

REAKTIONEN VON YLIDEN MIT ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN

III *. CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-2-PHOSPHORANYLIDENACYL-EISEN-KOMPLEXE

L. KNOLL

Institut für Anorganische Chemie, Universität Köln, Greinstrasse 6, 5000 Köln 41 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 20. Dezember 1977)

Summary

Phosphorous ylides $(C_6H_5)_3P=CHR$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$) react with $[h^5-C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$ to yield acyl complexes $h^5-C_5H_5Fe(CO)_2-C(O)-CR=P(C_6H_5)_3$. The complexes are characterized by their IR, 1H NMR and ^{31}P NMR spectra.

Zusammenfassung

Phosphorylide $(C_6H_5)_3P=CHR$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$) reagieren mit $[h^5-C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$ zu den Acylkomplexen $h^5-C_5H_5Fe(CO)_2-C(O)-CR=P(C_6H_5)_3$. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt anhand der IR-, 1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren.

Einleitung

Phosphorylide sind Nukleophile. Reaktionen mit organischen Carbonylverbindungen [2] sowie mit Metallcarbonylkomplexen [3] werden meist durch einen Angriff des Ylidkohlenstoffatoms an den Carbonylkohlenstoff eingeleitet, wobei Betaine entstehen. Während sich diese im ersteren Fall durch $(C_6H_5)_3P=O$ -Abspaltung stabilisieren, erfolgt im Fall der Carbonylkomplexe in den bisher beobachteten Reaktionen eine Umylidierung.

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Identifizierung

Die Umsetzung von Phosphoryliden mit $[h^5-C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$ im Verhältnis 2 : 1 bei Raumtemperatur führt unter Angriff des Ylids an einem CO-Liganden

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

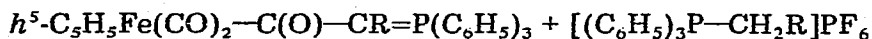
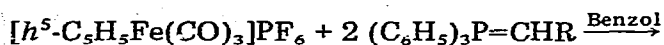
TABELLE 1

IR-SPEKTREN (KBr-Presslinge) IM BEREICH DER CO-VALENZSCHWINGUNGEN (cm^{-1}) UND ^1H -NMR-SPEKTREN (Benzol- d_6 , rel. extern TMS) DER KOMPLEXE $h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-C}(\text{O})\text{-CR}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (I, R = H; II, R = CH_3 ; III, R = C_6H_5)

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO-Acyl})$	$\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\tau(\text{C-R})$
I	1992st ^a 1926st	1498m	2.2–3.2M ^b	5.60S	5.97D ($J(\text{PH})$ 33.87 Hz)
II	1993st 1924st	1461m	2.3–3.2M	5.67S	8.09D ($J(\text{PH})$ 16.0 Hz)
III	1993st 1932st	1442m	2.4–3.3M	5.78S	

^a st = stark, m = mittel. ^b M = Multiplett, S = Singulett, D = Dublett.

und anschliessender Umylidierung zu 2-Phosphoranylidacyl-Komplexen des Eisens.



- (I) R = H
 (II) R = CH_3
 (III) R = C_6H_5

Als Nebenprodukt lässt sich $[h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ isolieren. Die Phosphoniumsalze wurden anhand ihrer IR- und ^1H -NMR-Spektren identifiziert [4]. Die gelben Feststoffe I–III lösen sich schlecht in Pentan, gut dagegen in Benzol und polaren Lösungsmitteln.

Die IR-Spektren (s. Tabelle 1) weisen jeweils zwei CO-Valenzschwingungsbanden auf, die gegenüber denen anderer Acylkomplexe des Eisens zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind; ($h^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$: $\nu(\text{CO})$ 2015st, 1960st; $\nu(\text{CO-Acyl})$ 1612m cm^{-1} [5]). Die stark langwellige Verschiebung der CO(Acyl)-Valenzschwingungsbanden von I–III gegenüber denen analoger Acylkomplexe weist auf eine starke Elektronendichteververschiebung vom Ylidkomplexeil auf das Acylsauerstoffatom hin.

Die ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 1) zeigen neben den Resonanzen der Phenyl- und Cyclopentadienylprotonen die Resonanzen für das ylidische Proton bei τ 5.97 (I) bzw. für die am Ylidkohlenstoffatom gebundene Methylgruppe bei τ 8.09 (II). Das relative Verhältnis sowie ihr Auftreten als Dubletts beweisen die Ylid-Struktur der Liganden.

Die ^{31}P -NMR-Resonanzen (in Benzol, rel. 85 proz. H_3PO_4) liegen bei +7.4 (I), +15.4 (II) bzw. +13.0 (III) ppm.

Experimentelles

Alle Operationen wurden in N_2 -gesättigten und wasserfreien Lösungsmitteln (K/Na, LiAlH_4) durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an dem Gerät Perkin–Elmer 577, die der NMR-Spektren an dem Gerät WP 60

TABELLE 2

ANALYTISCHE DATEN [gef. (ber.) (%)] DER KOMPLEXE I—III

		C	H	Fe	Mol.-Gew. ^a
I	C ₂₇ H ₂₁ FeO ₃ P	67.0 (67.52)	4.4 (4.41)	11.7 (11.63)	480.9 (480.28)
II	C ₂₈ H ₂₃ FeO ₃ P	67.9 (68.04)	4.5 (4.69)	11.4 (11.30)	495.6 (494.31)
III	C ₃₃ H ₂₅ FeO ₃ P	71.9 (71.24)	4.5 (4.53)	10.0 (10.04)	557.0 (556.38)

^a Osmometrisch in Benzol.

der Fa. Bruker. Die Darstellung der Ylide [6] sowie von $[h^5-C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$ [5] erfolgte nach Literaturangaben.

Darstellung der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-2-phosphoranylidenacylisen-Komplexe I—III

0.01 Mol $[h^5-C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$ werden in 100 ml Benzol aufgeschlämmt. Beim langsamen Zutropfen einer Lösung von 0.02 Mol Ylid in 30 ml Benzol fällt ein farbloser Niederschlag (Phosphoniumsalz) aus und die Lösung färbt sich rotbraun. Nach zwei Stunden wird vom Niederschlag abfiltriert und die Lösung bis fast zur Trockne eingeeengt. Das zurückbleibende rote Öl wird mit Pentan eluiert. Der gelbe Rückstand wird zweimal aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Ausb. (bez. auf $[h^5-C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$): 56% (I), 50% (II) bzw. 55% (III) Fp.: I: 125–126°C, II: 120–121°C, III: 122–123°C. Analysen s. Tab. 2.

Dank

Herrn Prof. Dr. Thomas Kruck danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln und für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 L. Knoll, Z. Naturforsch. eingereicht.
- 2 A.W. Johnson, Ylide Chemistry, Vol. 7, Academic Press, New York, 1966.
- 3 (a) W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 2847; L. Knoll, Chem. Ber. eingereicht.
- 4 E. Fluck und J. Lorenz, Z. Naturforsch. B, 22 (1967) 1095; C.E. Griffin und M. Cordon, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 414.
- 5 L. Busetto und R.J. Angelici, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 391.
- 6 R. Köster, D. Simić und M.A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem., 739 (1970) 211.