

Preliminary communication

ZUR REAKTION VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID
 MIT YLIDEN

XII*. EISENKOMPLEXE MIT η^1 -KOORDINIERTER VINYLGRUPPE:
 SPONTANE ZWEIFACHMETHYLIERUNG DES β -KOHLENSTOFFS MIT
 METHYLIODID ODER METHYLFLUORSULFONSÄUREESTER

GEORG GRÖTSCH und WOLFGANG MALISCH*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Januar 1983)

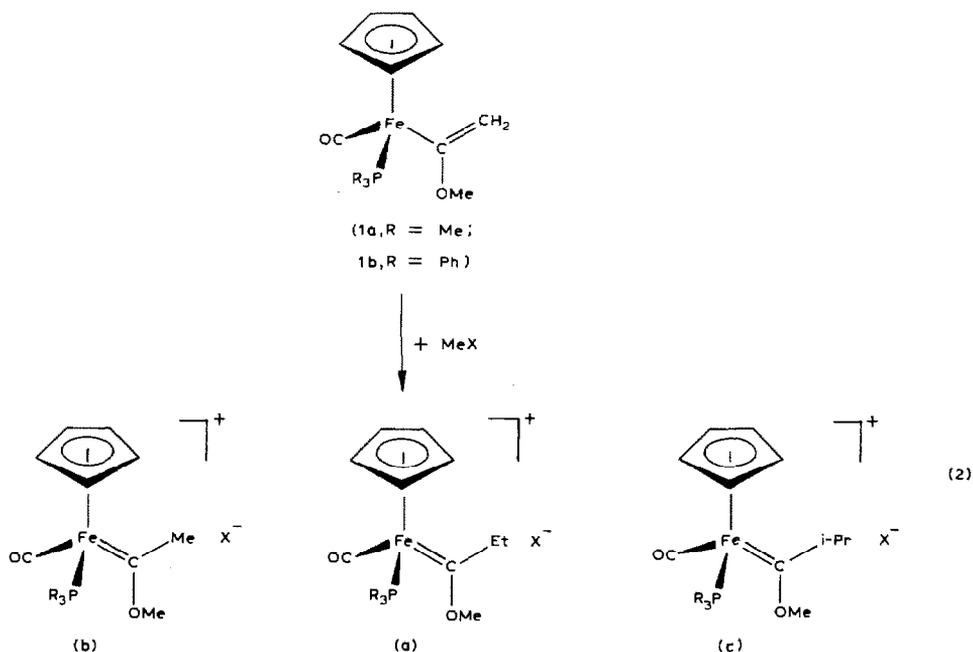
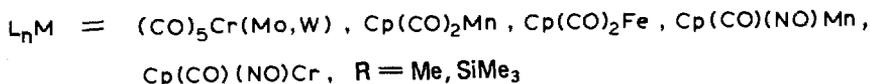
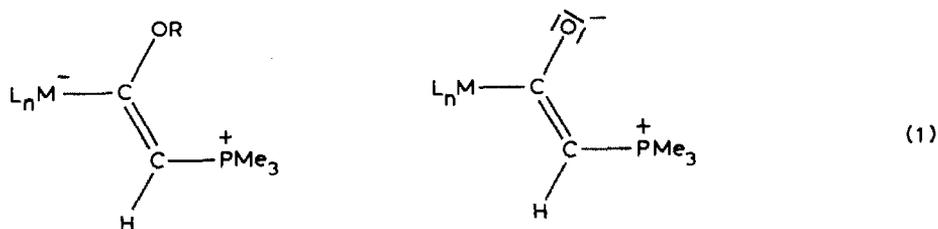
Summary

The reaction of vinyl complexes $\text{Cp}(\text{CO})(\text{R}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R} = \text{Ph}$) with the methylating reagents MeX ($\text{X} = \text{OSO}_2\text{F}$, I) in the molar ratio 1/1 affords a mixture of the carbene complexes $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{R}_3\text{P})\text{Fe}=\text{C}(\text{OMe})\text{R}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$). Their formation is explained via a series of acid/base equilibria established between vinyl and carbene complexes.

In der vorangegangenen Mitteilung wurde die Synthese der Vinyl-Eisenkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})(\text{R}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) beschrieben, die über eine elektronenreiche Metallgruppierung verfügen [1]. Ihre spektroskopischen Daten zeigen eine erhebliche Übertragung von Metallelektronendichte zur Vinylgruppe an, so dass mit einer ähnlich ausgeprägten nucleophilen Aktivität ihres β -Kohlenstoffatoms zu rechnen ist, wie das für die durch $\text{C}(\text{Carbanion})-\text{C}(\text{Carben bzw. Acyl})-\pi$ -Wechselwirkung aufgebauten zwitterionischen Phosphoniovinyl-Komplexe aus Gl. 1 der Fall ist [2a—h]. Diese Eigenschaft wird im folgenden anhand von Umsetzungen mit den Methylierungsreagentien MeI und MeOSO_2F charakterisiert.

Die Reaktion des Vinylkomplexes **1a** mit einer äquimolaren Menge MeOSO_2F liefert spontan ein Gemisch der Carbenkomplexe **2a—2c**, die im Verhältnis 1.7/1.0/1.1 anfallen. Aufgrund ihrer ähnlichen Löslichkeit sind sie nicht auftrennbar, können aber eindeutig anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert werden [1].

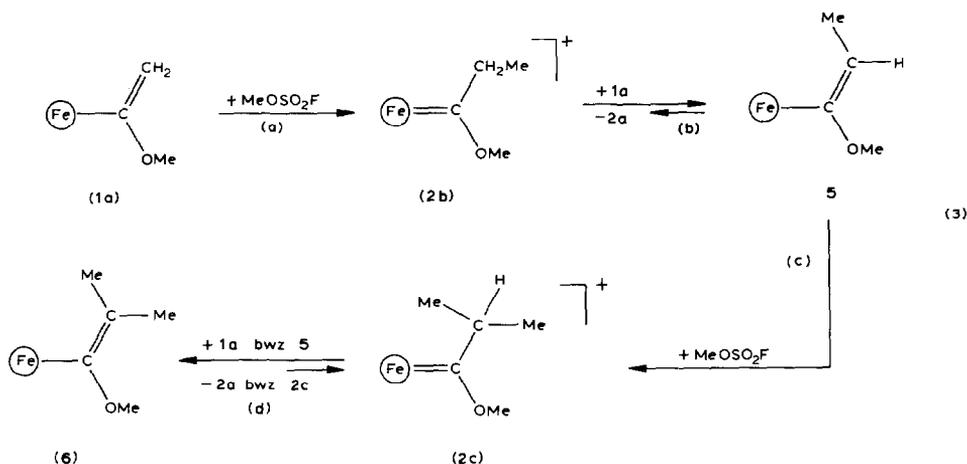
*XI. Mitteilung s. Ref. 1.



Für die Reaktandenpaare **1b**/MeOSO₂F und **1a**/MeI wird eine identische Produktverteilung erhalten, die sich ebensowenig wie die von **1a**/MeOSO₂F durch Variation der Reaktionsparameter verändern lässt. Die Struktur von **3a–3c** und **4a–4c** ist durch spektroskopischen Vergleich mit **2a–2c** zweifelsfrei festlegbar.

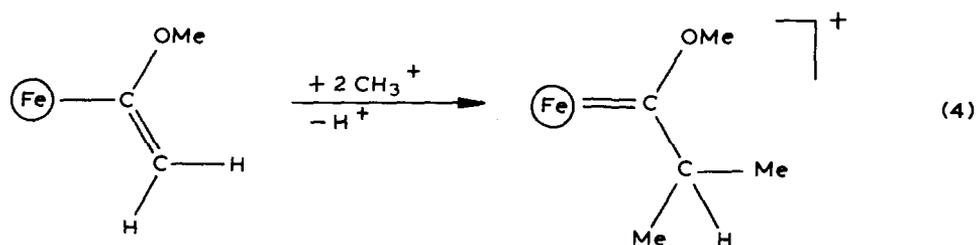
Mechanistisch lässt sich die zunächst überraschende Bildung der drei Carbenkomplexe **2a–2c** über die in Gl. 3 skizzierten Säure/Basegleichgewichte erklären, in denen die Carbenkomplexe als Brönstedtsäuren [3] und die Vinylkomplexe **1a, 5, 6** als korrespondierende Basen fungieren [4].

Einleitender Schritt ist die ursprünglich ausschließlich erwartete Methylierung des β-Kohlenstoffs der Ausgangsverbindung **1a** zum Carbenkomplex **2b**. Dieser



wird jedoch sofort vom Vinylkomplex 1a in die korrespondierende Base 5 überführt, wobei sich 1a in den Carbenkomplex 2a umwandelt. 5 reagiert anschliessend mit MeOSO_2F zu 2c weiter, das ein Endprodukt darstellt und insgesamt aus 1a durch zweifache Methylierung des β -Vinylkohlenstoffs sowie Abstraktion eines Protons hervorgeht. Es ist durchaus denkbar, dass 2c von der Base 1a bzw. 5 weiter zu 6 deprotoniert wird, was allerdings, da 6 in (2) nicht nachweisbar ist, dessen weitere Funktion als Base in einem Prototropiegleichgewicht z.B. b, voraussetzt [5]. Hinweise für diese Annahme ergeben sich aus der Tatsache, dass der Anteil von 2a im isolierten Produktgemisch nahezu doppelt so hoch liegt, wie der von 2b, 2c, d.h. 1a muss ausser in b noch in einem weiteren Reaktionsschritt z.B. d unter Protonenabstraktion reagieren. Bisher kann nicht entschieden werden, ob 2b überwiegend durch Alkylierung von 1a oder Protonierung von 5 entsteht. Die hier für die Kombination 1a/ MeOSO_2F geführte Diskussion lässt sich ohne Einschränkung auf die Reaktionspaare 1a/MeI und 1b/ MeOSO_2F übertragen.

Aufgrund der ausschliesslichen Bildung von Carbenkomplexen in (2) muss die H^+ und CH_3^+ -Addition an den eingesetzten bzw. innerhalb des Reaktionsverlaufs auftretenden Vinylverbindungen ungleich schneller erfolgen als deren Freisetzung aus den korrespondierenden Säuren 2–4(a–c). Ursache ist die hohe Lewis- und Brönstedtbasizität der Vinylkomplexe die, wie aus der spontanen Zweifachmethylierung (Gl. 4) folgt, in der Reihe 6, 5, 1a zunimmt.



Experimentelles

1. Umsetzung von 1a mit MeOSO_2F . Zu einer Lösung von 2.40 g (0.86 mmol) 1a in 25 ml Benzol werden im Verlaufe von 15 min 99 mg (0.86 mmol) MeOSO_2F , gelöst in 5 ml Benzol, getropft. Es fällt spontan ein gelber Niederschlag aus, der nach 24 h Rühren abgetrennt, mit 10 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Er besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus den komplexen Salzen 2a (45%), 2b (26%) und 2c (29%) [1]. Gesamtausbeute 0.31 g (92%). Bei Zugabe von 1a zu einer Lösung von MeOSO_2F in Benzol werden unabhängig von der Zutropfgeschwindigkeit 2a–2c im gleichen Mengenverhältnis erhalten. Analog zu 1. ergibt 1a mit MeI die Carbenkomplexe 3a–3c. Sie besitzen die gleichen spektroskopischen Daten wie 2a–2c [1].

2. Umsetzung von 1b mit MeOSO_2F . 234 mg (0.49 mmol) 1b und 57.0 mg (0.9 mmol) MeOSO_2F ergeben entsprechend 1. ein Gemisch der Salze 4a–4c. Diese sind weder durch Umkristallisation aus CH_3CN /Ether, noch durch Dünnschichtchromatographie (Stationäre Phase: Silikagel, Laufmittel CH_3CN) auf-trennbar. 4a [1]. 4b: $^1\text{H-NMR}$ (CH_3CN): δ (ppm) 7.41 (m, 15H, H_5C_6), 5.03 (d, $^3J(\text{HCFeP})$ 1.40 Hz, 5H, C_5H_5), 4.18 (s, 3H, CH_3O), 3.47 (dq, $^3J(\text{HCCH})$ 6.20 Hz, $^3J(\text{HCMP})$ 1.45 Hz, 2H, CH_2), 1.08 (d, $^3J(\text{HCCH})$ 6.20 Hz, 3H, CH_3). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ 64.17 ppm. $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ 37.89 ppm. IR (CH_3CN): $\nu(\text{CO})$ 1976(s) cm^{-1} . 4c: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) 7.52 (m, 15H, H_5C_6), 4.95 (d, $^3J(\text{HCFeP})$ 1.40 Hz, 5H, C_5H_5), 4.60 (s, 3H, CH_3O), 3.91 (sept, $J(\text{HCCH})$ 6.95 Hz, 1H, CH), 0.67 (d, $^3J(\text{HCCH})$ 6.95 Hz, 3H, CH_3), 0.63 (d, $^3J(\text{HCCH})$ 6.95 Hz, 3H, CH_3). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ 64.70 ppm. $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ 37.89 ppm. IR (CH_3CN): $\nu(\text{CO})$ 1985(s) cm^{-1} .

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. G.G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums. Der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack sei für eine Chemikalienspende gedankt.

Literatur

- 1 G. Grötsch und W. Malisch, *J. Organometal. Chem.*, 246 (1983) C42 (Gleichzeitig II. Mitteilung über Vinyl-Metallkomplexe).
- 2 (a) H. Blau und W. Malisch, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 1063; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 1019; (b) W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 1065; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 1020; (c) W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 690; (d) H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank und C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) C33; (e) H. Blau und W. Malisch, *ibid.*, 235 (1982) C1; (f) S. Voran, H. Blau, W. Malisch und U. Schubert, *ibid.*, 232 (1982) C33; (g) W. Malisch, H. Blau, P. Weickert und K.-H. Griessmann, *Z. Naturforsch., zur Publikation eingereicht*; (h) H. Blau, W. Malisch, K. Blank, C. Krüger und T. Liu, *Angew. Chem.*, zur Publ. eingereicht.
- 3 (a) C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 86 (1968) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 390; (b) E.O. Fischer, *ibid.*, 86 (1974) 651; (c) C.P. Casey, R.A. Boggs und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8947.
- 4 (a) M. Wada, K. Sameshima, K. Nirhiwaki und Y. Kawasaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 793; (b) M. Wada und Y. Koyama, *J. Organometal. Chem.*, 201 (1980) 477.
- 5 Eine Methylierung von 6 unter Reaktionsbedingungen von Gl. 2 ist nicht möglich; W. Malisch und G. Grötsch, unveröffentlicht.