

Preliminary communication

**ZUR REAKTION VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID
MIT YLIDEN**

**XIV*. EISENACYL-PHOSPHOR-YLIDE MIT ELEKTRONENREICHER
ORGANOMETALLGRUPPIERUNG**

ANDREA STASUNIK und WOLFGANG MALISCH*

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

(Eingegangen den 15. Februar 1983)

Summary

Treatment of $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (I) with the phosphines Me_3P and Et_3P under thermal or photochemical conditions yields the novel iron salts $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})\text{Fe}]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Me}$ (IIa), $\text{R} = \text{Et}$ (IIb)) and $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (IIc). The reaction of I and IIa with two mol of the ylide $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ leads to the formation of the ironacyl-ylides $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{L})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$ ($\text{L} = \text{CO}$ (IVa), Me_3P (IVb)). IVa selectively reacts at the "ylidic" carbon with the electrophilic reagents MeI , MeOSO_2F , $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ to give the ironacyl-phosphonium salts $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}(\text{R})\text{PMe}_3]\text{X}$ (Va—Vc), while IVb is partially converted to $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{FeC}(\text{OMe})=\text{CHPMe}_3]\text{SO}_3\text{F}$ (VI) by MeOSO_2F via O-alkylation. $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{PMe}_3]\text{BF}_4$ (IIIa) is obtained together with $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ from I and IVa.

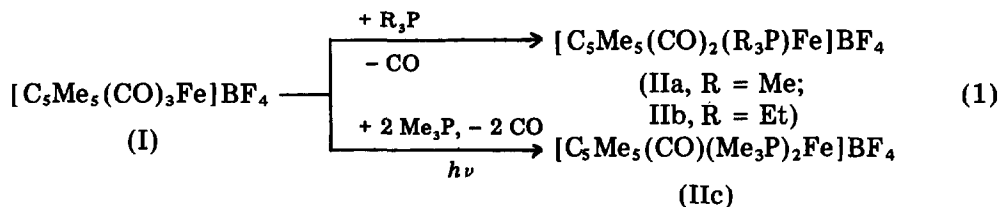
Studien zum Reaktionsverhalten der ambivalenten Eisenacyl-phosphor-ylide $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{R}')=\text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) gegenüber Kohlenstoff-Elektrophilen ergaben eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit der Produktbildung vom elektrophilen Reagenz und der Natur der Substituenten am "ylidischen" Zentrum und am Phosphoratom. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass die Reaktion mit MeI generell unter Alkylierung des Ylidkohlenstoffs zu Eisenacyl-phosphoniumsalzen der allgemeinen Form $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{R}')(\text{Me})\text{PR}_3]\text{I}$ führt [1]. Mit Methylfluorsulfonsäureester wird am Grundkörper ($\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{H}$) ebenfalls C-Alkylierung beobachtet, im Falle des Triethylidenvertreter ($\text{R} = \text{Et}, \text{R}' = \text{Me}$) dagegen ausschliessliche Alkylierung des

*XIII. Mitteilung, s. Ref. 1.

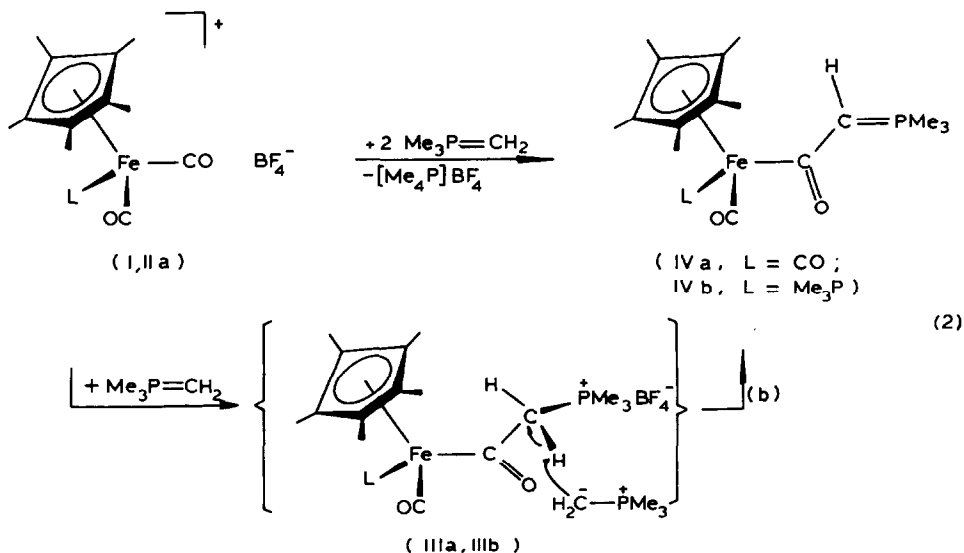
Acylsauerstoffs und Bildung des Phosphoniovinyl-Eisenkomplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{OMe})=\text{C}(\text{Me})\text{PEt}_3]\text{SO}_3\text{F}$. Die Ylide mit $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ bzw. $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{H}$ liefern ein Gemisch von C- und O-alkylierter Verbindung [1]. Für die O-Alkylierungsprodukte ist laut Röntgenstrukturanalyse die Ausbildung einer Phosphoniovinyl-Einheit durch π -Wechselwirkung zwischen dem "Ylidkohlenstoff" und dem metallgebundenen sp^2 -Kohlenstoff ausserordentlich begünstigt [1]. Eine ähnliche Bindungssituation wird bei den Eisenacyl-phosphor-yliden angetroffen [2].

In Fortführung dieser Arbeiten haben wir uns jetzt mit der Frage beschäftigt, inwieweit sich Veränderungen an der Organoeisengruppierung, wie z.B. der Ersatz von Cyclopentadienyl-Einheit und Kohlenmonoxid durch die "besseren" Donorliganden C_5Me_5 und R_3P auf die strukturellen Verhältnisse und das ambidente Verhalten der Eisenacylphosphor-ylide auswirken.

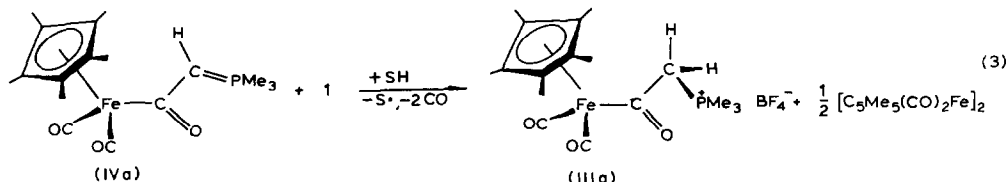
Die zur Darstellung dieser Vertreter mit elektronenreicher Eisengruppierung nach einem mehrfach erprobten Syntheseweg [3a-e] benötigten Eisenkationen sind aus dem Eisen-Dimeren $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ durch Umsetzung mit HBF_4 und Propionsäureanhydrid [4], sowie weitere Reaktion des dabei erhaltenen Salzes $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ (I) [5] mit Trialkylphosphanen zugänglich. I tauscht bereits bei Raumtemperatur einen CO-Liganden gegen Me_3P oder Et_3P aus. Die Einführung eines weiteren Me_3P -Liganden verlangt photochemische Aktivierung.



I und IIa, die wie IIb, IIc, gelbe, luftstabile Salze darstellen, reagieren als Suspension in Pentan glatt mit zwei Mol Trimethyl(methylen)phosphoran zu den Metallacyl-yliden IVa, IVb [6] (Gl. 2).



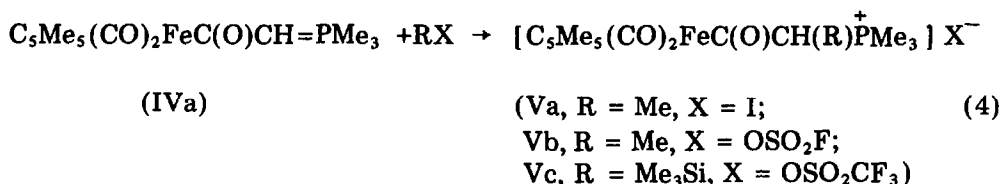
Die Primäraddukte IIIa, IIIb sind wie bei der Umsetzung der $C_5H_5(CO)_2(L)Fe$ -Kationen [1] nicht in Substanz fassbar, obwohl die Acidität der Wasserstoffatome am Brückenkohlenstoff stark reduziert ist. IIIa kann aber nach Gl. 3 aus I und IVa aufgebaut werden, wobei durch Redoxreaktion zunächst die Radikalzwischenstufe $C_5Me_5(CO)_2FeC(O)\dot{C}HPMe_3$ entstehen dürfte, die sich durch Addition von Solvenswasserstoff stabilisiert.



IV a bildet sich ausserdem bei der Einwirkung des silylierten Ylids $Me_3P=C(H)SiMe_3$ auf I. Als weitere Produkte entstehen das Phosphoniumsalz $[Me_3PCH_2-SiMe_3]BF_4$ und das Ylid $Me_3P=C(SiMe_3)_2$ [7]. Demnach entsilyliert das Ausgangsyld die primäre Adduktstufe $C_5Me_5(CO)_2FeC(O)CH(SiMe_3)PMe_3$ zu IVa und yliert anschliessend das dabei gebildete Salz $[Me_3PCH(SiMe_3)_2]BF_4$ um.

Die im Vergleich zu den entsprechenden $C_5H_5(CO)(L)Fe$ -substituierten Systemen stark niederfrequente Verschiebung der $\nu(C(O))$ -Bande der Acylfunktion von IVa, IVb ($1470, 1431 \text{ cm}^{-1}$) und die Tieffeldlage der ^{13}C -NMR-Resonanz des Acylkohlenstoffs von IVa (217.0 ppm) weisen auf einen verstärkten Elektronentransfer vom Metall zur Acylfunktion hin [8], was eine weitere Erhöhung der anionischen Aktivität des Acylsauerstoffs zur Folge haben sollte.

Trotzdem reagiert IVa mit MeI , $MeOSO_2F$ und $Me_3SiOSO_2CF_3$ ausschliesslich zu den Eisenacyl-phosphoniumsalzen Va–Vc, die aus einem Angriff des Elektrophils an der "Ylidfunktion" hervorgehen und mit den Primäraddukten IIIa, IIIb strukturverwandt sind.



Erst IVb, dessen Acylsauerstofffunktion noch stärker negativiert ist, ergibt mit $MeOSO_2F$ in geringen Mengen das O-Alkylierungsprodukt $[C_5Me_5(CO)_2(Me_3P)FeC(OMe)=CHPMe_3]SO_3F$ (VI), das von den Hauptprodukten $[C_5Me_5(CO)(Me_3P)Fe]SO_3F$ und $[Et_2PMe_2]SO_3F$ nicht abtrennbar ist. Demnach unterliegt auch IVb einer bevorzugten C-Methylierung zum Eisenacyl-phosphoniumsalz $[C_5Me_5(CO)(Me_3P)FeC(O)CH(Me)PMe_3]SO_3F$ jedoch aufgrund der geringen Elektrophilie des Acylkohlenstoffs bereits bei Raumtemperatur unter Lösen der $C(O)-C(Me)$ -Bindung zum isolierten Eisensalz und dem Ylid $Me_3P=C(H)Me$ zerfällt. Letzteres wird nach Isomerisierung zu $EtMe_2P=CH_2$ von $MeOSO_2F$ quartärisiert.

Insgesamt zeigen diese Befunde, dass sich die nucleophile Aktivität des Acylsauerstoffs von Metallacyl-yliden durch Erhöhung der Metallelektronendichte deutlich steigern lässt. Für IVb findet sich im Vergleich zu den Yliden $C_5R_5Cp-(CO)_2FeC(O)CH=PMe_3$ ($R = H, Me$) zumindest partielle O-Alkylierung, die allerdings von wesentlich geringerem Ausmass ist als bei den eingangs vorgestellten Vertretern mit Ethyl-substituiertem Ylidphosphor. Es muss daher angenommen werden, dass diese Massnahme teilweise auch die Phosphoniovinyl- zugunsten der Acylylid-Struktur abbaut und damit die Reaktivität des β -Kohlenstoffs erhöht. Für diese Interpretation spricht auch der leichte Zerfall von IVa, IVb in die Acetyl-Eisenverbindung $C_5Me_5(CO)(L)FeC(O)Me$ ($L = CO, Me_3P$), der unter Spaltung der C(Acyl)–C(Ylid)-Bindungseinheit abläuft [9].

Experimentelles

1. *Ila–Ilc*: Ausb. 82% Ila/71% Iib/81% Iic in Form gelber (Ila, Iib) bzw. gelbbrauner (Iic) Kristalle. Schmp. 238°C (Zers.)/249°C/214°C (Zers.). 1H -NMR (CH_2Cl_2): δ 1.90 (d, $^4J(HCCFeP)$ 0.81 Hz, 15H, $(H_3C)_5C_5$), 1.58 (d, $^2J(HCP)$ 10.2 Hz, 9H, H_3CP)/ δ 1.99 (d, $^4J(HCCFeP)$ 0.68 Hz, 15H, $(H_3C)_5C_5$), 1.98 (m, 6H, H_2CP), 1.25 (m, 9H, CH_3CH_2)/ δ 1.81 (t, $^4J(HCCFeP)$ 0.58 Hz, 15H, $(H_3C)_5C_5$), 1.51 (vt, N 9.2 Hz, 18H, H_3CP). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 28.3/56.5/22.6. IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 2024(vs), 1988(vs)/2025(vs), 1982(vs)/1946(s) cm^{-1} . Δ_{mol} ($mol^{-1} cm^2 S$) in Acetonitril: 128 (c 1.89×10^{-4} mol/l)/131 (c 1.83×10^{-4} mol/l)/201 (c 1.78×10^{-4} mol/l). Gef. C, 43.70; H, 5.81. $C_{15}H_{24}BF_4FeO_2P$ (409.98) ber.: C, 43.95; H, 5.90%/Gef. C, 47.19; H, 6.78. $C_{18}H_{30}BF_4FeO_2P$ (452.05) ber.: C, 47.83; H, 6.69%/Gef. C, 43.60; H, 7.38. $C_{17}H_{33}BF_4FeOP_2$ (458.05) ber.: C, 43.58; H, 7.26.

2. *Dicarbonyl*(η^5 -*pentamethylcyclopentadienyl*)[η^1 -*trimethylphosphoranyliden*]*acetyl*]eisen(II) (*IVa*). Zur Suspension aus 553 mg (1.53 mmol) I und 25 ml Pentan wird bei $-60^\circ C$ unter Rühren eine Lösung aus 275 mg (3.06 mmol) $Me_3P=CH_2$ in 10 ml des gleichen Solvens getropft. Man lässt 2 h bei $-60^\circ C$ rühren und erwärmt dann langsam auf Raumtemperatur. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende gelbe Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen. Unlösliches $[Me_4P]BF_4$ (280 mg (97%)) wird abgefrittet, die orangefarbene Benzollösung bis auf 3 ml eingengt und IVa durch Zugabe von 15 ml Pentan gefällt. Ausb. 420 mg (76%). Hellgelbes Pulver. Schmp. $178^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR (C_6H_6): δ 3.49 (d, $^2J(HCP)$ 39.0 Hz, 1H, HC), 1.90 (s, 15H, $(H_3C)_5C_5$), 0.98 (d, $^2J(HCP)$ 13.0 Hz, 9H, H_3CP). ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 219.2 (s, CO), 217.0 (C(O), verbreitert), 94.42 (s, $(H_3C)_5C_5$), 60.61 (d, $J(CP)$ 75.5 Hz, C=P), 12.83 (d, $J(CP)$ 50.3 Hz, H_3CP), 9.85 (s, $(H_3C)_5C_5$). ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ -11.4 . IR (C_6H_6): $\nu(CO_s)$ 1977(vs), $\nu(CO_{as})$ 1915(vs), $\nu(C(O))$ 1470(m) cm^{-1} . Gef. C, 55.37; H, 7.01. MS (70 eV): 336 ($M - CO$) $^+$. $C_{17}H_{27}FeO_3P$ (364.21) ber.: C, 56.06; H, 6.92%.

3. *Carbonyl*(η^5 -*pentamethylcyclopentadienyl*)(*trimethylphosphan*)[η^1 -(*trimethylphosphoranyliden*)*acetyl*]eisen(II) (*IVb*): 325 mg (0.79 mmol) Ila und 143 mg (1.58 mmol) $Me_3P=CH_2$ werden wie vorstehend in 40 ml Pentan umgesetzt. Nach Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum, Aufnehmen des orangegelben Rückstandes in 5 ml Benzol und Abtrennen von 139 mg (98%) $[Me_4P]BF_4$ wird das Filtrat mit 10 ml Pentan versetzt. Nach 12 h Kühlen auf

-20°C kristallisieren 235 mg (72%) IVb, die nach zweimaligem Waschen mit je 5 ml Pentan und Trocknen im Vakuum analysenrein sind. Schmp. 123°C. ¹H-NMR (C₆H₆): δ 3.78 (d, ²J(HCP) 42.3 Hz, 1H, HC), 1.95 (d, ⁴J(HCCFeP) 0.6 Hz, 15H, (H₃C)₅C₅), 1.37 (d, ²J(HCP) 8.6 Hz, 9H, H₃CPFe), 1.06 (d, ²J(HCP) 14.0 Hz, 9H, H₃CP=C). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ 38.4 (d, ⁴J(PFeCCP) 8.93 Hz, H₃CPFe), -16.9 (d, H₃CP=C). IR (C₆H₆): ν(CO) 1873(vs), ν(C(O)) 1431(m) cm⁻¹. Gef. C, 54.79; H, 8.48. MS (70 eV): 384 (M - CO)⁺. C₁₉H₃₄FeO₂P₂ (412.38) ber.: C, 55.35; H, 8.31%.

4. *Dicarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)[η¹-trimethylphosphonio]acetyl]eisen(II)-tetrafluoroborat (IIIa)*: Eine Suspension aus 278 mg (0.77 mmol) IVa in 50 ml THF wird mit 278 mg (0.77 mmol) I versetzt und das Reaktionsgemisch 8 h am Rückfluss gekocht. Die intensiv rot gefärbte Lösung enthält den Zweikernkomplex [C₅Me₅(CO)₂Fe]₂ (205 mg, 54%). Der unlösliche Rückstand wird abgefrittet, mehrmals mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 146 mg (42%). Gelbes Pulver. Schmp. 163°C (Zers.). ¹H-NMR (CD₃CN): δ 3.97 (d, ²J(HCP) 10 Hz, 2H, CH₂), 1.82 (s, 15H, (H₃C)₅C₅), 1.72 (d, ²J(HCP) 14.8 Hz, 9H, H₃CP). ³¹P-NMR (CD₃CN): δ 18.46. IR (CH₃CN): ν(CO_s) 2005(vs), ν(CO_{as}) 1954(vs), ν(C(O)) 1610(s) cm⁻¹. Gef. C, 44.78; H, 5.80. C₁₇H₂₆BF₄FeO₃P (452.02) ber.: C, 45.17; H, 5.79%.

5. *Va—Vc*: Zu einer Suspension von 132 mg (0.36 mmol)/253 mg (0.69 mmol)/100 mg (0.27 mmol) IVa tropft man 51 mg (0.36 mmol) MeI/79 mg (0.69 mmol) MeOSO₂F/61 mg (0.27 mmol) Me₃SiOSO₂CF₃, gelöst in 10 ml Pentan. Nach vollständiger Zugabe wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, der gelb gefärbte Niederschlag abgefrittet, mehrmals mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird aus CH₂Cl₂/Et₂O (1/2) umkristallisiert. Ausb. 157 mg (86%)/274 mg (83%)/147 mg (93%). Schmp. 182°C (Zers.)/163°C (Zers.)/137°C (Zers.). ¹H-NMR (CD₃CN): δ 3.80 (dq, ²J(HCP) 10.2 Hz, ³J(HCCP) 19.2 Hz, 1H, HC), 1.72 (d, ²J(HCP) 14.8 Hz, 9H, H₃CP), 1.71 (s, 15H, (H₃C)₅C₅), 1.24 (dd, 3H, CH₃CH)/3.78 (dq, ²J(HCP) 10.0 Hz, ³J(HCCP) 19.4 Hz, 1H, HC), 1.78 (s, 15H, (H₃C)₅C₅), 1.74 (d, ²J(HCP) 15.0 Hz, 9H, H₃CP), 1.21 (dd, 3H, CH₃CH)/1.92 (d, ²J(HCP) 13.8 Hz, 9H, H₃CP), 1.85 (s, 15H, (H₃C)₅C₅), 1.51 (d, ²J(HCP) 24.4 Hz, 1H, HC), 0.05 (s, 9H, H₃CSi). ³¹P-NMR (CD₃CN): δ 25.8/26.5/18.4. IR (CH₃CN): ν(CO_s) 2002(vs), ν(CO_{as}) 1952(vs), ν(C(O)) 1603(m)/ν(CO_s) 2003(vs), ν(CO_{as}) 1951(vs), ν(C(O)) 1601(m)/ν(CO_s) 2005(vs), ν(CO_{as}) 1952(vs), ν(C(O)) 1603(m) cm⁻¹. Gef. C, 42.48; H, 5.12. C₁₈H₂₈FeIO₃P (506.14) ber.: C, 42.72; H, 5.58%/Gef. C, 45.22; H, 5.96. C₁₈H₂₈FFeO₆SP (478.30) ber.: C, 45.20; H, 5.90%/Gef. C, 42.43; H, 5.07. C₂₁H₃₄F₃FeO₆SP (586.47) ber.: C, 43.01; H, 5.84%.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 W. Malisch, H. Blau, K. Blank, C. Krüger und T. Liu, *Angew. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 2 H. Blau, W. Malisch, K. Blank, S. Voran und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) C33.

- 3 (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, *Chem. Ber.*, im Druck; (c) S. Voran, H. Blau, W. Malisch und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **232** (1982) C33; (d) H. Blau, W. Malisch und P. Weickert, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 1488; (e) W. Malisch, H. Blau, P. Weickert und K.H. Griessman, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 4 Nach diesem Verfahren wurde bereits $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ hergestellt; H. Werner und K. Leonhard, unveröffentlicht. I: Schmp. $>350^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ 2.08 ppm (CH_3); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2101(vs), 2041(vs); $\nu(\text{BF})$ 1055(vs) cm^{-1} . Λ_{mol} ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^2\text{S}$): 158,2 (c 1.8×10^{-4} mol/l). Gef.: C, 43.53; H, 4.55. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BF}_4\text{FeO}_3$ (361.91) ber.: C, 43.14; H, 4.42%.
- 5 Die Synthese von $[\text{C}_2\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{Fe}]\text{PF}_6$ durch Hochdruckcarbonylierung von $\text{C}_2\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{FeBr}$ beschrieben kürzlich D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, **226** (1982) C52.
- 6 IVa, IVb bilden sich in THF nur in stark untergeordnetem Masse. Als Hauptprodukte werden $[\text{C}_2\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und $\text{C}_2\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{FeH}$ erhalten.
- 7 Ausserdem entsteht in geringen Mengen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. Die hieraus ableitbare Bildung eines Phosphoranlylidenvinylidenkomplexes $[\text{C}_2\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{C}=\text{C}=\text{PMe}_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$ liess sich bisher nicht nachweisen.
- 8 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$: $\nu(\text{C}(\text{O}))$ 1510 cm^{-1} ; $\delta(\text{C}(\text{O}))$ 277.6 ppm. $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$: $\nu(\text{C}(\text{O}))$ 1450 cm^{-1} .
- 9 A. Stasunik und W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.