

Stereospezifische Umlagerung von P-halogensubstituierten Phosphorylid-Komplexen in Phosphan-Komplexe [☆]

Helmut Fischer ^{*,a}, Johann Schmid ^b, Jürgen Riede ^b

^a Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560 M727, D-78434 Konstanz, Deutschland

^b Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching, Deutschland

Eingegangen den 18. Juli 1994

Abstract

At low temperatures the benzyldene complexes $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{H}$ (**1**) [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ (**b**)] add PPhCl_2 at the carbene carbon to form the ylide complexes $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{PPhCl}_2$ (**3**). These isomerize at room temperature to give the phosphine complexes $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}-\text{C}(\text{R})(\text{H})\text{Cl}$ (**4**). The rearrangement is stereospecific with only one diastereomer, (RS,SR) -**4a** and (RS,SR) -**4b**, respectively, being formed. In a slower succeeding reaction this diastereomer epimerizes until an equilibrium is attained [e.g. (RS,SR) -**4a**/ (RR,SS) -**4a** ca. 3:2].

The structure of complex (RS,SR) -**4b** has been established by X-ray analysis. The epimerization is accelerated by free chloride. However, P-bound, rather than C-bound bromide in $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{Ph})\text{Br}-\text{C}(\text{Ph})(\text{H})\text{Br}$ (**7**) may be exchanged by chloride. Isomerization of the ylide complex **3a** to the phosphine complex **4a** in the presence of excess bromide leads to partial substitution of the migrating (in **4a** C-bound) chloride giving $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}-\text{C}(\text{Ph})(\text{H})\text{Br}$.

The ylide complexes obtained via addition of PPh_2Cl , PCl_3 , PPhBr_2 , PPh_2Br , PBr_3 and $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ to **1a** also rearrange to give the corresponding phosphine complexes. The rates of isomerization of (RS,SR) - and (RR,SS) - $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ into (RS,SR) - and (RR,SS) - $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PPh}(\text{Me})-\text{C}(\text{Ph})(\text{H})\text{Cl}$ differ with the (RS,SR) -diastereomer rearranging faster.

The stereochemical results of the isomerization studies are discussed on the basis of an intramolecular C,P-migration of $(\text{CO})_5\text{W}$, accompanied by dissociation of halide from phosphorus and addition to the carbon atom. The epimerization is proposed to proceed by an associative mechanism with intermediate formation of pentacoordinated phosphorus.

Zusammenfassung

Die Benzylden-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{H}$ (**1**) [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ (**b**)] addieren bei tiefen Temperaturen PPhCl_2 unter Bildung von Ylid-Komplexen $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{PPhCl}_2$ (**3**). Bei Raumtemperatur isomerisieren diese zu Phosphan-Komplexen $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}-\text{C}(\text{R})(\text{H})\text{Cl}$ (**4**). Die Umlagerung erfolgt stereospezifisch, es wird jeweils nur ein Diastereomer, (RS,SR) -**4a** bzw. (RS,SR) -**4b**, gebildet. In einer nachfolgenden, langsameren Reaktion epimerisiert dieses bis zu einem Gleichgewichtszustand [z.B. (RS,SR) -**4a**/ (RR,SS) -**4a** ca. 3:2].

Die Struktur des Komplexes (RS,SR) -**4b** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Epimerisierung wird durch freies Chlorid stark beschleunigt. P-gebundenes, nicht jedoch C-gebundenes Bromid in $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{Ph})\text{Br}-\text{C}(\text{Ph})(\text{H})\text{Br}$ (**7**) kann gegen Chlorid ausgetauscht werden. Bei der Umlagerung des Ylid-Komplexes **3a** in den Phosphan-Komplex **4a** in Anwesenheit eines Bromid-Überschusses wird das wandernde, in **4a** C-gebundene Chlorid teilweise durch Bromid unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}-\text{C}(\text{Ph})(\text{H})\text{Br}$ substituiert.

Die durch Addition von PPh_2Cl , PCl_3 , PPhBr_2 , PPh_2Br , PBr_3 und $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ an **1a** gebildeten Ylid-Komplexe lagern sich ebenfalls in die entsprechenden Phosphan-Komplexe um. Die Isomerisierungsgeschwindigkeiten von (RS,SR) - und (RR,SS) - $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ zu (RS,SR) - und (RR,SS) - $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PPh}(\text{Me})-\text{C}(\text{Ph})(\text{H})\text{Cl}$ unterscheiden sich, das (RS,SR) -Diastereomer lagert sich schneller um.

Die stereochemischen Isomerisierungsergebnisse werden auf der Grundlage einer intramolekularen C,P-Wanderung von $(\text{CO})_5\text{W}$, begleitet von einer Abspaltung des Halogenids vom P-Atom und einer Anlagerung an das C-Atom diskutiert. Für die

[☆] Prof. Dr. H. Schmidbauer zum 60. Geburtstag gewidmet.

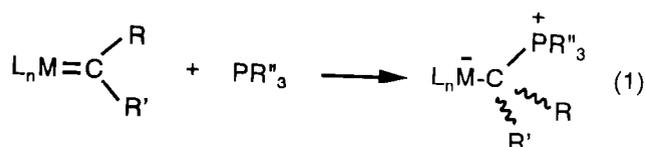
* Corresponding author.

Epimerisierung wird ein assoziativer Mechanismus mit der intermediären Bildung eines pentakoordinierten Phosphors vorgeschlagen.

Keywords: Stereospecific rearrangement; Phosphane complexes; Ylide complexes; Tungsten

1. Einleitung

Elektrophile Carben-Komplexe addieren Phosphane am Carben-Kohlenstoffatom unter Bildung von Ylid-Komplexen [Gl. (1)] [1].



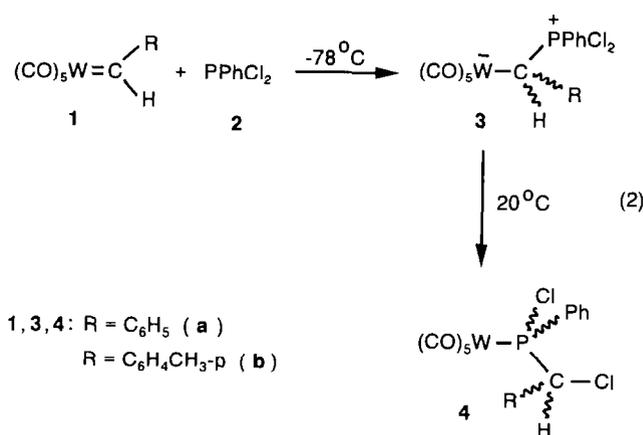
Diese Reaktion wird häufig zum Abfangen instabiler Carben-Komplexe verwendet. Bei heteroatomsubstituierten Carben-Komplexen wie z.B. $(CO)_4 W = C(Aryl)OMe$ ist die Addition reversibel. Mit steigender Elektrophilie des Carben-Komplexes und sinkender Temperatur wird das Gleichgewicht zunehmend in Richtung des Addukts verschoben [2].

Als 'Trapping-Phosphane' werden im allgemeinen tertiäre Phosphane, vorzugsweise Trimethylphosphan oder Triphenylphosphan, eingesetzt. Stark elektrophile Carben-Komplexe sollten jedoch auch Substrate mit geringerer Nucleophilie addieren. Dies konnte am Beispiel der Reaktionen von $(CO)_5 W = C(Aryl)H$ mit Trimethylphosphit, Triphenylarsan, Trimethylstiban [3] und Thioether [4] belegt werden. Bei Verwendung von funktionellen Phosphanen sollten daher leicht derivatisierbare Ylid-Komplexe zugänglich sein.

2. Ergebnisse

2.1. Reaktionen von $(CO)_5 W = C(C_6H_4 R-p)H$ mit $PPhCl_2$

Beim Versetzen der tiefroten Lösungen der Benzyliden-Komplexe **1a** und **1b** [5,6] in Pentan bei $-78^\circ C$ mit der äquimolaren Menge Dichlorphenylphosphan (**2**) fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Die Lösung wird farblos. Die Addition von **2** an **1a** und **1b** zu **3a** und **3b** ist nahezu quantitativ, da die gebildeten Ylid-Komplexe in Pentan sehr schlecht löslich sind und somit dem Additions-gleichgewicht entzogen werden [Gl. (2)]. Die Verbindungen **3a** und **3b** müssen unterhalb von $-50^\circ C$ gehandhabt werden, da sonst eine irreversible Folgereaktion eintritt (siehe unten).



Durch die Addition von **2** an das Carbenkohlenstoffatom von **1a** wird Elektronendichte auf dieses und das Metall übertragen. Dies äußert sich in einer Verschiebung: (a) der $\nu(CO)$ -Absorptionen zu kleineren Wellenzahlen; (b) der Resonanz des Methylen-H-Atoms um ca. 12.4 ppm zu höheren Feld ($\delta = 17.53$ in **1a** [6] und 5.15 in **3a**); und (c) des ^{13}C -NMR-Signals des Methylenkohlenstoffatoms um mehr als 300 ppm zu höherem Feld ($\delta = 338.7$ in **1a** und 26.8 in **3a**). Wegen der geringeren Nucleophilie von **2** im Vergleich mit PPh_3 , $P(OMe)_3$, $AsPh_3$ und $SbPh_3$ sind die Effekte jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den Reaktionen von **1a** und **1b** mit diesen Nucleophilen [3,4].

2.2. Umlagerung der Ylid-Komplexe in Phosphan-Komplexe

Die Verbindungen **3a** und **3b** sind thermolabil. Berücksichtigt man die geringe Nucleophilie von **2**, so entspricht dies den Erwartungen. Es überrascht jedoch, daß beim Erwärmen der Lösungen von **3a** und **3b** auf Raumtemperatur **2** nicht wieder abgespalten wird, sondern daß eine irreversible Umlagerung zu Phosphan-Komplexen (**4a** und **4b**) stattfindet [Gl. (2)]. Die Isomerisierung erfolgt quantitativ, die Bildung von Nebenprodukten in nachweisbaren Mengen wird nicht beobachtet. Die Komplexe **4a** und **4b** entsprechen formal den Produkten einer Insertion des Carbenliganden in die P-Cl-Bindung unter Koordination des resultierenden Phosphans an das Wolframatom. Dabei wird die in den Ylid-Komplexen ausgeprägte Ladungstrennung deutlich verringert. Im Gegensatz zu den in un-

polaren Solvenzien unlöslichen Komplexen **3a** und **3b** sind daher die bei Raumtemperatur stabilen Verbindungen **4a** und **4b** auch in unpolaren Lösungsmitteln mäßig bis gut löslich. Die Verknüpfungsform des Liganden mit dem Metall folgt aus der Kopplung des Phosphor- mit dem Wolframatom ($J(\text{WP}) = 287$ Hz in **4a**, zum Vergleich: $J(\text{WP}) = 280$ Hz in $(\text{CO})_5\text{WPPH}_3$ [7]). Die gegenüber dem Ylidliganden in **3** wesentlich geringeren σ -Donor/ π -Akzeptor-Eigenschaften der Phosphane in **4** wird in der Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zu größeren Wellenzahlen ersichtlich. Die Banden liegen erwartungsgemäß zwischen denen von $(\text{CO})_5\text{WPCl}_3$ [8] und $(\text{CO})_5\text{WPPH}_3$ [7]. Die Resonanz des $\text{sp}^3\text{-CH}$ -Atoms ist stark temperaturabhängig. Das Signal wandert beim Abkühlen der Lösungen kontinuierlich zu tieferem Feld [$\delta = 6.00$ (35°C), 6.15 (0°C), 6.21 (-20°C), 6.29 (-40°C), 6.41 (-70°C)]. Dies deutet auf eine gehinderte Rotation um die P–C-Bindung hin, wobei die energiereicheren Rotamere mit steigender Temperatur zunehmend stärker populiert werden.

Mit **4a** und **4b** vergleichbare Phosphan-Komplexe (**5–8**) entstehen, wenn Lösungen von **1a** in Pentan bei -78°C mit äquimolaren Mengen an PPh_2Cl , PCl_3 , PPhBr_2 oder PBr_3 versetzt und die Lösungen dann auf Raumtemperatur erwärmt werden [Gl. (3)]. Intermediär werden zunächst ebenfalls Phosphorylid-Komplexe gebildet. Diese konnten jedoch nicht in reiner Form erhalten werden, da sie sich rascher als **3a** und **3b** in Phosphan-Komplexe umlagern. Die IR- und NMR-

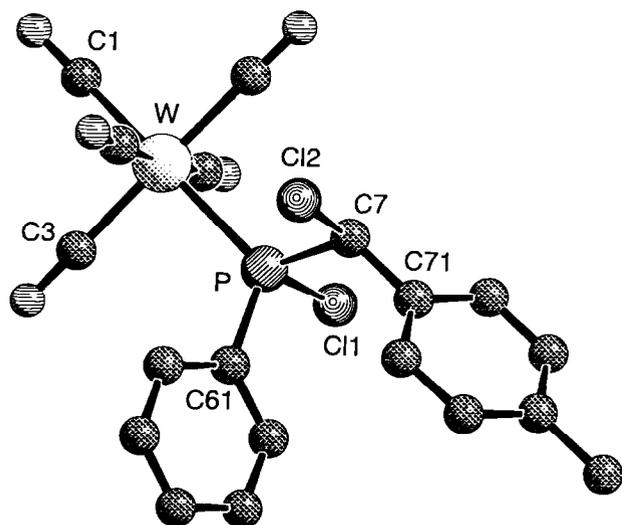
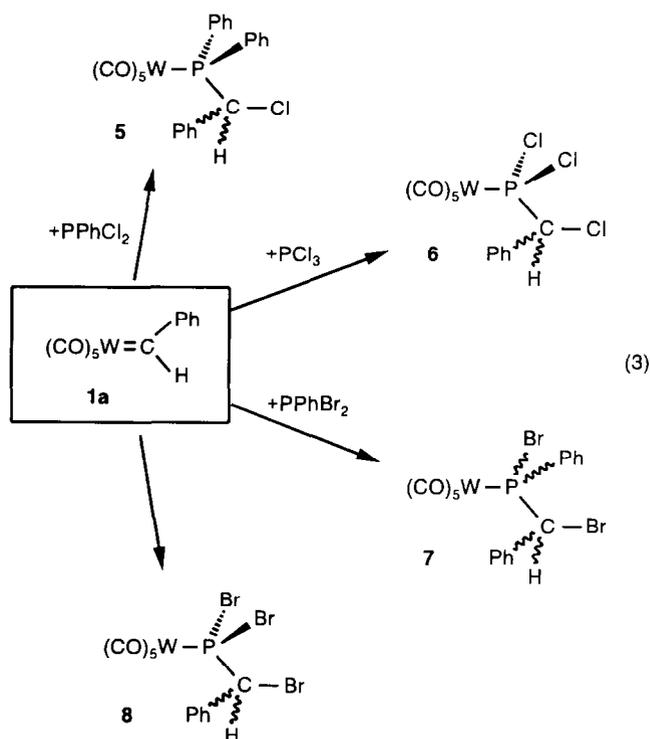


Abb. 1. SCHAKAL-Plot von $(RS)\text{-4b}$ im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände, Winkel und Diederwinkel (\AA bzw. $^\circ$, Standardabweichungen in Klammern): W–C1, 2.009(6); W–C3, 2.039(5); W–P, 2.483(1); P–Cl1, 2.055(2); P–C61, 1.818(5); P–C7, 1.881(5); C7–Cl2, 1.801(4); C7–C71, 1.499(7); W–P–Cl1, 112.5(1); W–P–C7, 116.8(2); Cl1–P–C7, 97.8(2); P–C7–Cl2, 104.9(2); P–C7–C71, 117.8(3); W–P–C7–Cl2, 57.9; W–P–C7–C71, 177.0; Cl1–P–C7–C71, 56.9; Cl1–P–C7–Cl2, 178.0; C61–P–C7–C71, 47.3.

Spektren von **5–8** sind mit denjenigen der Komplexe **4a** und **4b** vergleichbar.



Durch die Umlagerung der Ylid- in Phosphan-Komplexe wird in **4a**, **4b** und **7** ein zusätzliches stereogenes Zentrum erzeugt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen jedoch nur jeweils ein Dublett für das $\text{sp}^3\text{-CH}$ -Atom auf [$^2J(\text{PH}) = 3.9$ Hz (**4a**), 4.4 Hz (**4b**), 5.7 Hz (**7**)]. Es wird demnach nur eines der beiden möglichen Enantiomerenpaare gebildet, die Isomerisierung ist also stereospezifisch. Die Möglichkeit, daß die Signale für die beiden Diastereomere zufällig zusammenfallen, konnte durch NMR-Experimente mit dem EuFOD-Shiftreagens ausgeschlossen werden. Welches Diastereomer entsteht, konnte anhand der Röntgenstrukturanalyse eines bei -25°C von **4b** gezüchteten Kristalls geklärt werden: dasjenige mit RS - bzw. SR -Konfiguration (Abb. 1). Der Komplex liegt bezüglich der P–C(sp^3)-Bindung in der staggered-Konformation vor. Die Abstände und Winkel in **4b** entsprechen weitgehend der Erwartung.

2.3. Epimerisierung der Komplexe **4a** und **7**

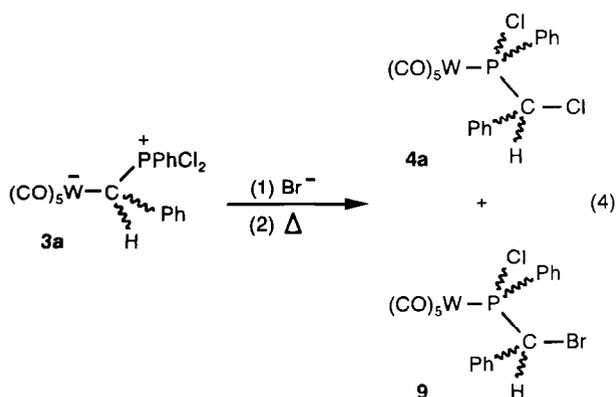
Versetzt man eine Lösung von $(RS/SR)\text{-4a}$ in Dichlormethan mit einem Überschuß von $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ oder $[\text{NBu}_4]\text{Br}$, dann findet sofort eine Epimerisierung statt. Die beiden Diastereomere $(RS/SR)\text{-4a}$ und $(RR/SS)\text{-4a}$ unterscheiden sich signifikant in der ^1H - und der $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanz des $\text{sp}^3\text{-CH}$ - und des Phosphor-Atoms. Das Öl, das nach chromatographi-

scher Abtrennung der Salze erhalten wird, enthält nach Aussage der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren die Diastereomeren (*RS/SR*)-**4a** und (*RR/SS*)-**4a** im Verhältnis 3:2. Die Epimerisierung ist unabhängig davon, ob $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ oder $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ verwendet wird. Ein Austausch von gebundenem Chlorid durch Bromid in Anwesenheit von $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ findet nicht statt. Eine thermische Epimerisierung in C_6D_6 läßt sich auch nach 20 Stunden bei 70°C nicht nachweisen.

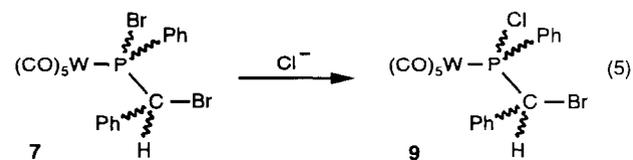
Im Gegensatz dazu epimerisiert (*RS/SR*)-**7** bei Raumtemperatur in Lösung bereits im Verlauf einer Nacht. Das Gleichgewichtsverhältnis (*RS/SR*)-**7**/*(RR/SS)*-**7** beträgt ebenfalls ca. 3:2.

2.4. Umlagerung von **3a** in Gegenwart von Bromid

Erwärmt man eine Lösung des Ylid-Komplexes **3a** mit einem ca. achtfachen Überschuß an $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ in Dichlormethan von -78°C auf Raumtemperatur, dann läßt sich nach Abtrennen des Salzes ein Gemisch der beiden Phosphan-Komplexe **4a** und **9** (jeweils als Epimerengemische) in Form eines gelben Öls isolieren [Gl. (4)].



Die Elementaranalyse deutet darauf hin, daß **4a** und **9** im Verhältnis 1:9 vorliegen. Die Verbindung **9** erhält ein Chlor- und ein Bromatom. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Befunde kann ausgeschlossen werden, daß das Öl zusätzlich die Dibrom-Verbindung **7** enthält. Versetzt man jedoch Lösungen von **7** mit $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$, dann wird ebenfalls rasch der Komplex **9** gebildet [Gl. (5)].



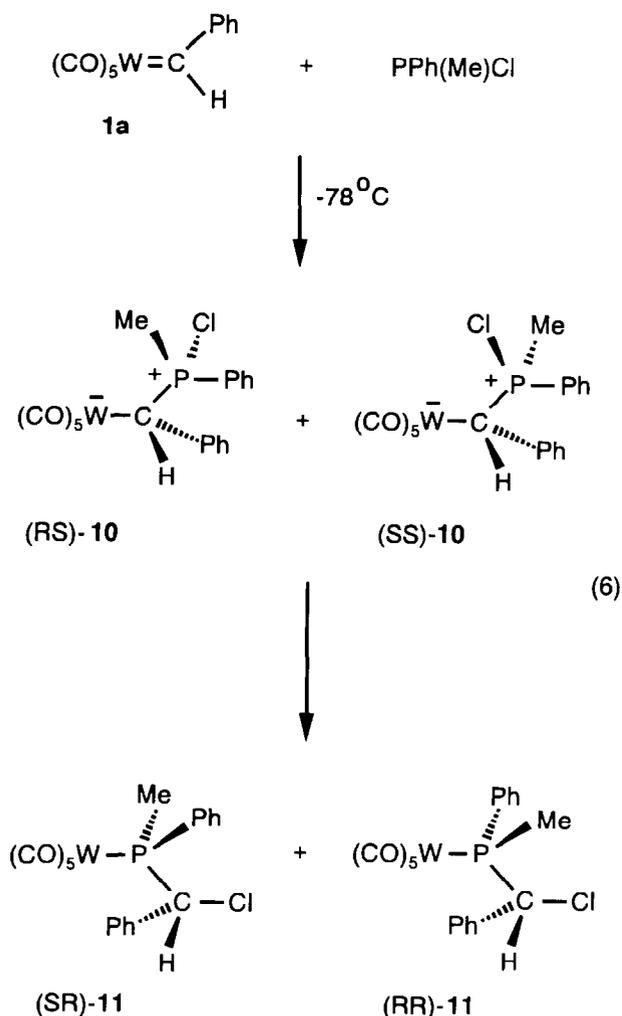
Das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von **9** entspricht zwar dem von **4a**, die genaue Konstitution von **9** läßt sich jedoch zweifelsfrei durch Vergleich der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **9** mit denen der Komplexe **4a** und **7**

sowie mit Hilfe der beim elektronenstoßinduzierten Zerfall auftretenden Bruchstücke festlegen. Die ^1H -NMR-Resonanzen des $\text{sp}^3\text{-CH}$ -Atoms von (*RS,S*R)/(*RR,SS*)-**9** ($\delta = 6.10$ und 6.13 ppm) entsprechen denen von (*RS,S*R)/(*RR,SS*)-**7** ($\delta = 6.12$ und 6.15 ppm), nicht jedoch denjenigen von (*RS,S*R)/(*RR,SS*)-**4a** ($\delta = 6.04$ und 6.06 ppm). Umgekehrt ist die Lage der ^{31}P -NMR-Signale von (*RS,S*R)/(*RR,SS*)-**9** ($\delta = 109.1$ und 109.5 ppm) vergleichbar mit der der Signale von (*RS,S*R)/(*RR,SS*)-**4a** ($\delta = 109.3$ und 109.9 ppm), nicht jedoch mit der von (*RS,S*R)/(*RR,SS*)-**7** ($\delta = 94.2$ und 95.3 ppm). Diese Befunde belegen, daß das Chloratom mit dem metallgebundenen Phosphor und das Bromatom mit dem sp^3 -Kohlenstoffatom verknüpft ist. Dieses Substitutionsmuster wird zusätzlich durch die massenspektrometrischen Ergebnisse bestätigt. Neben den üblicherweise beobachteten sukzessiven CO-Abspaltungen findet man das Fragmentation $[\text{M} - \text{CH}(\text{Ph})\text{Br}]^+$, eine Abspaltung von 'CH(Ph)Cl' wird nicht beobachtet. Das P-gebundene Bromatom in **4a** ist somit gegen Chlorid austauschbar, die umgekehrte Reaktion (Austausch von P-gebundenen Chlorid gegen Bromid) läßt sich hingegen nicht durchführen.

2.5. Reaktion von **1a** mit $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$

Die Ergebnisse dieser Studien zur Umlagerung von Ylid- in die Phosphan-Komplexe **4a**, **4b** und **7** sprechen dafür, daß die Wanderung des $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments und des Halogens stereospezifisch verläuft. Unter kinetischer Kontrolle wird zunächst das *RS,S*R-Enantiomerenpaar gebildet. Die Aktivierungsenergien für die Umlagerung der Ylid-Komplexe in die (*RS,S*R)- und (*RR,SS*)-Diastereomere der Phosphan-Komplexe unterscheiden sich also signifikant. Erst nachfolgend epimerisieren die *RS,S*R-Komplexe bis zum thermodynamischen (*RS,S*R)/(*RR,SS*)-Gleichgewicht, in dem die Diastereomeren dann im Verhältnis von ca. 3:2 vorliegen. Zusätzliche Informationen sollten mit Hilfe eines chiralen Phosphans mit nur einem P-gebundenen Halogen zu erhalten sein. Hierfür wurde $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ gewählt, da einerseits der unterschiedliche Raumbedarf von Ph und Me Rückschlüsse auf den sterischen Einfluß auf die Umlagerung zuläßt und zum anderen sich die durch Addition von Chlorphosphanen an **1** gebildeten Ylid-Komplexe deutlich langsamer umlagern als die entsprechenden Bromphosphan-Addukte. Darüber hinaus weisen Cl und CH_3 ähnliche van der Waals-Radien auf (Cl: 1.80 \AA ; CH_3 : 2.00 \AA [9]), $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ ist daher gut mit PPhCl_2 vergleichbar.

Der Benzyliden-Komplex **1a** addiert in CH_2Cl_2 bei -78°C $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ sofort unter Bildung eines Diastereomerengemisches der beiden Ylid-Komplexe (*RS,S*R)-**10** und (*RR,SS*)-**10** [Gl. (6), es ist nur jeweils ein Enantiomer gezeigt].



Nach Aussage der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren liegen die beiden Diastereomeren im Verhältnis 3:1 vor. Nimmt man an, daß der energetische Unterschied zwischen den beiden Diastereomeren im wesentlichen durch die unterschiedlichen sterischen Wechselwirkungen zwischen den P- und C-gebundenen Substituenten bestimmt wird, dann kann dem überwiegend gebildeten Diastereomer die *RS/SR*-Konfiguration zugeordnet werden.

Beim Erwärmen in Lösung lagern sich die Ylid-Komplexe **10** in die stereoisomeren Phosphan-Komplexe **11** um [Gl. (6)]. Diese können chromatographisch gereinigt und als Epimerengemisch in Form eines gelben Öls isoliert werden. Wie sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zeigen läßt, isomerisieren die diastereomeren Ylid-Komplexe (*RS,SR*)-**10** und (*RR,SS*)-**10** mit unterschiedlicher Geschwindigkeit: die Intensität des $\text{sp}^3\text{-CH}$ -Signals von (*RS,SR*)-**10** nimmt deutlich rascher ab als die von (*RS,SS*)-**10**. Zugleich epimerisieren die Produkt-Komplexe **11**, nach ca. 10 Minuten bei Raumtemperatur beträgt das Verhältnis (*RS,SR*)-**11**/*(RR,SS)*-**11** ca. 1:1. Diese Befunde sprechen dafür, daß sterische Faktoren für die unter-

schiedliche Umlagerungsgeschwindigkeit verantwortlich sind.

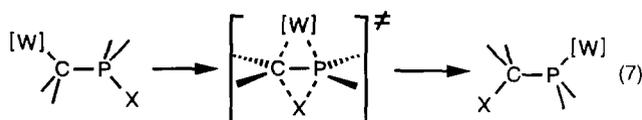
3. Diskussion

Trotz der geringen Nucleophilie der Halogenphosphane (siehe hierzu die photoelektronisch bestimmten ersten vertikalen Ionisierungspotentiale für PPhCl_2 (9.63 eV) [10], PBr_3 (9.95 eV) und PCl_3 (10.54 eV) [11], zum Vergleich PPh_3 (7.88 eV) [10]) werden diese noch an das Carbenkohlenstoffatom der Benzyliden-Komplexe **1** addiert. Dies ist auf die große Elektrophilie dieser Komplexe zurückzuführen. Die Addition ist jedoch, anders als diejenige von PBu_3 an die *Alkoxy-carben*-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Aryl})\text{OMe}$ [2], nicht reversibel. Es erfolgt vielmehr in einer irreversiblen Folgereaktion eine Umlagerung zu Phosphan-Komplexen. Phosphan-Komplexe erhält man zwar auch bei der Reaktion von PX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit den Alkoxy-carben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{Me})\text{OMe}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [12], hierbei erfolgt allerdings eine Substitution des Carbenliganden durch PX_3 . Eine Insertion des Carbenliganden in die P-X-Bindung wie im Fall der Reaktionen von **1** mit PX_3 wird nicht beobachtet.

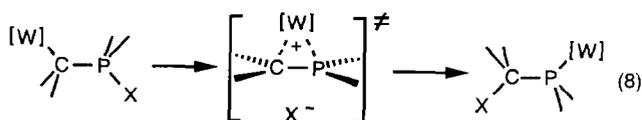
Eine Isomerisierung von Ylid- in Phosphan-Komplexe wurde bereits früher in einigen Fällen festgestellt. So lagern sich z.B. $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OMe})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{H})$ beim Erwärmen in Aceton [13], $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{SMe})_2(\text{PPh}_2\text{H})$ [14] bei Raumtemperatur in Hexan und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{SMe})(\text{H})(\text{PR}_2\text{H})]^+\text{X}^-$ beim Erhitzen des Feststoffs auf 168°C ($\text{R} = \text{Ph}, \text{X} = \text{PF}_6$) bzw. 200°C ($\text{R} = \text{c-Hexyl}, \text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) [15] in die entsprechenden Phosphan-Komplexe um. Ein formal vergleichbares Produkt entsteht auch bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit PhSeH [16]. Über den genauen Ablauf dieser Reaktionen ist wenig bekannt, er dürfte sich jedoch von dem der Reaktionen von Gl. (2)–(4) und (6) unterscheiden.

Treibende Kraft für die Umlagerung der bei der Addition von PPh_2X , PPhX_2 und PX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) an **1** gebildeten Ylid-Komplexe in die Phosphan-Komplexe **4–9** und **11** dürfte im wesentlichen der große Unterschied der W–C- und W–P-Bindungsenergie sein. Eine grobe Abschätzung mit Hilfe tabellierter mittlerer Bindungsenergien ($D(\text{X}-\text{Y}) = 327$ (C–Cl), 285 (C–Br), 326 (P–Cl), 264 kJ mol^{-1} (P–Br) [17], 160 bzw. 209 kJ mol^{-1} (W–C in $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ [18] bzw. $\text{Cp}_2\text{W}(\text{CH}_3)_2$ [19], 305 kJ mol^{-1} (W–P) [20]) ergibt, daß die Reaktionsenthalpie ΔH für $\text{X} = \text{Cl}$ mindestens -100 kJ mol^{-1} und für die $\text{X} = \text{Br}$ mindestens -120 kJ mol^{-1} beträgt. P-Chloralkylidenphosphorane lassen sich ebenfalls durch 1,2(P → C)-Chlorverschiebung in (2-Chloralkyl)-phosphane überführen [21].

Erstaunlich ist die hohe Stereoselektivität der Umlagerung der Ylid-Komplexe **3a**, **3b** und des Brom-Analogons von **3a** in **4a**, **4b** und **7**. Im Rahmen der spektroskopischen Nachweisgrenzen entsteht zunächst jeweils nur ein Diastereomer. Unter Berücksichtigung dieses Befunds sind für die Umlagerung hauptsächlich zwei Mechanismen in Betracht zu ziehen. Zum einen könnten die C,P-Wanderung des $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments und die P,C-Wanderung des Halogenids X synchron erfolgen [Gl. (7)]. Entsprechende Valenzisomerisierungen sind vor allem bei organischen Siliciumverbindungen (mit SiR_3 als wandernde Gruppierungen) bekannt [22].

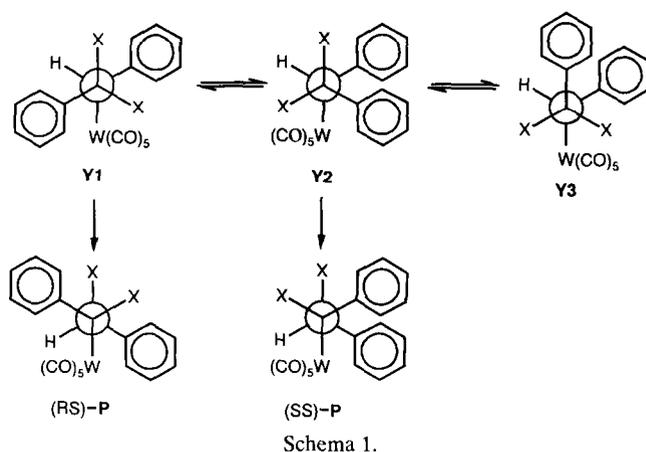


Alternativ könnte die Isomerisierung durch einen intramolekularen nukleophilen Angriff von $(\text{CO})_5\text{W}$ am Phosphoratom eingeleitet werden. Unter P–X-Bindungsbruch entsteht dann ein kationisches Metallaphosphacyclopropan, die nachfolgende Addition des Halogenids am Kohlenstoffatom und die W–C-Bindungslösung führen zum Phosphan-Komplex [Gl. (8)]. Beispiele für Metallaphosphacyclopropane sind in größeren Zahl bekannt [23].



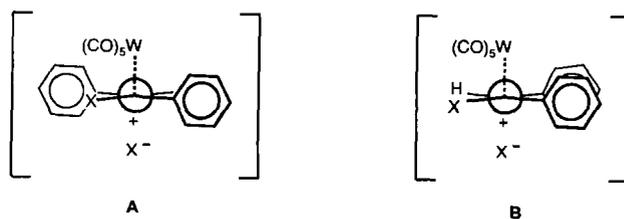
Beide Mechanismen sind gleichermaßen in der Lage, die beobachtete Stereoselektivität und die im Vergleich mit **3a** deutlich größere Reaktionsgeschwindigkeit bei $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})(\text{H})-\text{PPhBr}_2$ zu erklären. Eine Entscheidung zwischen den beiden Mechanismen ist jedoch mit Hilfe der Beobachtung möglich, daß bei der Umlagerung von **3a** in **4a** das wandernde Chlorid in Anwesenheit eines Bromid-Überschusses teilweise gegen dieses unter Bildung von **9** ausgetauscht wird [vergleiche Gl. (5)]. Da C-gebundenes Chlorid in **4a** nachträglich nicht mehr durch Bromid ersetzt werden kann, muß dieses im Verlauf der Umlagerung in den Komplex eingebaut werden. Dies spricht eindeutig für einen Ablauf nach Gl. (8). In Übereinstimmung damit verläuft die thermische Umlagerung bei $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{PPhBr}_2$ wesentlich rascher als bei **3a**. Während **3a** in reiner Form isoliert werden kann (siehe 2.1), verläuft die Isomerisierung von $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{PPhBr}_2$ zu **7** bereits bei -100°C so schnell, daß eine Isolierung dieses Ylid-Komplexes nicht mehr möglich ist. Dem Unterschied in der P–X-Bindungsstärke kommt demnach eine wichtige Rolle bei der Festlegung der Reaktionsgeschwindigkeit zu.

Bei der Umlagerung entsteht zunächst nur das



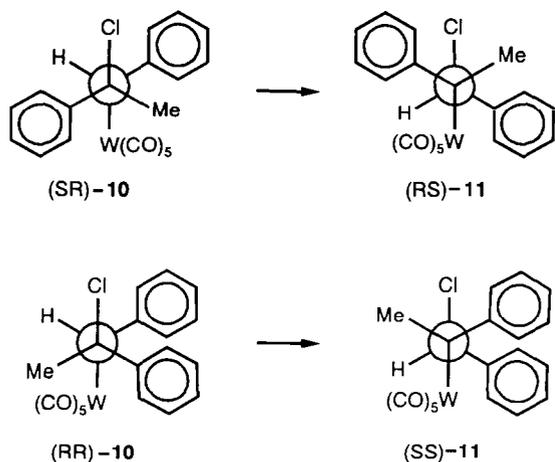
(*RS,SR*)-Diastereomer. Diese Stereospezifität läßt sich gut anhand von Newman-Projektionen verständlich machen (Schema 1).

Für die Isomerisierung ist eine *s-trans*-Anordnung von $(\text{CO})_5\text{W}$ und X Voraussetzung. Von den drei Rotameren **Y1**, **Y2** und **Y3** weisen somit nur **Y1** und **Y2** die für eine Umlagerung nötige Konformation auf. Wie die $^1\text{H-NMR}$ -Studien an (*RS,SR*)-**2a** zeigen, ist die Rotation um die P–C(Ph)H-Bindung zwar gehindert, verläuft aber wesentlich rascher als die Umlagerung in die Phosphan-Komplexe. Aus **Y1** entsteht (*RS*)-**P**, aus **Y2** (*SS*)-**P**. Im Verlauf der C,P-Wanderung des $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments werden die Konfigurationen am Kohlenstoff- und am Phosphoratom invertiert. Der Unterschied in der Aktivierungsenergie für die Isomerisierung von **Y1** in (*RS*)-**P** und von **Y2** in (*SS*)-**P** dürfte somit im wesentlichen sterisch bestimmt sein. Die sterischen Wechselwirkungen im Übergangszustand für **Y2** → (*SS*)-**P**, in dem die beiden sperrigen Phenylgruppen *cis*-ständig sind (vergleiche **B**), dürften deutlich größer sein als in dem für die Reaktion **Y1** → (*RS*)-**P** (beide Phenylgruppen *trans*-ständig, siehe **A**). Rotamer **Y2** wandelt sich daher nicht in (*SS*)-**P** um, sondern über **Y1** in (*RS*)-**P**.



Diese Interpretation wird durch das Ergebnis der Isomerisierungsuntersuchungen an **10** gestützt. Von (*SR*)-**10** weist nur das in Schema 2 gezeigte Rotamer die für eine Isomerisierung erforderliche Konformation auf. Entsprechendes gilt für (*RR*)-**10**.

Die sterischen Spannungen im Übergangszustand für die Isomerisierung (*RR*)-**10** in (*SS*)-**11** dürften



Schema 2.

größer sein (beide Phenylgruppen *cis*) als die für die Reaktion von (SR)-10 nach (RS)-11 (beide Phenylgruppen *trans*), (SR)-10 sollte sich also schneller umlagern als (RR)-10. Diese Annahme wird durch das Experiment bestätigt.

Die sich an die stereospezifische Umlagerung anschließende Epimerisierung bei den Komplexen 4, 7 und 9 kann prinzipiell an jedem der beiden stereogenen Zentren (Phosphor oder Kohlenstoff) erfolgen. Da sich jedoch weder C-koordiniertes Chlorid durch freies Bromid noch C-koordiniertes Bromid durch freies Chlorid ersetzen läßt, kann eine Konfigurationsinversion am Kohlenstoffatom ausgeschlossen werden. Die Epimerisierung muß also am Phosphoratom erfolgen. In Übereinstimmung damit kann P-koordiniertes Bromid gegen freies Chlorid ausgetauscht werden. Die umgekehrte Substitution, Ersatz von P-koordiniertem Chlorid durch freies Bromid, ist allerdings nicht möglich. Dies ist jedoch angesichts der beträchtlich geringeren P–Br- im Vergleich mit der P–Cl-Bindungsstärke nicht verwunderlich.

Für die Epimerisierung sind hauptsächlich ein assoziativer und ein dissoziativer Reaktionsweg zu diskutieren. Bei einem assoziativen Mechanismus (Schema 3, oben) entsteht intermediär durch Addition von Y^- an das P-Atom die pentakoordinierte Phosphorverbindung C. Die Abspaltung von Y^- aus C liefert den Edukt-Komplex, die Abspaltung von X^- hingegen das X/Y-Substitutionsprodukt. Eine rasche intramolekulare Isomerisierung von C, möglicherweise im Sinne einer Berry-Pseudorotation, führt zum jeweiligen zweiten Diastereomer.

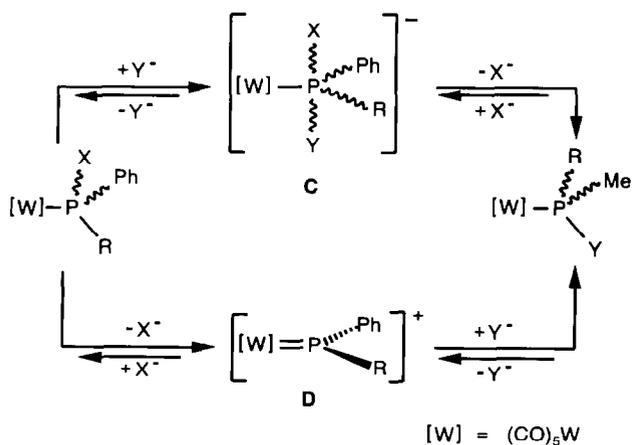
Alternativ könnte die Epimerisierung über eine P–X-Dissoziation, Bildung der kationischen, trigonalplanar koordinierten Phosphorverbindung D und nachfolgende Addition von X^- bzw. Y^- erfolgen (Schema 3, unten). Beide Mechanismen sind mit dem beobachteten Br/Cl-Austausch und dem Ausbleiben des Cl/Br-Austausches verträglich. Auf den dissoziativen Weg deuten zunächst die unterschiedlichen Epimerisierungsgeschwindigkeiten von 4 und 7 hin. Komplex 7 epimerisiert bei Raumtemperatur in Lösung im Verlauf einer Nacht, 4 hingegen auch bei 20-stündigem Erhitzen in C_6D_6 auf 70°C nicht (vergleiche hierzu die unterschiedlichen P–X-Bindungsenergien). Die drastische Beschleunigung der Epimerisierung durch freie Halogenide ist jedoch mit einem dissoziativen Mechanismus nicht zu erklären. Sie spricht eindeutig für den assoziativen Weg. Die beobachtete raschere thermische Epimerisierung von 7 im Vergleich mit 4 dürfte durch Spuren von Bromid, die durch Abspaltung aus 7 entstehen, katalysiert werden.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH_2 , P_4O_{10}) und ebenso wie die zur Chromatographie verwendete stationäre Phase (Kieselgel, 0.063–0.2 mm, Fa. Merck) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Eduktkomplexe 1a und 1b [5,6] sowie Dibromphenylphosphan [24] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Alle anderen Chemikalien waren handelsüblich. Die Benzyliden-Komplexe 1a und 1b wurden vor den Umsetzungen jeweils frisch aus den entsprechenden Wolframaten $NEt_4[(CO)_5W-C(C_6H_4R)(OMe)H]$ [6,25] und HBF_4 (ca. 54%-ig in Et_2O) hergestellt.

4.1. Pentacarbonyl[(dichlorphenylphosphino)benzylid]wolfram (3a)

$NEt_4[(CO)_5W-C(Ph)(OMe)H]$ (1.65 g, 2.87 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei $-78^\circ C$ mit 0.8 ml HBF_4



Schema 3.

Et₂O versetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich sofort dunkelrot. Man fügt 50 ml Pentan von –90°C zu und chromatographiert die erhaltene Lösung bei –70°C mit Pentan/CH₂Cl₂ an Kieselgel. Die dunkelrote, **1a** enthaltende Zone wird eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **1a** in 300 ml Pentan gelöst und bei –78°C unter kräftigem Rühren bis zum Verschwinden der tiefroten Farbe mit PPhCl₂ (0.24 ml, 1.77 mmol) versetzt. Es fällt ein gelber voluminöser Niederschlag aus. Das Solvens wird dekantiert und der Rückstand bei –78°C mit 50 ml Pentan gewaschen. Mehrstündiges Trocknen bei –78°C ergibt ein hellgelbes Pulver. Ausb. 660 mg (39% bez. auf NEt₄[(CO)₅W–C(Ph)(OMe)H]). Schmp. 26°C. IR (Et₂O, –20°C) (cm⁻¹): ν(CO) 2063 (m); 1925 (vs); 1901 (s). ¹H-NMR (CD₃COCD₃, –70°C) δ: 5.15 [d, J(PH) = 6.1 Hz, PCH]; 7.50 (m, 5H); 7.95 (m, 3H); 8.45 (m, 2H) ppm. ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, –70°C, J(PC) in Hz in eckigen Klammern) δ: 26.8 ([6.7], WCH); 125.6 [7.3]; 125.8 [4.3]; 128.5 [17.1]; 129.5 [14.0]; 130.8 [6.7]; 130.9 [4.3]; 136.7 [3.0]; 142.8 [12.2 Hz] (alle C₆H₅); 199.6 ([4.9], J(WC) = 127.6 Hz, *cis*-CO); 202.2 (*trans*-CO) ppm. Analyse: Gef.: C, 36.69; H, 1.93; Cl, 11.94; O, 13.50; P, 5.09; W, 30.91%. C₁₈H₁₁Cl₂O₅PW ber.: C, 36.46; H, 1.87; Cl, 11.96; O, 13.49; P, 5.22; W, 31.00% Mol.-Gew. 593.0.

4.2. Pentacarbonyl[(dichlorphenylphosphonio)*p*-methylbenzylid]wolfram (**3b**)

Die Synthese erfolgt analog der von **3a** aus NEt₄[(CO)₅W–C(C₆H₄Me-*p*)(OMe)H], HBF₄ · Et₂O und PPhCl₂, der Nachweis des Komplexes **3b** lediglich auf IR-spektroskopischem Weg. IR (Et₂O, –20°C) (cm⁻¹): ν(CO) 2064 (m); 1925 (vs); 1900 (s).

4.3. (RS,SR)-Pentacarbonyl[chlor(α-chlorbenzyl)phenylphosphan]wolfram (**4a**)

NEt₄[(CO)₅W–C(Ph)(OMe)H] (1.00 g, 1.74 mmol) wird wie bei 4.1 mit HBF₄ · Et₂O und PPhCl₂ umgesetzt. Die Lösung wird auf Raumtemp. erwärmt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der braune ölige Rückstand wird in 20 ml Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) aufgenommen und bei 0°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Die hellgelbe Zone enthält **4a**. Umkristallisieren aus Pentan ergibt transparente, nahezu farblose Kristalle. Ausb. 840 mg (87% bez. auf NEt₄[(CO)₅W–C(Ph)(OMe)H]). Schmp. 63°C. IR (Hexan) (cm⁻¹): ν(CO) 2081 (m); 1997 (w); 1965 (vs); 1957 (s). ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 20°C) δ: 6.04 [d, J(PH) = 3.9 Hz, PCH]; 7.30 (m, 5H); 7.60 (m, 3H); 7.80 (m, 2H) ppm. ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 20°C, J(PC) in Hz in eckigen Klammern) δ: 67.8 (d, [5.5], PCH); 129.1 [2.4]; 129.4 [11.0]; 130.3 [4.3]; 130.4 [2.4]; 131.9 [13.4]; 133.1 [2.4]; 134.6; 135.0 [28.0] (Ph); 196.2 ([7.3], J(WC)

= 125.3 Hz, *cis*-CO); 198.8 ([34.2], *trans*-CO) ppm. ³¹P-NMR (CD₃COCD₃, 20°C, bez. auf 85%-ige H₃PO₄, extern) δ: 109.3 [J(WP) = 287.0 Hz] ppm. Analyse: Gef.: C, 36.44; H, 1.87; Cl, 11.89; O, 13.68; P, 5.07; W, 30.94%. Mol.-Gew. 596 (EI-MS, ¹⁸⁴W, ³⁷Cl). C₁₈H₁₁Cl₂O₅PW ber.: C, 36.46; H, 1.87; Cl, 11.96; O, 13.49; P, 5.22; W, 31.00%. Mol.-Gew. 593.0.

4.4. (RS,SR)-Pentacarbonyl[chlor(α-chlor-4-methylbenzyl)phenylphosphan]wolfram (**4b**)

Zu 105 mg (0.25 mmol) **1b** in 60 ml Pentan/CH₂Cl₂ (5:1) werden bei –78°C 33 μl (0.25 mmol) PPhCl₂ getropft. Nach Erwärmen der Lösung unter Rühren auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der braune ölige Rückstand bei –25°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) an Kieselgel chromatographiert. Die gelbbraune Zone enthält **4b** und [(CO)₅W]₂{μ-C(C₆H₄CH₃-*p*)H}. Dieses kann durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan abgetrennt werden. Man erhält **4b** in Form gelber Kristalle. Ausb. 110 mg (74% bez. auf **1b**). Schmp. 102°C. IR (Hexan) (cm⁻¹): ν(CO) 2081 (m); 1997 (w); 1964 (vs); 1957 (s). ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 20°C) δ: 2.30 [d, ⁷J(PH) = 2.4 Hz, CH₃]; 6.03 [d, J(PH) = 4.4 Hz, PCH]; 7.15 (m, 4H); 7.61 (m, 3H); 7.78 (m, 2H) ppm. ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 20°C, J(PC) in Hz in eckigen Klammern) δ: 21.2 (CH₃); 67.8 ([6.7], PCH); 129.5 [9.8]; 129.7, 130.3 [4.3]; 131.6, 131.9 [14.0]; 133.0 [2.4]; 135.2 [26.7]; 140.6 [3.7], (Ph); 196.2 ([6.7], *cis*-CO) ppm; *trans*-CO nicht gefunden. ³¹P-NMR (CD₃COCD₃, 20°C, bez. auf 85%-ige H₃PO₄, extern) δ: 110.0 ppm. [J(WP) nicht gefunden]. Analyse: Gef.: C, 37.48; H, 2.28; Cl, 11.70; O, 13.00; P, 4.80; W, 30.24%. Mol.-Gew. 610 (EI-MS, ¹⁸⁴W, ³⁷Cl). C₁₉H₁₃Cl₂O₅PW ber.: C, 37.59; H, 2.16; Cl, 11.68; O, 13.18; P, 5.10; W, 30.29%. Mol.-Gew. 607.0.

4.5. Pentacarbonyl[α-chlorbenzyl(diphenyl)phosphan]wolfram (**5**)

NEt₄[(CO)₅W–C(Ph)(OMe)H] (0.75 g, 1.3 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ werden bei –78°C mit 0.4 ml HBF₄ · Et₂O versetzt und wie bei 4.1 aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **1a** in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei –78°C unter kräftigem Rühren bis zum Verschwinden der tiefroten Farbe mit PPh₂Cl versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das resultierende gelbbraune Öl bei –78°C zunächst mit 50 ml und dann mit 10 ml Pentan gewaschen. Nach mehrstündigem Trocknen im Ölpumpenvak. bei Raumtemp. erhält man ein weißes Pulver, das aus 30 ml Pentan umkristallisiert wird. Farblose, transparente Prismen von **5**. Ausb. 700 mg (85% bez. auf NEt₄[(CO)₅W–C(Ph)(OMe)H]). Schmp. 120 °C (Zers.). IR (Hexan) (cm⁻¹): ν(CO) 2073 (m); 1953 (vs); 1935 (s). ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 20°C)

δ : 6.33 (PCH); 7.00 (m, 2H); 7.25 (m, 3H); 7.57 (m, 8H); 7.86 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , $J(\text{PC})$ in Hz in eckigen Klammern) δ : 61.1 ([11.6], PCH); 129.0 [1.8]; 129.2 [9.8]; 129.4 [9.2]; 129.9 [2.4] 130.2 [5.0]; 131.3 [1.8]; 132.0 [38.5]; 132.5 [1.8]; 133.1 [10.4]; 136.0 [11.0]; 136.3 [16.5]; 136.4 [27.5], (Ph); 198.0 ([3.7], $J(\text{WC}) = 125.7$ Hz, *cis*-CO); 199.7 ([23.8], *trans*-CO) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , bez. auf 85%-ige H_3PO_4 , extern) δ : 39.4 [$J(\text{WP}) = 250.2$ Hz] ppm. Analyse: Gef.: C, 45.55; H, 2.68; Cl, 5.50; O, 12.44; W, 28.70%. Mol.-Gew. 636 (EI-MS, ^{184}W , ^{37}Cl). $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{ClO}_5\text{PW}$ ber.: C, 45.42; H, 2.54; Cl, 5.59; O, 12.61; W, 28.97%. Mol.-Gew. 634.7.

4.6. Pentacarbonyl[dichlor(α -chlorbenzyl)phosphan]-wolfram (6)

Die Synthese erfolgt analog der von **5** (4.5), jedoch mit PCl_3 anstatt mit PPh_2Cl . Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Pulver, das bei -78°C mit 10 ml Pentan gewaschen wird. Das resultierende gelbe Pulver wird anschließend aus 60 ml Pentan umkristallisiert. Farblose Nadeln. Ausb. 540 mg (75% bez. auf $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})(\text{OMe})\text{H}]$). Schmp. 95°C . IR (Hexan) (cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2089 (m); 2006 (w); 1975 (vs); 1970 (s). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C) δ : 6.34 [d, $J(\text{PH}) = 7.0$ Hz, PCH]; 7.37–7.93 (m, 5H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , $J(\text{PC})$ in Hz in eckigen Klammern) δ : 72.0 ([4.3], PCH); 129.4 [2.4]; 130.9 [5.5]; 131.8 [3.1]; 133.2 (Ph); 195.2 ([7.9], $J(\text{WC}) = 127.0$ Hz, *cis*-CO); 197.7 ([48.8], *trans*-CO) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , bez. auf 85%-ige H_3PO_4 , extern) δ : 135.9 [$J(\text{WP}) = 347.9$ Hz] ppm. Analyse: Gef.: C, 26.20; H, 1.24%. Mol.-Gew. 556 (EI-MS, ^{184}W , ^{37}Cl). $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{O}_5\text{PW}$ ber.: C, 26.14; H, 1.10%. Mol.-Gew. 551.4.

4.7. Pentacarbonyl[brom(α -brombenzyl)phenylphosphan]wolfram (7)

Die Umsetzung erfolgt analog der von **5** (4.5), jedoch mit PPhBr_2 anstatt PPh_2Cl . Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende gelbbraune Öl bei -25°C aus 30 ml Pentan umkristallisiert. Elfenbeinfarbene Kristalle. Ausb. 550 mg (61% bez. auf $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})(\text{OMe})\text{H}]$). Schmp. $80\text{--}82^\circ\text{C}$. IR (Hexan) (cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2081 (m); 1986 (w); 1965 (vs); 1958 (s). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C) δ : 6.12 [d, $J(\text{PH}) = 5.7$ Hz, PCH]; 7.04–8.14 (m, 10H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , $J(\text{PC})$ in Hz in eckigen Klammern) δ : 55.4 (PCH); 129.1 [2.4]; 129.4 [9.8]; 130.4 [3.1]; 130.8 [5.5]; 131.9 [12.8]; 132.7 [1.8] 135.3 [25.0]; 135.6 (Ph); 196.4 ([6.7], $J(\text{WC}) = 127.0$ Hz, *cis*-CO); 199.1 ([33.6], *trans*-CO) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , bez. auf 85%-ige H_3PO_4 , extern) δ : 95.3 [$J(\text{WP}) = 283.8$ Hz] ppm. Ana-

lyse: Gef.: C, 31.61; H, 1.68; Br, 23.45; O, 11.68; W, 27.04%. Mol.-Gew. 682 (EI-MS, ^{184}W , ^{79}Br). $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{O}_5\text{PW}$ ber.: C, 31.68; H, 1.61; Br, 23.44, O, 11.73; W, 26.98%. Mol.-Gew. 681.9.

In Lösung (Aceton) epimerisiert (*RS,SR*)-**7** bei Raumtemp. innerhalb von ca. 12 h bis zu einem Gleichgewichtszustand (*RR,SS*)-**7**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 25°C) δ : 6.15 [$J(\text{PH}) = 7.4$ Hz, PCH]; 7.04–8.14 (m, 10H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , bez. auf 85%-iger H_3PO_4 , extern) δ : 94.2 [$J(\text{PC}) = 287$ Hz] ppm.

4.8. Pentacarbonyl[dibrom(α -brombenzyl)phosphan]-wolfram (8)

Die Umsetzung erfolgt analog der von **5** (4.5), jedoch mit PBr_3 anstatt PPh_2Cl . Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende braune Öl bei -10°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (20:1) an Kieselgel chromatographiert. Die hellgelbe Zone enthält **8**. Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein gelbbraunes Öl, das bei -30°C aus 30 ml Pentan umkristallisiert wird. Gelbes Kristallpulver. Ausb. 500 mg (56% bez. auf $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{Ph})(\text{OMe})\text{H}]$). Schmp. 68°C . IR (Hexan) (cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2086 (m); 2005 (w); 1976 (vs); 1969 (s). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C) δ : 6.56 [d, $J(\text{PH}) = 7.5$ Hz, PCH]; 7.42–8.01 (m, 5H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , $J(\text{PC})$ in Hz in eckigen Klammern) δ : 61.1 ([7.9], PCH); 129.4 [2.4]; 131.0 [3.7]; 131.6 [5.9]; 134.9 [1.8], (Ph); 195.2 ([7.3], $J(\text{WC}) = 127.6$ Hz, *cis*-CO); 198.4 ([48.8], *trans*-CO) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , bez. auf 85%-ige H_3PO_4 , extern) δ : 96.7 [$J(\text{WP}) = 332.6$ Hz] ppm. Analyse: Gef.: C, 21.08; H, 0.88; Br, 35.00; O, 11.27; P, 4.10; W, 26.70%. Mol.-Gew. 684 (EI-MS, ^{184}W , ^{79}Br). $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_3\text{O}_5\text{PW}$ ber.: C, 21.05; H, 0.88; Br, 35.01; O, 11.68; P, 4.52; W, 26.85%. Mol.-Gew. 684.7.

4.9. Epimerisierung von (*RS,SR*)-**4a**

(a) In Gegenwart von $[\text{NBu}_4]\text{Br}$

Zu 420 mg (0.71 mmol) **4a** in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei Raumtemp. ca. 2.0 (6.2 mmol) $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ und rührt 0.5 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird bei -30°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2:1) an Kieselgel chromatographiert. Die über die gesamte Säule verschmierte gelbe Zone wird eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein gelbes Öl. Ausb. 360 mg (85% bez. auf **4a**). IR (Hexan) (cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2081 (m); 1997 (w); 1965 (vs); 1957 (s). Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren weisen zusätzlich zu den Resonanzen für (*RS,SR*)-**4a** (siehe 4.3) die folgenden Signale für (*RR,SS*)-**4a** auf. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 25°C) δ : 6.06 [d, $J(\text{PH}) = 10.3$ Hz, PCH] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C , $J(\text{PC})$ in Hz in eckigen Klammern)

δ : 67.6 ([5.7], PCH); 128.6 [1.8]; 129.3 [10.3]; 130.2 [3.9]; 130.4 [3.0]; 131.5 [14.0]; 132.8 [2.4]; 134.5, 135.2 [26.8]; 196.3 ([7.3], $J(\text{WC}) = 127.0$ Hz, *cis*-CO); 198.9 ([34.2], *trans*-CO) ppm. $^{13}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C, bez. auf 85%-ige H_3PO_4 , extern) δ : 109.9 [$J(\text{WP}) = 295$ Hz] ppm. Analyse: Gef.: Cl, 11.85%. Mol.-Gew. 596 (EI-MS, ^{184}W , ^{37}Cl). $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PW}$ ber.: Cl, 11.96%. Mol.-Gew. 593.0.

(b) In Gegenwart von $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$

Komplex **4a** (420 mg, 0.71 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. mit ca. 2.0 g (7.2 mmol) $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ umgesetzt und wie in (a) beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 160 mg (38% bez. auf **4a**). Identifizierung anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.

4.10. (*RS,SR*) / (*RR,SS*)-Pentacarbonyl[α -brombenzyl-(chlor)phenylphosphan]wolfram (**9**)

(a) Zu 780 mg (3.7 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ in 50 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -78°C 280 mg (0.47 mmol) **3a** und erwärmt unter Rühren auf Raumtemp. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das resultierende Öl einmal mit 20 ml und dann mit 10 ml Diethylether extrahiert. Der Extrakt enthält die Komplexe **4a** und **9**. Nach Entfernen des Solvens erhält man ein gelbes Öl. Ausb. 240 mg (80% bez. auf **3a**). Die NMR-Spektren enthalten zusätzlich zu den Resonanzen für **4a** (siehe 4.3) noch die folgenden Signale für **9**: IR (Hexan) (cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2081 (m); 1997 (w); 1965 (vs); 1957 (s). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 25°C) δ : 6.10 [d, $J(\text{PH}) = 5.9$ Hz, PCH, (*RS,SR*)-**9**]; 6.13 [d, $J(\text{PH}) = 9.3$ Hz, PCH, (*RR,SS*)-**9**] ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C, bez. auf 85%-ige H_3PO_4 , extern) δ : 109.1 [$J(\text{WP}) = 290$ Hz, (*RS,SR*)-**9**]; 109.5 [$J(\text{WP})$ nicht aufgelöst, (*RR,SS*)-**9**]. Analyse: Gef.: Cl, 6.06; Br, 11.70%. Mol.-Gew. 638 (EI-MS, ^{184}W , ^{79}Br , ^{37}Cl). $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BrClO}_5\text{PW}$ ber.: Cl, 5.65; Br, 12.53%. Mol.-Gew. 637.5.

(b) Zu 160 mg (0.23 mmol) **7** in CH_2Cl_2 gibt man bei Raumtemp. 1.0 g (3.6 mmol) $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ und rührt 15 min. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei (a) Ausb. 140 mg (95% bez. auf **7**). Die Identifizierung erfolgt anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.

4.11. Pentacarbonyl[α -chlorbenzyl(methyl)phenylphosphan]wolfram (**11**)

Zu 500 mg (1.2 mmol) **1a** in 200 ml Pentan tropft man bei -78°C 0.15 ml eines Gemisches aus PMePhCl und PPhCl_2 (PMePhCl konnte nicht vollständig rein erhalten werden, es war noch mit ca. 10% PPhCl_2 verunreinigt), wobei sich die Lösung nur wenig aufhellt. Anschließend chromatographiert man bei -20°C an Kieselgel. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) eluiert man zunächst eine braune Zone. Sie enthält **4a** und $[(\text{CO})_5\text{W}]_2[\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{H}]$. Die zweite, gelbe Zone [Lauf-

mittel Pentan/ CH_2Cl_2 (5:1)] wird aufgefangen und unter den gleichen Bedingungen noch einmal chromatographiert. Das Epimerengemisch (*RS,SR*) / (*RR,SS*)-**11** fällt als gelbes Öl an. Ausb. 200 mg (58% bez. auf **1a**). IR (Hexan) (cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2074 (m); 1997 (w); 1951 (vs); 1946 (s,sh); 1939 (s,sh). Mol.-Gew. 574 (EI-MS, ^{184}W , ^{37}Cl). $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ClO}_5\text{PW}$, Mol.-Gew. 572.6.

(*RS,SR*)-**11**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 25°C) δ : 2.17 [d, $J(\text{PH}) = 6.4$ Hz, CH_3]; 5.80 (PCH); 7.1–7.7 (Ph) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 20°C, $J(\text{PC})$ in Hz in eckigen Klammern) δ : 15.4 ([27.5], CH_3); 64.4 ([14.0], PCH); 128.7 [1.8]; 128.9 [1.2]; 129.1 [4.3]; 129.5 [1.8]; 131.3 [1.8]; 131.9 [10.4]; 133.6 [38.4]; 135.8 (Ph); 196.9 ([7.3], *cis*-CO); 199.1 ([23.2], *trans*-CO) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C, bez. auf 85%-ige H_3PO_4 , extern) δ : 16.6 [d, $J(\text{WP}) = 244$ Hz] ppm.

(*RR,SS*)-**11**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 25°C) δ : 2.29 [d, $J(\text{PH}) = 5.9$ Hz, CH_3]; 5.74 (PCH); 7.1–7.7 (Ph) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 20°C, $J(\text{PC})$ in Hz in eckigen Klammern) δ : 14.7 ([27.5], CH_3); 63.8 ([14.7], PCH); 128.5 [1.8]; 128.8 [2.5]; 129.0 [4.3]; 129.2 [1.8]; 131.5 [2.4]; 132.3 [11.0]; 132.8 [37.2]; 135.5 [3.0]; 197.9 ([6.7], *cis*-CO); 199.2 ([23.8], *trans*-CO) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 20°C, bez. auf 85%-ige H_3PO_4 , extern) δ : 16.3 [$J(\text{WP}) = 247$ Hz] ppm.

Unmittelbar nach dem Versetzen der Lösung von **1a** mit $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ bei -78°C weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch die Resonanzen des Ylid-Komplexes **10** auf.

(*RS,SR*)-**10**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -40°C) δ : 3.24 [d, $J(\text{PH}) = 12.7$ Hz, PCH]; 7.5–8.2 (Ph) ppm; die Resonanz der Methylgruppe ist wegen des Überschusses an $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ und Verunreinigungen nicht eindeutig zu lokalisieren.

(*RR,SS*)-**10**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -40°C) δ : 3.19 [d, $J(\text{PH}) = 12.7$ Hz, PCH]; 7.5–8.2 (Ph) ppm; die Resonanz der Methylgruppe ist wegen des Überschusses an $\text{PPh}(\text{Me})\text{Cl}$ und Verunreinigungen nicht eindeutig zu lokalisieren.

4.12. Röntgenstrukturanalysen von (*RS,SR*)-**4b**¹

(*RS,SR*)-**4a**: $\text{C}_{29}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PW}$, Molmasse 607.0, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm³, triklin, Raumgruppe *P*-1, $a = 7.308(1)$, $b = 13.176(2)$, $c = 13.874(2)$ Å, $\alpha = 112.57(1)$, $\beta = 98.88(1)$, $\gamma = 98.94(1)^\circ$, $V = 1184.6$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.78$ g cm⁻³ (mit 1/3 CH_2Cl_2), Temp. -40°C , empirische Absorptionskorrektur, basierend auf 10 Reflexen ($\mu = 57.0$ cm⁻¹). Ein geeigneter Einkristall von (*RS,SR*)-**4b** (aus Pentan erhalten) wurde

¹Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58382, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

bei Raumtemperatur in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm). Der Kristall wurde im ω -Scan vermessen ($\Delta\omega = 0.9^\circ$, $2\theta_{\max} = 50.0^\circ$, Geschwindigkeit: $0.9\text{--}29.3^\circ \text{ min}^{-1}$). Es wurden 4176 symmetrieeunabhängige Reflexe gemessen. Nach LP-Korrektur verblieben 3868 beobachtete Reflexe mit $I > 1.96\sigma(I)$ [3842 mit $F_o > 3.92\sigma(F_o)$]. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden zum Teil gefunden, zum Teil berechnet. Bei 11 Peaks des stark fehlgeordneten CH₂Cl₂ wurden die Besetzungsfaktoren verfeinert, alle anderen Parameter konstant gehalten ($B = 6$, die Summe aller Peaks entsprach $1/3$ CH₂Cl₂). Die Verfeinerung von 264 Parameter führte zu $R = 0.026$ und $R_w = 0.029$, Restelektronendichte: $0.72 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- [1] K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [2] H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **170** (1979) 309.
- [3] H. Fischer und J. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, **306** (1986) 203.
- [4] H. Fischer, J. Schmid und S. Zeuner, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 583.
- [5] C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 7282.
- [6] H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684.
- [7] S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 5573.
- [8] M.J. Aroney, M.S. Davies, T.W. Hambley und R.K. Pierens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 91.
- [9] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bildung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [10] T.P. Debies und J.W. Rabalais, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 308.
- [11] H. Daamen, G. Boxhoorn und A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta*, **28** (1978) 263.
- [12] E.O. Fischer und L. Knauß, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 223.
- [13] F.R. Kreißl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 1262.
- [14] (a) R.A. Pickering, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 817; (b) R.A. Pickering und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, **225** (1982) 253.
- [15] Y.S. Yu und R.J. Angelici, *Organometallics*, **2** (1983) 1018.
- [16] E.O. Fischer und V. Kiener, *Angew. Chem.* **79** (1967) 982; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6** (1967) 961.
- [17] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988, S. 1070–1071.
- [18] J.A. Connor, *Top. Curr. Chem.*, **71** (1977) 71.
- [19] G. Pilcher und H.A. Skinner, in F.R. Hartley und S. Patai (eds.), *The Chemistry of the Metal–Carbon bond*, Wiley, Chichester, 1982, Vol. 1, S 43ff.
- [20] T.C. Ehlert, R.M. Hilmer und E.A. Beauchamp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30** (1968) 3112.
- [21] R. Appel, M. Huppertz und A. Westerhaus, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 114.
- [22] M.T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.*, **16** (1977) 33.
- [23] Vergleiche zum Beispiel (a) H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, **117** (1984) 783; (b) H.H. Karsch, G. Grauvogl, B. Deubelly und G. Müller, *Organometallics*, **11** (1992) 4238, und dort zitierte Literatur.
- [24] W. Kuchen und W. Grünewald, *Chem. Ber.*, **98** (1965) 480.
- [25] C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 3045.