

### Preliminary communication

## GEHINDERTE LIGANDENBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

### XVI.\* TRICARBONYL-BIS(TRIMETHYLPHOSPHIN)- $\eta^2$ -HALOGEN-FUMARSÄUREDIMETHYLESTER-WOLFRAM(0); OXIDATIVE UMLAGERUNG DES OLEFIN UND ABSPALTUNG EINES CARBONYLLIGANDEN

CORNELIUS G. KREITER\* und ULRICH KOEMM

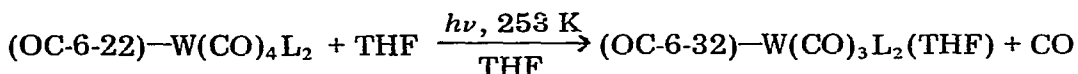
*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,  
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. August 1982)

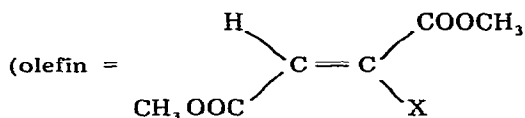
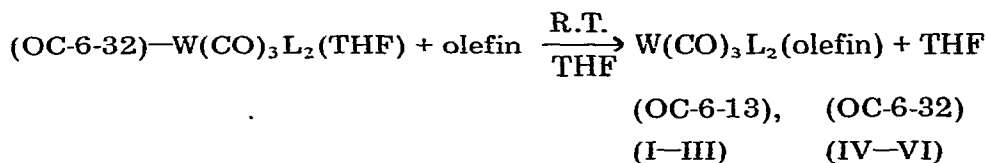
#### Summary

Octahedral tungsten complexes with the olefins chloro- or bromofumaric acid dimethylester as ligands of the general formula  $(OC-6-13)-W(CO)_3-[P(CH_3)_3]_2$  (olefin) (II, III) and  $(OC-6-32)-W(CO)_3[(CH_3)_2PC_2H_4P(CH_3)_2]$  (olefin) (V, VI) loose CO upon chromatography on silica gel and form dark red dicarbonylhalobis(trimethylphosphine)(1,2-dicarbomethoxyvinyl)tungsten(II) (VII, VIII) and dicarbonylhalo[1,2-bis(dimethylphosphino)ethane-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)tungsten(II) (IX, X). The constitutions of VII—X are determined by spectroscopic means (IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, mass spectroscopy). The coordination of the 1,2-dicarbomethoxyvinyl ligand by C(1) and the 2-carboxyl oxygen is strongly supported. The chiral complexes rearrange thermally through an achiral transition state with activation energies of 47—55 kJ mol $^{-1}$ .

Oktaedrische Olefinkomplexe sind durch Bestrahlung von (OC-6-22)-Tetracarbonyl-bis(trimethylphosphin)-wolfram(0) [2] oder Tetracarbonyl-[1,2-bis(dimethylphosphino)ethan]-wolfram(0) in THF über die entsprechenden THF-Komplexe, in denen der THF-Ligand thermisch durch Olefine verdrängt wird, zugänglich [3]. Mit Fluor-, Chlor- und Brom-fumarsäuredimethylester als Olefin fallen die Komplexe I—VI an.

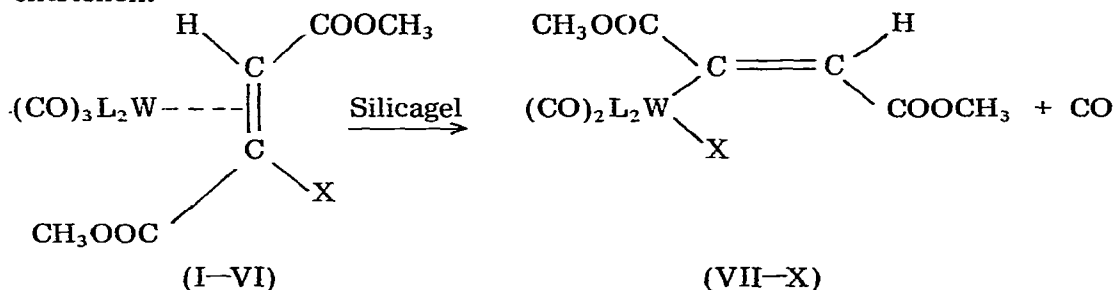


\*XV. Mitteilung siehe Ref. 1.



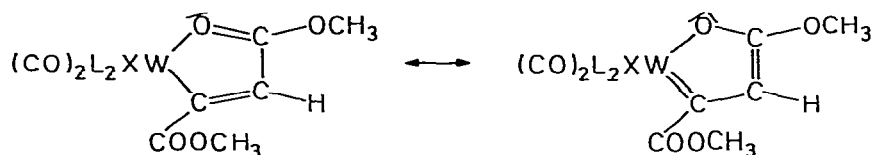
- I: X = F, L<sub>2</sub> = [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
 II: X = Cl, L<sub>2</sub> = [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
 III: X = Br, L<sub>2</sub> = [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
 IV: X = F, L<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 V: X = Cl, L<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 VI: X = Br, L<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Bei der angestrebten Reinigung dieser Komplexe durch Säulenchromatographie an Silicagel wurden allerdings nur I und IV analysenrein in Form gelber Kristalle erhalten. Dagegen verfärbten sich II, III, V und VI am Säulenmaterial unter Gasentwicklung. Mit Methylenechlorid/Ether können tiefrote Zonen eluiert und hieraus schwarzrote Kristalle erhalten werden. Massenspektren und Elementaranalysen sprechen für die Abspaltung eines CO-Liganden von II, III, V und VI. Aus IR- und NMR-Daten muss gefolgert werden, dass gleichzeitig eine oxidative Umlagerung des  $\pi$ -gebundenen Halogenfumarsäuredimethylesters stattfindet [4], wobei Halogeno- und 1,2-Dicarbomethoxyvinyl-Liganden entstehen.



- (VII: X = Cl, L<sub>2</sub> = [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
 VIII: X = Br, L<sub>2</sub> = [P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  
 IX : X = Cl, L<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 X : X = Br, L<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Massenspektroskopisch wird für VII und VIII nur die einfache relative Molekülmasse gefunden. Andererseits können in Lösung dimere Strukturen, wie bei [W(CO)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [5-8] nicht ausgeschlossen werden. Eine Dimerisierung über Halogenbrücken ergäbe formal die Edelgas-Elektronen-Besetzung und die Koordinationszahl 7 an beiden Metallatomen. Bei monomerem Aufbau wäre ebenfalls die Koordinationszahl 7 erreichbar, wenn man eine zusätzliche Koordination des Vinyligenanden über die  $\beta$ -ständige Carbomethoxygruppe annimmt.



Von den vier Polyedertypen der Koordinationszahl 7, einspitziges Oktaeder, pentagonale Bipyramide, einspitziges trigonales Prisma und Pianostuhl [9,10] wird der erstgenannte von siebenfach koordinierten Molybdän(II)- [11,12] und Wolfram(II)-Komplexen [13–15] bevorzugt. Wir legen daher diesen Typ bei der folgenden Diskussion auch den Komplexen VII–X zugrunde.

Die Komplexe VII–X ergeben jeweils zwei  $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden, aus deren Intensitäten ( $A' > A''$ ) eine angulare  $\text{W}(\text{CO})_2$ -Gruppierung mit einem  $\text{C}-\text{W}-\text{C}$ -Winkel von  $\sim 80^\circ$  zu folgern ist [16]. Bedingt durch den Bau des Chelatliganden besetzen die Phosphoratome in IX und X benachbarte Positionen. Bei 220 K zeigen die NMR-Spektren von IX und X vier verschiedene P-Methylsignale, daher kommen nur chirale Ligandanordnungen in Betracht. Weiterhin beobachtet man bei dieser Messtemperatur eine merkliche  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung zwischen dem olefinischen Proton des 1,2-Dicarbomethoxyvinyl-Liganden und nur einem P-Atom (Tab. 1). Die sehr ähnlichen spektroskopischen Befunde an VII und IX bzw. VIII und X (Tab. 1) legen den Schluss nahe, dass alle 4 Komplexe ähnliche Koordinationssphären besitzen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von VII erscheinen bei 223 K 8 Signale, die teilweise durch  $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ -Kopplungen in Dubletts oder Doppeldubletts aufgespalten sind.  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ : 11.1 (29.6); 13.0 (29.6);  $\text{OCH}_3$ : 52.2; 54.6;  $\text{W}-\text{CO}$ : 223.2 (25.0; 6.0); 236.9 (15.5; 5);  $\text{CO}$ : 175.1; 182.4;  $\text{C}=\text{C}$ : 121.0 (5.5); 256.7 (27.0; 6). Die chemische Verschiebung von C(1) des 1,2-Dimethoxyvinyl-Liganden deutet auf ähnliche

TABELLE 1

$^1\text{H}$ -NMR-DATEN DER TIEFTEMPÉRATURGRENZSPEKTREN VON  $\text{W}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cl}[\text{C}(\text{COOCH}_3)_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)]$  (VII),  $\text{W}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Br}[\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CH}(\text{COOCH}_3)]$  (VIII),  $\text{W}(\text{CO})_2[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}[\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CH}(\text{COOCH}_3)]$  (IX) UND  $\text{W}(\text{CO})_2[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}[\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CH}(\text{COOCH}_3)]$  (X)

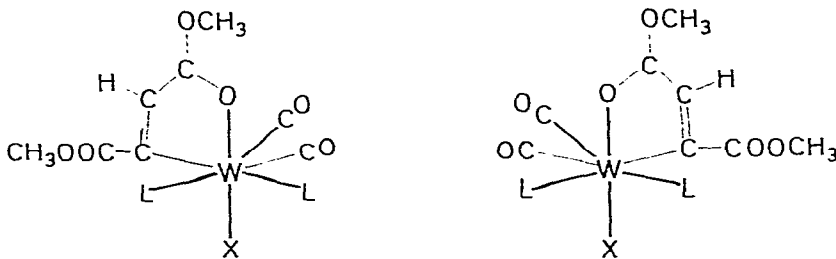
(Chemische Verschiebungen in  $\delta$ (ppm) rel. i. TMS. Signalformen (s = Singulett, d = Dublett), relative Intensitäten und  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern).

Komplex	$\approx\text{CH}$	$\text{COOCH}_3$	$\text{PCH}_3$	Lösungsmittel	$T(\text{K})$	$\Delta G_T^\ddagger$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
VII	7.01(d,1; 5.8)	4.00(s,3)	1.45(d,9; 9.6)	Aceton- $d_6$	220	(50.2 $\pm$ 0.4) <sub>239</sub>
VIII	6.86(d,1; 5.4)	3.68(s,3)	1.26(d,9; 9.4)	Aceton- $d_6$	210	(51.4 $\pm$ 1 ) <sub>240</sub>
IX	7.29(d,1; 2.0)	3.97(s,3)	1.46(d,9; 9.5)	Toluol- $d_8$	223	(54.7 $\pm$ 0.9) <sub>243</sub>
		3.66(s,3)	1.28(d,9; 9.4)			
		3.09(s,3)	0.94(d,3; 8.6)			
		3.54(s,3)	1.04(d,3; 9.7)			
			1.32(d,3; 8.9)			
			1.62(d,3; 10.5)			
X	7.26(d,1; 1.2)	3.13(s,3)	0.97(d,3; 7.9)	Toluol- $d_8$	228	(46.9 $\pm$ 0.9) <sub>210</sub>
		3.53(s,3)	1.15(d,3; 9.1)			
			1.31(d,3; 8.1)			
			1.61(d,3; 10.6)			

Bindungsverhältnisse wie in Carbenkomplexen [17] hin und untermauert die Annahme eines Chelatringes mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen. Die unterschiedlichen  $^{31}\text{P}$ – $^{13}\text{C}$ -Kopplungen der beiden Carbonylliganden und der olefinischen C-Atome des 1,2-Dicarbomethoxyvinyliganden lassen sich nur mit *cis*- und *trans*-ständigen Phosphinliganden zu dem Vinylrest und den beiden Carbonylen erklären.

Besetzt man im einspitziigen Oktaeder zwei oktaedrische *cis*-Positionen mit den Phosphinliganden, in IX und X ist dies durch die Ethylenbrücke zwischen den P-Atomen vorgegeben, so sind nur zwei Oktaederpositionen vorhanden, zu denen die P-Atome *cis* und *trans* stehen. Da jedoch aufgrund der  $^{31}\text{P}$ – $^{13}\text{C}$ -Kopplungen drei Liganden sehr unterschiedlich mit den Phosphorliganden koppeln, muss einer dieser Liganden, vermutlich ein CO, die Spitze des Polyeders bilden. Die übrigen Oktaederplätze müssen mit dem Halogen und dem Carboxylsauerstoff des 1,2-Dicarbomethoxyvinyls besetzt sein. Von den acht Dreiecksflächen kommt für die Spitze mit gewisser Wahrscheinlichkeit die in Frage, die vom CO-, einem Phosphin und dem Carboxylsauerstoff aufgespannt wird. Die anderen können aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden:

Der die Spitze des Polyeders einnehmende CO-Ligand muss mit dem zweiten einen Winkel  $< 90^\circ$  bilden (IR), er muss zu den Phosphinliganden unterschiedlich orientiert sein und sollte aus sterischen Gründen nicht dem Halogenoligand benachbart sein. Es resultieren unter diesen Prämissen zwei enantiomere Formen für VII–X als Strukturvorschlag.



VII - X

Bei Raumtemperatur zeigen VII–X mit dem Zusammenfallen der P-Methylsignale eine rasche Ligandenbewegung an, durch die die Chiralität scheinbar verloren geht. Das heisst die Enantiomeren werden über einen achiralen Übergangszustand ineinander überführt, wobei Energiebarrieren (Tab. 1) von etwa  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu überwinden sind. Bei X kann unterhalb 220 K eine weitere Molekülbewegung eingefroren werden. Man erhält Signale von zwei Isomeren, die in unterschiedlicher Population vorliegen. Zwei differierende Einstellungen der 1-Carbomethoxygruppe könnten diesen Befund erklären.

Komplexe mit substituierten Vinyliganden sind durch Insertion von Alkinen in Metall–Hydrid-Bindungen [17] oder Umsetzung von halogenierten Olefinen mit Pentacarbonyltrimethylstannyl-mangan [18] zugänglich. Massenspektroskopische Befunde an Tetracarbonyl- $\eta^2$ -trifluorchlorethylen-eisen(0) werden mit einer oxidativen Umlagerung zu einem allerdings nicht isolierbaren Tetracarbonyl-chloro-trifluorvinyl-eisen(II) gedeutet [19,20]. Überraschend bei der Reaktion von II, III, V und VI an Silicagel zu den recht stabilen Kom-

plexen VII–X ist die mit der oxidativen Umlagerung des Halogenfumarsäuredimethylester-Liganden verknüpfte CO-Eliminierung unter Bildung nur eines Enantiomerenpaares, obwohl zahlreiche Isomere denkbar wären.

### Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$  ausgeführt (Schlenk-Technik). Als Lichtquelle wurde die Quecksilberdampf-Lampe TQ 150 (Original Hanau Heraeus GmbH) in kühlbaren Duranreaktoren benutzt. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. IR: Perkin–Elmer 297; NMR: Bruker WP 200; Masse: Varian MAT 311

$P(CH_3)_3$  [21],  $(CH_3)_2PC_2H_4P(CH_3)_2$  [22], (OC-6-22)– $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$  [23],  $W(CO)_4[(CH_3)_2PC_2H_4P(CH_3)_3]$  [24], (Z)– $(COOCH_3)CH=CCl(COOCH_3)$  [25], (Z)– $(COOCH_3)CH=CBr(COOCH_3)$  [26] wurden nach Literaturvorschrift erhalten.

*Dicarbonyl-chloro-bis(trimethylphosphin)-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)-wolfram(II) (VII)*. 600 mg (1.34 mmol) (OC-6-22)– $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$  werden in 400 ml THF bei 253 K 10 min mit einer UV-Lampe bestrahlt. Das abgespaltene CO wird mit  $N_2$  aus der Lösung gespült. 535 mg (3 mmol) Chlorfumarsäuredimethylester werden zugegeben und das THF nach 5 h im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird bei 283 K an einer Kieselgelsäule mit Benzol chromatographiert. Die den gelben Olefinkomplex enthaltende Zone verfärbt sich unter CO- und Wärmeentwicklung tiefrot. Man eluiert mit Methylenchlorid/Ether (2/1), engt das Eluat ein und fällt VII in Form schwarzroter Kristalle mit n-Hexan aus, die aus Toluol umkristallisiert werden. Ausbeute: 315 mg (41% bez. auf (OC-6-22)– $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ ). (Gef.:  $M_r = 570$  (massensp.) C, 29.6; H, 4.30.  $C_{14}H_{25}ClO_6P_2W$  ber.:  $M_r = 570.60$ ; C, 29.47; H, 4.42; Cl, 6.21; O, 16.82; P, 10.86; W, 32.22%). IR: 1936, 1860  $cm^{-1}$ .

*Dicarbonyl-bromo-bis(trimethylphosphin)-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)-wolfram(II) (VIII)*. 600 mg (1.34 mmol) (OC-6-22)– $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$  und 670 mg (3 mmol) Bromfumarsäuredimethylester werden analog VII umgesetzt und aufgearbeitet. Schwarzrote Kristalle. Ausbeute 180 mg (22% bez. auf (OC-6-22)– $W(CO)_4[P(CH_3)_3]_2$ ). (Gef.:  $M_r = 614$  massensp. ( $^{79}Br$ ); C, 27.6; H, 4.11.  $C_{14}H_{25}BrO_6P_2W$  ber.:  $M_r = 615.05$ ; C, 27.34; H, 4.10; Br, 12.99; O, 15.61; P, 10.07; W, 29.89%). IR: 1933, 1856  $cm^{-1}$ .

*Dicarbonyl-chloro-[1,2-bis(dimethylphosphino)ethan]-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)-wolfram(II) (IX)*. 400 mg (0.90 mmol)  $W(CO)_4[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2]$  und 270 mg (1.5 mmol) Chlorfumarsäuredimethylester werden analog VII umgesetzt und aufgearbeitet. Schwarzrote Kristalle. Ausbeute: 85 mg (17% bez. auf  $W(CO)_4[(CH_3)_2PC_2H_4P(CH_3)_2]$ ). (Gef.: C, 28.9; H, 4.00.  $C_{14}H_{23}ClO_6P_2W$  ber.: C, 29.57; H, 4.08; Cl, 6.24; O, 16.88; P, 10.90; W, 32.33%). IR: 1925, 1847  $cm^{-1}$ .

*Dicarbonyl-bromo-[1,2-bis(dimethylphosphino)ethan]-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)-wolfram(II) (X)*. 400 mg (0.90 mmol)  $W(CO)_4[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2]$  und 335 mg (1.5 mmol) Bromfumarsäuredimethylester werden analog VII umgesetzt und aufgearbeitet. Schwarzrote Kristalle. Ausbeute: 55 mg (10% bez. auf  $W(CO)_4[(CH_3)_2PC_2H_4P(CH_3)_2]$ ). (Gef.: C, 27.6; H, 4.03.  $C_{14}H_{23}BrO_6P_2W$  ber.: C, 27.43; H, 3.78; Br, 13.04; O, 15.66; P, 10.11; W, 29.99%). IR: 1921, 1845  $cm^{-1}$ .

**Dank.** Für die Unterstützung unserer Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu sehr grossem Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organometal. Chem.*, 229 (1982) 29.
- 2 M.F. Brown, B.R. Cook und T.E. Sloan, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1273.
- 3 U. Koemm, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 179; U. Koemm, Dissertation T.U. München, 1979.
- 4 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 5 R. Colton und I.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 1143.
- 6 M.W. Anken, R. Colton und I.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 9.
- 7 J.A. Bowden und R. Colton, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2657.
- 8 R. Colton und C.J. Rix, *Aust. J. Chem.*, 22 (1969) 305.
- 9 M.G.B. Drew, *Inorg. Chem.*, 23 (1977) 67.
- 10 D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.*, 25 (1979) 41.
- 11 M.G.B. Drews und J.D. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 194.
- 12 M.G.B. Drews und J.D. Wilkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 557.
- 13 M.G.B. Drews und A.P. Wolters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 457.
- 14 M.G.B. Drews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 626.
- 15 P. Umland, Dissertation U. Freiburg i. Br., 1981.
- 16 F.A. Cotton und C.M. Lukehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2672.
- 17 C.G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155.
- 18 A. Nakamura und S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1886.
- 19 H.C. Clark und J.H. Tsai, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1407.
- 20 R. Fields, M.M. Germain, R.N. Haszeldine und P.W. Wiggans, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1969.
- 21 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 6 (1974) 149.
- 22 J. Chatt und G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1961) 898.
- 23 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.
- 24 O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1246.
- 25 J. Kander, *J. Prakt. Chem.*, 31 (1885) 27.
- 26 E. Baudrowski, *Chem. Ber.*, 15 (1882) 2694.