

Insertionen in Wolfram(0)–Kohlenstoff- und Wolfram(0)–Wasserstoff-Bindungen

Peter Kundel und Heinz Berke*

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

(Eingegangen den 16. Juli 1987)

Abstract

Trans-dicarbonylmethylnitrosyl-bis(triisopropylphosphite)wolfram (**1**) reacts with CO or CO₂ to give (CO)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂WCOCH₃ (**2**) or (OC)(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂W-η²-OOCCH₃ (**3**), respectively.

The hydride complex (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂WH (**4a**) undergoes insertion by CO₂ or by activated acetylenes such as propiolic aldehyde or methyl propiolate to give (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂OC(O)H (**5**) or (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂CH=CHR (R = CHO, **6**; R = COOCH₃, **7**). **4a** adds BH₃ to yield a (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂WHBH₃ system **8**. This in turn can react with CO to give **4a** and a (OC)₃(ON)P(O-*i*-Pr)₃WH complex (**4b**).

Zusammenfassung

trans-Dicarbonylmethylnitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (**1**) reagiert mit CO oder CO₂ unter Bildung von (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂WCOCH₃ (**2**) und (OC)(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂Wη²-OOCCH₃ (**3**).

Der Hydridkomplex (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂WH (**4a**) setzt sich mit CO₂ und aktivierten Acetylenen wie Propiolaldehyd und Propiolsäuremethylester zu den Einschiebungsprodukten (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂WOC(O)H (**5**) und (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂WCH=CHR (R = CHO, **6**; R = COOCH₃, **7**) um. **4a** addiert BH₃ zu einem (OC)₂(ON)[P(O-*i*-Pr)₃]₂WHBH₃-System **8**, das mit CO **4a** und eine (OC)₃(ON)P(O-*i*-Pr)₃WH-Verbindung (**4b**) ergibt.

Insertionsreaktionen in Übergangsmetall–Kohlenstoff- und Übergangsmetall–Wasserstoff-Bindungen sind seit jeher von grossem Interesse für die synthetische und katalytische Anwendung. Im Zuge unserer Untersuchungen über mögliche Feinabstimmungen der Reaktivität von Übergangsmetall–Kohlenstoff- und Übergangsmetall–Wasserstoff-Bindungen durch die übrige Ligandsphäre waren wir auf die speziellen Einflussmöglichkeiten von Nitrosylteilchen gestossen [1].

Durch den "Nitrosyleffekt" wird eine Aktivierung von L_nM -H- und vermutlich auch von L_nM -C-Bindungen bewirkt. Zur weiteren Abklärung dieser Aussage wurden daher nun Reaktionen mit Dicarboxyl-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)-wolfram-hydrid- bzw. -methyl-Verbindungen untersucht.

Resultate und Diskussion

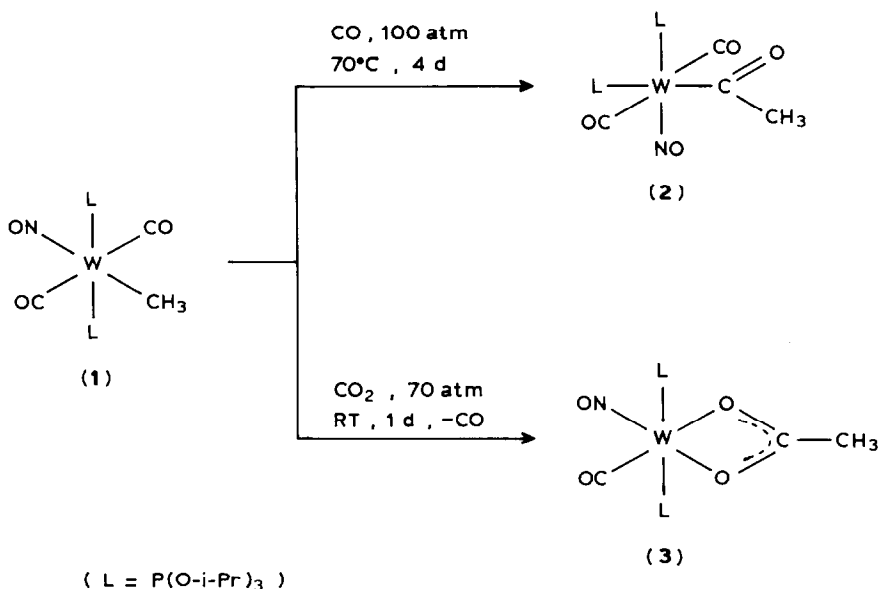
Sowohl die Reaktion von Kohlenmonoxid wie auch von Kohlendioxid mit *trans*-Dicarboxyl-methyl-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (**1**) verläuft unter einer formalen CO_x -Einschiebung ($x = 1, 2$) in die Wolfram-Methyl-Bindung, wobei Acetyl-*trans*-dicarboxyl-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram- (**2**) und die η^2 -Acetato-carboxyl-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram-Verbindung (**3**) gebildet werden (vgl. Schema 1).

Es fällt auf, dass die Umsetzung mit CO_2 unter erheblich mildereren Temperaturen abläuft als die Carbonylierung mit CO . Die Insertion von CO in die Wolfram-Methyl-Bindung geht zudem mit einer Umorientierung der beiden Phosphitgruppen einher. Die im Edukt *trans*-ständigen Phosphorliganden nehmen im Produkt eine *cis*-Stellung ein. Das IR-Spektrum von **2** zeigt im Carbonylbereich eine sehr intensive Bande für die *trans*-ständigen CO-Einheiten. Am aufschlussreichsten für den Aufbau von **2** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum. Man findet bei 331 ppm ein Dublett eines Dubletts, das durch eine *trans*- ($J(P-C)$ 63.3 Hz) und eine *cis*-Kopplung ($J(P-C)$ 12.4 Hz) mit den beiden Phosphorkernen zustande kommt und dem Kohlenstoffatom der Acetylgruppe zugeordnet wird. Die Resonanz der beiden Carbonylliganden bei 214 ppm ist in ein Triplet aufgespalten. Eine kleine Kopplungskonstante ($J(P-C)$ 9.7 Hz) belegt die *cis*-Anordnung zu den Phosphitgruppen (vgl. Tab. 1 und 3).

Tabelle 1

IR-Spektren der Komplexe **1–8** im Bereich von 2200–1500 cm^{-1}

Verbindung	$\nu(C\equiv O)$ (cm^{-1})	$\nu(N\equiv O)$ bzw. $\nu(C=O)$ (cm^{-1})	Lösungsmittel
1	2038ss 2024ss 1936sst	1606st	Pentan
2	2019s 1965sst	1720m 1625st	Pentan
3	1899sst	1720s 1612sst	Pentan
4a	2021ss 1938sst 1927sst	1681m 1602m	Pentan
4b	2070m 1989sst 1969sst	1709m 1628m	Toluol
5	2052s 1961st	1629st	Pentan
6	1958st	1627m	Pentan
7	1960st	1700m 1626m	Pentan
8	1926sst	1638st	Pentan



Schema 1

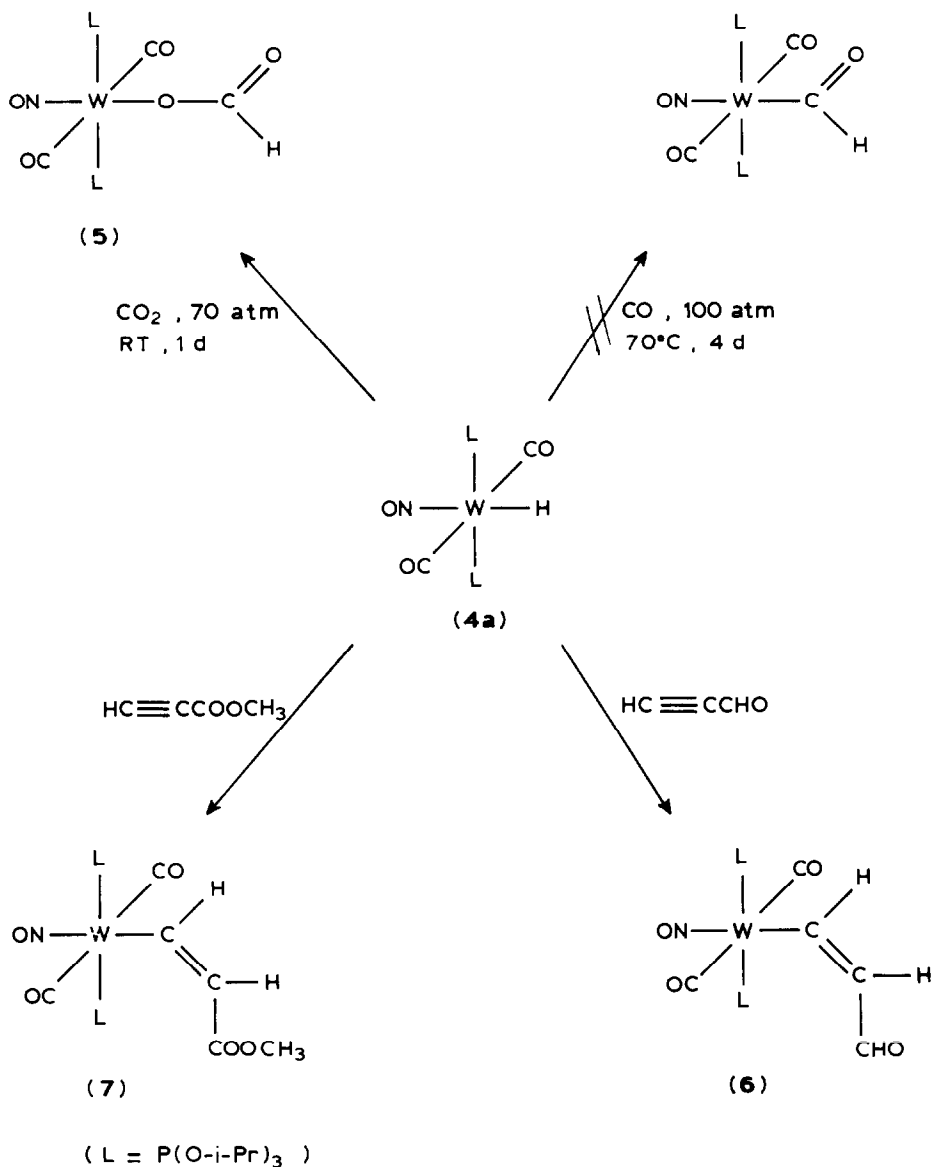
Die Acetatverbindung **3** wurde bereits früher auf einem anderen Weg dargestellt [1c, 1d]. Sie wurde aus der Reaktion nach Schema 1 auf spektroskopischem Wege identifiziert.

Die Carbonylierung und Carboxylierung von Metall-Wasserstoff-Systemen gehört zu den begehrtesten Elementarschritten der metallorganische Chemie. Besonders Einschreibungen von CO in M-H-Bindungen wurden bisher nur selten nachgewiesen [2-4]. Beispiele für Insertionen von CO₂ in M-H-Einheiten sind dagegen zahlreicher [5].

Die Metall-Wasserstoff-Bindung von Dicarboxyl-hydrido-nitrosylbis(triisopropylphosphit)wolfram (**4a**) reagiert bereitwillig mit CO₂. Bei Raumtemperatur erhält man nach wenigen Stunden das CO₂-Insertionsprodukt Dicarboxyl-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolframformiat (**5**). Der nach Schema 2 entstandene Komplex **5** war bereits früher durch Addition von OH⁻ an ein Tricarboxyl-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram-Kationsystem erhalten worden [1c]. Die spektroskopischen Daten von **5** stimmen mit dem Additionsprodukt aus [1c] überein.

Eine Reaktion von **4a** mit CO konnte auch nach Variation der Bedingungen ¹H-NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden, obwohl die Voraussetzungen gegeben wären, da in einer früheren Arbeit festgestellt wurde, dass die potentiellen Produkte einer solchen Carbonylierung (CO)₂(NO)(Phosphit)₂WCHO-Komplexe bei Raumtemperatur existenzfähig und damit prinzipiell zugänglich sind [1a]. Möglicherweise ist die Übertragung eines Wasserstoffteilchens auf koordiniertes Kohlenoxid auch mit einer kinetischen Barriere behaftet.

Bei der Einwirkung von **4a** auf die acetylenischen Carbonylverbindungen Propionaldehyd und Methylpropiolat nach Schema 2 findet Insertion der Acetylenbindung in die Wolfram-Wasserstoff-Bindung statt. Es entstehen die kristallinen Verbindungen *trans*-Dicarbonyl-nitrosylbis(triisopropylphosphit)(vinylaldehyd)-



Schema 2

wolfram (6) und *trans*-Dicarbonyl-nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)(vinylmethyl-ester)wolfram (7). Die Reduktion erfolgt dabei durch eine *trans*-Addition der W-H-Funktion an die Acetylen-Dreifachbindung. Diese Reaktionsweise zeigt eine grosse Ähnlichkeit mit Hydrostannylierungen von 1-Alkinen [6], die in der Regel auch zur *cis*-Anordnung der Wasserstoffatome führen. Analog zu den Zinn-Reduktionen scheint auch für die Umsetzungen von 4a ein radikalischer Reaktionsmechanismus wahrscheinlich.

Das ¹H-NMR-Spektrum der *trans*-Dicarbonyl-*trans*-(nitrosyl-vinylaldehyd)-bis(triisopropylphosphit)wolfram-Verbindung (6) zeigt für das Aldehydwasserstoff-

Tabelle 2

¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 1–8

Verb.	δ (ppm) rel. TMS (Multiplizität; J (H–H) bzw. (J (P–H) (Hz), Gruppierung)	Lösungsmittel
1	4.9–4.6 (m, CH) 1.3 (d; 6, CH ₃) –0.5 (t; 9.9, W-CH ₃)	C ₆ D ₆
2	4.8–4.5 (m, CH) 2.8 (d; 0.8, COCH ₃) 1.2 (d; 2.4, CH ₃) 1.1 (d; 2.1, CH ₃)	C ₆ D ₆
3	5.0–4.7 (m, CH) 1.7 (s, OCOCH ₃) 1.2 (d; 6.1, CH ₃)	C ₆ D ₆
4a	4.6–4.3 (m, CH) 1.15 (d; 6, CH ₃) –1.45 (t; 33, W-H)	C ₆ D ₆
4b	4.6–4.3 (m, CH) 1.1 (d; 6, CH ₃) –1.18 (d; 32.2, W-H)	C ₆ D ₆
5	8.30 (t; 1.5, OCOH) 4.6–4.5 (m, CH) 1.25 (d; 6.1, CH ₃)	C ₆ D ₆
6	9.6 (t; 1.1, CHO) 6.88 (t(d); 3.4/1.3, CH=CH) 6.85 (t(d); 2.4/1.3, CH=CH) 4.7–4.5 (m, CH) 1.3 (d; 6.1, CH ₃)	Aceton- <i>d</i> ₆
7	7.1 (t(d); 3.2/5, CH=CH) 6.3 (t(d); 2.9/5, CH=CH) 5.0–4.6 (m, CH) 3.6 (s, COOCH ₃) 1.3 (d; 6.1, CH ₃)	C ₆ D ₆
8	4.9–4.7 (m, CH) 1.1 (d; 6.4, CH ₃) –1.4 (t; 32.0, W-H)	C ₆ D ₆

atom bei 9.6 ppm ein phosphorgekoppeltes Triplett und im Bereich von 6.8 ppm ebenfalls durch Phosphornachbarschaft aufgespaltene Signale für die Vinylprotonen (vgl. Tab. 2). Die relativ kleinen J (H–H)-Kopplungskonstanten der Vinylwasserstoffatome (1.3 Hz) belegen, dass die beiden H-Atome in *cis*-Stellung an das Doppelbindungssystem der Acrylgruppierung angebunden sind.

Der *trans*-Dicarbonyl-*trans*-(nitrosyl-vinylmethylester)bis(triisopropylphosphit)-wolfram-Komplex (7) weist in den spektroskopischen Daten nur geringe Unterschiede zu den Ergebnissen von 6 auf. Die Methylestergruppe verursacht im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei 3.6 ppm im Resonanzbereich für sauerstoffgebundene Methylprotonen (vgl. Tab. 3).

Die Verbindung 4a besitzt eine hydridisch polarisierte W–H-Bindung, wie experimentell gezeigt und durch eine theoretische Betrachtung bestätigt werden konnte [1d]. Aufgrund dieser Eigenschaft war anzunehmen, dass Lewis-Säuren eine Wech-

Tabelle 3

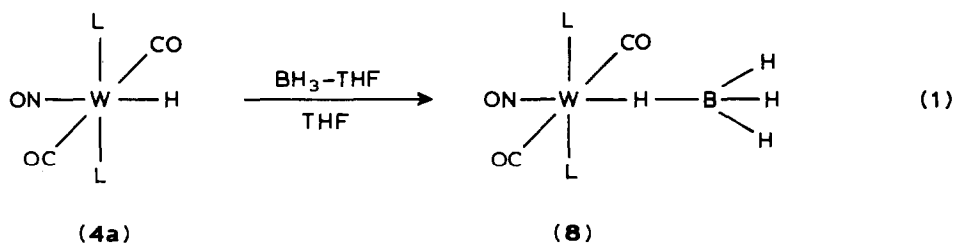
³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen 1–8, [¹H]-breitbandenkoppelt

Verb.	δ (ppm) rel. H ₃ PO ₄ (Multiplizität)	δ (ppm) rel. TMS (Multiplizität <i>J</i> (P–C)(Hz), Gruppierung)	Lösungs- mittel
1	113.5 (s)	214.3 (t; 10.2, CO) 69.2 (d; 4.9, CH) 24.1 (s, CH ₃) – 12.4 (t; 10.3, W-CH ₃)	C ₆ D ₆
2	143.4 (s) 133.4 (s)	331.7 (d (d), COCH ₃) <i>trans</i> 63.3 <i>cis</i> 12.4 214.8 (t; 9.7, CO) 69.4 (s, CH) 45.6 (s, COCH ₃) 24.3 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆
3	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
4a	141.8 (s)		
4b	135.5 (s)		
5		209.2 (t; 10.3, CO) 166.4 (s, OCO) 70.0 (s, CH) 24.2 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆
6	127.6 (s)	211.1 (t; 10.3, CO) 204.3 (s, CHO) 178.8 (t; 16.2, W-C=C) 151.1 (t; 5.8, W-C=C) 69.7 (s, CH) 24.2 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆
7	129.1(s)	210.6 (t; 10.3, CO) 177.7 (s, COOR) 167.1 (t; 15.5, W-C=C) 138.7 (t; 5.9, W-C=C) 69.6 (s, CH) 50.4 (s, OCH ₃) 24.1 (s, CH ₃)	C ₆ D ₆
8 ^a	141.2 (s)	237.5 (t; 8, CO) 70.1 (s, CH) 24.3 (s, CH ₃)	Toluol- <i>d</i> ₈

^a ¹¹B-NMR (δ rel. H₃BO₃, C₆D₆): – 43.0 ppm (quint., 98.4 Hz).

selwirkung mit dem wolframgebundenen Wasserstoffteilchen eingehen könnten, die zu einer weiteren Aktivierung der W–H-Bindung führen sollte. In der Tat ergibt die Umsetzung der Dicarboxylwolframhydrid-Verbindung **4a** mit BH₃–THF-Komplex nach Gl. 1 ein tiefrot gefärbtes W–H–BH₃-Addukt (**8**).

Solche η^1 -BH₄-Komplexe sind bisher äusserst selten gefunden worden. Durch Röntgenstrukturanalyse [7] bzw. durch Neutronenbeugung [8] konnten Cu–H–BH₃-Verbindungen eindeutig nachgewiesen werden. Bei einigen anderen Metallkomplexen (Co, Ru und Ag) wurden M–H–BH₃-Einheiten postuliert [9], aber nicht ausreichend charakterisiert.



(L = P(O-i-Pr)₃)

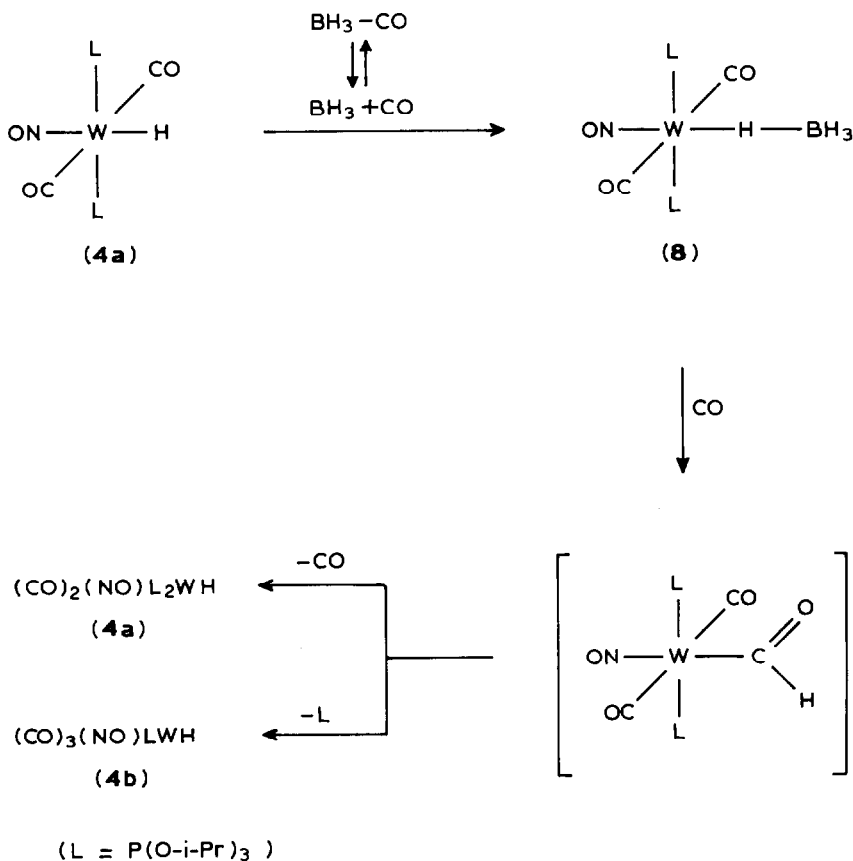
Der *trans*-Dicarbonyl(tetrahydroborat)nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram-Komplex (8) zeigt im ¹³C-NMR-Spektrum für die beiden chemisch äquivalenten Carbonylliganden ein typisches Aufspaltungsmuster durch die Kopplung mit zwei Phosphorkernen (*t*; *J*(P-C) 8 Hz). Die kleine Kopplungskonstante weist dabei auf eine *cis*-Ständigkeit der CO- zu den Phosphitresten hin. Im ³¹P-NMR-Spektrum tritt für die beiden Phosphitgruppen ein Phosphorsignal auf. Im ¹¹B-NMR-Spektrum findet man für die BH₄-Gruppierung ein Signal, das durch die vier Wasserstoff-Kerne in ein Quintett aufgespalten wird (vgl. Tab. 3).

Der durch die Anbindung des BH₃-Restes möglicherweise zusätzlich gewonnenen Aktivierung der W-H-Einheit wurde mit einem ¹H-NMR-Experiment nachgegangen. 8 wurde dazu, wie in Gl. 2 dargestellt, in einem dickwandigen NMR-Röhrchen mit ca. 40 atm CO zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsverlauf wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur lässt sich keine Reaktion mit CO zu Wolframformylprodukten im Sinne einer Insertion in die W-H-Bindung feststellen. Man beobachtet jedoch eine sehr rasche Farbänderung der anfänglich tiefroten Lösung nach gelb. Dieser Farbumschlag wird wahrscheinlich zunächst von der Ablösung des BH₃-Teilchens vom metallorganischen Komplex unter Ausbildung einer Boran-carbonylspezies und 4a verursacht:



(L = P(O-i-Pr)₃)

So findet man denn auch bei hohem Feld die typischen Wasserstoffresonanzen im ¹H-NMR-Spektrum für 4a. Im weiteren Verlauf treten aber auch Signale der monophosphithaltigen Wolframwasserstoff-Verbindung 4b auf. Die Anwesenheit des BH₃-Teilchens ist für die Entstehung von 4b essentiell; wird 4a mit CO umgesetzt, so beobachtet man keine Bildung des monophosphitsubstituierten Wolframhydrid-Komplexes 4b. Burg konnte zeigen, dass das Boran-carbonyl im Gleichgewicht mit BH₃ und CO steht [10], d.h. es ist neben dem BH₃CO auch freies



Schema 3

BH₃ in der Reaktionslösung vorhanden, wenn auch nur in geringer Konzentration. Es wäre daher eine plausible Annahme, dass im Gleichgewicht geringe Mengen **8** auftreten, die nun Insertion eines Kohlenoxid-Moleküls unter Bildung einer Wolframformyl-Spezies erlauben (Schema 3).

Dieses Formylintermediat, das ebenfalls nur in geringen Konzentrationen vorhanden ist, zerfällt, wie früher beschrieben [1a], in die Wolframhydrid-Derivate **4a** und **4b**.

Der Vorschlag, dass sich **4a, b** aus **8** über einen Formylkomplex bildet, konnte vermutlich wegen einer zu geringen stationären Konzentration und Stabilität des Formylkomplexes nicht eindeutig belegt werden. Aussichtsreicher für die Bewerkstelligung des Elementarschrittes der Carbonylierung einer solchen Wolfram-Wasserstoff-Bindung scheinen uns daher andere Lewis-Säure-Basen-Addukte mit **4a**, die Gegenstand laufender Untersuchungen sind.

Experimenteller Teil

Die im folgenden beschriebenen Arbeiten wurden ausschliesslich unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine besondere Behandlung der einge-

setzten 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. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich zwischen 40 und 60°C .

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 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-(methyl-nitrosyl)-bis(triisopropylphosphit)wolfram (1)

0.55 ml (1.2 mmol) MeLi (2.1 molar in Ether) werden mit 50 ml Ether abs. verdünnt und zu einer THF-Lösung von 1 g (1.2 mmol) der kationischen Ausgangsverbindung *mer*-Tricarbonyl-nitrosyl-*cis*-bis(triisopropylphosphit)wolframhexafluorophosphat [1a] zugetropft. Nach der Zugabe entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und chromatographiert den Rückstand. Mit Petrolether/Ether ($3/2$) kann eine gelbe Zone eluiert werden; nach Umkristallisation aus Pentan erhält man **1** als gelbe Kristalle (Ausb. ca. 50%).

1: Schmp. $82-85^{\circ}\text{C}$. Gef.: C, 35.98 ; H, 6.44 ; N, 2.07 . $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{NO}_9\text{P}_2\text{W}$ (701.38) ber.: C, 35.96 ; H, 6.47 ; N, 2.00% .

MS: $m/e = 701$ [M] $^+$, 673 [$M - \text{CO}$] $^+$, 645 [$M - 2\text{CO}$] $^+$, 630 [$M - 2\text{CO}, \text{CH}_3$] $^+$, 602 [$M - 2\text{CO}, \text{C}_3\text{H}_7$] $^+$, 586 [$M - 2\text{CO}, \text{OC}_3\text{H}_7$] $^+$.

Acetyl-trans-dicarbonylnitrosyl-cis-bis(triisopropylphosphit)wolfram (2)

Eine *n*-Hexanlösung von 1 g (1.4 mmol) **1** wird in einen Laborautoklaven gegeben und danach ca. 100 atm. CO aufgepresst. Bei etwa 70°C wird 4 Tage lang gerührt. Danach lässt man den Druck ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen. **2** konnte nicht in kristalliner Form isoliert werden, chromatographische Reinigung führt zu Zersetzung des Produktes. Die Identifizierung von **2** erfolgte durch Spektroskopie in Lösung.

η^2 -Acetatocarbonylnitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (3)

Eine Pentanlösung von **1** wird in einem Autoklaven mit festem CO_2 (Trockeneis) versetzt. Bei Raumtemperatur bildet sich ein Druck von etwa 70 atm. Man lässt über Nacht rühren, danach wird das CO_2 abgelassen und der Rückstand chromatographiert. **3** wird mit Petrolether/Ether ($7/3$) eluiert. Umkristallisation erfolgte aus Pentan bei -60°C (Ausb. ca. 40%).

3: Schmp. 65°C (Zers.). Gef.: C, 35.08 ; H, 6.19 ; N, 1.92 . $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{W}$ (717.39) ber.: C, 35.16 ; H, 6.32 ; N, 1.95% .

MS: $m/e = 717$ [M] $^+$, 698 [$M - \text{CO}$] $^+$, 658 [$M - \text{COOCH}_3$] $^+$, 540 [$M - \text{COOCH}_3, 2\text{OC}_3\text{H}_7$] $^+$, 498 [$M - \text{COOCH}_3, 2\text{OC}_3\text{H}_7, \text{C}_3\text{H}_6$] $^+$.

trans-Dicarbonylhydridonitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (4a)

1 g (1.2 mmol) der kationischen Verbindung *mer*-Tricarbonyl-*cis*-bis(triisopropylphosphit)wolframhexafluorophosphat [1a] wird mit $1,2$ -fachem Überschuss an

NaBH₄ bei Raumtemperatur in THF zur Reaktion gebracht. Zusätzlich werden zur THF-Lösung noch ca. 0.5 ml H₂O gegeben, um das Entstehen der Verbindung **8** zu unterdrücken, die sich in THF abs. bei dieser Reaktion ebenfalls bilden würde.

Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand chromatographiert und **4a** mit Petrolether/Toluol (3/2) eluiert. Man erhält gelbe Kristalle nach Umkristallisation aus Pentan (Ausb. ca. 50%).

4a: Schmp. 56–58° C. Gef.: C, 34.80; H, 6.61; N, 2.04. C₂₀H₄₃NO₉P₂W (687.36)
Gef.: C, 34.80; H, 6.61; N, 2.04%.

MS: $m/e = 687 [M]^+$, $658 [M - CO, H]^+$, $631 [M - 2CO]^+$, $588 [M - 2CO, 3H_7]^+$, $420 [M - 2CO, 5C_3H_6]^+$, $378 [M - 2CO, 6C_3H_6]^+$.

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

Kristalle der Wolfram-Wasserstoff-Verbindung **4a** werden mit zerkleinertem Trockeneis in einen Laborautoklaven gegeben. Der Autoklav wird verschlossen, beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht allmählich ein Druck von etwa 70 atm CO₂. Nach ein bis zwei Tagen wird das CO₂ abgelassen, und man erhält **5** nach Umkristallisation aus Pentan als gelbe Kristalle (Ausb. ca. 35%).

MS: $m/e = 703 [M - CO]^+$, $675 [M - 2CO]^+$, $644 [M - CO, OC_3H_7]^+$, $616 [M - 2CO, OC_3H_7]^+$, $573 [M - 2CO, OC_3H_7, C_3H_7]^+$, $485 [M - 2CO, OC_3H_7, 2C_3H_7, CO_2H]^+$.

trans-Dicarbonyl-trans-(nitrosylvinylaldehyd)-bis(triisopropylphosphit)wolfram (6)

Das Edukt, die bisphosphitsubstituierte Wolframwasserstoff-Verbindung **4a**, wird direkt in Propionaldehyd gelöst. Man lässt etwa 1 h rühren und zieht anschliessend den Aldehyd im Vakuum ab. Ohne eine zusätzliche chromatographische Aufarbeitung erhält man gelbe Kristalle von **6** durch Umkristallisation aus Pentan (Ausb. ca. 75%).

6: Schmp. 102° C (Zers.). Gef.: C, 37.04; H, 5.99; N, 2.06. C₂₃H₄₅NO₁₀P₂W (741.39) ber.: C, 37.26; H, 6.12; N, 1.89%.

MS: $m/e = 741 [M]^+$, $713 [M - CO]^+$, $685 [M - 2CO]^+$, $655 [M - 2CO, CH_2O]^+$, $630 [M - 2CO, C_3H_3O]^+$.

trans-Dicarbonyl-trans-(nitrosylvinylmethylester)-bis(triisopropylphosphit)wolfram (7)

Eine Lösung von **4a** in Propiolsäuremethylester wird bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhält **7** als gelbe Kristalle (Ausb. ca. 75%).

7: Schmp. 39° C. Gef.: C, 37.20; H, 6.18; N, 1.89. C₂₄H₄₇NO₁₁P₂W (771.43) ber.: C, 37.37; H, 6.14; N, 1.82%.

MS: $m/e = 771 [M]^+$, $743 [M - CO]^+$, $715 [M - 2CO]^+$, $684 [M - 2CO, OCH_3]^+$, $630 [M - 2CO, C_4O_2H_5]^+$.

trans-Dicarbonyl-(tetrahydroborat)nitrosyl-bis(triisopropylphosphit)wolfram (8)

1 g (1.5 mmol) **4a** wird bei Raumtemperatur in Pentan gelöst. Man gibt 3 ml (3 mmol) BH₃-THF-Komplex (1 M Lösung in THF) dazu. Es entsteht augenblicklich eine tiefrote Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand über eine Säule chromatographiert. Das Säulenmaterial muss zuvor mit Essigsäureethylester vorbelegt werden, da sonst Zersetzung des Produktes auftritt.

Mit Pentan wird **8** als rote Zone eluiert. Trockenziehen im Vakuum ergibt ein rotes kristallines Produkt, das bei Raumtemperatur nicht allzu stabil ist.

MS: $m/e = 687 [M - BH_3]^+$, $673 [M - CO]^+$, $645 [M - 2CO]^+$, $631 [M - 2CO, BH_3]^+$, $601 [M - 2CO, C_3H_7]^+$, $586 [M - 2CO, OC_3H_7]^+$, $465 [M - CO, P(O-i-Pr)_3]$.

Umsetzung von 8 mit Kohlenmonoxid

In einem dickwandigen NMR-Röhrchen wird **8** mit ca. 40 atm CO zur Reaktion gebracht. Es entsteht ein augenblicklicher Farbumschlag von rot nach gelb. Gleichzeitig beobachtet man die Entstehung von **4a** bei der 1H -NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung. Nach etwa 30 min bei Raumtemperatur treten auch Signale von **4b** auf, die verfolgt werden bis beide Verbindungen etwa in gleicher Menge in der Lösung vorliegen.

Dank

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

Literatur

- 1 (a) H. Berke und P. Kundel, Z. Naturforsch., B, 41 (1986) 527; (b) P. Kundel und H. Berke, J. Organomet. Chem., 314 (1986) C31; (c) P. Kundel und H. Berke, Z. Naturforsch., B, 42 (1987) 993; (d) P. Kundel und H. Berke, J. Organomet. Chem., 335 (1987) 353; (e) P. Kundel und H. Berke, J. Organomet. Chem., 339 (1988) 103.
- 2 B.B. Wayland und B.A. Woods, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 700.
- 3 P.F. Fagan, K.G. Moloy und T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 6959.
- 4 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesivilla und C. Guastini, Organometallics, 5 (1986) 2425.
- 5 D.J. Darensbourg und R.A. Kudarowski, Adv. Organomet. Chem., 22 (1984) 129.
- 6 A.J. Leusink und H.A. Budding, J. Organomet. Chem., 11 (1968) 533; H.G. Kuivila, Synthesis, (1970) 499.
- 7 J.C. Bommer und K.W. Morse, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 137.
- 8 F. Takusagawa, A. Fumagalli, T.F. Koetzle, S.G. Shore, T. Schmitkons, A.V. Fratini, K.W. Morse, C.-Y. Wei und R. Bau, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 5165.
- 9 D.G. Holah, A.N. Hughes, B.C. Hui und K. Wright, Can. J. Chem., 52 (1974) 2990; D.G. Holah, A.N. Hughes und B.C. Hui, Can. J. Chem., 54 (1976) 320; J.C. Bommer und K.W. Morse, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 6222.
- 10 A.B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 3482.