 (46.0)	4.61 (4.48)		159–160
<i>trans</i> -IX	45.9 (46.0)	4.25 (4.48)		160–161
<i>trans</i> -X	46.2 (46.6)	4.79 (4.61)	5.59 (5.82)	137–138
<i>cis</i> -XI	48.3 (48.6)	4.76 (4.73)		113–114
<i>trans</i> -XI	48.4 (48.6)	4.82 (4.73)		94–97
<i>cis</i> -XII	54.9 (55.3)	3.58 (3.48)		141
<i>trans</i> -XII	55.0 (55.3)	3.61 (3.48)		135
<i>trans</i> -XIII	33.9 (34.2)	5.77 (5.89)	6.29 (6.30)	99
<i>cis</i> -XIV	43.4 (43.7)	4.48 (4.32)	5.51 (5.46)	110
<i>trans</i> -XIV	43.8 (43.7)	4.41 (4.32)	5.43 (5.46)	83
<i>trans</i> -XV	45.5 (45.7)	4.61 (4.46)		80

Umsetzung von Acetonitril-tetracarbonylphosphinwolfram-Komplexen mit Phosphinen, Ph₃As und Ph₃Sb

(a) *trans*-IV, *cis*-VII, *trans*-VII, *cis*-VIII, *cis*-IX: 1.0 g (CH₃CN)(i-Pr₃P)W(CO)₄ (2.0 mmol) und 2.2 mmol des zweiten Liganden werden in 20 ml Methylcyclohexan über Nacht bei 20°C gerührt. Für *trans*-VII wird anschliessend noch 3 h auf 100°C erwärmt. *cis*-VIII und *cis*-IX fallen aus der Lösung aus und werden

aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert. In den übrigen Fällen wird die Lösung filtriert, zur Trockne abgezogen und der Rückstand aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert. Ausbeuten: *cis*-[(PhO)₃P](i-Pr₃P)W(CO)₄ (*cis*-VII) 90%, *cis*-(Ph₃As)(i-Pr₃P)W(CO)₄ (*cis*-VIII) 77%; *cis*-(Ph₃Sb)(i-Pr₃P)W(CO)₄ (*cis*-IX) 94%, *trans*-[(Me₂N)₃P](i-Pr₃P)W(CO)₄ (*trans*-IV) 81%, *trans*-[(PhO)₃P](i-Pr₃P)W(CO)₄ (*trans*-VII) 75%.

(b) *trans*-X, *cis*-XII: 1.2 g (CH₃CN)(Ph₃P)W(CO)₄ (2.0 mmol) und 3.0 mmol des zweiten Phosphins werden in 20 ml Toluol 2 h bei 20°C (*cis*-XII) bzw. 8 h bei 50°C (*trans*-X) gerührt. Anschliessend wird filtriert und zur Trockne abgezogen. *cis*-XII wird aus Dichlormethan/Ethanol, *trans*-X aus warmem Hexan umkristallisiert. Ausbeuten: *cis*-[(PhO)₃P](Ph₃P)W(CO)₄ (*cis*-XII) 42%, *trans*-[(Me₂N)₃P](Ph₃P)W(CO)₄ (*trans*-X) 65%.

(c) *cis*-XIV: 0.5 g (CH₃CN)[(Me₂N)₃P]W(CO)₄ (1.0 mmol) und 0.6 g (PhO)₃P (2.0 mmol) werden in 20 ml Petrolether 1 h bei 50°C gerührt. Anschliessend wird zur Trockne abgezogen und der Rückstand in 20 ml Ethanol gelöst. Das Produkt kristallisiert bei -20°C im Verlaufe von 24 h aus und wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: *cis*-[(PhO)₃P][(Me₂N)₃P]W(CO)₄ (*cis*-XIV) 48%.

(d) *trans*-XIII, *trans*-XV: 1.1 g (CH₃CN)[(i-PrO)₃P]W(CO)₄ (2.0 mmol) und 3.0 mmol des zweiten Phosphins werden in 20 ml Petrolether 17 h bei 50°C gerührt. Anschliessend wird zur Trockne abgezogen und das zurückbleibende farblose Öl in 10 ml Ethanol gelöst.

trans-XIII: Das Produkt kristallisiert bei -20°C im Verlaufe von 24 h und wird aus Ethanol umkristallisiert. *trans*-XV: Man rührt 1 h bei 0°C, filtriert das ausgefallene *cis*-Isomere ab und engt i. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan gelöst, das Produkt kristallisiert bei -20°C im Verlaufe von 24 h aus und wird aus Hexan umkristallisiert. Ausbeuten: *trans*-[(i-PrO)₃P][(Me₂N)₃P]W(CO)₄ (*trans*-XIII) 52%, *trans*-[(i-PrO)₃P][(PhO)₃P]W(CO)₄ (*trans*-XV) 58%.

Darstellung von *trans*-Tetracarbonylwolfram-Komplexen durch Isomerisierung der entsprechenden *cis*-Verbindungen

(a) *Trans*-I, *trans*-XIV: 0.5 mmol *cis*-Komplex werden in 10 ml Methylcyclohexan 30 min auf 100°C erwärmt. Anschliessend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Methanol gelöst (20 ml für *trans*-I, 5 ml für *trans*-XIV). Das Produkt kristallisiert nach längerem Stehen bei -20°C aus. Durch Einengen der Mutterlauge und Kühlen auf -20°C erhält man von *trans*-I eine zweite Fraktion. Ausbeuten: *trans*-(Ph₂-i-PrP)(i-Pr₃P)W(CO)₄ (*trans*-I) 74%, *trans*-[(PhO)₃P][(Me₂N)₃P]W(CO)₄ (*trans*-XIV) 53%.

(b) *Trans*-III, *trans*-VIII, *trans*-IX: 1.0 mmol *cis*-Komplex wird in 20 ml Methylcyclohexan 2 h auf 80°C erwärmt. Anschliessend wird auf 20°C gekühlt, man gibt einige Impfkristalle *cis*-Isomeres zu und lässt über Nacht bei 20°C (0°C für *trans*-III) stehen. Dabei kristallisiert das restliche *cis*-Isomere aus, das mit entsprechend verringerten Mengen an Lösungsmittel noch 2 mal wie oben isomerisiert wird. Die vereinigten Mutterlauge werden zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert. Ausbeuten: *trans*-(Ph₂HP)(i-Pr₃P)W(CO)₄ (*trans*-III) 64%, *trans*-(Ph₃As)(i-Pr₃P)W(CO)₄ (*trans*-VIII) 82%, *trans*-(Ph₃Sb)(i-Pr₃P)W(CO)₄ (*trans*-IX) 86%.

(c) *Trans*-XI, *trans*-XII: 1.0 mmol *cis*-Komplex wird in 10 ml Methylcyclohexan auf 80°C erwärmt (1/2 h für *trans*-XI, 2 h für *trans*-XII). Anschliessend

wird auf 0°C gekühlt, man gibt einige Impfkristalle *cis*-Isomeres zu und lässt über Nacht bei 0°C stehen. Dabei kristallisiert der grösste Teil des *cis*-Isomeren aus. Die Mutterlauge wird abgetrennt und 24 h bei -20°C stehen gelassen, wobei das *trans*-Isomere kristallisiert. Die Lösung, die noch geringe Mengen *cis*- und *trans*-Produkt enthält, wird auf die Hälfte eingeeengt und zur erneuten Isomerisierung des zuerst ausgefallenen *cis*-Anteils verwendet. Dieser Zyklus wird noch ein drittes Mal wiederholt, die gesammelten Fraktionen des *trans*-Isomeren werden gemeinsam aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert. Ausbeuten: *trans*-[(i-PrO)₃P](Ph₃P)W(CO)₄ (*trans*-XI) 41%, *trans*-[(PhO)₃P](Ph₃P)W(CO)₄ (*trans*-XII) 47%.

Bestimmung des *cis*—*trans*-Gleichgewichtes und Phosphinaustauschversuche

0.05 mmol des *cis*-Komplexes wurden in 10 ml Methylcyclohexan gelöst, die Lösung wurde in zwei Proben von je 5 ml geteilt und eine Probe mit 1.0 mmol Tris(dimethylamino)phosphin versetzt (von *cis*-XIV wurde zusätzlich eine weitere Probe mit 1.0 mmol Triphenylphosphin hergestellt). Die Proben wurden auf 80°C erwärmt und in regelmässigen Abständen IR-vermessen, bis im Spektrum keine Veränderungen mehr auftraten. Das *cis*—*trans*-Verhältnis wurde aus der Abnahme der Bande oberhalb 2000 cm⁻¹ bestimmt, die an der gleichen Stelle auftretende, sehr schwache A₁-Absorption des *trans*-Isomeren wurde dabei berücksichtigt. Bei allen Bis(phosphin)-Komplexen ergaben die Proben ohne und die mit Phosphinzusatz identische Spektren. Bei *cis*-VIII und *cis*-IX traten bei den Proben ohne Phosphinzusatz neben den Absorptionen der *trans*-Produkte Peaks bei 2067 und 1935 cm⁻¹ auf, die von i-Pr₃PW(CO)₅ [16] herrühren. Die Proben mit Phosphinzusatz zeigten nach 30 min bei 80°C nur die Absorptionen von *trans*-IV.

Dank

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt und Herrn Prof. Dr. H. Werner, danke ich für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Hieber und J. Peterhans, Z. Naturforsch. B, 14 (1959) 462; T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang and J.H. Wotitz, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3200; R. Poüblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 1301.
- 2 H. Fischer, E.O. Fischer und H. Werner, J. Organometal. Chem., 73 (1974) 331.
- 3 K. Öfele, E. Roos und M. Herberhold, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1070.
- 4 D.J. Darensbourg, Inorg. Chem., 18 (1979) 14.
- 5 D.J. Darensbourg und R.L. Kump, Inorg. Chem., 17 (1978) 2680.
- 6 W.A. Schenk, J. Organometal. Chem., 117 (1976) C97.
- 7 W.A. Schenk, J. Organometal. Chem., 139 (1977) C63.
- 8 W.A. Schenk, J. Organometal. Chem., 179 (1979) 253
- 9 C. Oldham und W.F. Sanford, J. Chem. Soc. Dalton, (1977) 2068, und dort zitierte Literatur.
- 10 D.J. Darensbourg und T.L. Brown, Inorg. Chem., 7 (1968) 1679; R.J. Dennenberg und D.J. Darensbourg, Inorg. Chem., 11 (1972) 72; W.D. Covey und T.L. Brown, Inorg. Chem., 12 (1973) 2820; C.L. Hyde und D.J. Darensbourg, Inorg. Chem., 12 (1973) 1286; G.R. Dobson, Inorg. Chem., 13 (1974) 1790.
- 11 J.D. Atwood und T.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 3155; J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 3360.
- 12 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2956, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 13 Vgl. hierzu: H. Fischer und E.O. Fischer, Chem. Ber., 107 (1974) 673.

- 14 J.C. Bailar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8** (1958) 165; E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 5097, *Acc. Chem. Res.*, **3** (1970) 266; J.W. Faller, D.A. Haitko, R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 865.
- 15 J.D. Black und P.S. Braterman, *J. Organometal. Chem.*, **63** (1973) C19; D.J. Darensbourg, G.R. Dobson und A. Moradi-Araghi, *J. Organometal. Chem.*, **116** (1976) C17.
- 16 H.A. Cowley und J.L. Mills, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2915.