

Reaktionen eines Wolfram(0)methoxid-Komplexes

Peter Kundel und Heinz Berke*

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Juli 1987)

Abstract

The reaction of *trans*-dicarbonylmethoxynitrosyl-bis(triisopropylphosphite)tungsten (**1**) with phenyl- and methyl lithium yields the methoxide substitution products $W(CO)_2(NO)(Ph)L_2$ (**2**) and $W(CO)_2(CH_3)(NO)L_2$ (**3**) as well as a β -diketonate species $W(CO)[(COCH_3)_2H](NO)L_2$ (**4**) ($L = P(O-i-Pr)_3$). $MeMgI$ reacts with **1** to produce an iodo compound $W(CO)_2I(NO)[P(O-i-Pr)_3]_2$ (**5**). The methoxy ligand in **1** can also be replaced with a hydride donor reagent such as $LiBHET_3$ with formation of a $W(CO)_2H(NO)[P(O-i-Pr)_3]_2$ complex (**6b**). The insertion of CO and CO_2 into the $W-OCH_3$ bond of **1** leads to the novel products $W(CO)(\eta^2-O_2-CCH_3)(NO)L_2$ (**7**) and $W(CO)_2(OCOOCH_3)(NO)L_2$ (**9**) ($L = P(O-i-Pr)_3$). **1** can also be transformed into **7** by acetic acid or acetic anhydride.

Zusammenfassung

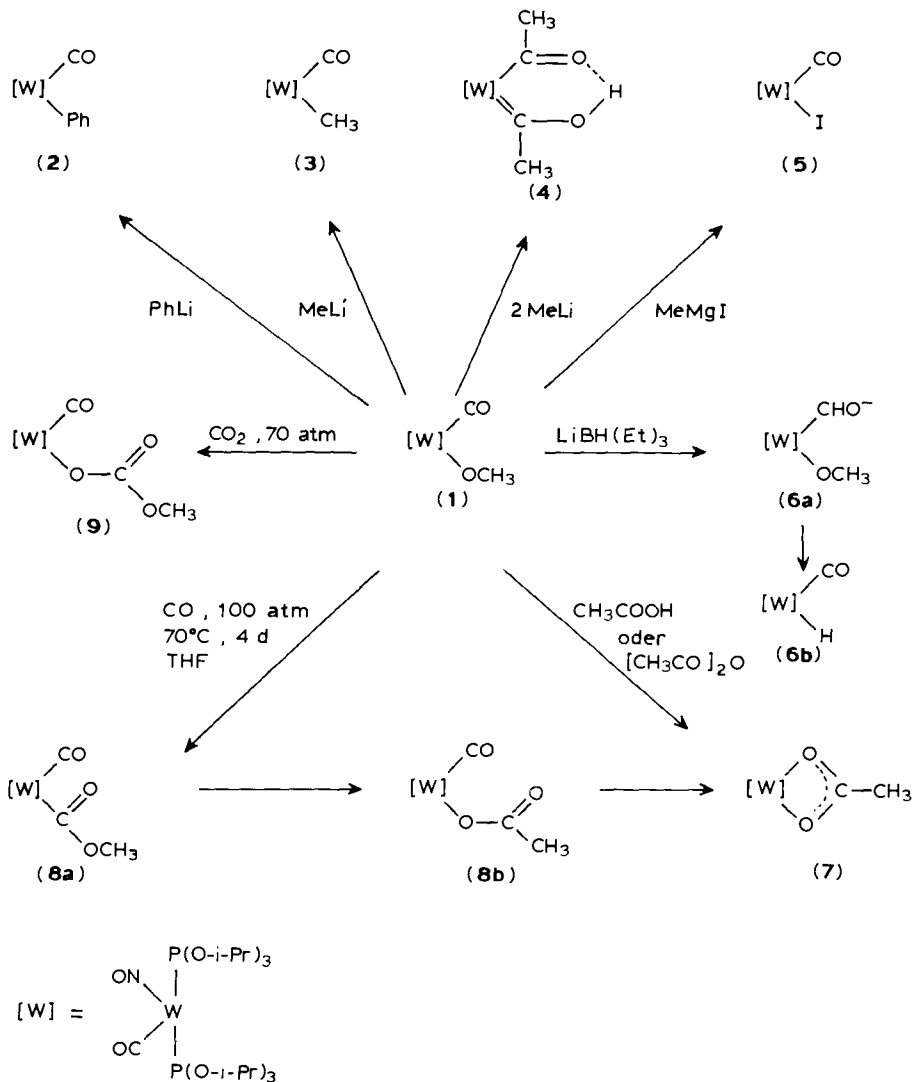
Die Umsetzung von *trans*-Dicarbonyl-methoxy-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (**1**) mit Phenyl- und Methyl lithium führt zu den Methoxidsubstitutionsprodukten $W(CO)_2(NO)(Ph)L_2$ (**2**) und $W(CO)_2(CH_3)(NO)L_2$ (**3**) sowie einer β -Diketonat-Spezies $W(CO)[(COCH_3)_2H](NO)L_2$ (**4**) ($L = P(O-i-Pr)_3$). $MeMgI$ reagiert mit **1** zu einer Iodverbindung $W(CO)_2I(NO)[P(O-i-Pr)_3]_2$ (**5**). Der Methoxyligand in **1** lässt sich auch mit $LiBHET_3$ als Hydriddonator unter Bildung eines $W(CO)_2H(NO)[P(O-i-Pr)_3]_2$ -Komplexes (**6b**) verdrängen. Neuartige Insertionsprodukte in die $W-OCH_3$ -Bindung werden bei der Umsetzung von **1** mit CO und CO_2 beobachtet. Man erhält den Acetatkomplex $W(CO)(\eta^2-O_2CCH_3)(NO)L_2$ (**7**) bzw. die Kohlensäurehalbesterverbindung $W(CO)_2(OCOOCH_3)(NO)L_2$ (**9**) ($L = P(O-i-Pr)_3$). **7** kann auch durch die Reaktion von **1** mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid erhalten werden.

Die Chemie der Übergangsmetallalkoxid-Verbindungen mit Metallzentren in niedriger Oxidationsstufe wurde bisher nur spärlich untersucht. Im Bereich der VI.-Nebengruppe wurden überhaupt nur neuere Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe Darenbourg bekannt [1].

Reaktionen, vor allem Insertionen, mit Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindungen spielen bei wichtigen katalytischen Prozessen eine bedeutende Rolle. Daher schien es von Interesse, die Chemie oxophilerer Teilchen in Modellsystemen zu studieren [2].

Resultate und Diskussion

In einer früheren Arbeit haben wir die Synthese der *trans*-Dicarbonylmethoxy-nitrosylbis(triisopropylphosphit)wolfram-Komplexes (**1**) beschrieben [3]. Die deutliche Oxophilie des $(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}_2\text{W}^+$ -Fragmentes, verursacht durch einen härteren Lewis-Säure-Charakter, wird offensichtlich durch die Nitrosylsubstitution induziert [4].



Schema 1

Setzt man **1** mit Organyllithium-Derivaten wie PhLi und MeLi in äquimolarer Menge um, so erhält man nach Schema 1 die entsprechenden Organylsubstitutionsprodukte *trans*-Dicarbonylnitrosyl-phenyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (**2**) und *trans*-Dicarbonyl-methyl-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (**3**) in guten Ausbeuten.

Verwendet man MeLi im Überschuss, so entsteht ein zu den von Lukehart dargestellten β -Diketonverbindungen analoger *cis*-Diacylwasserstoff-*cis*-(carbonylnitrosyl)-bis(triisopropylphosphit)wolfram-Komplexe (**4**) [5].

Die Verbindungen **2** bis **4** konnten bereits früher durch Umsetzungen von *mer*-Tricarbonylnitrosyl-*cis*-bis(triisopropylphosphit)wolframhexafluorophosphat mit den jeweiligen carbanionischen Reagenzien erhalten werden und wurden aufgrund ihrer spektroskopischen Daten identifiziert (siehe Tab. 1–3) [3]. Überraschenderweise ergibt die Umsetzung von **1** mit Methylmagnesiumiodid nicht die erwartete Methylwolfram-Verbindung, sondern führt zur Halogensubstitution unter Bildung eines *trans*-Dicarbonyl-iodo-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram-Komplexes (**5**). **5** besitzt sehr ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie **1–3**, so dass auf eine vergleichbare Struktur, wie sie diese Verbindungen zeigen, geschlossen werden kann.

Der Methoxidligand in **1** lässt sich auch durch eine Hydridfunktion substituieren, wenn man **1** mit LiBHEt₃ umsetzt. ¹H-NMR-spektroskopisch lässt sich diese

Tabelle 1

IR-Spektren der Komplexe **1–9** im Bereich von 2200–1500 cm⁻¹

Verb.	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	Lösungsmittel
1	1956sst	1663m 1640m 1616m	n-Pentan
2	2008m 1940sst	1624sst	n-Pentan
3	2038ss 2024ss 1936sst	1606st	n-Pentan
4	1955sst 1928sst	1596sst	n-Pentan
5	2040m 1968sst	1636st	CH ₂ Cl ₂
6b	2021ss 1938sst 1927sst	1681m 1602m	n-Pentan
7	1899sst	1720s 1612sst	n-Pentan
8a	2040s 1962st	1728st 1632sst	THF
8b	2046ss 2031ss 1966sst	1717m 1634st	n-Pentan
9	2051s 1964sst	1720ss 1616m	n-Pentan

Tabelle 2

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **1–7** und **9**

Verb.	δ (ppm) rel. TMS (Multiplizität; $J(\text{H-H})$ bzw. $J(\text{P-H})$ (Hz), Gruppierung)	Lösungsmittel
1	5.0–4.6 (m, CH) 3.4 (s, OCH_3) 1.3 (d; 6,1, CH_3)	C_6D_6
2	7.9–7.3 (m, Ph) 4.7–4.3 (m, CH) 1.2 (d; 6.1, CH_3)	Aceton- d_6
3	4.9–4.6 (m, CH) 1.3 (d; 6, CH_3) –0.5 (t; 9.9, W- CH_3)	C_6D_6
4	21.7 (t; 1.5, H) 4.7–4.5 (m, CH) 3.1 (s, COCH_3) 2.7 (s, COCH_3) 1.22 (d; 6.1, CH_3) 1.21 (d; 6.1, CH_3)	C_6D_6
5	4.9–4.7 (m, CH) 1.3 (d; 6.0, CH_3)	C_6D_6
6a	13.6 (s, CHO)	THF- d_8
6b	4.6–4.3 (m, CH) 1.15 (d; 6, CH_3) –1.45 (t; 33, W-H)	C_6D_6
7	5.0–4.7 (m, CH) 1.7 (s) OCOCH_3) 1.2 (d; 6.1, CH_3)	C_6D_6
9	5.0–4.6 (m, CH) 3.5 (s) OCH_3) 1.8 (d; 6.1, CH_3)	C_6D_6

Reaktion bei RT verfolgen. Nach einem initiellen Angriff des Hydridreagenzes an einem CO-Liganden unter Bildung einer Carbonyl-methoxy-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolframformyl-Anionspezies (**6a**) kann man im Verlaufe von etwa 4 h die allmähliche Eliminierung des OCH_3^- -Restes unter Abbau der Formyleinheit zur *trans*-Dicarbonyl-hydridonitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram-Verbindung (**6b**) verfolgen. Zusammensetzung und Aufbau von **6b** wurden durch spektroskopische Vergleiche mit den in einer früheren Arbeit gegebenen Daten [6] identifiziert. Die Umwandlungen zu **2–6** belegen die leichte Substituierbarkeit des Methoxidligenanden über nucleophile Verdrängungsreaktionen. Aufgrund unserer Erfahrungen mit einer veränderten Reaktivität, die durch den Nitrosylliganden induziert wird [4], untersuchten wir im folgenden das Verhalten von **1** gegenüber elektrophilen Reagenzien. Die Umsetzung von **1** mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid führt zu dem η^2 -Acetat-Substitutionsprodukt **7**. Bei der Umsetzung von **1** mit CO (100 atm) in THF erhält man als Endprodukt wiederum die η^2 -Acetatverbindung **7**. IR-spektroskopisch kann man das Auftreten zweier Zwischenprodukte beobachten: In einem ersten Schritt (siehe Schema 1) erfolgt Insertion eines Kohlenoxid-Teilchens in die W- OCH_3 -Bindung. Das entstandene Metallamethylester-Produkt **8a** unterliegt einer *O,C*-Methylverschiebung zu einer sauerstoffgebundenen η^1 -Acetato-

Tabelle 3

³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **1**–**5**, **7** und **9**

Verb.	δ (ppm) rel. H ₃ PO ₄ (Multiplizität)	δ (ppm) rel. TMS (Multiplizität <i>J</i> (P–C) (Hz), Grup- pierung)	Lösungs- mittel
1	132.0 (s)	210.1 (t; 9.8, CO) 69.8 (s, CH) 46.7 (s, OCH ₃) 24.5 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆
2	132.4 (s)	212.0 (t; 9.8, CO) 163.7 (t; 14.7, Ph) 146.0 (s, Ph) 129.7 (s, Ph) 127.7 (s, Ph) 70.2 (s, CH) 24.4 (s, CH ₃)	CD ₃ COCD ₃
3	133.5 (s)	214.3 (t; 10.2, CO) 69.2 (d; 4.9, CH) 24.1 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆
4	145.0 (s)	– 12.4 (t; 10.3, W-CH ₃) 329.4 (t; 12.1, COCH ₃) 131.1 (t; 14.8, COCH ₃) 222.8 (t; 9.8, CO) 69.3 (s, CH) 48.9 (s, COCH ₃) 44.5 (s, COCH ₃) 24.4 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆
5	116.7 (s)	204.6 (t; 9.8, CO) 71.2 (s, CH) 24.9 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆
7	134.7 (s)	209.3 (t; 9.8, CO) 175.0 (s, OCO) 69.9 (s, CH) 24.5 (s, CH ₃) 23.3 (s, CCH ₃)	C ₆ D ₆
9	139.5 (s)	209.1 (t; 9.6, CO) 159.2 (s, OCO ₂) 70.1 (s, CH) 41.8 (s, OCH ₃) 24.8 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆

spezies **8b**, die bei Aufarbeitung in den stabilen η^2 -Komplex **7** übergeht. Führt man die Carbonylierung in Pentan durch, lässt sich die Zwischenstufe **8a** nicht beobachten. Über eine vergleichbare Transformation, wie die von **8a** nach **8b**, wurde nach unserer Kenntnis bisher nicht berichtet. Die Carbonylierung von **1** stellt darüber hinaus das erste Beispiel einer CO-Insertion in Metall(0)–Sauerstoff-Bindungen dar.

Die Mobilität und Insertionsbereitschaft des Methoxidliganden in **1** kommt auch durch die Reaktion von **1** mit CO₂ zum Ausdruck. Bei RT in Pentan erhält man mit CO₂ (70 atm) aus **1** einen *trans*-Dicarbonyl(carbonyldioxyethyl)nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram-Komplex (**9**). Darenbourg et al. konnten an anionischen

Wolframalkoxid-Systemen vergleichbare Einschreibungen feststellen [1]. **9** zeigt im IR-Spektrum für den Carbonylbereich eine sehr schwache und eine sehr starke Bande (vgl. Tab. 1) in Übereinstimmung mit der *trans*-Anordnung zweier Carbonylliganden. Bei 1720 cm^{-1} findet man eine schwache Absorption für die Kohlensäurehalbester-Funktion.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist Resonanzen für die chemisch äquivalenten Phosphitsubstituenten auf, ein Singulettsignal bei 3.5 ppm (siehe Tab. 2) wird der Methoxy-Gruppierung des Kohlensäureester zugeordnet. Kleine $J(\text{P-C})$ -Kopplungskonstanten im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sprechen für die *cis*-Ständigkeit der CO-Gruppen zu den Phosphorkernen. Ein nichtaufgespaltenes Signal bei 159.2 ppm erscheint im typischen Bereich für OCO_2R -Gruppierungen (vgl. Tab. 3).

Experimenteller Teil

Die im folgenden beschriebenen Arbeiten wurden ausschliesslich unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine besondere Behandlung der eingesetzten Lösungsmittel war meist nicht erforderlich; wo dies jedoch nötig war, wird in den präparativen Vorschriften ausdrücklich darauf hingewiesen. Chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte auf Säulen vom Durchmesser 3 cm mit unterschiedlichen Füllhöhen unter Schutzgasatmosphäre bei Temperaturen von ca. -20°C . Als stationäre chromatographische Phase wurde Kieselgel 60 der Firma Merck verwendet.

Die spektroskopischen Daten wurden auf folgenden Geräten ermittelt: *IR-Spektren*: Zeiss IMR 40; Perkin-Elmer, Typ 1320; Nicolet MX-1 FT-IR-Spektrometer; Mattson Polaris FT-IR-Spektrometer. *$^1\text{H-NMR}$ -Spektren*: Bruker HX 90 FT; JEOL FX 90Q; Bruker WM 250; JEOL JNM-GX 400 FT. *$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren*: Bruker HX 90 FT; JEOL JNM-GX 400 FT. *$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren*: JEOL FX 90 FT; Bruker WM 250; JEOL JNM-GX 400 FT. *Massenspektren*: Varian MAT 112; Finnigan MAT 112S/312.

trans-Dicarbonyl-*trans*-(methoxynitrosyl)-bis(triisopropylphosphit)wolfram (1)

1.9 ml (1.5 mmol) Bu_4NOH (25% in Methanol) werden mit etwa 50 ml Methanol verdünnt und über einen Zeitraum von 30 min zu einer methanolischen Lösung von 1 g (1.2 mmol) *mer*-Tricarbonylnitrosyl-*cis*-bis(triisopropylphosphit)wolframhexafluorophosphat zugetropft. Man lässt noch weitere 30 min rühren, zieht dann das Methanol i.V. ab. Der ölige Rückstand kann über eine sehr kleine Säule (etwa 5 cm Füllhöhe) schnell chromatographiert werden (Petrolether/Ether 95/5). Umkristallisation aus Pentan bei -60°C ergibt gelbe Kristalle der Verbindung **1** (Ausb. ca. 80%).

trans-Dicarbonyl-*trans*-(nitrosylphenyl)-bis(triisopropylphosphit)wolfram (2)

Eine Lösung von 0.7 ml (1.4 mmol) PhLi (2 molar in Benzol/Ether 7/3) wird zu 1 g (1.4 mmol) **1** in THF abs. gegeben. Nach Abziehen der Lösungsmittel i.V. wird über eine Säule chromatographiert. Mit Petrolether/Toluol (95/5) kann eine gelbe Zone eluiert werden. Aus Pentan erhält man **2** als gelbe Kristalle nach Umkristallisation bei -60°C (Ausb. 85%).

2a: Schmp. $63\text{--}64^\circ\text{C}$. Gef.: C, 41.14; H, 6.29; N, 2.04. $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{NO}_9\text{P}_2\text{W}$ (763.45) ber.: C, 40.90; H, 6.20; N, 1.83%.

MS: $m/e = 735 [M - CO]^+$, $707 [M - 2CO]^+$, $664 [M - 2CO, C_3H_7]^+$, $606 [M - 2CO, OC_3H_7, C_3H_6]^+$, $529 [M - 2CO, OC_3H_7, C_3H_6, Ph]^+$.

trans-Dicarbonyl-trans-(methylnitrosyl)-bis(triisopropylphosphit)wolfram (3)

0.7 ml (1.4 mmol) MeLi (2.1 molar in Ether) werden zu einer Lösung von 1 g (1.4 mmol) **1** in abs. Ether gegeben. Man lässt etwa 1 h bei RT rühren und entfernt danach das Lösungsmittel i.V. Der Rückstand wird chromatographiert, **3** kann von der Säule mit Petrolether/Ether (3/2) eluiert werden. Umkristallisation aus Pentan ergibt gelbe Kristalle (Ausb. 75%).

3: Schmp. 82–85 °C. Gef.: C, 35.98; H, 6.44; N, 2.07. $C_{21}H_{45}NO_9P_2W$ (701.38) ber.: C, 35.95; H, 6.47; N, 2.00%.

MS: $m/e = 701 [M]^+$, $673 [M - CO]^+$, $645 [M - 2CO]^+$, $630 [M - 2CO, CH_3]^+$, $602 [M - 2CO, C_3H_7]^+$, $586 [M - 2CO, OC_3H_7]^+$.

cis-Diacylwasserstoff-cis-(carbonylnitrosyl)-trans-bis(triisopropylphosphit)wolfram (4)

1 g (1.4 mmol) **1** in 50 ml THF wird mit 1.4 ml (3.0 mmol) MeLi-Lösung (2.1 molar in Ether) versetzt. Nach etwa 1 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand chromatographiert. Mit Petrolether/Ether (95/5) wird eine orange Zone eluiert. Umkristallisation aus Pentan bei –60 °C ergibt orange Kristalle (Ausb. ca. 80%).

4: Schmp. 92–93 °C. Gef.: C, 36.89; H, 6.64; N, 1.91. $C_{23}H_{49}NO_{10}P_2W$ (745.44) ber.: C, 37.06; H, 6.63; N, 1.88%.

MS: $m/e = 717 [M - CO]^+$, $702 [M - COCH_3]^+$, $689 [M - 2CO]^+$, $673 [M - CO, COCH_3, H]^+$, $658 [M - CO, COCH_3, CH_3, H]^+$, $645 [M - 2CO, COCH_3, H]^+$, $630 [M - CO, 2COCH_3, H]^+$, $494 [M - CO, P(O-i-Pr)_3, CH_3]^+$, $466 [M - 2CO, P(O-i-Pr)_3, CH_3]^+$.

trans-Dicarbonyl-trans-(iodonitrosyl)-bis(triisopropylphosphit)wolfram 5

1 g (1.4 mmol) **1** werden in Ether abs. gelöst. Eine MeMgI-Etherlösung (1.5 molar) wird in 1.5-fachem Überschuss dazugegeben. Man lässt anschliessend ca. 30 min rühren und zieht danach das Lösungsmittel i.V. ab. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen. Ohne weitere Behandlung erhält man **5** als gelbe Einkristalle durch Abkühlen der Pentanlösung auf –60 °C (Ausb. 95%).

5: Schmp. 96–98 °C. Gef.: C, 29.68; H, 5.09; N, 1.67. $C_{20}H_{21}INO_9P_2W$ (813.24) ber.: C, 29.54; H, 5.21; N, 1.72%.

MS: $m/e = 813 [M]^+$, $785 [M - CO]^+$, $757 [M - 2CO]^+$, $698 [M - 2CO, OCH_3]^+$.

trans-Carbonylformyl-trans-methoxynitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (6a)

25 mg (0.035 mmol) **1** werden in ein NMR-Röhrchen eingewogen. Eine äquimolare Menge LiBHEt₃-Lösung in THF wird nach dem Abziehen des THF in wenig THF-*d*₈ aufgenommen und zu **1** dazugegeben. ¹H-NMR-spektroskopisch wird die Reaktion bei RT verfolgt. Man beobachtet zunächst das Entstehen von **6a**. Nach 4 h bei RT kann nur noch die Verbindung **6b** nachgewiesen werden.

η²-Acetato-cis-(carbonylnitrosyl)-bis(triisopropylphosphit)wolfram (7)

1 wird mit einem dreifachen Überschuss an Essigsäure oder Essigsäureanhydrid in Pentan über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand

chromatographisch aufgearbeitet. Mit Petrolether/Ether (7/3) kann **7** als orange-rote Zone eluiert werden. Umkristallisation erfolgt aus Pentan (Ausb. ca. 50%).

7: Schmp. 65 °C (Zers.). Gef.: C, 35.08; H, 6.19; N, 1.92. $C_{21}H_{45}NO_{10}P_2W$ (717.39) ber.: C, 35.16; H, 6.32; N, 1.95%.

MS: $m/e = 717 [M]^+$, 689 $[M - CO]^+$, 658 $[M - COOCH_3]^+$, 540 $[M - COOCH_3, 2OC_3H_7]^+$, 498 $[M - COOCH_3, 2OC_3H_7, C_3H_6]^+$.

trans-Dicarbonyl(methoxycarbonylnitrosyl-bis-(triisopropylphosphit)wolfram (8a)

Eine THF-Lösung von **1** wird bei 70 °C mit 100 atm CO umgesetzt. Nach 4 Tagen kann IR-spektroskopisch die Bildung von **8a** nachgewiesen werden. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lagert sich **8a** nach Abziehen des THF und Pentanextraktion in die Verbindung **8b** um, die IR-spektroskopisch beobachtet wird. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei **7**.

trans-Dicarbonyl-trans-(carbonyldioxymethyl)nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (9)

Eine Lösung von **1** in Pentan wird in einen Laborautoklaven gefüllt. Danach wird festes CO₂ (Trockeneis) dazugegeben und die Reaktion bei RT über Nacht gerührt. Man lässt das CO₂ ab und identifiziert **9** durch Lösungsspektroskopie. Eine chromatographische Aufarbeitung oder Umkristallisation aus Pentan gelang nicht (Ausb. ca. 50%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 D.J. Darensbourg, K.M. Sanchez und A.L. Rheingold, J. Amer. Chem. Soc., 109 (1987) 290.
- 2 P. Kundel und H. Berke, J. Organomet. Chem., 335 (1987) 353.
- 3 P. Kundel und H. Berke, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 993.
- 4 P. Kundel und H. Berke, J. Organomet. Chem., 339 (1988) 297.
- 5 C.M. Lukehart, Adv. Organomet. Chem., 25 (1986) 45.
- 6 H. Berke und P. Kundel, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 527.