

Reaktionen eines hydridisch polarisierten Wolframwasserstoff-Komplexes

Peter Kundel und Heinz Berke*

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

(Eingegangen den 27. April 1987)

Abstract

Reaction of $(OC)_2ON[(i-PrO)_3P]_2WH$ (**1**) with acetic acid or phenol, respectively, yields an acetato or a phenolato complex $(OC)_nON[(i-PrO)_3P]_2WX$; $n = 1$, $X = CH_3COO$ (**2a**); $n = 2$, $X = PhO$ (**2b**). **1** reduces aliphatic, α, β -unsaturated or aromatic aldehydes in the presence of acetic acid or phenol to yield alcohols in most cases. Crotonaldehyde reacts with **1** and phenol to produce butyraldehyde.

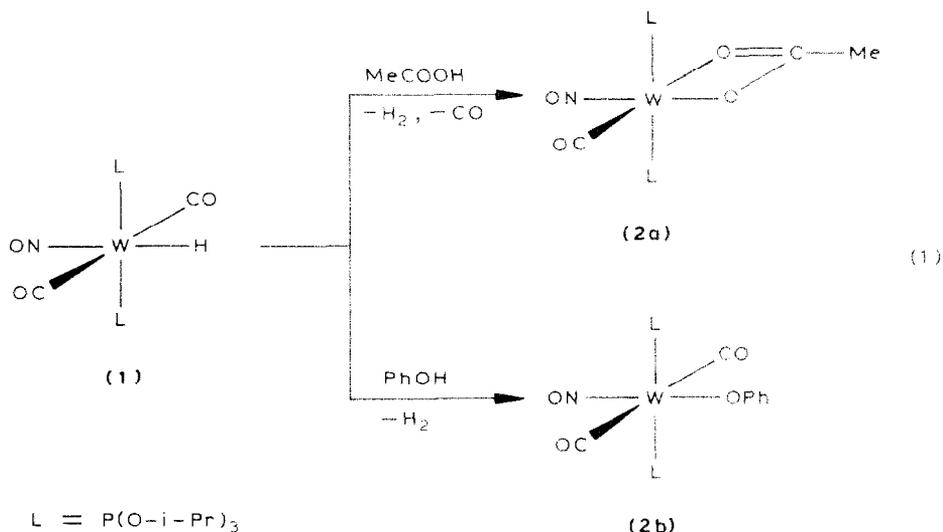
Zusammenfassung

Ein Acetato- bzw. Phenolato-Komplex $(OC)_nON[(i-PrO)_3P]_2WX$; $n = 1$, $X = CH_3COO$ (**2a**); $n = 2$, $X = PhO$ (**2b**), lässt sich durch Umsetzung von $(OC)_2ON[(i-PrO)_3P]_2WH$ (**1**) mit Essigsäure oder Phenol erhalten. Mit **1** können aliphatische, α, β -ungesättigte oder aromatische Aldehyde in Gegenwart von Essigsäure oder Phenol in den meisten Fällen zu Alkoholen reduziert werden. Crotonaldehyd reagiert mit **1** in Anwesenheit von Phenol zu Butyraldehyd.

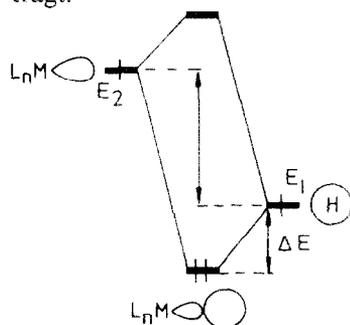
Die Substitution von Carbonylliganden in Übergangsmetallhydrid-Verbindungen wie $CpW(CO)_3H$ durch Nitrosylgruppen zu $CpW(NO)_2H$ bewirkt eine hydridische Verschiebung des pK_s -Wertes [1]. Ausserdem scheint mit einem solchen Substitutionsmuster eine Schwächung der Metall-Wasserstoff-Bindung verbunden zu sein, wie aus IR-Daten [2] und der hohen Insertionsneigung [3] einer kürzlich von uns synthetisierten Hydridonitrosylwolfram-Verbindung ersichtlich ist. Zur weiteren Erforschung dieses "Nitrosyl-Effektes" in Bezug auf die Aktivierung von M-H-Bindungen haben wir nun die Reaktion eines Dicarboxylnitrosylbis(triisopropylphosphit)wolframhydrid-Komplexes (**1**) zunächst mit schwachen Säuren und des weiteren mit Carbonyl- und aktivierten Mehrfachbindungssystemen untersucht.

Resultate und Diskussion

Die Umsetzung von **1** mit Essigsäure und Phenol führt in einer Säure-Base-Reaktion entsprechend Gl. 1 zu Wasserstoff und den Anionoderivaten η^2 -Acetato-carbonylnitrosylbis(triisopropylphosphit)wolfram (**2a**) und Phenolatodicarbonylnitrosylbis(triisopropylphosphit)wolfram (**2b**).



Der erstaunliche Sachverhalt, dass selbst schwache Brønsted-Säuren mit **1** unter H₂-Eliminierung reagieren, kann nur mit der Annahme einer starken hydridischen Polarisierung der W-H-Bindung erklärt werden. Durch die Nitrosylsubstitution wird eine relativ hohe energetische Lage des SOMOs eines (CO)₂L₂(NO)W⁻-Teilchens bewirkt [4], so dass bei der Wechselwirkung mit einem Wasserstoffradikal ein bindendes Orbital entsteht, das überwiegend Wasserstoff-, d.h. Hydridcharakter trägt.



Für eine solche Aufspaltungssituation mit einem grossen Elektronegativitätsunterschied der Ausgangsorbitale lässt sich nach der einfachen MO-Theorie über einen störungstheoretischen Ansatz ein nur relativ kleiner Energiegewinn bei kovalenter Bindungsbildung erwarten:

$$\Delta E \sim S^2 / (E_1 - E_2)$$

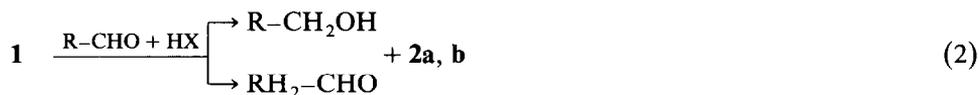
S = Überlappung;

E_1, E_2 = Energie der Einelektronen-Ausgangsorbitale

Eine so geschwächte Wasserstoff–Metall-Bindung sollte eine hohe Bereitschaft für Insertionsreaktionen, besonders mit polaren oder polarisierbaren Molekülen, zeigen, was durch unsere Untersuchungen bestätigt wurde [3].

Die Konstitution und Zusammensetzung der Verbindung **2a** ergibt sich aus den spektroskopischen und elementaranalytischen Daten (siehe Experimenteller Teil). Bei der Bildung von **2a** nach Gl. 1 kann IR-spektroskopisch eine Zwischenverbindung identifiziert werden, der wir einen $(\text{CO})_2\text{L}_2(\text{NO})\text{W}-\eta^1\text{-OC(O)CH}_3$ -Aufbau zuschreiben. Diese Spezies lässt sich allerdings aufgrund ihrer Labilität nicht isolieren. Bringt man **2a** unter 1 atm CO, so kann man nach kurzer Zeit das Auftreten dieses η^1 -Acetato-Komplexes beobachten.

Das Phenoxyderivat **2b** wurde bereits auf anderem Wege erhalten [5] und durch spektroskopischen Vergleich nachgewiesen. Die Insertionsbereitschaft von **1** [3] und die mit Gl. 1 belegte hydridische Polarisierung der W–H-Bindung veranlassten uns, **1** als Hydrid-übertragendes Äquivalent gegenüber ungesättigten Verbindungen anzuwenden. In der Tat können entsprechend Gl. 2 in Gegenwart von Essigsäure oder Phenol eine ganze Reihe von Aldehyden oder konjugierten Aldehydspezies mit **1** in stöchiometrischer Weise zu Alkoholen und α,β -gesättigten Aldehyden reduziert werden.

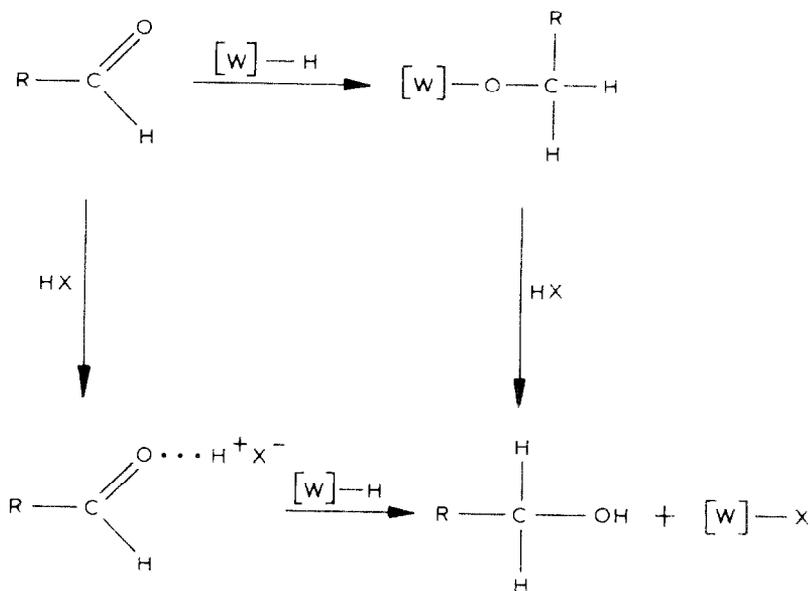


R	HX	Produkt		Ausbeute (%) (GC)
3a H ^a	MeCOOH	CH ₃ OH	4a	100
	PhOH	CH ₃ OH		100
3b CH ₃	MeCOOH	CH ₃ CH ₂ OH	4b	100
	PhOH	CH ₃ CH ₂ OH		50
3c CH ₃ CH ₂	MeCOOH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	4c	100
	PhOH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH		40
3d Ph	MeCOOH	C ₆ H ₅ -CH ₂ OH	4d	20
	PhOH	C ₆ H ₅ -CH ₂ OH		30
3e H ₂ C=CH	MeCOOH	CH ₃ CH ₂ -CHO	4e	20
	PhOH	CH ₃ CH ₂ -CHO		30
3f CH ₃ CH=CH	MeCOOH	CH ₃ CH-CH-CH ₂ OH	4f	50
	PhOH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CHO		4g
3h HC≡C ^b	MeCOOH	HC≡C-CH ₂ OH	4h	50
	PhOH	HC≡C-CH ₂ OH		< 10

^a 31%ige wässrige Lösung ^b 75%ige Lösung in Toluol.

Die Anwesenheit der schwachen Säurekomponente ist für den Reaktionsverlauf essentiell. Lediglich **3h** setzt sich auch ohne Säurezugabe mit **1** um, allerdings beobachtet man dann Hydridübertragung auf die acetylenische Bindung unter Bildung von Vinylkomplexen [3].

Die Reaktionsweise von **1** mit Carbonylverbindungen lässt sich gut mit den Umsetzungen von $\text{W}(\text{CO})_5\text{H}^-$ -Teilchen mit entsprechenden organischen Substraten vergleichen [6]. Obwohl mit **1** von einem ungeladenen Komplex ausgegangen wird,



Schema 1

scheint der hydridische Charakter des Wasserstoff-Substituenten ähnlich ausgeprägt wie im anionischen $\text{W}(\text{CO})_5\text{H}^-$ -System. Offensichtlich ist der entscheidende Faktor für die hydridische Polarisierung einer Metall-Wasserstoffbindung eine niedrige Zentralelement-Oxidationsstufe, wie in **1** und dem $\text{W}(\text{CO})_5\text{H}^-$ -Anion.

Den Reaktionsablauf nach Gl. 2 könnte man sich in Anlehnung an die Vorschläge von Darensbourg und Darensbourg [6] für die $\text{W}(\text{CO})_5\text{H}^-$ -Reaktionen vorstellen, nach denen entweder eine initiale Protonierung des Aldehyd-Sauerstoffatoms erfolgt oder sich primär das Aldehydmolekül mit seiner Carbonylfunktion in die W-H-Bindung einschleibt (Schema 1).

Die Wirkung des Säurezusatzes scheint zunächst unabhängig von der Art der eingesetzten Säure zu sein, lediglich bei Acet- und Propionaldehyd (**3b,c**) ergeben sich für Phenol erheblich geringere Ausbeuten an Alkoholderivaten. Für die Umsetzung von **1** mit **3f** beobachtet man auch einen Selektivitätsunterschied im Reduktionsverhalten, wobei der Zusatz von Essigsäure zur Reduktion der Carbonylfunktion führt, während Phenol ausschliesslich die Hydrierung der konjugierten Doppelbindung induziert.

Ketone konnten auf einem zu Gl. 2 vergleichbaren Weg mit **1** nicht zur Reaktion gebracht werden.

Experimenteller Teil

Die im folgenden beschriebenen Arbeiten wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel für die GC-Untersuchungen waren von p.A.-Qualität. Gaschromatographie erfolgte auf einer Chromosorb-Säule W AW DMCS 6 feet 10% UCC W 982 mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen. Die Dicarboxylnitrosylbis(triisopropylphosphit)wolframhydrid-Ausgangsverbindung **1** wurde auf literaturbeschriebenem Wege [2] hergestellt.

Geräte: ^1H -, ^{13}C -NMR: Bruker WM 250, ^{31}P -NMR: JEOL JNM-GX 400 FT; IR: Mattson Polaris FT-IR-Spektrometer; GC: Hewlett Packard 5830 A.

η^2 -Acetatocarbonylnitrosylbis(triisopropylphosphit)wolfram (**2a**)

1 mmol (0.68 g) **1** wird über Nacht mit etwa 2 mmol (0.12 g) Essigsäure in Pentan gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und die überschüssige Säure i.V., nimmt den Rückstand wieder in Pentan auf und erhält nach Umkristallisation bei -70°C rote Kristalle von **2a**.

IR (Pentan): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1899sst, $\nu(\text{OCO})$ 1720ssch, $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ 1612sst cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6): δ 5.0–4.7 (m, 6H, CH), 1.7 (s, 3H, Acetat), 1.2 ppm (d, $J(\text{H}-\text{H})$ 6.1 Hz, 36H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 209.3 (t, $J(\text{P}-\text{C})$ 9.8 Hz, CO), 175.0 (s, OCO), 69.9 (s, Phosphit), 24.5 (s, Phosphit), 23.3 ppm (s, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 134.7 ppm (s). MS: $m/e = 717$ [M] $^+$, 689 [$M - \text{CO}$] $^+$, 658 [$M - \text{O}_2\text{CCH}_3$] $^+$, 630 [$M - \text{CO} - \text{O}_2\text{CCH}_3$] $^+$.

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%.

η^1 -Acetatodicarbonylnitrosylbis(triisopropylphosphit)wolfram

IR (Pentan): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2046ssch, 2031ssch, 1966sst, $\nu(\text{OCO})$ 1717m, $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ 1634st cm^{-1} .

Dicarbonylnitrosylphenolatobis(triisopropylphosphit)wolfram (**2b**)

1 mmol (0.68 g) **1** wird 2 Tage lang mit 2 mmol (0.19 g) Phenol in Pentan gerührt. Aufarbeitung und analytische Daten sind in [5] beschrieben.

Reduktionsversuche von **1** mit Aldehyden

Jeweils 50 μl Aldehyd wurden mit einer äquimolaren Menge **1** in genau 1 ml Toluol gerührt. In stöchiometrischer Menge wurde anschliessend die jeweilige Säure dazugegeben. Nach 20 min wurden die flüssigen Bestandteile i.V. umkondensiert und die Menge an gebildeten Produkten mittels GC durch Vergleich mit bereiteten Standardlösungen bestimmt. Identifizierung der gebildeten Produkte erfolgte zusätzlich durch ^1H -NMR-Vergleiche.

Lediglich die Reaktion von **3a** wurde in THF durchgeführt.

Dank

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

Literatur

- 1 P. Legzdins, Inorg. Chem., 18 (1979) 1250.
- 2 H. Berke und P. Kundel, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 527.
- 3 P. Kundel und H. Berke, J. Organomet. Chem., 314 (1986) C31.
- 4 B.E. Bursten und M.G. Gatter, J. Amer. Chem. Soc., 106 (1984) 2554.
- 5 P. Kundel und H. Berke, Z. Naturforsch. B, 42, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 6 P.A. Tooley, C. Ovalles, S.C. Kao, D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, J. Amer. Chem. Soc., 108 (1986) 5465; P.L. Gaus, S.C. Kao, K. Youngdahl und M.Y. Darensbourg, J. Amer. Chem. Soc., 107 (1985) 2428.