

Reaktionen von Phosphor-Yliden mit Übergangsmetallverbindungen, I

## 2-(Triphenylphosphoranyliden)acrylat- und Methoxy[1-(triphenylphosphoranyliden)alkyl]carben-Liganden in Komplexen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$

Lothar Knoll

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln,  
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 22. Juli 1977

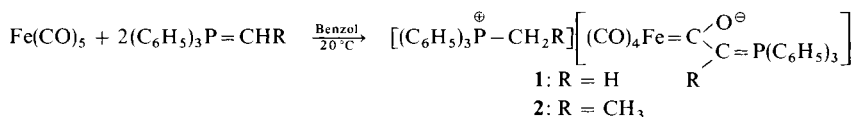
### Reactions of Phosphorus Ylides with Transition Metal Compounds, I

#### 2-(Triphenylphosphoranylidene)acrylate- and Methoxy[1-(triphenylphosphoranylidene)alkyl]carbene Ligands in Complexes of the Type $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$

Methylenetriphenyl- und ethylenetriphenylphosphorane react with pentacarbonyliron to give the complexes  $[\text{RCH}_2\text{P}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{O}^{\ominus})-\text{C}(\text{R})=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  (1: R = H, 2: R =  $\text{CH}_3$ ). By alkylation of 1 and 2 with dimethyl sulfate the yellow stable carbene complexes  $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{C}(\text{R})=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (3: R = H, 4: R =  $\text{CH}_3$ ) are synthesized. The structure of the new compounds was established by analysis and spectra.

Während die Komplexchemie von Methylphosphoranen und dessen Homologen mit Übergangsmetallverbindungen der Metalle in formal positiver Oxidationsstufe in den letzten Jahren intensiv untersucht worden ist<sup>1)</sup>, sind bisher wenig Ergebnisse über Reaktionen von Yliden mit Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen verfügbar<sup>2)</sup>.

Bei der Umsetzung von salzfreiem Methylen-<sup>2)</sup> bzw. Ethylenphosphoran mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  fallen die Salze 1 bzw. 2 an.



Die in THF und Aceton mäßig, in  $\text{CHCl}_3$  und Dimethylsulfoxid gut löslichen Komplexsalze zersetzen sich leicht in Gegenwart von Wasser.

Das IR-Spektrum von 1 zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen Absorptionen bei 1984 (st)<sup>3)</sup>, 1879 (sst) und 1839 (st), das von 2 Banden bei 1993 (st), 1892 (Sch), 1880 (sst) und 1858 (sst)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> H. Koezuka, G. E. Matsubayashii und T. Tanaka, *Inorg. Chem.* **15**, 417 (1976). – <sup>1b)</sup> H. Nishiyama, K. Itoh und Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **87**, 129 (1975). – <sup>1c)</sup> Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, ebenda **97**, 479 (1975). – <sup>1d)</sup> H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).

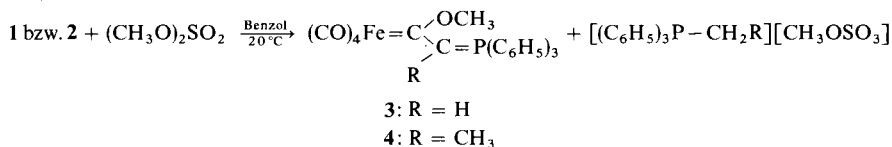
<sup>2)</sup> W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2847 (1974).

<sup>3)</sup> sst = sehr stark, st = stark, Sch = Schulter, m = mittel.

Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, rel. ext. TMS) von **1** weist ein Multiplett bei  $\tau \approx 3.0$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), ein Dublett bei  $\tau = 6.58$  ( $J_{\text{PH}} = 39.4$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}$ ) und ein dem Phosphonium-Ion zuzuordnendes Dublett bei  $\tau = 7.0$  ( $J_{\text{PH}} = 15.0$  Hz) auf. Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **2** zeigt neben den Resonanzen der Phenylprotonen bei  $\tau = 3.0$  ein Dublett bei  $\tau = 8.7$  ( $J_{\text{PH}} = 16.2$  Hz,  $\text{P}-\text{C}-\text{CH}_3$ ). Das Phosphonium-Kation wird durch die im Verhältnis 2:3 auftretenden Resonanzen bei  $\tau = 7.0$  ( $J_{\text{PH}} = 14.0$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz) und bei  $\tau = 9.3$  ( $J_{\text{PH}} = 19.2$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz) nachgewiesen.

Die  $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$  (DMSO, rel. ext. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) weisen jeweils zwei Signale auf (1:  $\delta = +23.1$  und  $+1.6$ ; 2:  $\delta = +27.2$  und  $+6.9$ ). Die bei tiefem Feld auftretenden Resonanzen liegen im erwarteten Bereich der Resonanzen von Alkyltriphenylphosphoniumsalzen<sup>4)</sup>.

Die Alkylierung der Acylferrate **1** und **2** gelingt durch die Umsetzung mit Dimethylsulfat.



Die Phosphoniumsalze wurden  $^1\text{H-NMR-spektroskopisch}$  identifiziert:  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{OSO}_3]$ :  $\tau = 6.7$  ( $J_{\text{PH}} = 14.0$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 6.52 (SOCH<sub>3</sub>), 2.0 und 2.1 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{OSO}_3]$ :  $\tau = 8.64$  ( $J_{\text{PH}} = 20.1$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{P}-\text{C}-\text{CH}_3$ ); 6.49 (SOCH<sub>3</sub>); 6.3 ( $J_{\text{PH}} = 14.1$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}_2$ ), 2.0 und 2.1 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Die gelben kristallinen Carbenkomplexe **3** und **4** sind an der Luft etwa 4 Stunden haltbar.

Ihre  $\text{IR-Spektren}$  zeigen im CO-Valenzschwingungsbereich jeweils vier Banden (**3**: 2020 (st), 1925 (Sch), 1910 (Sch) und 1898  $\text{cm}^{-1}$  (sst); **4**: 2020 (st), 1929 (st), 1905 (Sch) und 1896  $\text{cm}^{-1}$  (sst)), was mit einer axialen Anordnung des Carbenliganden ( $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie) übereinstimmt. Die Absorptionen bei 1423 (m, **3**) bzw. 1484  $\text{cm}^{-1}$  (m, **4**) werden der  $\text{C}-\text{OCH}_3$ -Valenzschwingung zugeordnet.

Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol, rel. ext. TMS) liefern einen weiteren Strukturbeweis: **3**:  $\tau = 2.6$  bis 3.4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.6 (Dublett,  $J_{\text{PH}} = 29.7$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}$ ); 6.9 ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ); **4**:  $\tau = 2.6$  bis 3.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.1 ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ); 8.1 (Dublett,  $J_{\text{PH}} = 17.0$  Hz,  $\text{P}-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

Darüber hinaus weisen die  $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$  (Benzol, rel. ext. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) erwartungsgemäß jeweils ein Singulett auf (**3**:  $\delta = +4.7$ ; **4**:  $\delta = 15.6$ ).

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danke ich für das stete Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in  $\text{N}_2$ -gesättigten und wasserfreien Lösungsmitteln (Na,  $\text{LiAlH}_4$ ) durchgeführt. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge an dem Gerät Modell 577 der Fa. Perkin-Elmer GmbH, die NMR-Spektren an dem Gerät WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG aufgenommen. Die Darstellung der Ylide erfolgte nach Literaturangaben<sup>5)</sup>.

### Darstellung der Komplexe **1** und **2**

Zu einer Lösung von 0.74 g (3.78 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 10 ml Benzol wird unter Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  eine Lösung von 2.10 g (7.60 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$  bzw. 2.21 g (7.60 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}_3$  in 20 ml Benzol getropft. Der sofort ausfallende Niederschlag wird mittels einer  $\text{N}_2$ -Fritte abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Die Substanzen sind nach 2stdg. Trocknen i. Hochvak. analysenrein.

<sup>4)</sup> S. O. Grim, W. McFarlane, E. F. Davidoff und T. J. Marks, J. Phys. Chem. **70**, 581 (1966).

<sup>5)</sup> R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).

*Methyltriphenylphosphonium-[tetracarbonyl{2-(triphenylphosphoranyliden)acetyl}ferrat(0)] (1)*:  
Ausb. 2.60 g (92%, bez. auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ). Zers.-P. 85–90 °C.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{P}][\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{FeO}_5\text{P}]$  (748.5) Ber. C 69.00 H 4.58 Fe 7.46  
Gef. C 68.8 H 4.4 Fe 7.3  
Molmasse 746.8 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

*Ethyltriphenylphosphonium-[tetracarbonyl{2-(triphenylphosphoranyliden)propionyl}ferrat(0)] (2)*:  
Ausb. 2.80 g (96%, bez. auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ). Zers.-P. 100–105 °C.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{P}][\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{FeO}_5\text{P}]$  (776.6) Ber. C 69.60 H 4.93 Fe 7.19  
Gef. C 69.5 H 5.0 Fe 7.1  
Molmasse 774.9 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

#### *Darstellung der Komplexe 3 und 4*

0.58 g (0.78 mmol) **1** bzw. 0.60 g (0.78 mmol) **2** werden in 20 ml Benzol aufgeschlämmt. 0.11 g (0.85 mmol)  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ , gelöst in 20 ml Benzol, werden bei 20 °C unter Rühren zugetropft. Nach 20 min (**1**) bzw. 2 h (**2**) wird das ausgefallene Phosphonium-methylsulfat abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Die Isolierung der Carbenkomplexe **3** und **4** erfolgt durch mehrmaliges Chromatographieren des Rohproduktes an Silicagel (neutral) und Eluieren mit Pentan/Ether (10:1). Als letzter Reinigungsschritt erfolgt Umkristallisieren aus Benzol/Pentan.

*Tetracarbonyl[methoxy{(triphenylphosphoranyliden)methyl}carben]eisen (3)*: Ausb. (nicht optimiert) 0.14 g (37%, bez. auf **1**). Zers.-P. 128–131 °C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{FeC}_5\text{P}$  (486.3) Ber. C 61.75 H 3.94 Fe 11.49  
Gef. C 62.0 H 4.0 Fe 11.4  
Molmasse 485.5 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

*Tetracarbonyl[methoxy{1-(triphenylphosphoranyliden)ethyl}carben]eisen (4)*: Ausb. (nicht optimiert) 0.26 g (67%, bez. auf **2**). Zers.-P. 141–142 °C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{FeO}_5\text{P}$  (500.3) Ber. C 62.42 H 4.23 Fe 11.16  
Gef. C 62.5 H 4.4 Fe 11.1  
Molmasse 500.0 (dampfdruckosmometr. in Benzol)