

Preliminary communication

CHEMISCHE UND STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG EINES EISENACYLPHOSPHORYLIDS

HERBERT BLAU, WOLFGANG MALISCH*, SIEGFRIED VORAN, KONRAD BLANK und CARL KRÜGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland 8700 Würzburg (Deutschland) und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 4330 Mühlheim Ruhr 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 10. September 1980)

Summary

[Cp(CO)₃Fe]BF₄ reacts with Me₃P=CHSiMe₃ to give Cp(CO)₂FeC(O)CH=PMe₃ (III), [Me₃PCH₂SiMe₃]BF₄ and Me₃P=C(SiMe₃)₂ via ylidic attack at the carbonyl carbon, transylidation and H/SiMe₃-exchange. III is converted with HCl, MeI and Me₃SiCl to the ironacyl-phosphonium salts [Cp(CO)₂FeC(O)-CHRPMe₃]X (IVa–IVc). The X-ray structure analysis of III reveals an extensive electronic transfer of the ylidic charge to the acyl carbon. This transfer is reduced in favor of a metal–carbon (*d*→*p*)π interaction in the thermolabile ylide Cp(CO)(PPhMe₂)FeC(O)CH=PMe₃ (V).

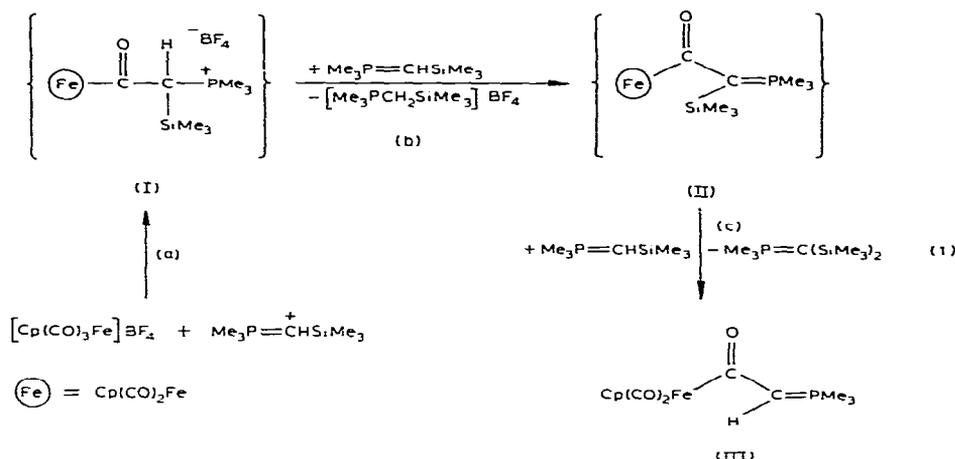
Die neutralen Metallcarbonyle M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) und Fe(CO)₅ reagieren mit Me₃P=CHSiMe₃ [1] zu den Trimethylsiloxy(phosphorylid)carben-Komplexen (CO)_{n-1}M=C(OSiMe₃)CH=PMe₃. Addition der Ylidfragmente Me₃PCH und SiMe₃ an metallkoordiniertes Kohlenmonoxid verläuft unter Ylidanlagerung am Carbonylkohlenstoff und Übertragung der Silylgruppe vom Ylidkohlenstoff auf den Sauerstoff der gebildeten Acyleinheit [2].

Um zu prüfen, ob sich dieses Reaktionsprinzip auch zur Darstellung kationischer Ylidcarbenkomplexe ausnützen lässt, wurde [Cp(CO)₃Fe]BF₄, dessen Fähigkeit zur Ylidaddition nachgewiesen ist [3,4] mit Me₃P=CHSiMe₃ umgesetzt. Quantitative Reaktion erfordert drei Äquivalente Ylid. Isoliert werden das Eisenacylylid (III), [Me₃PCH₂SiMe₃]BF₄ und Me₃P=C(SiMe₃)₂. Entsprechend dieser Produktbildung schliesst sich der primären Ylidaddition (a) zu I nicht eine Silylwanderung sondern eine Deprotonierung (b) durch ein

*Korrespondenzautor.

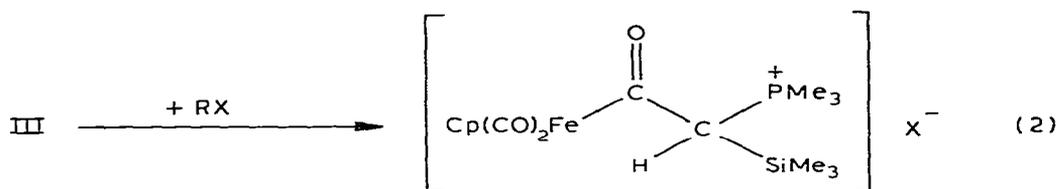
**Röntgenstrukturanalyse.

zweites Mol Ylid zu II an, das dann mit weiterem $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ unter H/SiMe_3 -Austausch (c) zu III abreagiert [5].



Die Einwirkung von 2 Mol $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ auf das nach Gl. 2 dargestellte silylierte Eisenacyl-Phosphoniumsalz $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{HC}(\text{SiMe}_3)\text{PMe}_3]^+\text{Cl}^-$ (IVc), dessen Kationteil mit dem des Intermediats I identisch ist, liefert die gleiche Produktverteilung, was die Teilschritte (b) und (c) belegt. Überraschend ist die leichte Übertragung der Silylgruppe auf $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$, die sterische Gründe hat*. Ausserdem dürfte hierbei die Acylfunktion assistieren.

Die glatte Reaktion von III mit HCl , MeI und Me_3SiCl zu den Eisenacyl-Phosphoniumsalzen (IVa–IVc) bestätigt den Ylidcharakter des Trimethylphosphoranylidenacetyl-Liganden.



IVa : R = H, X = Cl ; Schm. p. 157 °C ;

IVb : R = Me, X = I ; Schm. p. 191 °C ;

IVc : R = Me_3Si ; X = Cl ; Schm. p. 127 °C ;

IVc ist im Vergleich zu IVa, IVb aus den bereits für das korrespondierende Ylid II diskutierten Gründen ausserordentlich temperaturempfindlich.

Kohlenmonoxid lässt sich in III weder thermisch noch photochemisch gegen PMe_3 austauschen, ausserdem ist die Acylfunktion inert gegenüber einem carbanionischen Angriff von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$. Beides ist für Metallacylverbindungen ungewöhnlich [6,7] und deutet auf eine ausgeprägten Wechselwirkung des ylidischen Carbanions mit der Acylfunktion in III hin. Dies wird durch die

*Elektronisch sollte der Silylsubstituent die Ylidfunktion stabilisieren. Modellbetrachtungen zeigen aber, dass sich die SiMe_3 - und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Gruppierung in III räumlich sehr nahe kommen.

Röntgenstrukturanalyse* von III bestätigt, die mit 1.391(1) Å einen relativ kurzen Abstand für die zentrale $C_{Acyl}-C_{Ylid}$ -Bindung liefert** an der die PMe_3 - und die $Cp(CO)_2Fe$ -Gruppierung eine *trans*-Stellung einnehmen (Fig. 1).

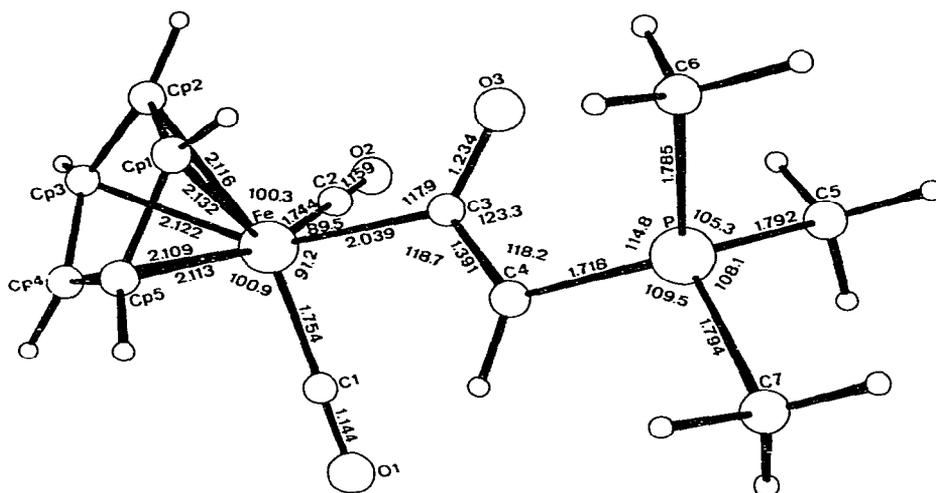
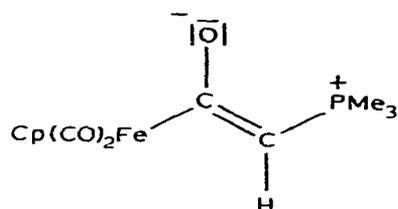


Fig. 1. Molekülstruktur von $Cp(CO)_2FeC(O)CH=PMe_3$ mit Bindungsabständen und Winkeln.

Die angenäherte Planarität des Bindungssystems $Fe-C_3-(O-C_4-P)$ (Torsionswinkel 8° , max. Abweichung von der Ebene 0.07 Å) sowie die um 0.05 Å aufgeweitete $P-C_{Ylid}$ -Bindung [8] wie auch die Verkürzung der $P-CH_3$ -Bindungen um etwa 0.08 Å weisen auf eine Beteiligung der Phosphonium-enolatplattform am Grundzustand von III hin.



Ein Elektronentransfer von Metall zur Acylfunktion tritt demgegenüber in den Hintergrund. Mit $2.039(1)$ Å liegt der Abstand $Fe-C_{acyl}$ an der oberen Grenze bekannter Werte [9] für $Fe-C(sp^2)$ -Bindungen. Diese Wechselwirkung gewinnt erst im Falle der stärker donierenden $Cp(CO)(PPhMe_2)Fe$ -Gruppierung an Bedeutung, die sich auf dem Wege der Addition/Umylidierung ausgehend

*Zelldaten: a 10.721(3), b 10.293(3), c 12.329(3) Å, β $93.84(2)^\circ$, V 1357.47 Å³, Raumgruppe $P2_1/a$, $Z = 4$, d_c 1.438 g cm⁻³, 3912 Reflexe (λ 0.71069 Å) davon 1002 unbeobachtet (2σ); $R = 0.036$, $R_w = 0.040$ (247 Parameter). Atomlagekoordinaten sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

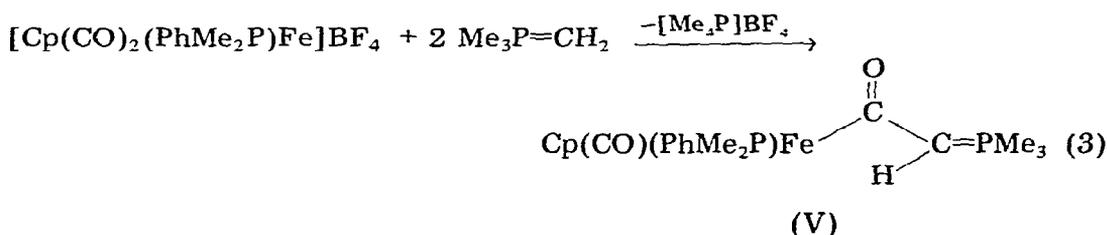
**Der gefundene Wert entspricht dem $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Abstand aromatischer Systeme.

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN ($\times 10^4$)

Atom	x	y	z
Fe	2151(1)	4956(1)	3288(1)
P	2299(1)	1224(1)	1281(1)
O(1)	-23(1)	3725(2)	4113(1)
O(2)	567(1)	6654(2)	1914(1)
O(3)	2408(1)	4057(1)	1142(1)
C(1)	842(1)	4189(2)	3781(1)
C(2)	1206(2)	5966(2)	2448(1)
C(3)	2195(1)	3646(2)	2052(1)
C(4)	2049(1)	2335(2)	2283(1)
C(5)	1239(2)	1374(4)	101(2)
C(6)	3823(2)	1277(3)	782(2)
C(7)	2159(4)	-387(3)	1810(4)
Cp(1)	4109(1)	4571(3)	3429(2)
Cp(2)	3896(2)	5896(3)	3207(2)
Cp(3)	3260(2)	6427(3)	4078(2)
Cp(4)	3080(2)	5449(4)	4793(2)
Cp(5)	3584(2)	4280(3)	4407(2)
HC(4)	1884(21)	1906(28)	2936(17)
H(1)C(5)	423(26)	1111(32)	319(19)
H(2)C(5)	1233(27)	2277(35)	-111(22)
H(3)C(5)	1472(23)	732(35)	-435(19)
H(1)C(6)	3902(25)	2066(36)	479(21)
H(2)C(6)	4451(22)	1135(29)	1362(16)
H(3)C(6)	3935(23)	618(33)	218(19)
H(1)C(7)	2874(28)	-394(35)	2459(22)
H(2)C(7)	1342(29)	-418(38)	2061(23)
H(3)C(7)	2294(23)	-917(35)	1252(19)
HCp(1)	4536(21)	3876(30)	2980(16)
HCp(2)	4112(19)	6316(28)	2536(15)
HCp(3)	3014(23)	7288(32)	4113(19)
HCp(4)	2686(21)	5489(30)	5445(17)
HCp(5)	3557(22)	3457(29)	4740(17)

von $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPhMe}_2)\text{Fe}]\text{BF}_4$ und Me_3PCH_2 an der Acylfunktion einführen lässt*.



In V erscheint die $\nu(\text{C}(\text{O}))$ -Bande gegenüber III um 20 cm^{-1} zu niederen Wellenzahlen verschoben. Die hieraus ableitbare zusätzliche elektronische Belastung der $\text{C}(\text{O})$ -Einheit bedingt eine äusserst labile $\text{C}_{\text{Acyl}}-\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Bindung. V wandelt sich bereits bei Raumtemperatur in $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPhMe}_2)\text{FeC}(\text{O})\text{Me}$ um. Der Mechanismus dieser Zerfallsreaktion sowie der Verbleib der $\text{Me}_2\text{P}=\text{CH}$ -Einheit werden zur Zeit studiert.

*III ist nach gleichem Muster zugänglich. Nach diesem Reaktionsprinzip wurde bereits $\text{Ph}_2\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ dargestellt. Vgl. Ref. 4.

Experimenteller Teil

η^1 -Trimethylphosphoranylidenacetyl-dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen (III). In 60 ml THF suspendiertes $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$ 2.14 g (7.33 mmol) wird bei -30°C unter Rühren mit 3.57 g (21.99 mmol) $\text{Me}_3\text{PCHSiMe}_3$, in 20 ml THF, versetzt. Es wird 2 h bei -20°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und hellgraues $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{SiMe}_3]\text{BF}_4$ (1.43 g (78%) Schmp. 237°C) abgetrennt. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene gebracht und der ölige, rotbraune Rückstand mit 20 ml Toluol extrahiert. Nach Zusatz von 40 ml Pentan und Abkühlen auf -30°C kristallisiert III in Form bernsteinfarbener Quader. Ausbeute 1.44 g (67%); Schmp. 93°C . Aus der Lösung wird $\text{Me}_3\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ gewonnen und spektroskopisch identifiziert. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , int. Stand. δ (ppm) 7.25): δ 4.74 (s, 5H, C_5H_5); δ 3.55 (d, 1H, $\text{HC}=\text{P}$, $^2J(\text{HCP})$ 37 Hz); δ 0.97 (d, 9H, CH_3P , $^2J(\text{HCP})$ 14 Hz). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , H_3PO_4 ext.) δ -10.2 . $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS int.): δ 218.9 (s, CO), δ 86.6 (s, C_5H_5), δ 12.6 (d, CH_3P , $J(\text{CP})$ 57.4 Hz). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1995vs, 1930vs; $\nu(\text{C}(\text{O}))$ 1510m cm^{-1} . Gef. C, 48.78; H, 5.25. Molmasse $[\text{M} - \text{CO}]^+$ 266. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FeO}_3\text{P}$ (294.07) ber.: C, 49.01; H, 5.14%.

$[\eta^1$ -Trimethylphosphonium(trimethylsilyl)acetyl-dicarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)]chlorid (IVa) 0.57 g (1.95 mmol) III werden in 20 ml Benzol bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit 0.21 g (1.95 mmol) Me_3SiCl , gelöst in 10 ml des gleichen Solvens, versetzt. Der feine hellgelbe Niederschlag wird nach 2stdg. Rühren abgefrittet, dreimal mit je 10 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.67 g (84.9%); Schmp. 127°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , int. Stand.: δ 1.93): δ 5.09 (s, 5H, C_5H_5); δ 4.35 (d, 1H, HC , $^2J(\text{HCP})$ 37 Hz); δ 1.81 (d, 9H, CH_3P , $^2J(\text{HCP})$ 14.4 Hz); δ 0.06 (s, 9H, CH_3Si). IR (CH_3CN): $\nu(\text{CO})$ 2025s, 1974vs(br); $\nu(\text{C}(\text{O}))$ 1628m. Gef. C, 42.70; H, 6.78. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClFeO}_3\text{PSi}$ (402.7) ber.: C, 44.73; H, 6.00%.

η^1 -Trimethylphosphoranylidenacetyl-carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dimethylphenylphosphan)eisen(II) (V): 1.08 g (2.68 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{PhP})\text{Fe}]\text{BF}_4$ suspendiert in 40 ml THF werden bei -40°C innerhalb von 1 h mit 0.46 g (5.34 mmol) Me_3PCH_2 in 20 ml THF versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird $[\text{Me}_4\text{P}]\text{BF}_4$ (0.32 g (68%)) abgefrittet, die Reaktionslösung im Vakuum bis zur Trockene eingeengt, der dunkelbraune Rückstand mit 20 ml Benzol aufgenommen und der Extrakt mit 20 ml Pentan versetzt. Bei -10°C kristallisiert schwarzes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeFe}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{PhP})\text{Cp}$, das abgetrennt wird. Nach Versetzen mit weiteren 20 ml Pentan und Abkühlen auf -30°C werden 0.40 g (38%) $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_2\text{PhP})\text{FeC}(\text{O})\text{CHPMe}_3$ (V) in Form brauner Kristalle isoliert, die laut spektroskopischer Analyse mit ca. 10% $\text{Cp}(\text{CO})\text{-(Me}_2\text{PhP)FeC}(\text{O})\text{Me}$ verunreinigt sind, das aus V bei 25°C entsteht. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , int. Stand. δ 7.25): δ 7.45 (m, 5H, C_6H_5); δ 4.57 (d, 5H, C_5H_5 , $^3J(\text{HCP})$ 2 Hz); δ 4.05 (d, 1H, $\text{CH}=\text{P}$, $^2J(\text{HCP})$ 40 Hz); δ_1 1.97 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{P}(\text{Fe})$, $^2J(\text{HCP})$ 10 Hz), δ_2 1.70 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{P}(\text{Fe})$, $^2J(\text{HCP})$ 10 Hz); δ 1.10 (d, 9H, $\text{CH}_3\text{P}=\text{C}$, $^2J(\text{HCP})$ 13.2 Hz). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1901vs; $\nu(\text{C}(\text{O}))$ 1490m(br) cm^{-1} .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Der Höchst AG, Werk Knapsack für eine Chemikalienspende.

Literatur

- 1 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 1032.
- 2 W. Malisch, H. Blau und S. Voran, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 827; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17** (1978) 780.
- 3 L. Weber, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 69.
- 4 L. Knoll, *J. Organometal. Chem.*, **152** (1978) 311.
- 5 H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 83; **103** (1970) 3448.
- 6 W. Malisch und H. Rössner, unveröffentlicht.
- 7 W. Malisch, H. Blau und F.J. Haaf, *Chem. Ber.*, zur Publ. eingereicht.
- 8 D.E.C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1974, p. 413; J.J. Daly in J.D. Dunitz and J.A. Ibers (Eds.), *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. II, Wiley, New York, 1970, p. 213.
- 9 C. Krüger, B.L. Barnett und D. Brauer in E.A. Koerner von Gustorf, F.W. Grevels and I. Fischler (Eds.), *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1978.