

### Preliminary communication

## REAKTIONEN VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID MIT YLIDEN

### XVII\*. DARSTELLUNG EINES MOLYBDÄN- UND WOLFRAMKOMPLEXES MIT $\eta^3$ -GEBUNDENEM TRIMETHYLSILOXYBUTENON-LIGANDEN DURCH SILYLIERUNG DER PHOSPHONIUM-METALL-ENOLAT-VORSTUFE

GEORG GRÖTSCH, WOLFGANG MALISCH\* und HERBERT BLAU

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

(Eingegangen den 3. Mai 1983)

#### Summary

The reaction of the phosphonium metallates  $\text{Me}_4\text{P}[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\overline{\text{M}}\text{C}(\text{O})=\text{CHC}(\text{O})\text{R}']$  ( $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Et}$  (**1a**);  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$  (**1b**)) with the silylating reagent  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  yields the neutral complexes  $\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\overline{\text{M}}\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{R}$  (**2a**, **2b**) bearing a chelating O(2), C(4)-trimethylsiloxybutenone ligand. The structure of the new compounds is established by the IR,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra.

Kürzlich wurde gefunden, dass die Reaktion der Alkyl-Metallkomplexe  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WEt}$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{MoMe}$  mit dem Phosphorylid  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  zu der ungewöhnlichen Kopplung von zwei Carbonyl-Liganden, der metall-gebundenen Alkylgruppe und einem ylidischen CH-Fragment führt [1]. Als Produkte werden gemäss Gl. 1 die Phosphonium-metallate **1a**, **1b** gewonnen, deren Anion einen aus der Enolform des Acetessigaldehyds abgeleiteten Chelatliganden enthält. Dieser baut sich aus dem durch Ylid-Addition am Carbonylkohlenstoff und Umylidierung primär entstehenden, extrem kurzlebigen Phosphonium-metallat A durch die folgenden Reaktionsschritte auf:

1. CO-Insertion in eine Metall-Kohlenstoffbindung unter Assistenz der C(O)- oder C=C-Einheit der Phosphonioenolat-Gruppierung.
2. Übertragung der Acylgruppierung auf den P-gebundenen  $\beta$ -Vinylkohlenstoff

\*XVI. Mitteilung, s. Ref. 1. Vorgestellt auf dem XII. Leeds-Sheffield Meeting on Organometallic Chemistry and Catalysis (Sheffield 1983).



6.38 bzw. 5.98 ppm [5] und der niedere  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Wert der Ketofunktion, der die Koordination über den Sauerstoff absichert. Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von **2a**, **2b** zeigt den für metallkoordiniertes Trimethylphosphan typischen Verschiebungswert mit der bekannten Metallabhängigkeit. Die Fixierung des Phosphans am Metall wird ausserdem im Falle von **2a** durch die Kopplungskonstante  $J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$  291 Hz belegt.

Wie die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, lässt sich das Anion von **1a**, **1b** am Enolatsauerstoff problemlos silylieren, und zwar ohne Veränderung der übrigen Ligandanordnung am chiralen Metallatom. Wir bemühen uns z. Zt. um eine Ablösung des Trimethylsiloxybutenon-Liganden auf chemischem Wege [6].

### Experimenteller Teil

1. *2-Carbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-3-trimethylsiloxy-5-ethyl-1,2-oxa-2-(trimethylphosphan)wolframol(II) (2a)*. 0.79 g (1.46 mmol) **1a** werden in 30 ml Pentan suspendiert und bei  $-60^\circ\text{C}$  mit 0.36 g (1.6 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  versetzt, wobei die zunächst farblose Lösung eine tiefrote Farbe annimmt. Nach 3 h Rühren und Erwärmen auf Raumtemperatur werden die unlöslichen Reaktionsbestandteile abgefrittet und dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Es verbleibt reines  $\text{Me}_4\text{P}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$  (0.33 g/93%). Man engt die blutrote Pentanlösung im Vakuum bis auf ca. 4 ml ein und kühlt langsam auf  $-78^\circ\text{C}$ . **2a** kristallisiert in Form orangeroter Kristalle. Ausb.: 0.62 g (81%). Schmp.:  $59^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  6.38 (s, 1H, CH), 4.98 (d,  $^3J(\text{HCMP})$  1.3 Hz, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.71 (q,  $^3J(\text{HCCH})$  7.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (t,  $^3J(\text{HCCH})$  7.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19 (d,  $^2J(\text{HCP})$  8.6 Hz, 9H,  $\text{CH}_3\text{P}$ ), 0.51 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -8.66,  $J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$  291 Hz. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  1834 (m),  $\nu(\text{CO})$  1824 (vs, br),  $\nu(\text{C}=\text{O}-(\text{W}))$  1425 (m, br)  $\text{cm}^{-1}$ . Gef. C, 38.83; H, 5.55. Molmasse 524 (MS, bez. auf  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{184}\text{W}$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{PSiW}$  (524.32) ber.: C, 38.94; H, 5.57%.

2. *2-Carbonyl-2-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)-3-trimethylsiloxy-5-methyl-1,2-oxa-2-(trimethylphosphan)molybdänol (2b)*. Analog 1. werden aus 0.75 g (1.47 mmol) **1b** und 0.33 g (1.47 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  unter Eliminierung von 0.31 g (95%)  $[\text{Me}_4\text{P}]\text{SO}_3\text{CF}_3$  0.67 g (93%) **2b** erhalten. Blutrote, tafelförmige Kristalle. Schmp.  $88^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.98 (s, 1H, CH), 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 1.06 (d,  $^2J(\text{HCP})$  7.6 Hz,  $\text{CH}_3\text{P}$ ), 0.45 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  18.42. IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{CO})$  1840 (vs), 1825 (m, sh),  $\nu(\text{C}=\text{O}-(\text{Mo}))$  1407 (w),  $\nu(\text{COSi})$  1122 (m), 859 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . Gef. C, 50.88; H, 7.33. Molmasse 494 (MS, bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ).  $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{MoO}_3\text{PSi}$  (492.58) ber.: C, 51.20; H, 7.59%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten. G.G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium. Den Firmen Hoechst AG, Werk Knapsack und BASF AG, Ludwigshafen sei für Chemikalien-Spenden gedankt.

## Literatur

- 1 G. Grötsch, H. Blau, W. Malisch, R. Zolk, W. Ries und I. Bernal, *Angew. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 2 G. Grötsch, W. Malisch, H. Blau, R. Zolk und F.J. Haaf, *Angew. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 3 Zur Alkylierung von 1a, 1b mit MeOSO<sub>2</sub>F vgl. Ref. 1.
- 4 Vergleichbare Metallacyclen sind durch Photoreaktion der Alkyl-Metallkomplexe Cp(CO)<sub>3</sub>MMe (M = Mo, W) mit Acetylenen zugänglich. Die Ausbeuten liegen dabei häufig zwischen 2–10% vgl. H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862. M. Green, J. Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1067. M. Bottril und M. Green, *ibid.*, (1979) 820.
- 5 G. Grötsch und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C49.
- 6 G. Grötsch und W. Malisch, unveröffentlichte Versuche.