

## Elektrontransfer-katalysierte Carbonyl-Substitution

### III \*. Synthese und Spektroskopie von ein- und zweikernigen *cis*-Phosphantetracarbonylwolfram(0)-Komplexen elektronenarmer Pyridine

Barbara Olbrich-Deussner und Wolfgang Kaim \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. Juni 1988)

#### Abstract

New mixed donor/acceptor-substituted tetracarbonyltungsten(0) complexes [*cis*-(CO)<sub>4</sub>W(PR<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub>(py')] have been prepared by electron transfer catalyzed carbonyl substitution of the precursor complexes (CO)<sub>5</sub>W(py') containing the 4-acceptor (COMe, CPh, COOMe, CN) substituted pyridines py'. The synthesis involves the generation of substitutionally labile, ESR-detectable anion radical complexes by the addition of a sub-stoichiometric (10–20%) quantity of potassium metal; hyperconjugation between the primarily reduced pyridine π-system and the W(CO)<sub>5</sub> fragment is responsible for substitution of one (and only one) CO group at each metal fragment in *cis* position. Electrochemical data illustrate the differences in reduction potentials which are crucial for electron transfer catalysis; the substituted anion radical complexes must be able to reduce the starting materials. Carbonyl substitution via this ligand-based electron transfer catalysis is rather slow, but the complexes cannot be obtained in comparable yields by the usual thermal or photochemical routes. The intermediate redox "umpolung" during this kind of electron transfer catalysis produces interesting compounds because donor/acceptor substitution at the tungsten carbonyl fragment causes small frontier orbital differences and, as a result, long-wavelength metal-to-ligand charge transfer transitions.

#### Zusammenfassung

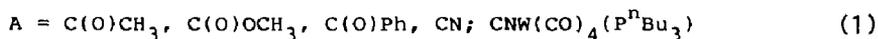
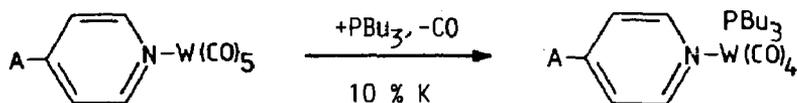
Neue gemischt Donor/Akzeptor-substituierte Tetracarbonylwolfram(0)-Komplexe [*cis*-(CO)<sub>4</sub>W(PR<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub>(py')] wurden durch Elektrontransfer-katalysierte Carbonylsubstitution von Vorläufer-Komplexen (CO)<sub>5</sub>W(py') mit 4-Akzeptor-(COMe,

\* Für II. Mitteilung siehe Lit. 1.

COPh, COOMe, CN)-substituierten Pyridinen py' erhalten. Das synthetische Verfahren beinhaltet die Erzeugung substitutionslabiler, ESR-spektroskopisch nachweisbarer Radikalanion-Komplexe mit substöchiometrischen Mengen (10–20%) an Kalium-Metall; hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen dem primär reduzierten Pyridin- $\pi$ -System und dem  $W(CO)_5$ -Fragment ist verantwortlich für die Substitution einer und nur einer CO-Gruppe in *cis*-Position an jedem Metall-Zentrum. Elektrochemische Daten illustrieren die Unterschiede in den Reduktionspotentialen, die für Elektrontransfer-Katalyse entscheidend sind; der substituierte Radikalanion-Komplex muß in der Lage sein, die Ausgangsverbindung zu reduzieren. Die Carbonylsubstitution durch Ligand-zentrierte Elektrontransfer-Katalyse verläuft ziemlich langsam, jedoch können die Komplexe auf thermischem oder photochemischem Wege nicht in vergleichbarer Ausbeute erhalten werden. Die intermediäre Redoxumpolung während dieser Variante der Elektrontransfer-Katalyse liefert interessante Verbindungen, weil Donor/Akzeptor-Substitution an den Wolframcarbonyl-Fragmenten kleine Grenzorbitalabstände und demzufolge langwellige Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge zur Folge hat.

## 1. Einleitung

Über den Mechanismus und den Nutzen einer Ligand-zentrierten Elektrontransfer-katalysierten Carbonyl-Substitution haben wir kürzlich am Beispiel der Synthese von *fac*-Phosphantricarbonylmetall-Komplexen ( $M = Mo, W$ ) der isomeren Bidiazine (bdz) berichtet [2]. Da es sich bei den Produkten solcher Reaktionen um ungewöhnliche, gemischt Donor/Akzeptor-substituierte Carbonyl-Komplexe handelt, wurden nun die *nicht* Chelat-stabilisierten Pentacarbonylmetall-Komplexe einiger 4-Akzeptor-substituierter Pyridine (1) dem Alkalimetall-induzierten  $CO/PR_3$ -Austausch unterworfen. Diese Komplexe können leicht und reversibel reduziert werden [3,4], da sie in der reaktiven 4-Position blockiert sind; hinsichtlich ihrer Elektronenstruktur sind der Cyanpyridin-Komplex und die Acyl-Derivate mehrfach untersucht worden [3–6], während es sich bei dem Isonicotinsäure-



Liganden: 4-Acetylpyridin (4-acpy)

Isonicotinsäuremethylester (inme)

4-Benzoylpyridin (4-bzpy)

4-Cyanpyridin (4-cnpy)

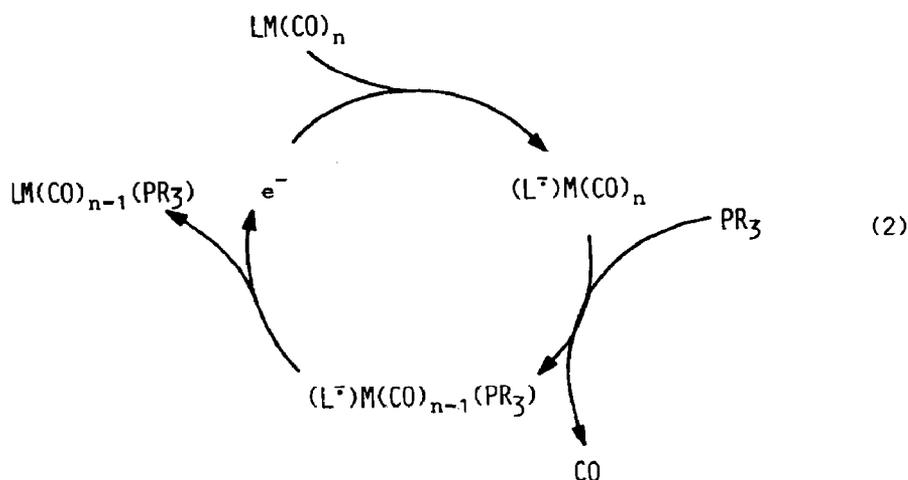
methylester-Komplex um eine neue Verbindung handelt [7]. Im folgenden beschreiben wir die Darstellung neuer ein- und zweikerniger *cis*-Tetracarbonylwolfram-Komplexe mit 4-Akzeptor-substituierten Pyridinen und durch Elektrontransfer-Katalyse eingeführtem Tri-*n*-butylphosphan.

Die Synthese solcher neuer gemischtsubstituierter Carbonylkomplexe ist von Interesse wegen der Elektronenstruktur von Verbindungen mit langwelligen Metall → Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Absorptionsbanden [8–10]; Ersatz eines CO-Liganden durch stärkere Donatoren wie etwa Trialkylphosphane sollte den Grenzorbitalabstand in einer MLCT-Situation verringern [2]. Die Anwendung der Elektrontransfer-Katalyse [1,2,11,12] und die Verwendbarkeit eines chemischen Reduktionsmittels sind für die präparative Darstellung solcher Komplexe von großer Bedeutung, da die Pentacarbonyl-Ausgangsverbindungen meist nicht nützlich photosubstituierbar sind. Wrighton und Mitarbeiter haben beispielsweise für Pentacarbonylwolfram-Komplexe von Pyridinen und anderen Stickstoffbasen eine ausschließliche Photosubstitution des Nicht-CO-Liganden gefunden [5], so daß auf diese Weise lediglich andere Pentacarbonylkomplexe entstanden. Darensbourg und Mitarbeiter berichteten über die thermische Zersetzung von *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](Amin)-Verbindungen zu Mo(CO)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [13,14]. Lees und Mitarbeiter haben für Pyrazin-Komplexe des W(CO)<sub>5</sub> ebenfalls eine lichtinduzierte W/N-Dissoziation gefunden [15]. Auch die von Wagner und Mitarbeitern untersuchte Photodissoziation von W(CO)<sub>5</sub>(Pyridin)-Komplexen liefert nur Bis(pyridin)tetracarbonylwolfram-Verbindungen [16]. Die thermische Darstellung substituierter Komplexe ist vor allem dann problematisch, wenn es sich nicht um Komplexe des Pyridins selbst ( $pK_{BH^+} \approx 5.2$ ) [17], sondern um Verbindungen elektronenarmer und damit schwach basischer [4] Pyridine handelt; es besteht also ein Bedarf für ein einfaches Syntheseverfahren, welches Komplexe des Typs 1 liefert.

## 2. Elektrontransfer-katalysierte Carbonyl-Substitution

Elektrontransfer-katalysierte Reaktionen verlaufen über einen Radikalkettenmechanismus, der durch eine sub-stöchiometrische Einelektronen-Oxidation oder -Reduktion ausgelöst wird [12,18]. Während Metall-zentrierte Prozesse mit 17- oder 19-Valenzelektron-Zwischenstufen [12] insbesondere bei Cluster-Verbindungen intensiv untersucht worden sind [12,19–23], beruht bei der hier vorgestellten, weniger geläufigen Ligand-zentrierten Elektrontransfer-Katalyse die Aktivierung auf der Substitutionslabilität von durch Reduktion intermediär gebildeten Radikalanion-Komplexen [11,24–30]. Bisher wurden hauptsächlich die Mechanismen von "Elektroden-katalysierten" Substitutionsreaktionen eingehender untersucht [12,18,31–33]; aufbauend auf diesen Untersuchungen wird die Nutzung des allgemein formulierten Radikalkettenmechanismus (2) für die präparative Carbonylsubstitution an Komplexen LM(CO)<sub>n</sub> durch Phosphan-Liganden beschrieben.

Der Katalyse-Zyklus beinhaltet demnach als essentiellen Schritt die (hyperkonjugative) Labilisierung von *cis*-ständigem CO durch Elektronenaufnahme in das  $\pi$ -System des Liganden (18 +  $\delta$ -Valenzelektronenkonfiguration) [1,11,29]; als chemisches Reduktionsmittel wurde hier das Alkalimetall Kalium in THF verwendet. Mit den 4-Akzeptor-substituierten Pyridinen (1) wurden Liganden L eingesetzt, die das zusätzliche Elektron im Komplex reversibel aufnehmen können. Nach der



Substitution, dem offenbar geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, muß das Radikalanion des Produktkomplexes den Ausgangskomplex reduzieren können, um die Reaktionskette zu verlängern; wesentliche Voraussetzung der Elektronentransfer-Katalyse ist also das in (4) hervorgehobene Verhältnis der Redoxpotentiale.

Nachfolgend berichten wir über für den Katalyse-Zyklus relevante ESR-spektroskopische und elektrochemische Messungen, über präparative Ergebnisse sowie IR-schwingungs- und elektronenspektroskopische Charakterisierung der Substitutionsprodukte.

### 3. Elektronenspinresonanz

Mittels der Elektronenspinresonanz (ESR) können die bei der hier vorgestellten Form der Elektronentransfer-katalysierten Substitution auftretenden Komplex-Radikalanionen der Ausgangs- und Endprodukte charakterisiert werden, beide bilden in Lösung beständige paramagnetische Einelektronenreduktionsprodukte [3,4].

Die resultierenden linienreichen Spektren mit  $g \approx 2.00$  weisen darauf hin, daß das ungepaarte Elektron jeweils im  $\pi$ -System des *N*-heterocyclischen Liganden konzentriert ist. Im Falle des 4-Cyan- und des 4-Acetylpyridins wurde bereits über die Radikalanionen der Pentacarbonylwolfram-Komplexe berichtet [3,4]. 4-Acetylpyridin-Radikalanionen zeichnen sich durch langsame Rotation um die C(py)-C(O)-Bindung aus; dies macht sich ESR-spektroskopisch durch die Nichtäquivalenz der Ringprotonen im Pyridin bemerkbar [34]. Entsprechend ist die Hyperfeinaufspaltung sehr komplex, insbesondere nach CO-Substitution und selbst ohne Berücksichtigung des Wolframisotops  $^{183}\text{W}$  ( $I = 1/2$ , 14,7% natürliche Häufigkeit) sowie der Kerne in der Akzeptorgruppe muß man für einen Phosphansubstituierten Radikalkomplex schon 6 verschiedene Kopplungskonstanten annehmen ( $1 \times ^{14}\text{N}$ ,  $4 \times ^1\text{H}$ ,  $1 \times ^{31}\text{P}$ ). Es war daher nicht unerwartet, daß etwa das Spektrum des (4-Acetylpyridin)(tributylphosphan)tetracarbonylwolfram-Radikalanion-Komplexes mit 7 verschiedenen Kopplungskonstanten nicht mehr ausreichend aufgelöst werden konnte ( $g = 2.0043$  gegenüber  $g = 2.0046$  für den  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex [4]).

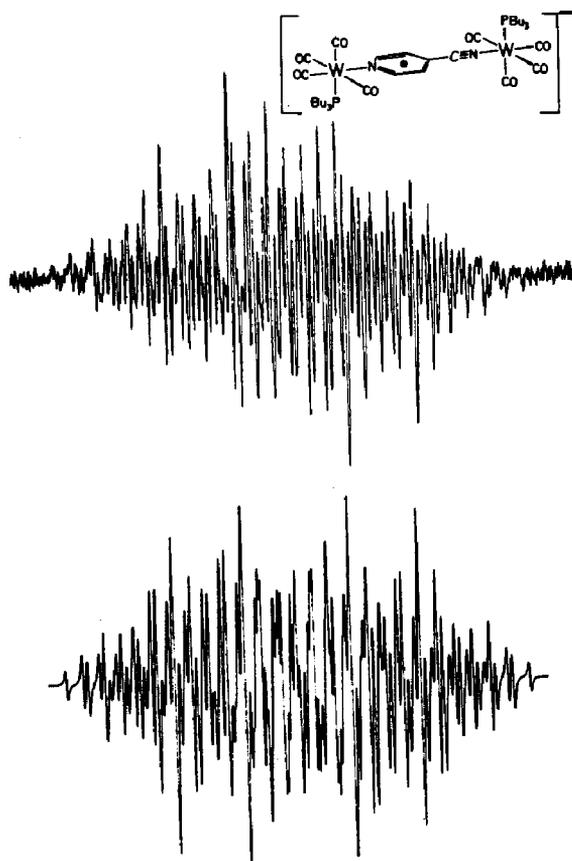


Fig. 1. ESR-Spektrum des Bis(tributylphosphantetracarbonylwolfram)-4-cyanpyridin-Radikalanions (oben); Computersimulation mit den Daten aus Tabelle 1 (unten).

Im Falle des höher symmetrischen 4-Cyanpyridins konnte der überraschenderweise entstehende zweikernige N(Pyridin)/N'(Nitril)-koordinierte Komplex (s. Abschnitt 5.) ebenfalls in ein stabiles paramagnetisches Einelektronenreduktionsprodukt überführt werden. Mittels teilweiser Computer-Simulation des

Tabelle 1

ESR-Daten des 4-Cyanpyridin-Radikalanions, des (4-Cyanpyridin)pentacarbonylwolfram-Radikalanions sowie des zweikernigen Tributylphosphan-Substitutionsproduktes <sup>a</sup>

	4-cnpy <sup>•-</sup>	(4-cnpy <sup>•-</sup> )W(CO) <sub>5</sub>	(4-cnpy <sup>•-</sup> )[W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
<i>a</i> <sub>H(2,6)</sub>	0.154	0.225	0.216
<i>a</i> <sub>H(3,5)</sub>	0.249	0.165	0.164
<i>a</i> <sub>N(1)</sub>	0.569	0.668	0.668
<i>a</i> <sub>N(CN<sup>4</sup>)</sub>	0.238	0.220	0.334
<i>a</i> <sub>P(1)</sub>	—	—	1.028
<i>a</i> <sub>P(4)</sub>	—	—	0.668
<i>g</i>	2.0039	2.0041	2.0037
Solvens	DMF	THF	Acetonitril
Literatur	[35]	[3]	diese Arbeit

<sup>a</sup> Kopplungskonstanten *a* (mT).

wenig gestörten Randbereichs im Spektrum (Fig. 1) ließen sich aus dem durch zwei verschiedene  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten komplizierten Spektrum die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Kopplungskonstanten ermitteln und mit den Werten für das Ligand-Radikalanion [35] und das einkernige Pentacarbonylmetall-System [3] in Beziehung setzen (Tab. 1).

Tabelle 1 veranschaulicht die typischen Effekte einer Koordination an Stickstoffzentren in Radikalanion-Komplexen [11,36,37]: Sowohl die Pyridin-*N*-Kopplungskonstante als auch die Nitril-*N*-Kopplung im zweikernigen Komplex sind signifikant erhöht, relativ zur Situation im Ligand-Radikalanion. Hingegen beobachtet man keine Änderung der Kopplungskonstanten N(1) bei der Substitution eines CO-Liganden durch Tri-*n*-butylphosphan [29]. Auch die Kopplungskonstanten der beiden Phosphoratome unterscheiden sich wesentlich; entsprechend der höheren Spindichte am Pyridinstickstoffzentrum [3,35] ist die größere der beiden Kopplungskonstanten dem Phosphoratom zuzuordnen, welches über das Wolframatom am Stickstoffzentrum N(1) koordiniert ist. Die Größenordnung der  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten [11,24,29] spricht für eine *cis*-Substitution, welche aus Gründen der  $\sigma^*/\pi^*$ -Hyperkonjugation begünstigt sein sollte (3); Hinweise auf ein *trans*-substituiertes Radikal wurden nicht erhalten. Wegen der freien Drehbarkeit in diesen Komplexen handelt es sich bei (3) um eine Vorzugskonformation, die aus sterischen Gründen und wegen effektiver  $\sigma^*(\text{W-P})/\pi^*$ -Hyperkonjugation begünstigt ist. Auch bei anderen Radikalkomplexen von Carbonylmetallfragmenten wurde fast immer eine Phosphansubstitution in *cis*-Position beobachtet [2,24–30].



Tabelle 1 zeigt weiterhin, daß der Bis(phosphantetracarbonylmetall)-Komplex bezüglich der Spinverteilung im  $\pi$ -System des Heterocyclus völlig dem Pentacarbonylwolfram-Komplex entspricht. Die *g*-Faktoren der Tetracarbonyl-Radikalkomplexe sind kleiner als diejenigen der Ligand- und der Pentacarbonylwolfram-Komplex-Radikalanionen [2,26,29,30,38]; dies spiegelt in Übereinstimmung mit der erwähnten  $\sigma^*/\pi^*$ -Hyperkonjugation den Einfluß niedrig liegender  $\sigma^*(\text{M-P})$ -Molekülorbitale wider [2,11,38].

#### 4. Cyclische Voltammetrie

Anhand cyclovoltammetrischer Messungen lassen sich Aussagen über Energien (Potentiale) und Reaktivitäten bei der Elektronenaufnahme oder -abgabe treffen [39]. Wie die Pentacarbonylwolfram-Komplexe 4-Akzeptor-substituierter Pyridine [4] weisen auch die Phosphantetracarbonylwolfram-Verbindungen einen reversiblen Verlauf der ersten Elektroneneinlagerung auf, während die bei den Tetracarbonylen

Tabelle 2

Redoxpotentiale  $E$  (V vs. SCE) aus Cyclovoltammogrammen <sup>a</sup>

Komplex	$E_{\text{ox}}^c$	$E_{\text{red}}$
4-acpy	–	–1.58 <sup>b</sup>
(4-acpy)W(CO) <sub>5</sub>	+1.10 (i)	–1.16 <sup>b</sup>
(4-acpy)W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> )	+0.75 (i)	–1.28
(inme)W(CO) <sub>5</sub>	–	–1.37
(inme)W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> )	+0.74 (i)	–1.43
(4-bzpy)W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> )	+0.70 (i)	–1.23
4-cnpy	–	–1.73 <sup>b</sup>
(4-cnpy)W(CO) <sub>5</sub>	+1.10 (i)	–1.20 <sup>b</sup>
(4-cnpy)[W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	+0.74 (i)	–1.15

<sup>a</sup> In 0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>–</sup>/Acetonitril, wenn nicht anders vermerkt. <sup>b</sup> In 0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>–</sup>/DMF; Lit. 4. <sup>c</sup> Anodisches Peakpotential bei 100 mV/s (irreversibler Prozess).

etwas erleichterte metallzentrierte Oxidation immer noch durch irreversibles (dissoziatives) Verhalten gekennzeichnet ist (Tab. 2).

Am Beispiel der neuen Komplexe (inme)W(CO)<sub>5</sub> und (inme)W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>) in Tabelle 2 ist direkt ersichtlich, daß das Ablaufen des Katalyse-Zyklus (2) aufgrund der folgenden Bedingung gewährleistet ist:

$$E_{\text{red}}[\text{LM}(\text{CO})_{n-1}(\text{PR}_3)] < E_{\text{red}}[\text{LM}(\text{CO})_n] \quad (4)$$

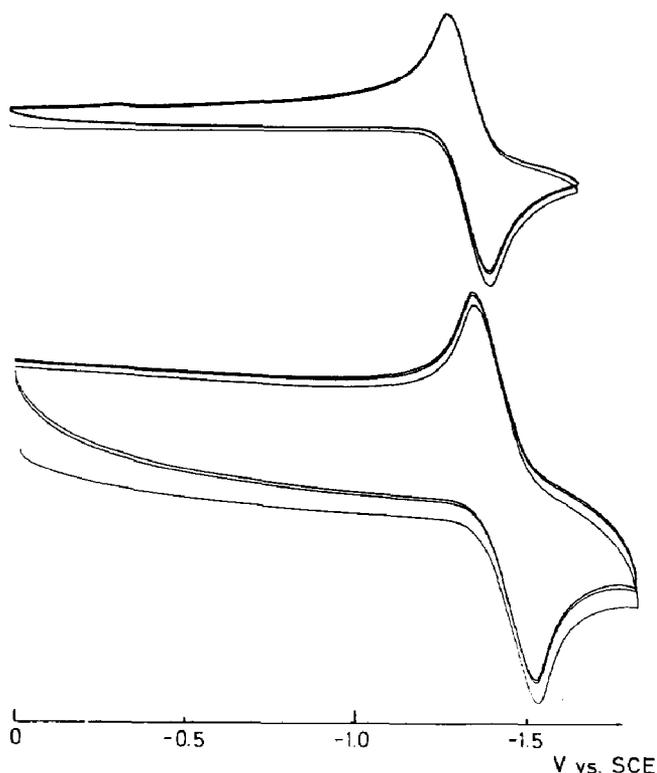


Fig. 2. Cyclovoltammogramme von (4-inme)W(CO)<sub>5</sub> (oben) und (4-inme)W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>) (unten) in 0.1 molarer Lösung von TBAP in Acetonitril (Reduktion).

Substitution einer CO-Gruppe durch einen Trialkylphosphan-Liganden bewirkt eine induktive Destabilisierung am Metall, denn außer  $\text{PF}_3$  haben diese Liganden stärkeren Donatorcharakter als Carbonylgruppen. Eine Folge dieser Destabilisierung ist nicht nur die Abnahme der anodischen Peakpotentiale (Metall-zentrierte Oxidation), sondern auch die kathodische Verschiebung der indirekt beeinflussten Reduktionspotentiale bei entsprechenden Phosphantetracarbonylwolfram-Komplexen. Im Vergleich zu den Chelatkomplexen  $(\text{bdz})\text{M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$  und  $(\text{bdz})\text{M}(\text{CO})_4$  mit einer Differenz der Reduktionspotentiale von ca. 0.2 V [2] bleibt im Falle der Tetra- und Pentacarbonylwolfram-Komplexe nur mehr eine deutlich kleinere Differenz von ca. 0.1 V erhalten. Dies gewährleistet zwar noch den Ablauf eines Elektrontransfer-katalytischen Zyklus (2), die Effizienz ist jedoch bei dem hier geschildertem System geringer zu erwarten als bei den bdz-Chelatverbindungen.

Für den zweikernigen Cyanpyridin-Komplex ist zu berücksichtigen, daß er offenbar über eine Mehrstufenreaktion gebildet wird; die primär mit höherer Ausbeute entstehenden  $\text{N}^1$ - und  $\text{CN}^4$ -koordinierten einkernigen Produkte [37] sollten *schwerer* reduzierbar sein als die Ausgangsverbindung. Mit dem Nichtbefolgen der Bedingung (4) durch den *zweikernigen* Cyanpyridin-Komplex (Tabelle 2) hängt offenbar die nur geringe Ausbeute zusammen (s.u.).

Innerhalb der hier untersuchten Pyridin-Derivate zeichnen sich die Acylpyridin-Komplexe durch besonders leichte Reduzierbarkeit aus, während bei den Isonicotinsäuremethylester-Verbindungen negativere Potentiale zur Reduktion aufgewandt werden müssen.

## 5. Präparative Aspekte, Koordinationsambivalenz und $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Unter thermisch milden Bedingungen, mit Hilfe des chemischen Reduktionsmittels Kalium, konnte die Substitution jeweils eines CO-Liganden durch Tri-*n*-butylphosphan bei den Pentacarbonylwolfram-Komplexen 4-Akzeptor-substituierter Pyridine durchgeführt werden. Diese schonenden Bedingungen waren einerseits notwendig aufgrund der thermischen Labilität von Ausgangsverbindungen und Reaktionsprodukten; andererseits sind, wie schon dokumentiert, die Ausgangsprodukte präparativ nicht nützlich photo-substituierbar [5]. Ursache für diese Dissoziations-Empfindlichkeit ist die geringe Basizität 4-Akzeptor-substituierter Pyridine; von  $\text{p}K_{\text{BH}^+} \approx 5.2$  für Pyridin selbst [17] verringert sich der  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ -Wert auf 1.90 (4-cnpy) [40], 3.26 (inme) [14] und 3.62 (4-acpy) [42]. Elektroneneinlagerung während der Elektrontransfer-Katalyse (2) sollte die Basizität stark erhöhen [11,43,44], so daß es hierbei zu keiner leichten Dissoziation mehr kommen kann. Als Liganden für die Substitution von CO eignen sich Trialkylphosphane, da sie mit Kalium allein nicht oder nur sehr langsam reagieren und somit keine unerwünschten Nebenreaktionen hervorrufen.

Die Darstellung der Tetracarbonyl-Komplexe erfolgte auf präparativ einfache Weise: Unter Verwendung von 10–20 Mol% Kalium-Metall und einem Überschuß an Phosphan wurden die Umsetzungen in Schlenkgefäßen durchgeführt. Mittels der Infrarot-Schwingungsspektroskopie wurden die auch durch einen Farbumschlag kenntlichen Substitutionsreaktionen verfolgt (Abschnitt 6.). Da bei keiner Reaktion eine vollständige Umsetzung erzielt wurde (geringe Redoxpotentialdifferenz, Abschn. 3), war nach IR-spektroskopisch festgestelltem Ende der Umsetzung eine Tieftemperatur-säulenchromatographische Reindarstellung erforderlich. In Tabelle

Tabelle 3

Reaktionsdauern und Produktausbeuten Elektrontransfer-katalysierter Substitutionsreaktionen an Pentacarbonylwolfram-Komplexen 4-Akzeptor-substituierter Pyridine

Komplex	Reaktionsdauer <sup>a</sup>	Ausbeute (%)
(4-cnpy)[W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> ) <sub>1,2</sub>	7 Tage	23.7 <sup>b,c</sup>
(4-acpy)[W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> ) <sub>1,2</sub>	2 Tage	51.3 <sup>b</sup>
(inme)W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> )	2 Tage	49.6
(4-bzpy)[W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> ) <sub>1,2</sub>	3 Tage	50.1 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> IR-spektroskopisch festgestelltes Ende der Umsetzung. <sup>b</sup> Gesamtausbeute an ein- und zweikernigen Produkten. <sup>c</sup> Ausbeute an isoliertem zweikernigen Komplex: 3%.

3 sind die Reaktionsdauern sowie die Produktausbeuten nach der Reinigung zusammengefasst.

Während mit dem Isonicotinsäuremethylester ein einkerniger *N*-koordinierter Produkt-Komplex erhalten wurde, waren bei den nicht kristallisierenden roten Acylpyridin-Komplexen geringe Mengen (< 15%) von Acyl-koordiniertem Produkt IR- und NMR-spektroskopisch nachweisbar (Tabelle 4, 5): so bleibt die Acyl-Carbonylschwingungsbande (Tab. 5) bei 1700 cm<sup>-1</sup> für den Pyridin-koordinierten Hauptanteil der Reaktionsprodukte nahezu unverändert, während sich die geringen Anteile an *O*-koordiniertem Produkt durch intensitätsverstärkte und niederenergetisch verschobene Streckschwingungsbanden [37] für py-C=O-W bei ca. 1600 cm<sup>-1</sup> auszeichnen; vermutlich handelt es sich um ein- und zweikernige Spezies. Eine chromatographische Trennung blieb hier erfolglos, aufgrund der sehr labilen Acyl-O-Wolfram-Bindung konnten die *O*-koordinierten Produkte nicht rein isoliert werden.

Im Falle des 4-Cyanpyridin-Liganden gestaltete sich die Produktvielfalt und Aufarbeitung erwartungsgemäß [37] besonders schwierig. Ausgehend von (4-cnpy)W(CO)<sub>5</sub> mit ausschließlicher Pyridin-*N*-Koordination zeigten nach der Substitutionsreaktion sowohl IR- als auch <sup>1</sup>H-NMR- (Tab. 4) und Elektronenabsorptions-Spektren (Tab. 6) die Bildung mehrerer (> 2) Produkte an. Obwohl elektronenspektroskopisch und in der Literatur [7] keine Hinweise auf einen zweikernigen Pentacarbonylwolfram-Komplex des Cyanpyridins existieren, legte dieses Ergebnis die Vermutung nahe, daß bei Erhöhung der Elektronendichte am Metall und demzufolge besserem Charge-Transfer und stärkerer Rückbindung mit dem Akzeptor-Liganden eine Koordination auch an der Nitrilgruppe stattfinden kann; Beispiel hierfür sind die erst kürzlich charakterisierten Komplexe mit dem ebenfalls elektronenreichen Mn( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>-Fragment [37]. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die bei der Elektrontransfer-katalysierten Substitution als Zwischenprodukte auftretenden Radikalanion-Komplexe nucleophiler sein müssen als die Neutral-Systeme [11,43,44], so daß eine Zweitkoordination an dem sonst nur wenig basischen Nitril-Stickstoffzentrum möglich wird. 4-Cyanpyridin ist selbst in Bezug auf das heterocyclische N-Zentrum nur eine schwache Base (pK<sub>BH+</sub> = 1.90 [40]), mit MnCp(CO)<sub>2</sub>-Fragmenten und Polycyan-Radikalanionen wurden jedoch schon zweikernige (Terephthalsäuredinitril) [37] und sogar vierkerniger Komplexe (TCNE, TCNQ) beobachtet [45].

Bei ausreichender Beständigkeit können so im Prinzip drei Produkte erwartet werden, zwei isomere einkernige Komplexe und der Zweikernkomplex [37]. Im

Tabelle 4

<sup>1</sup>H-NMR-Daten unterschiedlich koordinierter W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>)-Komplexe 4-Akzeptor-substituierter Pyridine ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

Ligand Koordination	4-cnpy			4-acpy		
	N(py')	N'(CN)	N,N'	N	O	N,O
$\delta$ (H(2,6))	8.54(d)	8.38(d)	8.46(d)	8.64(d)	8.51(d)	8.71(dd)
$\delta$ (H(3,5))	5.68(d)	5.80(d)	5.61(d)	6.52(dd)	7.11(dd)	6.57(dd)
$\delta$ (H[C(O)CH <sub>3</sub> ])	–	–	–	1.76(s)	1.84(s)	1.75(s)
$\delta$ (H(PCH <sub>2</sub> ))	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	1.50(m) 1.65(m)	1.50(m)	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
$\delta$ (H(CH <sub>2</sub> ))	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	1.20(m)	1.20(m)	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
$\delta$ (H(P...CH <sub>3</sub> ))	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	0.85(t) 0.80(t)	0.79(t)	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
$J_{2,3}$	5.2	5.2	5.2	5.0	5.0	5.0
$J_{H,P}$	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6

<sup>a</sup> Nicht separat identifizierbar (Nebenprodukt in geringem Anteil).

Gegensatz zu den Mn( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>-Verbindungen [37] konnten die offenbar auftretenden einkernigen W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>)-Komplexe selbst durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie nicht getrennt werden; aufgrund seiner Schwerlöslichkeit wurde jedoch aus dem Produktgemisch ein roter Feststoff isoliert, der analytisch als zweikerniger Komplex (PBu<sub>3</sub>)(CO)<sub>4</sub>W(4-cnpy)W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>) identifizierbar war. Aufgrund der geringen isolierten Menge und der Nichterfüllung von Bedingung (4) kann in diesem Fall nicht von einer Elektrontransfer-katalysierten Bildung gesprochen werden; die Gesamtmenge an entstandenen ein- und zweikernigen Cyanpyridin/W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>)-Komplexen deutet jedoch wieder auf solch einen Mechanismus hin. Ein Vergleich der Elektronen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des erhaltenen Produktgemisches mit denjenigen der entsprechenden Mn( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>-Verbindungen [37] weist auf die Bildung der zwei isomeren einkernigen (4-cnpy)W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>)-Komplexe neben dem zweikernigen Produkt hin.

Durch die Koordination von W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>)-Fragmenten erfahren die Protonen der Pyridin-Liganden eine Hochfeldverschiebung; die der Nitril- bzw. Acyl-Gruppe benachbarten aromatischen Protonen werden stärker hochfeldverschoben als die Protonen neben dem heterocyclischen Stickstoffzentrum. So werden in den koordinierenden Pyridin-Liganden die 2,6-Protonen bei ca. 8 ppm und die 3,5-Protonen bei ca. 6 ppm beobachtet [37]. Die weiteren Zuordnungen in Tabelle 4 ergeben sich aus dem Intensitätsabgleich sowie aus der Gegenüberstellung mit dem verwandten Mn(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>-Komplexen [37].

An Tageslicht und ohne Zugabe eines Reduktionsmittels wurden gleichartige Substitutionsreaktionen an den Komplexen (4-cnpy)W(CO)<sub>5</sub> und (4-acpy)W(CO)<sub>5</sub> durchgeführt, um festzustellen, welche Rolle dem Alkalimetall bei der Substitution tatsächlich zukommt. IR-spektroskopisch findet man hier Andeutungen einer sehr langsamen Austauschreaktion [16] mit dem zuvor beschriebenen Produktspektrum bei gleichzeitig einsetzender Zersetzung [13,14]. Zugabe von Kalium resultiert in einer merklichen Beschleunigung der Substitution.

## 6. Infrarot-Schwingungsspektroskopie

Ausgehend von den Pentacarbonylwolfram-Komplexen 4-Akzeptor-substituierter Pyridine bietet sich die Infrarot-Schwingungsspektroskopie zur Kontrolle der Substitutionsreaktion an, da oktaedrisch konfigurierte Penta- und *cis*-Tetracarbonyl-Komplexe deutliche Unterschiede in ihrem CO-Streckschwingungsmuster aufzeigen. Während für die Pentacarbonyl drei IR-aktive Schwingungen,  $A_1$  (totalsymmetrisch),  $E_1$  und  $A_1$  zu erwarten sind, weisen die Carbonyl-Schwingungsspektren der *cis*-Tetracarbonyl vier Banden auf:  $A_1$  (totalsymmetrisch),  $B_1$ ,  $A_2$  und  $B_2$  [46] (Fig. 3).

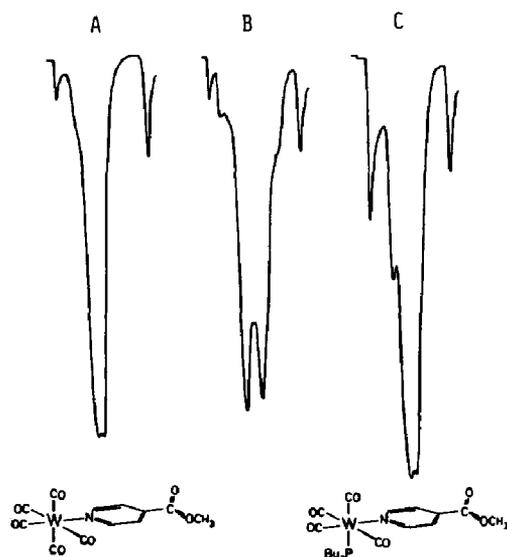


Fig. 3. Carbonylschwingungsspektrum von  $(inme)W(CO)_5$  vor (A) sowie nach 2-tägiger Umsetzung mit  $PBu_3$  und Kalium in THF (B). Spektrum C zeigt das gereinigte Substitutionsprodukt *cis*- $(inme)W(CO)_4(PBu_3)$  in THF, Meßbereich  $2120-1700\text{ cm}^{-1}$ . Die Ester-carbonylbande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  bleibt konstant.

Tabelle 5

Carbonylschwingungsfrequenzen  $\nu(CO)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) in THF

$(4-cnpy)W(CO)_5$	2075		1930	1910	2240 <sup>a</sup>
$(4-cnpy)[W(CO)_4(PBu_3)]_2$	2000	1950	~1850 <sup>b</sup>		2200 <sup>a</sup>
$(4-acpy)W(CO)_5$	2075		1925	1905	1700 <sup>c</sup>
$(4-acpy)[W(CO)_4(PBu_3)]_{1,2}$	2000	1925	1870	1850	1700 <sup>c</sup> 1605 <sup>d</sup>
$(inme)W(CO)_5$	2075		1925	1905	1735 <sup>c</sup>
$(inme)W(CO)_4(PBu_3)$	2002	1930	1870	1850	1735 <sup>c</sup>
$(4-bzpy)W(CO)_5$	2075		1930	1910	1670 <sup>c</sup>
$(4-bzpy)[W(CO)_4(PBu_3)]_{1,2}$	2010	1930	1880	1855	1670 <sup>c</sup> 1600 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> CN(Nitril)-Streckschwingungsfrequenz. <sup>b</sup> Mehrere kaum aufgelöste Banden. <sup>c</sup> "Organische" CO-Streckschwingungsfrequenz. <sup>d</sup> "Organische" CO-Streckschwingungsfrequenz des O-koodinierten Produktes.

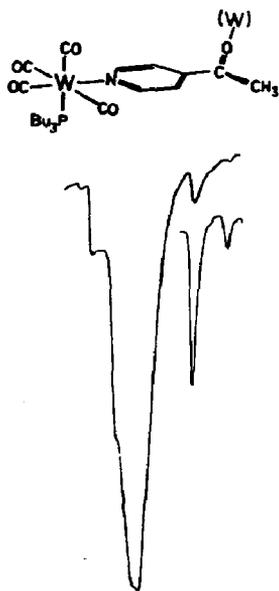


Fig. 4. Carbonylschwingungsspektrum der Substitutionsprodukte  $(4\text{-acpy})[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PBu}_3)]_{1,2}$  in THF. Der verstärkte Bereich der "organischen" Carbonylstreckschwingungen zeigt die Anwesenheit freier und koordinierter Esterfunktionen.

Aufgrund der induktiven Destabilisierung der Metalls bei Reduktion [47] oder bei Einführung von Phosphan-Liganden [48] beobachtet man generell eine Erniedrigung der CO-Valenzschwingungsfrequenzen.

Im zweikernigen Cyanpyridin-Komplex sollte man leicht unterschiedliche Frequenzen für das Nitril- und Pyridin-Stickstoff-koordinierte Metallfragment erhalten, im Gegensatz zu dem  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ -System [37] zeigt der Zweikernkomplex jedoch nur breite, nicht aufgelöste Banden. Die Nitril-Koordination zeigt sich durch eine Intensitätserhöhung und Frequenzänderung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsbande; dieser Effekt wurde schon früher bei Komplexen mit  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  [40] und  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2$  [37,49] beobachtet. Ähnliches gilt, wie schon erwähnt (Abschnitt 5.), für die Acyl-Carbonylschwingungsbande (Fig. 4).

## 7. Elektronenspektroskopie

Komplexe aus einem elektronenreichen Metallfragment und  $\pi$ -elektronenarmen Liganden zeichnen sich durch niedrig liegende Elektronenübergänge mit MLCT-Charakter aus. Dabei handelt es sich um Anregungen eines Elektrons aus einem Metall-zentrierten besetzten ( $d$ -)Orbital in ein Ligand-zentriertes unbesetztes Molekülorbital (MO), häufig ein  $\pi^*$ -Niveau [6,8–10].

Für die durch Substitution von Pentacarbonylwolfram-Komplexen 4-Akzeptor-substituierter Pyridine gebildeten Phosphantetracarbonyl-Verbindungen sind abgesetzte, langwellige Absorptionsbanden charakteristisch, welche aus der induktiven Destabilisierung des Metall-zentrierten HOMO durch  $\text{PR}_3$  resultieren und damit kleinere HOMO-LUMO-Abstände anzeigen (Tab. 6); dies steht in Übereinstimmung mit der Verkleinerung der cyclovoltammetrisch ermittelten Potentialdifferenz

Tabelle 6

Absorptionsmaxima aus den Elektronenspektren<sup>a</sup>

Komplex	Solvens	$\lambda_{\max}$ (MLCT)	$\lambda_{\max}$ (LF)
(4-cnpy)W(CO) <sub>5</sub>	Hexan	459 (455)	407 (404)
	THF	402 (398) <sup>b</sup>	
(4-cnpy)[W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Hexan	646	386
	Toluol	589	386
	THF	552	386
	Aceton	523	
	DMF	504	
(4-acpy)W(CO) <sub>5</sub>	Hexan	436 (440)	404
	THF	401 (398) <sup>b</sup>	
(4-acpy)W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> )	Hexan	542/590 sh	384
	THF	465	
(inme)W(CO) <sub>5</sub>	Hexan	435 sh	404
	THF	399 <sup>b</sup>	
(inme)W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> )	Hexan	526/560 sh	383
	THF	463	
(4-bzpy)W(CO) <sub>5</sub>	Hexan	435	406 (405)
	THF	400 (398) <sup>b</sup>	
(4-bzpy)W(CO) <sub>4</sub> (PBu <sub>3</sub> )	Hexan	545	404
	Toluol	514	404
	THF	461	404

<sup>a</sup> Werte in Klammern: Lit. 6. <sup>b</sup> Überlappung von MLCT- und LF-Bande.

$E^{\text{ox}} - E^{\text{red}}$ . Für den MLCT-Charakter der jeweils langwelligen Absorptionsbande spricht auch die Größenordnung der Extinktion mit  $\epsilon = 17800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  im zweikernigen Cyanpyridin-Komplex (vgl.  $\epsilon \approx 13000$  im Bis(pentacarbonyl)wolfram-Komplex des Pyrazins [15]).

Während die einkernigen Pentacarbonylwolfram-Komplexe 4-Akzeptor-substituierter Pyridine nur in unpolaren Lösungsmitteln eine hinreichende Aufspaltung zwischen lösungsmittelunabhängiger Ligandenfeld-(LF)-Bande bei ca. 400 nm ( $d \rightarrow d$ -Übergang) und dem solvatochromen MLCT-Übergang zeigen [6], wird infolge der starken Destabilisierung des Metall-zentrierten HOMO die MLCT-Bande in den Phosphantetracarbonyl-Komplexen langwellig verschoben, die Ligandenfeld-Bande hingegen verbleibt in intensitätsreduzierter Form bei ca. 400 nm.

Die Absetzung der beiden langwelligen Absorptionsbanden voneinander kann für fast alle Lösungsmittel beobachtet werden, damit lässt sich die bei den Tetracarbonyl-Komplexen noch ausgeprägte Solvatochromie [9,50] quantitativ erfassen. Entsprechend der geringeren Basizität im Grundzustand, weisen die Komplexe (4-cnpy)[W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und (inme)W(CO)<sub>4</sub>(PBu<sub>3</sub>) mit  $B \approx 4500 \text{ cm}^{-1}$  [50] eine geringere Solvatochromie auf als die entsprechenden Acylpyridin-Komplexe mit  $B > 5000 \text{ cm}^{-1}$  [50]. Im Vergleich zu den Mo(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)-Komplexen der Bidiazin-Chelatliganden [2] ist die Solvatochromie damit etwa doppelt so groß, was auf den geringeren wirksamen Elektronendonator-Effekt in prinzipiell rotierendem W(CO)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>) gegenüber Chelat-fixiertem Mo(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>) zurückzuführen ist [50,51].

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, weisen die einkernigen Phosphansubstituierten Komplexe eine langwellige Schulter in Hexan auf, was in Übereinstimmung mit zwei symmetrieerlaubten MLCT-Übergängen ( $d_{xy} \rightarrow \pi^*$  und  $d_{yz} \rightarrow \pi^*$ ) steht

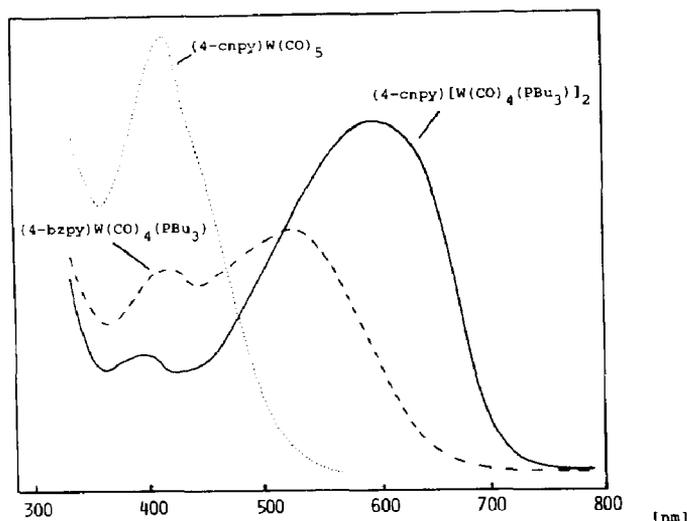


Fig. 5. Elektronenspektren von  $(4\text{-cnpy})\text{W}(\text{CO})_5$  und des zweikernigen Substitutionsproduktes  $(4\text{-cnpy})[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PBu}_3)]_2$  sowie von  $(4\text{-bzpy})\text{W}(\text{CO})_4(\text{PBu}_3)$  in Toluol.

[15,52]. Hingegen beobachtet man bei dem zweikernigen 4-Cyanpyridinkomplex wegen Überlagerung nur eine breite MLCT-Bande ( $\Delta\nu_{1/2} \approx 5200 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Absorptionsmaxima in Hexan korrelieren recht gut mit den Reduktionspotentialen  $E_{\text{red}}$  (Tabelle 2); die energetische Reihenfolge ist  $(4\text{-cnpy})[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PBu}_3)]_2 < (4\text{-acpy})\text{W}(\text{CO})_4(\text{PBu}_3) \approx (4\text{-bzpy})\text{W}(\text{CO})_4(\text{PBu}_3) < (\text{inme})\text{W}(\text{CO})_4(\text{PBu}_3)$ .

## 8. Schlußfolgerung

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die neue Form (2) der Elektrontransfer-katalysierten Carbonylsubstitution auch im Falle der Penta-carbonylwolfram-Komplexe von Akzeptor-Liganden eine wertvolle Methode zur präparativen Darstellung von Substitutionsprodukten darstellt. Zunächst ist einzuräumen, daß die Reaktionen trotz relativ hoher "Katalysator"-Menge (10–20 Mol% K) verhältnismäßig langsam verlaufen; dies ist in der hier nur geringen Triebkraft (Bedingung 4) und der nur mittelbaren Aktivierung begründet, die vom Ligand-Radikalanion durch  $\sigma^*/\pi^*$ -Hyperkonjugation auf das Metallzentrum ausgeht. Außerdem werden im Gegensatz zu einer Katalyse im strengen Sinne die katalytisch aktiven Reduktionsäquivalente bei diesem Verfahren aus praktischen Gründen nicht wiedergewonnen. Wie bereits erwähnt [1,2] besteht eine weitere Einschränkung dieser Substitutionsmethode darin, daß die Reaktion nur bei Komplexen mit reversibel reduzierbaren Liganden und nicht vergleichbar reduzierbaren Metallzentren und Substituenten möglich ist.

Die Nachteile dieser speziellen Form der Elektrontransfer-katalysierten Carbonylsubstitution werden aber durch mehrere Vorteile kompensiert: Thermisch wie Licht-empfindliche Substitutionsprodukte können mit geringem präparativen Aufwand in relativ guten Ausbeuten dargestellt werden; der Grund hierfür liegt in der Basizitätszunahme bei den im Katalyse-Zyklus vorliegenden Radikalanion-Liganden. Auch die Selektivität der Produktbildung ist von großer Bedeutung;

aufgrund der hyperkonjugativen Wechselwirkungen wird generell nur *ein cis-ständiger* Carbonyl-Ligand pro Metallzentrum substituiert. Diese Selektivität beruht auf der ESR-spektroskopisch sichtbaren Spin-Delokalisation zum  $^{31}\text{P}$ -Kern; Spin für eine Zweitsubstitution eines CO-Liganden steht dann nicht mehr ausreichend zur Verfügung. Während der langsame Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch bequem verfolgt werden kann, lassen sich beide für den Katalyse-Zyklus wesentlichen Radikalanion-Zwischenstufen ESR-spektroskopisch charakterisieren. Außer der Substitutionslabilität der Radikalanion-Zwischenstufe bildet das Verhältnis der Redoxpotentiale (4) eine wesentliche Voraussetzung für den Elektrontransfer-Katalyse-Charakter der Substitution, diese wohldefinierten Bedingungen lassen sich elektrochemisch eindeutig bestimmen.

Schließlich können, wie hier gezeigt, auf dem Wege der Elektrontransfer-katalysierten Carbonylsubstitution durch intermediäre "Redoxumpolung" empfindliche Produkte mit ungewöhnlichen Donor/Akzeptor-Ligandkombination erhalten werden, die durch thermische oder photoinduzierte Substitutionsreaktionen nicht oder nur in schlechten Ausbeuten zugänglich sind. Gerade die stark  $\pi$ -rückbindenden Carbonylphosphanwolfram-Fragmente sind seit kurzem im koordinationschemischen Bereich wieder von Interesse, da mit ihnen erstmals eine Koordination von molekularem  $\text{H}_2$  beschrieben wurde [53].

## 9. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsweise und verwendete Geräte sind kürzlich beschrieben worden [2,37]. Kalium wurde durch Schmelzen in siedendem THF von anhaftenden Oberflächenverunreinigung befreit. Die Darstellung der Pentacarbonylwolfram-Ausgangsverbindungen erfolgte durch Umsetzung vom THF-Solventskomplex  $(\text{THF})\text{W}(\text{CO})_5$  mit den Pyridin-Liganden.

### *Darstellung von (inme)W(CO)<sub>5</sub>*

Die Lösung des durch Bestrahlung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  in THF erhaltenen Adduktes  $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$  [54] wurde in äquimolarem Verhältnis mit Isonicotinsäuremethylester bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Einengen wurden überschüssiges Wolframhexacarbonyl und Ligand im Hochvakuum entfernt und der Komplex aus THF/Hexan bei  $-28^\circ\text{C}$  umkristallisiert (66% Ausbeute).

IR:  $\nu(\text{CO}) = 2075, 1925, 1905, 1735(\text{Ligand}) \text{ cm}^{-1}$ .  $(\text{inme})\text{W}(\text{CO})_5$ . Analyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_7\text{W}$  (461.04) ber. (gef.) C, 31.26 (31.38); H, 1.53 (1.51); N, 3.04 (2.98)%.

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift der Alkalimetall-katalysierten Carbonyl-Substitution*

5 mg Kalium (0.12 mmol) und 0.42 ml (3 mmol) n-Tributylphosphan werden in 5 ml THF vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wird zu dieser Reaktionsmischung 1 mmol des in 50 ml THF gelösten Pentacarbonylwolfram-Komplexes langsam zugetropft. Nach beendeter Umsetzung (IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion, Tab. 5, Fig. 3) wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand einer Tieftemperatur-säulenchromatographischen Reinigung unterworfen ( $-40^\circ\text{C}$ , Florisil 0.075–0.150 mm). Nach der Elution mit Hexan werden mit Toluol rote Hauptfraktionen erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Ausfällen aus THF/Hexan bei  $-28^\circ\text{C}$  konnte der rote zweikernige Komplex  $(\text{PBU}_3)(\text{CO})_4\text{W}(4\text{-cnpy})\text{W}(\text{CO})_4(\text{PBU}_3)$  in mikrokristalliner Form erhalten werden. Die einkernigen

Komplexe fielen selbst nach mehrmaligem Ausfällen aus THF/Hexan zunächst nur in Form roter luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Öle an. Der einkernige Komplex (inme) $W(CO)_4(PBu_3)$  kristallisierte nach mehrmonatigem Aufbewahren bei  $-28^\circ C$  in Abwesenheit von Lösungsmitteln. Die Ausbeuten sowie die spektroskopischen Daten sind aus den Tabellen 1–6 zu entnehmen.

(4-cnpy) $[W(CO)_4(PBu_3)]_2$ . Analyse:  $C_{38}H_{58}N_2O_8P_2W_2$  (1100.54) ber. (gef.) C, 41.47 (40.56); H, 5.31 (5.30); N, 2.55 (2.86)%.

(4-inme) $W(CO)_4(PBu_3)$ . Analyse:  $C_{23}H_{34}NO_6PW$  (635.40) ber. (gef.) C, 43.48 (43.29); H, 5.39 (5.48); N, 2.20 (2.12)%.

## Dank

Das Projekt "Elektrontransfer-Katalyse" wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Für Unterstützung danken wir ferner dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk sowie der Flughafen Frankfurt/Main AG. W. Kaim dankt der Karl Winnacker-Stiftung der Hoechst AG für ein Stipendium (1982–1987).

## Literatur

- 1 W. Kaim, B. Olbrich-Deußner, R. Groß, S. Ernst, S. Kohlmann und C. Bessenbacher in M. Chanon (Hrsg.), *Importance of Paramagnetic Organometallic Species in Activation, Selectivity and Catalysis*, Verlag D. Reidel (Dordrecht), im Druck.
- 2 B. Olbrich-Deußner und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 71.
- 3 W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 504.
- 4 W. Kaim, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 801.
- 5 M.S. Wrighton, H.B. Abrahamson und D.L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4105.
- 6 A.J. Lees und A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3804.
- 7 Vgl. P. Tomasik, Z. Ratajewicz, G.R. Newkome und L. Streckowski, *Pyridine-Metal Complexes*, Wiley, New York, 1985.
- 8 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979.
- 9 W. Kaim, S. Ernst und S. Kohlmann, *Chem. unserer Zeit*, 2 (1987) 50.
- 10 A.J. Lees, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 711.
- 11 W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.*, 76 (1987) 187
- 12 D. Astruc, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 643.
- 13 G. Schwenzer, M.Y. Darensbourg und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1967.
- 14 C.L. Hyde und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1286.
- 15 D.M. Manuta und A.J. Lees, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3212.
- 16 N. Leventis und P.J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5807.
- 17 D.D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1965.
- 18 M. Chanon und M.L. Tobe, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 27.
- 19 G.J. Bezems, P.H. Rieger und S. Visco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 442.
- 20 J. Rimmelin, P. Lemoine, M. Gross, A.A. Bahsoun und J.A. Osborn, *Nouv. J. Chim.*, 9(3) (1985) 181.
- 21 J.W. Hersberger, R.J. Klinger und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3034.
- 22 H.H. Ohst und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2066; *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2897.
- 23 K. Hinkelmann, F. Mahlendorf, J. Heinze, H.T. Schacht, J.S. Field und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 352.
- 24 A. Alberti und C. Camaggi, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) C63.
- 25 D. Weir und J.K.S. Wan, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 323.
- 26 K.A.M. Creber, T.I. Ho, M.C. Depew, D. Weir und J.K.S. Wan, *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 1504.
- 27 K.A.M. Creber und J.K.S. Wan, *Trans. Met. Chem. (Weinheim)*, 8 (1983) 253.

- 28 K.A.M. Creber, K.S. Chen und J.K.S. Wan, *Rev. Chem. Intermed.*, 5 (1984) 37.
- 29 W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 171.
- 30 W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3365.
- 31 J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978.
- 32 D. Miholová und A.A. Vlček, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 317.
- 33 S.W. Feldberg und L. Jeftic, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2439.
- 34 P.H. Rieger, *J. Phys. Chem.*, 37 (1962) 2811.
- 35 P.H. Rieger und G.K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2795.
- 36 W. Kaim, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 910.
- 37 R. Groß und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 347.
- 38 S. Ernst, S. Kohlmann und W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) 177.
- 39 J. Heinze, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 823; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 831.
- 40 R.E. Clarke und P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 495.
- 41 R.W. Green und H.K. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4896.
- 42 N.R. Chakrabraty, C.S. Handloser und M.W. Mosher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1973) 938.
- 43 C.V. Krishan, C. Creutz, H.A. Schwarz und N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5617.
- 44 K. Wiegardt, H. Cohen und D. Meyerstein, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 608.
- 45 R. Groß und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 251.
- 46 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 47 R.E. Dessy und L. Wiczorek, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 971.
- 48 H. tom Dieck, K.D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 163.
- 49 M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3896 und 3909.
- 50 W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deussner, C. Bessenbacher und A. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 215.
- 51 W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3306.
- 52 R.W. Balk, D.J. Stufkens und A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 133.
- 53 G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.J. Vergamini und H.J. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 451.
- 54 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.