

## Reaktion von Acetyl-Übergangsmetallkomplexen mit Phosphor-Yliden – ein weiteres Beispiel zur Halogenid/Metallat-Analogie

Wolfgang Malisch\*, Herbert Blau und Franz Jakob Haaf

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 6. Februar 1981

Die Umsetzung der Acetyl-Metallkomplexe  $L_nM-C(O)CH_3$  [ $L_nM = C_5H_5(CO)_2Fe, C_5H_5(CO)_3Mo, C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]Mo$ ] mit den Phosphor-Yliden  $(CH_3)_3P=CH_2, C_2H_5(CH_3)_2P=CH_2, (C_2H_5)_3P=CHCH_3$  und  $(C_4H_9)_3P=CH_2$  im Verhältnis 1 : 2 liefert unter Heterolyse der Fe – C- $\sigma$ -Bindung und Umylidierung die entsprechenden Acetyl-Ylide  $R_3P=C(R')C(O)CH_3$  **3a–d** ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9; R' = H, CH_3$ ) und Phosphonium-metallate  $[R_4P][ML_n]$  **4a–d, 6a, b**. Mit  $CH_3C(O)Cl$  wird ein analoger Reaktionsverlauf nachgewiesen, der sich aber wiederholen und zu Diacetyl-Yliden  $R_3P=C(COCH_3)_2$  **8a, b** ( $R = CH_3, n-C_4H_9$ ) führen kann. Die neuen Verbindungen werden spektroskopisch (NMR, IR) und durch Folgereaktionen charakterisiert.

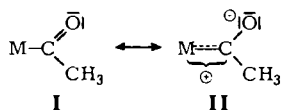
### Reaction of Acetyl Transition Metal Complexes with Phosphorus Ylides – a Further Example of Halide/Metallate Analogy

The reaction of the acetyl metal complexes  $L_nM-C(O)CH_3$  [ $L_nM = C_5H_5(CO)_2Fe, C_5H_5(CO)_3Mo, C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]Mo$ ] with the phosphorus ylides  $(CH_3)_3P=CH_2, C_2H_5(CH_3)_2P=CH_2, (C_2H_5)_3P=CHCH_3$  and  $(C_4H_9)_3P=CH_2$  in the ratio 1 : 2 yields the corresponding acetyl-substituted ylides  $R_3P=C(R')C(O)CH_3$  **3a–d** ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9; R' = H, CH_3$ ) and phosphonium metalates  $[R_4P][ML_n]$  **4a–d, 6a, b** via heterolysis of the Fe – C- $\sigma$ -bond and transylidation. With  $CH_3C(O)Cl$  an analogous way of reaction is observed, which however can be repeated to give the diacetyl ylides  $R_3P=C(COCH_3)_2$  **8a, b** ( $R = CH_3, n-C_4H_9$ ). The new compounds are characterized by spectroscopic methods (NMR, IR) and further reactions.

Phosphor-Ylide attackieren Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-Komplexe am elektrophilen Carbonylkohlenstoff<sup>1–6</sup>. Bei Verbindungen vom Typ  $C_5H_5(CO)_nM-ER_x$  [ $M = Fe (Cr, Mo, W), n = 2 (3); E = Si, Sn (As, Sb), x = 3 (2)$ ], die neben CO- und  $C_5H_5$ -Liganden eine  $\sigma$ -gebundene Organoelement-Gruppierung enthalten, erfolgt der ylidische Angriff ausschließlich am IVB- bzw. VB-Elementatom<sup>7–12</sup>. Unter anionischer Verdrängung der Übergangsmetall-Einheit und Deprotonierung des primär gebildeten Phosphonium-Übergangsmetallsalzes  $[R_3PCH_2ER_x][M(CO)_nC_5H_5]$  durch ein zweites mol Ylid entstehen ein organoelements substituiertes Phosphor-Ylid und Tetraalkylphosphonium-metallat. Damit entspricht das Verhalten von Silicium-, Zinn-, Arsen- und Antimon-Übergangsmetallkomplexen gegenüber Phosphor-Yliden dem der halogenanalogen Verbindungen<sup>13,14</sup>. Der Einsatz der  $C_5H_5(CO)_nM$ -substituierten Systeme hat sich bei der Darstellung  $SiF_3$ -substituierter Phosphor-Ylide als außerordentlich vorteilhaft erwiesen<sup>8</sup>).

Da die Heterolyse trotz einer *schwachen*  $E^{\delta\oplus} - M^{\delta\ominus}$ -Bindungspolarität<sup>15,16</sup> glatt und quantitativ abläuft, muß die Fähigkeit des IVB- und VB-Elementatoms zur Koordinationszahl-Erhöhung von Bedeutung sein. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, inwieweit Komplexe mit Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungseinheiten eine entsprechende Reaktivität entwickeln.

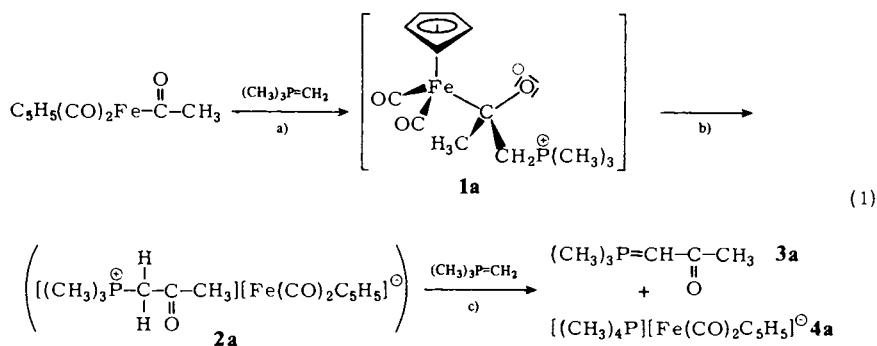
Wir haben diese Frage zunächst an Acetyl-Metallkomplexen  $\text{CH}_3\text{C(O)}-\text{ML}_n$  untersucht, für die eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzform **II** am Grundzustand gegeben ist<sup>17,18</sup>), was den Angriff des Ylids am Acylkohlenstoff (a) gegenüber der Addition am Carbonylkohlenstoff (b) oder einem CO/Ylid-Austausch (c)<sup>19</sup>) begünstigen sollte.



Für (a) ist, faßt man das Acetyl-Metall als Keton auf, aus dem primären Addukt  $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CHR}'-\text{C}(\text{O}^{\ominus})\text{CH}_3-\text{ML}_n$  heraus<sup>20,21</sup>), alternativ zur heterolytischen  $\text{M}-\text{C}-\sigma$ -Bindungsspaltung eine Wittig-Reaktion unter  $\text{R}_3\text{PO}$ -Eliminierung denkbar. Sie würde einen neuen Zugang zu Vinyl-Metallkomplexen eröffnen<sup>22,23</sup>).

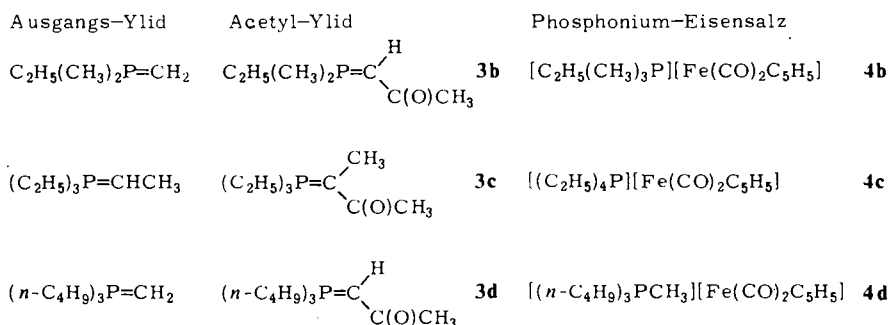
### Präparative Resultate

Vereinigt man  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  im Molverhältnis 1 : 2 in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder Benzol, so erfolgt rasch quantitative Bildung eines orangen Niederschlags von  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]$  (**4a**). Aus der Lösung wird das acetylsubstituierte Phosphor-Ylid  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$  (**3a**) isoliert, was eine Übertragung der Acetylgruppe vom Eisenatom auf das ylidische Zentrum von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  anzeigt. Außerdem muß ein Moläquivalent des Ausgangs-Ylids als Base fungieren. Mechanistisch läßt sich diese Produktbildung über den nucleophilen Angriff der Ylidfunktion am Acylkohlenstoff von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  erklären (1a). Er resultiert in der Spaltung der Eisen-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung unter anionischer Verdrängung der gesamten Eisengruppierung (1b). Im hierbei entstehenden (Acetylmethyl)trimethylphosphonium-Eisensalz **2a** sind die Methylenwasserstoffatome durch die benachbarte Carbonylgruppe so acide, daß es sofort durch ein weiteres mol  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  deprotoniert wird (1c).

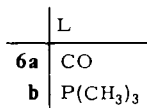
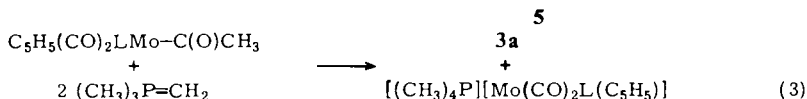
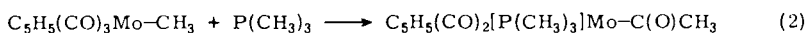


**1a** und **2a** können auch bei Zugabe von unterschüssigem Ylid zu der in hoher Konzentration vorgelegten Acetylkomponente bei  $-78^\circ\text{C}$  weder in Substanz isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden. Geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt ist demnach die primäre Addition (1a). Die Umylidierung (1c)<sup>24</sup>) läuft rascher ab als die Umwandlung von **1a** in **2a**. Die einleitend diskutierten Reaktionsmöglichkeiten b) und c) oder eine Wittig-analoge Reaktion werden nicht beobachtet.

Die Ylide  $C_2H_5(CH_3)_2P=CH_2$ ,  $(n-C_4H_9)_3P=CH_2$  und  $(C_2H_5)_3P=CHCH_3$ , die sich vom Grundkörper  $(CH_3)_3P=CH_2$  durch eine veränderte Substitution am Phosphoratom und an der Carbanion-Funktion auszeichnen, reagieren mit dem Acetyl-Eisenkomplex ganz entsprechend unter Substitution und Umylidierung. Trotz erhöhter Carbanionaktivität<sup>25,26</sup> werden für das Tributylmethyl- und das Triethylethylidenphosphoran längere Reaktionszeiten für den vollständigen Umsatz registriert, was seine Ursache nur in einer sterisch bedingten Verlangsamung der Ylid-Addition haben kann (vgl. Zusammenfassung).



Der Einsatz von Acetyl-Metallkomplexen mit räumlich anspruchsvolleren Metalleinheiten schlägt sich dagegen nicht entscheidend in der Reaktionsgeschwindigkeit nieder.  $C_5H_5(CO)_3Mo-C(O)CH_3$  und sogar *trans*- $C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]Mo-C(O)CH_3$  (**5**), das auf dem bekannten Wege der  $PR_3$ -induzierten CO-Insertion<sup>27</sup> nach Gl. (2) erhalten wird, lassen sich ebenfalls durch die vorgestellte Zweistufenreaktion problemlos in das Ylid **3a** und die Phosphonium-metallate **6a, b** überführen.



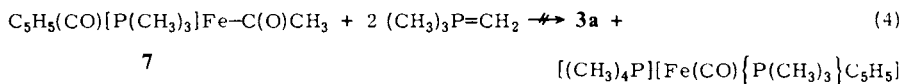
**6a**, das wir bereits früher durch Säure/Base-Reaktion aus  $Me_3P=CH_2$  und  $HMo(CO)_3C_5H_5$  erhalten haben<sup>28</sup>, und **6b** fallen in Benzol oder Ether analysenrein aus.

Die Anwendung der Acetyl-Metall/Ylid-Reaktion zur Phosphonium-metallat-Gewinnung ist speziell für Anionen vom Typ  $[C_5H_5(CO)_2(PR_3)M]^\ominus$  von großem Interesse, die bisher nur mit Natrium als Gegenion in Donorsolventien bekannt sind<sup>29-33</sup>. Unseren Beobachtungen zufolge sind solche Lösungen nur kurzzeitig existent. Außerdem gelingt es nicht, hieraus das reine Natriumsalz zu gewinnen. Über weitere Methoden zur Synthese solvensfreier Phosphonium-metallate und ihren Einsatz zum Aufbau solvens-

empfindlicher Übergangsmetall-Element-Einheiten werden wir an anderer Stelle berichten<sup>34)</sup>.

Der in Gl. (1) und (3) beschriebene H/CH<sub>3</sub>C(O)-Gruppen-Austausch an Phosphor-Yliden versteht sich in seinem nucleophilen Substitutionsschritt als Konkurrenz des ylidischen Carbanions und des Übergangsmetall-Anions um die Acetyl-Einheit. Eine Acetylgruppen-Übertragung vom Metallatom auf das ylidische Carbanion ist dann realisierbar, wenn die Nucleophilie des Ylids wie in (1) und (3) die des eliminierten Übergangsmetall-Anions übertrifft<sup>35)</sup>.

Im Falle von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Fe-C(O)CH<sub>3</sub> (7), das nach dem Reaktionsprinzip von Gl. (2) aus P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Fe-CH<sub>3</sub> in hoher Ausbeute entsteht<sup>36)</sup>, ist dies nicht mehr gewährleistet.

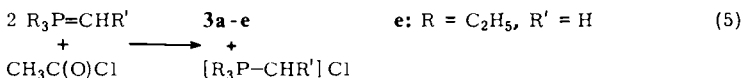


Gleichung (4) liefert weder Acyl-Ylid noch das Anion [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO){P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}Fe]<sup>⊖</sup>, das zur Erzeugung chiraler Eisenzentren von großem synthetischem Interesse wäre<sup>37)</sup>. Die aus der hohen Elektronendichte am Metall resultierende intensive (d<sub>M</sub> - p<sub>C</sub>)π-Wechselwirkung reduziert die Elektrophilie des Acylkohlenstoffs im Vergleich zum Cp(CO)<sub>2</sub>-Fe-Derivat so stark, daß das Ylid nicht mehr addiert werden kann.

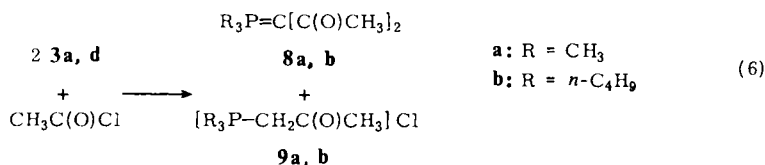
(1) und (3) stehen in enger Beziehung zur Umsetzung von Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> mit Acetylchlorid<sup>38)</sup>. Sie ergibt nur eine mittlere Ausbeute an monoacetyliertem Ylid, wofür Folgereaktionen verantwortlich sein sollen.

Um einen Eindruck über den Einfluß der Übergangsmetallgruppierung auf den Ablauf, die Produktbildung und die Produktausbeute bei diesen Acetylgruppen-Übertragungsreaktionen unter Beteiligung von Trialkylalkylidenphosphoranen zu erhalten, vor allem aber, um das Ausmaß der Halogenid/Metallat-Analogie zu erfassen, wurden diese auch mit Acetylchlorid zur Reaktion gebracht.

Die Umsetzungen verlaufen in Et<sub>2</sub>O bei -30°C analog, d. h. unter Einführung der Acetylgruppe an der Ylidfunktion und Umylidierung zu den Acetyl-Yliden **3a-e** und schwerlöslichem Tetraalkylphosphonium-chlorid.



Bei 10°C in Benzol kommt es, wie mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> und (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> nachgewiesen, zur nochmaligen Acetylierung und Deprotonierung unter Bildung zweifach acetylsubstituierter Phosphor-Ylide (**8a, b**), die als Chelatliganden vom 1,3-Dicarbonyltyp attraktiv sind. Das isolierte (spektroskopisch nachgewiesene) (Acetylmethyl)-



phosphoniumsalz **9a** (**9b**) belegt, daß bei der Wiederholung der Reaktionsfolge hauptsächlich **3a** (**3d**) als Base fungiert.

Aufgrund der ähnlichen Löslichkeit ist im Fall R = Butyl weder eine Auftrennung der Ylide **3d**, **8b** noch der Phosphoniumsalze  $[(n-C_4H_9)_3PCH_3]Cl$ /**9b** möglich. **3c** erfährt unter den Bedingungen von (6) aus sterischen Gründen keine weitere Acetylierung.

## Chemische und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

### a) Tetraalkylphosphonium-metallate

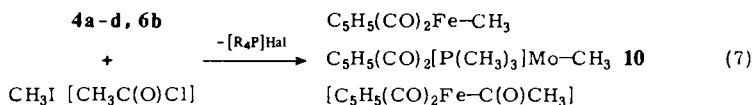
Die nach Gleichung (1) und (3) zugänglichen Onium-metallate **4a – d**, **6a**, **b** zeichnen sich durch extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aus. Mit Ausnahme von **6a** verglühen sie bei Kontakt mit Luftsauerstoff spontan zu einer schwarzen Masse. Im Einklang mit dem Salzcharakter sind sie in gesättigten Kohlenwasserstoffen völlig unlöslich. **4c**, **d** lösen sich begrenzt in Benzol und THF. In  $CH_3CN$  oder DMSO sind alle Vertreter gut löslich, erleiden dort aber (außer **6a**) allmähliche Zersetzung entweder zum Eisen-Dimeren  $[C_5H_5(CO)_2Fe]_2$  oder zu  $C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]MoCH_3$  und  $P(CH_3)_3$ . Die von Ellis für das aus  $Na[Fe(CO)_2C_5H_5]$  und  $[(C_6H_5)_4P]Cl$  hergestellte Salz  $[(C_6H_5)_4P][Fe(CO)_2C_5H_5]$ <sup>39)</sup> beobachtete Übertragung eines Phosphonium-Substituenten auf das Eisen-Anion konnte in keinem Fall nachgewiesen werden.

Die Absicherung der Konstitution der Tetraalkylphosphonium-metallate erfolgte soweit möglich durch analytische Untersuchung, über die IR- und NMR-Spektren (Tab. 1) sowie durch Folgereaktionen.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt sich die Resonanz der Cyclopentadienylprotonen gut aufgelöst, während die Alkylreste des Kations stets als breite, wenig strukturierte Signale erscheinen, die aber z. B. für R =  $CH_3$  die typische Kopplung <sup>2</sup>J<sub>HCP</sub> und das zu den  $C_5H_5$ -Protonen geforderte Intensitätsverhältnis besitzen. Bei **6a** ist auch dieses Signal scharf. Das Spektrum von **6b** enthält zusätzlich noch das  $P(CH_3)_3$ -Dublett und eine Aufspaltung der  $C_5H_5$ -Protonen infolge Kopplung mit dem Ligandphosphor.

Im IR-Spektrum von **4a – d**, **6b** treten zwei intensive Absorptionen im Bereich anionischer Carbonylmetallverbindungen auf ( $\nu_{CO_2}$  und  $\nu_{CO_{as}}$ )<sup>40,41)</sup>. Für **6a** werden in Nujol oder  $CH_3CN$  ebenfalls zwei Banden beobachtet, die längerwellige ist breit und schlecht aufgelöst, in THF dagegen drei, was auf eine lokale  $C_3$ -Symmetrie der Liganden hinweist<sup>42,43)</sup>. Im Gegensatz zu  $Na[Fe(CO)_2C_5H_5]$ <sup>40,41)</sup> finden sich bei **4a – d** keine IR-spektroskopischen Hinweise einer Wechselwirkung zwischen Kation und Anion<sup>44)</sup>. Aus diesem Grunde ist auch die Natur des Phosphonium-Ions ohne Auswirkung auf die Lage der  $\nu_{CO}$ -Absorptionen.

Die *solvensfreien* Phosphonium-metallate **4a – d** und **6b** reagieren selbst als Suspension in Benzol oder Pentan bei 25 °C mit  $CH_3I$  bzw.  $CH_3C(O)Cl$  innerhalb kürzester Zeit quantitativ zum Alkyl- bzw. Acetylkomplex.



Neben der eindeutigen Reaktionsweise<sup>45)</sup> zeichnen sich **4a–d** gegenüber dem Natriumsalz durch eine ganz außerordentlich gesteigerte Reaktivität aus<sup>46,47)</sup>. Dies gilt vor allem für die in Benzol etwas löslichen Vertreter **4c, d**, über deren vorteilhaften Einsatz bei der Darstellung von  $C_5H_5(CO)_2Fe-As(CH_3)_2$  wir bereits berichtet haben<sup>48)</sup>.

 Tab. 1.  $^1H$ -,  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR- und IR-Daten der Verbindungen **3–10**

Nr.	$^1H$ -NMR <sup>a)</sup>	$^{31}P\{^1H\}$ -NMR <sup>a)</sup> $\delta P$	IR-Daten <sup>d)</sup> $\nu C=O$ ( $cm^{-1}$ )	
<b>3a<sup>b)</sup></b>	$\delta CH_3P = 1.15$ (d, 9H), $^2J_{HCP} = 14$ ; $\delta HC=P = 3.1$ (d, 1H), $^2J_{HCP} = 29$ ; $\delta CH_3C(O) = 2.1$ (d, 3H), $^4J_{HCCCP} = 1.8$	-0.3	1527 (s, b)	
<b>3b</b>	$\delta CH_3CH_2P = 0.9$ (dt, 3H), $^3J_{HCCP} = 18$ , $^3J_{HCCH} = 8.2$ ; $\delta CH_3CH_2P = 1.65$ (dq, 2H), $^2J_{HCP} = 12.2$ ; $\delta CH_3P = 1.3$ (d, 6H), $^2J_{HCP} = 13.4$ ; $\delta HC=P = 3.15$ (d, 1H), $^2J_{HCP} = 28$ ; $\delta CH_3C(O) = 2.3$ (d, 3H), $^4J_{HCCCP} = 1.1$	7.4	1532 (s, b)	
<b>3c</b>	$\delta CH_3CH_2P = 0.75$ (dt, 6H), $^3J_{HCCP} = 17.2$ , $^3J_{HCCH} = 9.0$ ; $\delta CH_3CH_2P = 1.65$ (dq, 6H), $^2J_{HCP} = 12$ ; $\delta H_3CC=P = 1.8$ (d, 3H), $^3J_{HCCP} = 13.4$ ; $\delta CH_3C(O) = 2.3$ (s, 3H)	23.1	1500 (s, b)	
<b>3d</b>	$\delta C_4H_9 = 1.9-0.6$ (m, 27H); $\delta HC=P = 2.9$ (d, 1H), $^2J_{HCP} = 26.2$ ; $\delta CH_3C(O) = 2.2$ (d, 3H), $^4J_{HCCCP} = 1.6$	16.3	1535 (s, b)	
<b>3e</b>	$\delta CH_3CH_2 = 0.96$ (dt, 9H), $^3J_{HCCP} = 17.4$ , $^3J_{HCCH} = 7.8$ ; $\delta CH_3CH_2P = 1.66$ (dq, 6H), $^2J_{HCP} = 12.3$ ; $\delta CH_3C(O) = 2.06$ (s, 3H); $\delta HC=P = 2.85$ (d, 1H), $^2J_{HCP} = 26.1$	22.4	1536 (s, b)	
<b>4a</b>	$\delta C_5H_5 = 4.03$ (s, 5H); $\delta CH_3 = 1.65$ (d, 12H), $^2J_{HCP} = 15.4$		$\nu CO_s$ 1857 (vs)	$\nu CO_{as}$ 1766 (vs) <sup>e)</sup>
<b>4b<sup>c)</sup></b>	—		1860 (vs)	1768 (vs) <sup>e)</sup>
<b>4c</b>	$\delta C_5H_5 = 4.87$ (s, 5H); $\delta C_2H_5 = 1.9-0.5$ (m, 20H)		1863 (vs)	1780 (vs) <sup>e)</sup>
<b>4d</b>	$\delta C_5H_5 = 4.87$ (s, 5H); $\delta C_4H_9 = 1.8-0.6$ (m, 30H)		1860 (vs)	1780 (vs)
<b>5</b>	$\delta C_5H_5 = 4.93$ (d, 5H), $^3J_{HCOMoP} = 1.6$ ; $\delta CH_3P = 1.08$ (d, 9H), $^2J_{HCP} = 9.2$ ; $\delta CH_3C(O) = 2.90$ (s, 3H)	22.1	1929 (vs)	1847 (vs)
<b>6a</b>	$\delta C_5H_5 = 5.01$ (s, 5H); $\delta CH_3P^+ = 1.83$ (d, 12H), $^2J_{HCP} = 15.2$	24.8	1899 (vs)	1779 (vs)
<b>6b</b>	$\delta C_5H_5 = 4.72$ (d, 5H), $^3J_{HCOMoP} = 0.9$ ; $\delta CH_3P^+ = 1.80$ (d, 12H), $^2J_{HCP} = 14.8$ ; $\delta CH_3P = 1.28$ (d, 9H), $^2J_{HCP} = 6.6$	23.6 ( $P^+$ ) 26.8 ( $P$ )	1771 (vs)	1689 (vs)
<b>7</b>	$\delta C_5H_5 = 4.33$ (d, 5H), $^3J_{HCFeP} = 1.4$ ; $\delta CH_3P = 1.09$ (d, 9H), $^2J_{HCP} = 9.4$ ; $\delta CH_3 = 2.75$ (s, 3H)	31.4	1905 (vs)	1600 (s)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{\text{a)}$ $\delta\text{P}$	IR-Daten <sup>d)</sup> $\nu\text{C}=\text{O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
8a	$\delta\text{CH}_3\text{P} = 1.31$ (d, 9H), $^2J_{\text{HCP}} = 15.8$ ; $\delta\text{CH}_3\text{C}(\text{O}) = 2.38$ (s, 6H)	7.2	1531
8b	$\delta\text{C}_4\text{H}_9 = 1.9-0.6$ (m, 27H); $\delta\text{CH}_3\text{C}(\text{O}) = 2.41$ (s, 6H)	23.4	1545
9a	$\delta\text{CH}_3\text{P} = 1.95$ (d, 9H), $^2J_{\text{HCP}} = 15.4$ ; $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}) = 2.24$ (d, 3H), $^4J_{\text{HCCCP}} =$ 2.0; $\delta\text{CH}_2\text{P} = 4.24$ (d, 2H), $^2J_{\text{HCP}} = 14.0$	24.4	1711 <sup>e)</sup>
9b	$\delta\text{C}_3\text{H}_7 = 1.03/1.47$ (m, 21H); $\delta\text{CH}_2\text{P} =$ 2.77 (m, 6H); $\delta\text{CH}_2\text{C}(\text{O}) = 3.9$ (d, 2H), $J_{\text{HCP}} = 13.8$ ); $\delta\text{CH}_3\text{C}(\text{O}) = 1.80$ (s, 3H)	38.2	1701
10	( <i>cis/trans</i> ) $\delta = 4.73/4.61$ (d, 5H), $^3J_{\text{HCMP}} = 0.4/1.7$ ; $\delta\text{CH}_3\text{P} = 0.93/1.05$ (d, 9H), $^2J_{\text{HCP}} = 8.3/8.8$ ; $\delta\text{CH}_3 =$ 0.03/0.70 (d, 3H), $^3J_{\text{HCMP}} = 11.8/2.8$	18.2/ 20.5	1930 (vs) 1844 (vs)

a) In  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{C}_6\text{D}_6)$ , außer **6b**, **9a** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und **4a**, **6a** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ .  $\delta$ -Werte, rel. TMS,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Lösungsmittel als interner Standard; Kopplungskonstanten in Hz. - b) **3a**:  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $^1\text{H}$ -gekoppelt,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rel. TMS int.):  $\delta = 11.92$  (dq sept,  $J_{\text{CP}} = 59.56$ ,  $J_{\text{CH}} = 130.16$ ,  $^3J_{\text{CPCH}} = 2.21$ ,  $\text{CH}_3\text{P}$ ), 52.18 (dd,  $J_{\text{CP}} = 108.83$ ,  $J_{\text{CH}} = 156.63$ ,  $\text{C}=\text{P}$ ), 189.12 (dq,  $^2J_{\text{CCP}} = 2.21$ ,  $^2J_{\text{CCH}} = 5.15$ ,  $\text{C}(\text{O})$ ), 28.54 (dq,  $^3J_{\text{CCCP}} = 14.71$ ,  $J_{\text{CH}} = 130.16$ ,  $\text{CH}_3$ ). - c)  $^1\text{H-NMR}$  nicht mehr meßbar wegen sofortiger Zersetzung in polaren Solventien. - d) **3a-e**, **4c, d, 5, 7, 8a, b, 9b, 10** in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , bzw. **6a, b, 9a** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . - e) Vermessen als Nujolsuspension.

### b) Acetylsubstituierte Phosphor-Ylide

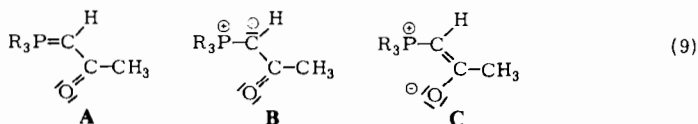
Die Trialkyl(acetylalkyliden)phosphorane stellen farblose Kristalle (**3a, d, e**), gelb-orange Nadeln (**8a**) bzw. schwach gelbe, ölige Flüssigkeiten (**3b, c**) dar, die in den üblichen organischen Solventien löslich sind. Unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre sind sie bei tiefer Temperatur unbegrenzt lagerfähig. **3a** eliminiert bei Raumtemperatur langsam  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ .

Durch Behandlung mit etherischer  $\text{HCl}$  kann **3a** in das korrespondierende Phosphoniumsalz **9a** übergeführt werden, das extrem stabil ist. In Gl. (6) resultiert es ebenso wie **9b** aus einer Umylidierung.



**9a** löst sich in  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **9b** bereits in  $\text{Et}_2\text{O}$ . Beide Phosphoniumsalze liegen, wie sich aus der scharfen  $\nu\text{CO}$ -Bande um  $1700^{-1}$  ableitet, ausschließlich in der Ketoform vor<sup>49)</sup>.

Sie verschiebt sich bei den Acetyl-Yliden bis zu  $200\text{ cm}^{-1}$  (**3d**) zu niederen Wellenzahlen, was einer starken Delokalisierung der ylidischen Ladung in Richtung auf die Acylfunktion und damit einer Bevorzugung der mesomeren Grenzstruktur **C** entspricht.



Eine  $\nu\text{C}=\text{C}$ -Absorption für die in der zwitterionischen Form auftretende olefinische Doppelbindung kann allerdings nicht lokalisiert werden.

Die  $\nu\text{CO}$ -Bande ist für **3a**, **b**, **d**, **e** und **8a**, **b** lagekonstant. In **3c** ist sie um  $30\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Während die Länge der Alkylkette ohne signifikanten Einfluß auf den Ladungstransfer ist, sorgt die zweite Acetylgruppe für einen weiteren Abbau der Carbanionladung. Methyl-Substitution des Ylidkohlenstoffs verstärkt den anionischen Charakter der Acylfunktion.

Infolge der starken Begünstigung der Phosphoniumenolat-Struktur erscheint das Dublett der Ylidprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3a**, **b**, **d**, **e** gegenüber den Ausgangs-Yliden um ca.  $3.5\text{ ppm}$  (!) zu niederen Feldstärken verschoben. Feuchtigkeitsspuren verursachen eine Koaleszenz dieses Signals durch raschen Protonenaustausch<sup>50</sup>. Weitere Hinweise für die ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Ylid- und Acylkohlenstoff ergeben sich aus der für Ylide mit mesomeriefähigen Carbanion-Substituenten charakteristisch großen Kopplung  $^2J_{\text{HCP}}$  des Ylidprotons<sup>51,52</sup>) und dem verhältnismäßig großen Wert für  $J_{\text{HCP}}$  der Alkylprotonen, der ausgeprägten Phosphoniumcharakter indiziert. In gleicher Weise läßt sich die Aufspaltung der Acetylprotonen zum Dublett interpretieren, die einem Entkopplungsexperiment zufolge zweifelsfrei aus einer weitreichenden Kopplung mit dem Phosphor herrührt. Sie spricht außerdem für eine *trans*-Anordnung von  $\text{H}_3\text{C}$ - und  $\text{PR}_3$ -Gruppierung bezüglich der zentralen  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung, die durch die Strukturen der bisher bestimmten Acyl-Ylide bestätigt wird<sup>8,53</sup>).

Eine weitere wichtige Information zur Struktur von **3a**, das unseres Wissens bisher nur in einer Patentschrift erwähnt ist<sup>54</sup>), ergibt sich aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Während sich die Parameter der  $\text{CH}_3\text{P}$ -Einheit nur unwesentlich von denen des unsubstituierten Ylids  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ <sup>55</sup>) unterscheiden und damit normale  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung am Phosphor anzeigen, findet sich für den carbanionischen Teil eine starke Entschirmung des Ylidkohlenstoffs ( $\delta = 53$ ) und eine höhere *s*-Elektronendichte in der  $\text{C}-\text{H}$ - und  $\text{P}=\text{C}$ -Bindung ( $J_{\text{P}=\text{C}} = 108$ ,  $J_{\text{HC}} = 157\text{ Hz}$ )<sup>56</sup>). Diese Resultate sind mit denen von  $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{-P}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ <sup>57</sup>) vergleichbar. Zusätzlich zu den dort angegebenen Parametern konnten wir auch eine weitreichende Kopplung des Acetylkohlenstoffs mit dem Phosphor  $^3J_{\text{CCP}}$  von  $14.7\text{ Hz}$  nachweisen.

Die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von **3a** ist gegenüber der Stammverbindung nur unwesentlich verändert<sup>55</sup>). Für **3a** und **9a** zeigt diese Größe den für Phosphor-Ylid und korrespondierendes Phosphoniumsalz üblichen Unterschied, bei **3a** – **e** die mehrfach diskutierte Abhängigkeit von der Länge des *P*-Alkylrestes<sup>58</sup>).

Die *massenspektroskopische Untersuchung* der neuen Acetyl-Ylide liefert den Molekülpeak mit mittlerer Intensität.  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  besitzt stets höchste Intensität. Die Abspaltung von  $\text{CO}$  verläuft im Vergleich dazu in nur stark untergeordnetem Maße.

### c) Alkyl-, Acetyl-Metallkomplexe

Die Verbindungen **5**, **7** und **10** zeigen die  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale für metallkoordiniertes  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  mit den typischen Verschiebungswerten und der charakteristischen Kopplungskonstante. Den NMR- und IR-Daten zufolge fällt **5** ausschließlich als *trans*-Isomeres an ( $^3J_{\text{HCMP}} = 1.6\text{ Hz}$ ;  $\nu\text{CO}_s : \nu\text{CO}_{as} > 1$ )<sup>59,60</sup>). An Hand dieser Größen wird **10** als ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren (2:1) identifiziert. Im Gegensatz zu frühe-

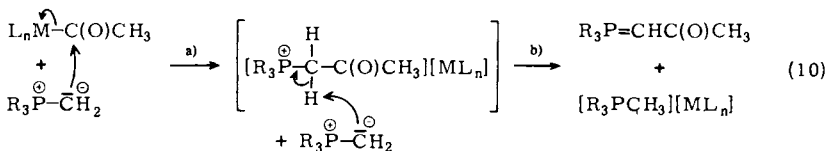


ren Angaben<sup>33,61)</sup> wird auch für das *cis*-Isomere eine Kopplung des Ligandphosphors mit den Cyclopentadienyl-Protonen nachgewiesen.

### Zusammenfassung

Obwohl die Reaktion von Acetyl-Metallkomplexen mit Alkylierungsreagentien eingehend studiert ist und häufig zur Synthese kationischer Metallcarbenkomplexe ausgenutzt wird<sup>62)</sup>, finden sich in der Literatur bisher keine Hinweise über das Verhalten gegenüber Kohlenstoff-Nucleophilen.

Wie die Reaktion mit Phosphor-Yliden demonstriert, fungiert der Acetyl-Metallkomplex dabei ausschließlich als Acetylhalogenid-Analoges. Die Übergangsmetall-Einheit übernimmt die Funktion des Halogenatoms als Abgangsgruppe. Der nucleophile Austausch am Acylkohlenstoff unter Ersatz der metallischen Substituenten gegen eine Ylid-Einheit (10a) ist aber nur an Komplexen mit hinreichend hoher Elektrophilie des Acylkohlenstoffs realisierbar ( $\nu\text{C(O)} \geq 1625 \text{ cm}^{-1}$ ).



Sterisch anspruchsvolle Liganden am Phosphor und am ylidischen Carbanion verzögern die Reaktion. Bei Vertretern mit besonders elektronenreicher Metalleinheit wie  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  ( $\nu\text{C(O)} = 1610 \text{ cm}^{-1}$ ) läßt sich der nucleophile Angriff überhaupt nicht mehr induzieren.

Der Austausch wird stets von einem schnelleren Umylidierungsschritt abgelöst (10b), für den die unter Beteiligung von Phosphonium-halogeniden erarbeiteten Gesetzmäßigkeiten der Umylidierung<sup>24)</sup> uneingeschränkt gelten.

Im Gegensatz zur Reaktion von Acetylchlorid ist mit dem Acetyl-Metallkomplex eine Wiederholung der Substitutions-Umylidierungsfolge auch unter verschärften Reaktionsbedingungen nicht mehr möglich. Die Ursachen sind a) hoher Raumbedarf der Metallgruppierung, b) eine im Vergleich zum Acetylchlorid ( $\nu\text{C(O)} = 1790 \text{ cm}^{-1}$ ) geringere Elektrophilie des Acylkohlenstoffs im Metallderivat ( $\nu\text{C(O)} = 1660 - 1625 \text{ cm}^{-1}$ ). Beide Faktoren kommen nur bei der Reaktion mit den Yliden **3a-c, e** zum Tragen, deren Carbanionaktivität aus elektronischen und sterischen Gründen gegenüber den Trialkylalkylylidenphosphoranen deutlich abgesenkt ist. Der Einsatz von Acetyl-Metallkomplexen garantiert demnach selbst bei den reaktivsten Yliden die *gezielte Monoacetylierung der Ylidfunktion*. Das dabei verifizierte Reaktionsprinzip stellt darüber hinaus einen attraktiven Weg zur Gewinnung solvensfreier Phosphonium-metallate dar, der zur Zeit präparativ bearbeitet wird<sup>34)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis für die Vermessung der <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, Frau E. Ullrich für die Durchführung der analytischen Bestimmungen. Der Fa. Hoechst, Werk Knapsack, danken wir für eine Chemikalienspende.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt, die Lösungsmittel waren absolut und  $N_2$ -gesättigt. –  $^1H$ -NMR: Varian T 60 (TMS int.). –  $^{13}C\{^1H\}$ - bzw.  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: Bruker WH 90 bei 26.636 bzw. 40.5 MHz (Fourier-Transform; Standard TMS bzw.  $H_3PO_4$  ext.). – IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 457. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare, unkorrigiert). – Ausgangsmaterialien: Die Darstellung der Ylide  $(CH_3)_3PCH_2^{14)}$ ,  $C_2H_5(CH_3)_2PCH_2^{14)}$ ,  $(C_2H_5)_3PCHCH_3^{14)}$ ,  $(n-C_4H_9)_3PCH_2^{63)}$  und der Übergangsmetallkomplexe  $C_5H_5(CO)_2FeCH_3^{41)}$ ,  $C_5H_5(CO)_3WCH_3^{41)}$  und  $C_5H_5(CO)_2FeC(O)CH_3^{41)}$  erfolgte nach bekannten Verfahren.

1) Umsetzung von Acetyldicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen(II) mit Trialkylalkydenphosphoranen (Tab. 2)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu einer Lösung des Acetyl-Eisenkomplexes in dem in Tab. 2 angegebenen Solvens wird eine doppelmolare Menge des Phosphor-Ylids im gleichen Solvens getropft, wobei unmittelbar ein ziegelroter Niederschlag (**4a, b**) bzw. ein rotes Öl (**4c, d**) anfällt. Nach 1–3 stdg. Rühren bei Raumtemp. werden die schwerlöslichen Phosphoniumeisensalze abgetrennt, mit  $Et_2O$  (**4a, b**) bzw. Pentan (**4c, d**) gewaschen und i. Vak. getrocknet. **4c** und **4d** sind nach dieser Behandlung kristallin. Das klare Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und der gelbe bis bernsteinfarbene ölige Rückstand mit 20 ml Pentan mehrmals extrahiert. Ausfrieren bei  $-78^\circ C$  liefert die Acetyl-Ylide **3a, b** als kristalline, **3c, d** als ölige Substanzen. Sie werden bei  $10^{-2}$  Torr durch vorsichtiges Erwärmen auf  $50^\circ C$  von Spuren an Phosphinoxid und unumgesetztem Ylid befreit.

2) Acetyldicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdän(II) (**5**): 2.6 g (10 mmol)  $C_5H_5(CO)_2Mo-CH_3$  werden in 25 ml Acetonitril bei Raumtemp. mit 0.9 g (12 mmol)  $P(CH_3)_3$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 18 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 5 ml Benzol aufgenommen, von unlöslichen Bestandteilen befreit, mit 7 ml Pentan versetzt und die Lösung 12 h auf  $0^\circ C$  gekühlt. Gelbes, kristallines **5** wird abgefrittet, zweimal mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.1 g (92%). Schmp.  $118^\circ C$ .

3) Umsetzung von Acetyltricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän(II) und Acetyldicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdän(II) mit Trimethylmethylenphosphoran: Zu 0.68 g (1.8 mmol)  $C_5H_5(CO)_2Mo-C(O)CH_3$  [0.53 g (1.6 mmol)  $C_5H_5(CO)_2[(CH_3)_3P]Mo-C(O)CH_3$ ], gelöst in 40 ml Benzol, tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 0.32 g (3.6 mmol) [0.29 g (3.2 mmol)]  $(CH_3)_3PCH_2$  in 10 ml Benzol. Es entsteht spontan ein grünlichgelber Niederschlag von **6a** [**6b**], welcher nach 1 h Rühren abgefrittet, zweimal mit je 5 ml Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.59 g (98%) an Tetramethylphosphonium-[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdat(-1)] (**6a**) [0.60 g (97%) Tetramethylphosphonium-[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdat(-1)] (**6b**)].

Die benzolische Lösung wird bei  $10^{-2}$  Torr bis zur Trockene eingengt. Extraktion des braunen, öligen Rückstandes mit 10 ml Pentan liefert bei  $-78^\circ C$  farbloses, kristallines **3a**, das in der Kälte abgefrittet, zweimal mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.22 g (91%) [0.18 g (85%)].

4) Acetylcarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen(II) (**7**): 1.02 g (5.3 mmol)  $C_5H_5(CO)_2Fe-CH_3$ , gelöst in 5 ml Benzol, werden mit 0.40 g (5.3 mmol)  $P(CH_3)_3$  versetzt und im geschlossenen Kolben auf  $60^\circ C$  erhitzt. Nach Abziehen des Solvens wird der gelborange ölige Rückstand zweimal mit je 4 ml kaltem Pentan extrahiert. Verbleibendes gelbes kristallines **7** wird i. Vak. von anhaftendem Lösungsmittel und Spuren von  $C_5H_5(CO)[(CH_3)_3P]Fe-CH_3$  befreit. Ausb. 1.1 g (78%). Schmp.  $57^\circ C$ .

Tab. 2. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Produktausbeuten bei der Umsetzung von  $C_2H_5(CO)_2FeC(O)CH_3$  mit Trialkylaldehydphosphoranen

Acetyl-Eisen-Komplex mg (mmol)	Ylid mg (mmol)	Solvens ml	Reaktions- Temp./Dauer °C/h	Acetyl-Ylid		Phosphonium-Eisensalz	
				Ausb. mg (%)	Schmp. (°C) (Zers.)	Ausb. mg (%)	Schmp. (°C) (Zers.)
	$(CH_3)_3PCH_2$						
445 (2.0)	364 (4.0)	Et <sub>2</sub> O 30	0/1	(Acetylmethylen)trimethyl- phosphoran (3a) 166 (62)	67	Tetramethylphosphonium- dicarbonyl(cyclopentadienyl)- ferrat(-1) (4a) 538 (99)	140-150
879 (4.0)	$C_2H_5(CH_3)_2PCH_2$ 883 (8.0)	THF 70	20/1	(Acetylmethylen)ethyldi- methylphosphoran (3b) 335 (57)	5-8	Ethyltrimethylphospho- nium-dicarbonyl(cyclopent- adienyl)ferrat(-1) (4b) 962 (85)	111-115
659 (3.0)	$(C_2H_5)_3PCHCH_3$ 877 (6.0)	$C_6H_6$ 70	20/3	(1-Acetylathyliiden)triethyl- phosphoran (3c) 205 (55)	57-58	Tetraethylphosphonium- dicarbonyl(cyclopentadienyl)- ferrat(-1) (4c) 789 (81)	115-120
499 (2.0)	$(n-C_4H_9)_3PCH_2$ 865 (4.0)	$C_6H_6$ 60	20/3	(Acetylmethylen)tri( <i>n</i> -bu- tyl)phosphoran (3d) 264 (51)	-10	Tri- <i>n</i> -butylmethylphospho- nium-dicarbonyl(cyclopent- adienyl)ferrat(-1) (4d) 703 (89)	99-102

Tab. 3. Ansätze und Produktausbeuten bei der Reaktion von Acetylchlorid mit Trialkylalkyldenphosphoranen

CH <sub>3</sub> C(O)Cl mg (mmol)	Ylid mg (mmol)	Solvens (ml) Temp. (°C)	Acetyl-Ylid Ausb. mg (%)	[R <sub>4</sub> P]Cl Ausb. mg (%)
522 (6.65)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> 1200 (13.3)	Et <sub>2</sub> O (45) -40	<b>3a</b> 800 (91)	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P]Cl 812 (96)
522 (6.65)	1200 (13.3)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (30) 15	<b>3a</b> <b>8a<sup>a)</sup></b> 110 (13)      290 (38)	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P]Cl + <b>9a</b> 1042 (82/18) <sup>b,c)</sup>
314 (4.0)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> 832 (8.0)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (30) 8	<b>3b</b> 524 (90)	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P]Cl 535 (95)
392 (5.0)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PCHCH <sub>3</sub> 1460 (10.0)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (50) 15	<b>3c</b> 811 (86)	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P]Cl 909 (99)
310 (4.0)	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> 173 (8.0)	Et <sub>2</sub> O (50) -40	<b>3d</b> 210 (82)	[( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )P]Cl 230 (91)
314 (4.0)	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> 1731 (8.0)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (40) 15	<b>3d + 8b</b> 837 (70/30)	[( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )P]- Cl + <b>9b</b> 998 (79) <sup>b)</sup>
160 (2.0)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> 530 (4.0)	Et <sub>2</sub> O (30) -30	<b>3e</b> 300 (87)	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )P]Cl 330 (98)

a) Berechnet auf eingesetztes Acetylchlorid. — b) Gesamtmenge. Nicht auftrennbares Substanzgemisch.

— c) Anteiligkeit <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

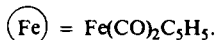
### 5) Umsetzung von Acetylchlorid mit Trialkylalkyldenphosphoranen (Tab. 3)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu dem in Benzol bzw. Et<sub>2</sub>O gelösten Acetylchlorid wird im Verlaufe von 1 h bei -78 °C (**3a**) bzw. 10 °C (**3b–d**, **8a**, **b**) die doppeltmolare Menge an Phosphor-Ylid in 10 ml Benzol bzw. Et<sub>2</sub>O gegeben. Im Fall von **3a–c**, **8a** bildet sich sofort ein farbloser, kristalliner Niederschlag von Tetraalkylphosphonium-chlorid, während die Reaktionslösung eine hellgelbe bis orange Farbe annimmt. Es wird noch 2 h bei 25 °C gerührt, das Phosphoniumsalz abgefrittet und das Solvens i. Vak. abgezogen. Die Reinigung der zurückbleibenden Ylide **3a–c** erfolgt wie unter 1) beschrieben. **8a** wird nach Lösen des schmierig kristallinen, orangebraunen Rückstandes in 5 ml Benzol durch Zugabe von 7 ml Pentan und Abkühlen auf -20 °C rein in Form orangefarbener Nadeln erhalten. Schmp. 71 °C. Bei **3d** und **8b** bleibt die Reaktionslösung nach Zugabe des Ylids klar. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende, gelbe Öl wird mit 10 ml Pentan behandelt und aus dem Extrakt **3d** zusammen mit **8b** durch Ausfrieren (-78 °C) als zähflüssiges Öl gewonnen, das auch durch Sublimation bei 100–105 °C (10<sup>-3</sup> Torr) nicht weiter getrennt werden kann.

6) *Zersetzung von [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P][Mo(CO)<sub>2</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] (**6b**) in CH<sub>3</sub>CN:* Eine Lösung von 310 mg (0.8 mmol) **6b** in 8 ml CH<sub>3</sub>CN wird bei Raumtemp. im verschlossenen Kolben unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Nach 4 d lassen sich durch Einengen der Reaktionslösung auf 3 ml und Zugabe von 5 ml Benzol 96 mg (30%) kristallines **6b** zurückgewinnen. Abziehen des Lösungsmittelgemisches bis zur Trockene, Extraktion des Rückstandes mit 5 ml Benzol und Zugabe von 10 ml Pentan liefert nach 12stdg. Stehenlassen bei 0 °C 103 mg (42%) gelbes kristallines C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]Mo-CH<sub>3</sub> (**10**), Schmp. 102 °C. Das in der Lösung verbliebene (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P kann durch Umsetzung mit CH<sub>3</sub>I als [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]I nachgewiesen werden.

Tab. 4. Ansätze, Produkte und Ausbeuten bei der Umsetzung der Phosphonium-Eisensalze **4a** – **d** mit Methyljodid bzw. Acetylchlorid

[R <sub>4</sub> P][Fe]	RX	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CO) <sub>2</sub> Fe – R	[R <sub>4</sub> P]Hal
g (mmol)	g (mmol)	g (%)	g (%)
<b>4a</b> 0.64 (2.4)	CH <sub>3</sub> I 0.43 (3.0)	Ⓕ – CH <sub>3</sub> 0.45 (97)	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P]I 0.52 (98)
<b>4a</b> 0.43 (1.6)	CH <sub>3</sub> C(O)Cl 0.16 (2.0)	Ⓕ – C(O)CH <sub>3</sub> 0.32 (91)	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P]Cl 0.19 (94)
<b>4b</b> 0.37 (1.3)	CH <sub>3</sub> I 0.21 (1.5)	Ⓕ – CH <sub>3</sub> 0.24 (95)	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P]I 0.30 (98)
<b>4c</b> 0.55 (1.7)	CH <sub>3</sub> C(O)Cl 0.16 (2.0)	Ⓕ – C(O)CH <sub>3</sub> 0.33 (88)	[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P]Cl 0.28 (91)
<b>4d</b> 0.36 (0.9)	CH <sub>3</sub> C(O)Cl 0.16 (2.0)	Ⓕ – C(O)CH <sub>3</sub> 0.18 (89)	[(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )P]Cl 0.21 (92)

Tab. 5. Summenformeln, Molmassen und analytische Daten der Verbindungen **3** – **10**

Verb.	Summenformel (Molmasse)		Analyse	
	Ber.	Gef. <sup>a)</sup>	C	H
<b>3a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OP		Ber. 54.54	9.92
	132.1	132	Gef. 52.93	9.75
<b>3b</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OP		Ber. 57.52	10.34
	146.2	146	Gef. 57.21	9.65
<b>3c</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OP		Ber. 63.80	11.24
	188.3	188	Gef. 62.35	11.14
<b>3d</b>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> OP		Ber. 69.73	12.09
	258.4	258	Gef. 67.99	11.52
<b>4a</b>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> FeO <sub>2</sub> P		Ber. 49.28	6.39
	268.1		Gef. 48.0	7.40
<b>4d</b>	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> FeO <sub>2</sub> P		Ber. 60.90	8.94
	394.3		Gef. 60.71	9.04
<b>5</b>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> MoO <sub>3</sub> P		Ber. 42.87	5.09
	336.2	336	Gef. 42.92	5.14
<b>6a</b>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> MoO <sub>3</sub> P		Ber. 42.87	5.09
	336.2		Gef. 43.42	5.40
<b>7</b>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> FeO <sub>2</sub>		Ber. 49.28	6.39
	268.1	268	Gef. 48.98	6.22
<b>8a</b>	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> P		Ber. 55.16	8.68
	174.2	174	Gef. 53.03	8.62
<b>9a<sup>b)</sup></b>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ClOP		Ber. 42.74	8.37
	168.6		Gef. 42.70	8.13
<b>10</b>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> MoO <sub>3</sub> P		Ber. 42.87	5.56
	308.2	308	Gef. 42.82	5.58

<sup>a)</sup> Massenspektroskopisch bestimmt. – <sup>b)</sup> Cl nach Volhard: Ber. 21.03, Gef. 22.41.

7) Umsetzung der Tetraalkylphosphonium-Eisensalze **4a–d** mit Methyljodid bzw. Acetylchlorid (Tab. 4): Eine Suspension des orangefarbenen Tetraalkylphosphonium-Eisensalzes in Benzol wird mit einer überschüssigen Menge an Methyljodid (Acetylchlorid) versetzt, wobei es sich innerhalb von 10 min (**4c, d**) bis 30 min (**4a, b**) in farbloses Tetraalkylphosphonium-halogenid umwandelt. Das Salz wird abgefrittet, die Lösung zur Trockene gebracht und zurückbleibendes  $C_5H_5(CO)_2Fe-CH_3$  bzw.  $C_5H_5(CO)_2Fe-C(O)CH_3$  durch Tieftemperaturkristallisation (Pentan/  $-78^\circ C$ ) gereinigt.

8) (Acetylmethyl)trimethylphosphonium-chlorid (**9a**): Zu 320 mg (2.42 mmol)  $(CH_3)_3P=CHC(O)CH_3$  (**3a**) in 20 ml Benzol gibt man unter Rühren tropfenweise 1.4 ml (2.80 mmol) einer 2 M etherischen HCl-Lösung. Es bildet sich spontan ein hellbrauner Niederschlag. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag abgetrennt, 2mal mit je 5 ml Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 392 mg (96%), Schmp.  $173^\circ C$ .

- 1) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2847 (1974).
- 2) W. Malisch, H. Blau und S. Voran, Angew. Chem. **90**, 827 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 780 (1978).
- 3) H. Blau und W. Malisch, Angew. Chem. **92**, 1063 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1063 (1980).
- 4) H. Blau, W. Malisch, K. Blank, S. Voran und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **202**, C 33 (1980).
- 5) L. Knoll, Chem. Ber. **111**, 814 (1978).
- 6) L. Knoll, J. Organomet. Chem. **152**, 311 (1978).
- 7) W. Malisch, J. Organomet. Chem. **61**, C 15 (1973).
- 8) W. Malisch, J. Organomet. Chem. **82**, 185 (1974).
- 9) W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rößner, Chem. Ber. **113**, 3318 (1980).
- 10) W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. **99**, 421 (1975).
- 11) W. Malisch und P. Panster, Chem. Ber. **108**, 2554 (1975).
- 12) W. Malisch, J. Organomet. Chem. **77**, C 15 (1974).
- 13) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).
- 14) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3545 (1968).
- 15) O. Kahn und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **10**, 137 (1967).
- 16) A. G. McDiarmid, Y. L. Baay, J. F. Bald jr., A. D. Berry, K. S. Gondal, A. P. Hagen, M. A. Nasta, F. E. Saalfeld und M. V. McDowell, Pure Appl. Chem. **19**, 431 (1969).
- 17) E. Pitcher und F. G. A. Stone, Spectrochim. Acta **18**, 585 (1962).
- 18) G. Booth und J. Chatt, Proc. Chem. Soc., London **1961**, 67.
- 19) F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel und W. Stempfle, Isr. J. Chem. **10**, 293 (1972).
- 20) G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).
- 21) Zur Rolle von Zwitterionen bei Wittig-Reaktionen vgl. M. Schlosser und Huynh Ba Tuong, Angew. Chem. **91**, 675 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 633 (1979).
- 22) R. B. King und M. B. Bisnette, J. Organomet. Chem. **2**, 15 (1964).
- 23) P. W. Jolly, M. I. Bruce und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. **1965**, 5830.
- 24) H. J. Bestmann, Angew. Chem. **77**, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 583, 645, 830 (1965).
- 25) H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. **14**, 205 (1976).
- 26) K. A. Ostoja-Starzewski und H. Bock, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8486 (1976).
- 27) P. J. Craig und M. Green, J. Chem. Soc. A **1968**, 1978.
- 28) W. Malisch, Angew. Chem. **85**, 228 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 223 (1973).
- 29) T. A. George und C. D. Sterner, Inorg. Chem. **15**, 165 (1976).
- 30) A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1968**, 651.
- 31) M. I. Bruce, B. L. Goodall, D. N. Sharrocks und F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. **39**, 139 (1972).
- 32) M. I. Mays und S. M. Pearson, J. Chem. Soc. **1968**, 2291.
- 33) R. B. King und K. H. Pannell, Inorg. Chem. **7**, 2356 (1968).
- 34) W. Malisch und K. Fiederling, Publ. in Vorbereitung.

- 35) R. E. Dessy, R. L. Pohl und R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5121 (1966).
- 36) J. P. Bibler und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **5**, 889 (1966).
- 37) H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 151 (1980).
- 38) H. J. Bestmann und B. Arnason, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).
- 39) J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **111**, 331 (1976).
- 40) E. O. Fischer und R. Böttcher, *Z. Naturforsch., Teil B* **107**, 600 (1955).
- 41) T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1955).
- 42) R. Janta, W. Albert, H. Rößner, W. Malisch, H. J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 2729 (1980).
- 43) R. Feld, E. Hellner, A. Klopsch und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **442**, 173 (1978).
- 44) K. H. Pannell und D. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4443 (1976).
- 45) K. H. Pannell und G. M. Crawford, unveröffentlicht.
- 46) R. B. King, *Acc. Chem. Res.* **3**, 417 (1970).
- 47) M. I. Bruce und F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **80**, 835 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 747 (1968).
- 48) W. Malisch, H. Blau, H. Rößner und G. Jäth, *Chem. Ber.* **113**, 1180 (1980).
- 49) N. A. Nesmeyanov, S. T. Berman, P. V. Petrovosky, A. I. Lutsenko und R. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **129**, 41 (1977).
- 50) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
- 51) W. Malisch, D. Rankin und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **104**, 145 (1971).
- 52) K. A. Ostoja-Starzewski und H. tom Dieck, *Phosphorus* **6**, 177 (1976).
- 53) I. Buckle, P. G. Harrison, T. J. King und J. A. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1104.
- 54) Zoccon Corp. (Erf. C. A. Henrick), D.O.S. 2202016 (23. Nov. 1972) [*Chem. Abstr.* **78**, 110633b (1973)].
- 55) H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, *Chem. Ber.* **106**, 1251 (1973).
- 56) T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6249 (1978).
- 57) G. Fronza, P. Bravo und C. Ticozzi, *J. Organomet. Chem.* **157**, 299 (1978).
- 58) W. Buchner und W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 328 (1974).
- 59) W. Beck, J. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966).
- 60) A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 651.
- 61) H. G. Alt und J. A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.* **162**, 45 (1978).
- 62) M. L. H. Green, L. C. Mitchard und M. G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 794.
- 63) H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.* **103**, 97 (1970).

[39/81]