

Preliminary communication

ZUR REAKTION VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID
MIT YLIDEN

XV*. NEUARTIGE SPALTUNG VON KOHLENMONOXID VIA
 β -TRIMETHYLPHOSPHONIO(α -TRIMETHYLSILOXY)VINYL-KOMPLEXE:
EINBAU DES CARBONYLKOHLENSTOFFS IN EINEN
 β -TRIMETHYLPHOSPHONIOACETYLID-LIGANDEN

HERBERT BLAU, KARL-HEINZ GRIESSMANN und WOLFGANG MALISCH*

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

(Eingegangen den 9. November 1983)

Summary

The manganese complexes $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}$ (1a), Me (1b)) react with $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ only under photochemical conditions to yield the ylide complexes $\text{RC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{PMe}_3$ (2a,2b). Treatment of the phosphonium or lithium manganeseacylates $\text{R}_4\text{P}(\text{Li})[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}')=\text{P}\text{R}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) (3a,3b,5) with $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ leads to the formation of the vinyl complexes $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{C}(\text{R}')-\text{P}\text{R}_3$ (4a,4b). Pure 4a slowly eliminates Me_3SiOH at room temperature to produce the β -trimethylphosphonio-acetylide complex $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PMe}_3$ (6). In the presence of a catalytic amount of $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 4a is rapidly cleaved to 1b and $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$.

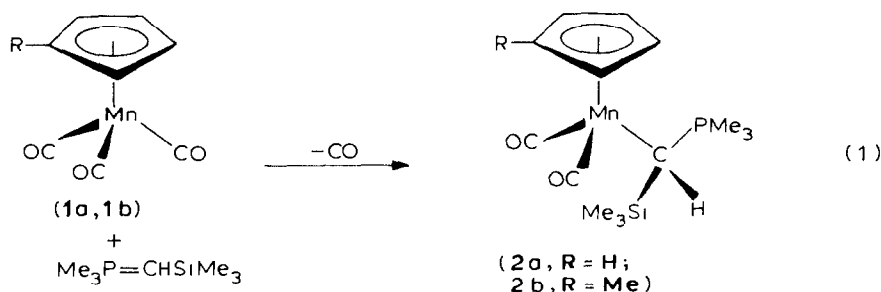
Die Spaltung von Kohlenmonoxid repräsentiert einen entscheidenden Reaktionsschritt bei der Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas an Metalloberflächen [2]. In Zusammenhang mit CO-Spaltungsreaktionen an mononuclearen Komplexen sind vor allem der mehrstufige Aufbau der Carbinkomplexe $\text{Hal}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ aus $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zu nennen [3], sowie die Synthese des Phosphonioacetylidkomplexes $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_3$

*XIV. Mittel. s. Ref. 1. Diese Ergebnisse wurden auf dem Fall Meeting der American Chemical Society 1982 (Kansas City) Abstracts of Papers Inorg. Chem. 182 und der Chemiedozententagung 1981 (Tübingen) Referateband S.58 vorgestellt und sind Teil der Dissertation H. Blau, Universität Würzburg, 1981, sowie der geplanten Dissertation K.-H. Grissmann, Universität Würzburg.

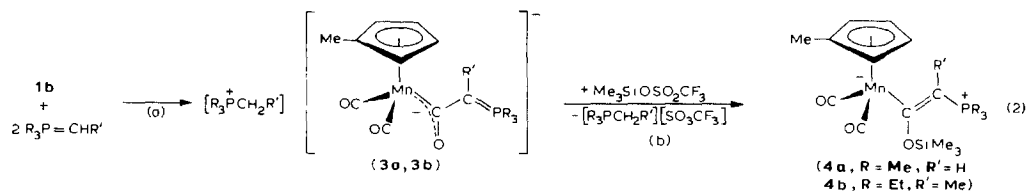
aus $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ und dem Carbodiphosphoran $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}$ in einer Wittig-analogen Reaktion unter Phosphinoxideliminierung [4].

Wir haben jetzt beim Einbau von Metall-koordiniertem Kohlenmonoxid in eine η^1 -gebundene Trimethylphosphonio(trimethylsiloxy)vinyl-Einheit einen neuartigen CO-Spaltungsprozess beobachtet, bei dem die Eliminierung des ursprünglichen Carbonylsauerstoffs aus dem Vinyligen in Form von Trimethylsilanol erfolgt.

Die Trimethylphosphonio(trimethylsiloxy)vinyl-Einheit lässt sich ausgehend von den Mangankomplexen $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1a, 1b**) nicht direkt durch Addition des Silyl-substituierten Ylids $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ an einen CO-Liganden aufbauen [5]. Umsetzung wird in diesem Fall erst beim Bestrahlen in Benzol beobachtet, die unter CO-Substitution quantitativ die goldgelben, kristallinen Ylidkomplexe **2a, 2b** liefert.



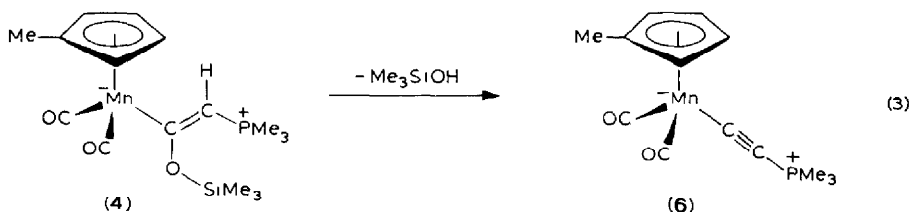
Die gewünschten Siloxyvinyl-mangankomplexe **4a, 4b** können aber problemlos durch Behandlung einer Suspension der nach Gl. 2a erhältlichen Tetraalkylphosphonium-manganacylate **3a, 3b** [6] in Pentan mit Trimethylsilyltriflat gewonnen werden (Gl. 2b).



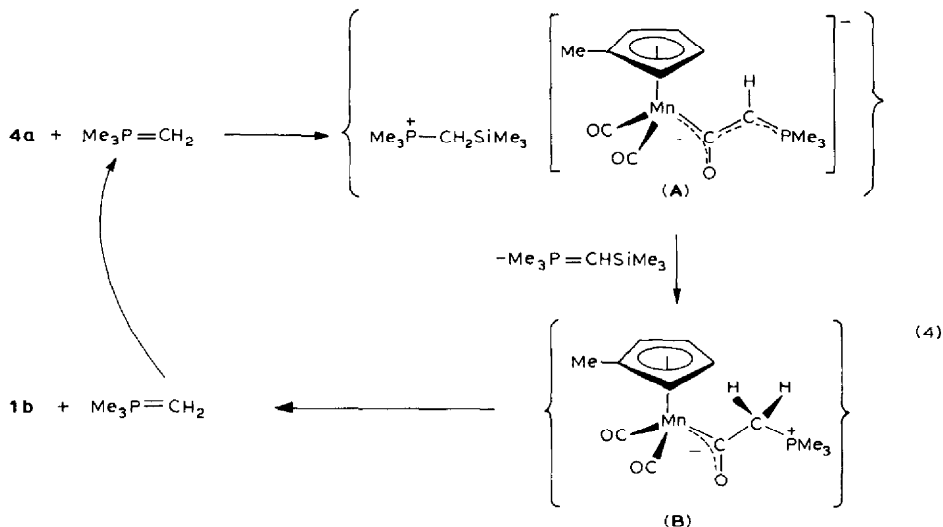
4a ist ausserdem durch Silylierung des Lithium-manganacylats $\text{Li}[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3]$ (**5**) (verfügbar aus $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_3\text{Mn}$ und $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$) zugänglich. **4a, 4b**, die als intensiv gelb gefärbte, in Benzol, Et_2O und THF sehr gut lösliche, kristalline Verbindungen anfallen, werden durch die extreme Tieffeldlage des Protons am β -Kohlenstoff von **4a** (4.97 ppm) und seine grosse Kopplung $J(\text{HCP})$ von 37.0 Hz, sowie den für metallgebundene Vinyleinheiten charakteristischen Verschiebungswert des β -Kohlenstoffs von 89.45 ppm eindeutig als Phosphoniovinyl-Komplexe ausgewiesen. Diese strukturelle Situation ist für die Reaktivität von **4a** insofern von Bedeutung, als sie mit der Labilisierung der C-OSiMe₃-Bindung und der Acidifizierung des β -ständigen Wasserstoffs die Voraussetzung zur Ausbildung einer C-C-Dreifachbindung schafft. Diese Möglichkeit wird durch das Auftreten von

$[M - \text{Me}_3\text{SiOH}]^+$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}]^+$ als intensivste Peaks im Massenspektrum von 4a angedeutet.

Darüberhinaus wandelt sich 4a bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Tagen zu 34% in den dunkelbraunen, in grösseren Kristallen an der Oberfläche grünlich schimmernden Phosphonioacetylidkomplex 6 um.



Das eliminierte Trimethylsilanol wird als Hexamethyldisiloxan isoliert. Die Struktur von 6 wird durch die beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1968 und 1899 cm^{-1} , die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption bei 1860 cm^{-1} und die ^{13}C -NMR-Resonanzen bei 222.5 (C_α) und 87.6 (C_β ppm) belegt. Der Versuch, die Silanol-Eliminierung in Gl. 3 durch Abstraktion des β -Protons mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ zu beschleunigen führt zum quantitativen Abbau von 4a nach Gl. 4.



Mechanistisch lässt sich diese Reaktion so deuten, dass $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ zunächst die Silylgruppe von 4a abstrahiert und anschliessend in A das stark basische Manganacylat-Anion sofort sein Gegenion $\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$ deprotoniert. Hierbei gebildetes Manganacyl-Ylid-Addukt B zerfällt zu 1b und $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$, welches für den weiteren Abbau zu Verfügung steht, während 1b und $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ wie in Gl. 1 nachgewiesen, unregiert nebeneinander vorliegen. Nach Gl. 4 genügen für die Spaltung von 4a katalytische Mengen an $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

Experimenteller Teil

1. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl- bzw. η^5 -methylcyclopentadienyl)[*trimethylphosphonio(trimethylsilyl)methylid*]mangan (**2a**)/(**2b**). 346 mg (1.7 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1a**) (654 mg, 3.0 mmol $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ (**1b**)) und 324 mg (2.0 mmol) (649 mg, 4.0 mmol) $Me_3PCHSiMe_3$ werden in 25 (50) ml Benzol gelöst und unter kräftigem Rühren bei 25°C 14 (12) h mit UV-Licht bestrahlt (CO-Entwicklung!). Nach Umsatz (IR- und 1H -NMR-spektroskopische Kontrolle) wird die intensiv rotbraun gefärbte Reaktionslösung abgefrittet und mit 50 ml Pentan versetzt. Der hierbei ausgefallene Ylidkomplex **2a** (**2b**) wird abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch 12 h auf -10°C gekühlt. Ausb. 483 mg (86.4%) (964 mg, 95.0%) braungelbe (goldgelbe) Blättchen. Schmp. 152–154°C (142°C). **2a/2b**: Gef.: C, 49.41/50.76; H, 7.53/7.44%. Molmasse: 338/352 (MS, bez. auf ^{28}Si , ^{55}Mn). $C_{14}H_{24}MnO_2PSi$ (338.35)/ $C_{15}H_{26}MnO_2PSi$ (352.37); ber.: C, 49.69/51.12; H, 7.15/7.44%.

2. *Dicarbonyl*(η^5 -methylcyclopentadienyl)[*trimethylphosphoranylidemethyl(trimethylsiloxy)carben*]mangan (**4a**). Aus 1.31 g (6.0 mmol) $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ (**1b**) und 1.08 g (12.0 mmol) $Me_3P=CH_2$ in 30 ml Pentan bei 0°C gebildetes eigelbes $[Me_4P][MeC_5H_4(CO)_2Mn\bar{C}(O)CH=PMe_3]$ (**3a**) wird auf -78°C gekühlt und mit 0.68 g (6.0 mmol) $Me_3SiOSO_2CF_3$ versetzt. Nach 2 h wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das gelbe unlösliche Produktgemisch aus $[Me_4P]SO_3CF_3$ und $MeC_5H_4(CO)_2MnC(OSiMe_3)=CHPMe_3$ (**4a**) abgefrittet, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird dreimal mit je 10 ml Benzol extrahiert, wobei 1.40 g (98%) $[Me_4P]SO_3CF_3$ zurückbleiben. Der klare gelbe Extrakt wird auf ca. 10 ml eingengt und **4a** langsam mit 20 ml Pentan gefällt. **4a**, wird abgefrittet, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 2.28 g (64%). Leuchtend gelbe Kristalle. Schmp. 89°C (Zers.).

4a: 1H -NMR (C_6H_6): δ 4.50 (m, 4H, C_5H_4), 2.02 (s, 3H, $C_5H_4-CH_3$), 0.69 (d, $^2J(HCP)$ 14.0 Hz, 9H, CH_3P), 4.97 (d, $^2J(HCP)$ 37.2 Hz, 1H, $CH=P$), 0.55 ppm (s, 9H, CH_3Si). ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 266.66 (d, $^2J(CCP)$ 11.0, C=M), 237.18 (s, CO), 89.45 (d, $J(CP)$ 68.4 Hz, C=P), 100.28, 83.00, 82.74, 14.16 (Ring-C(1), -C(2,5), -C(3,4), - CH_3), 11.94 (d, $J(CP)$ 58.09 Hz, CH_3P), 2.53 ppm (s, CH_3Si). ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ -16.3 ppm. IR (C_6H_6): $\nu(CO_s)$ 1891, $\nu(CO_{as})$ 1826 cm^{-1} . Gef.: C, 50.70; H, 6.92%. Molmasse 380 (MS, bez. auf ^{28}Si , ^{55}Mn). $C_{16}H_{26}MnO_3PSi$ (380.38); ber.: C, 50.52; H, 6.98%.

3. *Dicarbonyl*(η^5 -methylcyclopentadienyl)[η^1 -1-triethylphosphoranylidemethyl(trimethylsiloxy)carben]mangan (**4b**). 0.87 g (4.0 mmol) $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ werden unter Rühren und Kühlen auf -10°C mit 1.17 g (8.0 mmol) Et_3PCHMe versetzt. Das hierbei resultierende orangefarbene, zähflüssige Öl von $[Et_4P][MeC_5H_4(CO)_2MnC(O)CMe=PEt_3]$ (**3b**) wird langsam auf -78°C gekühlt, mit 5 ml Pentan überschichtet und anschliessend unter Rühren bei gleicher Temperatur tropfenweise mit 0.89 g (4.0 mmol) $Me_3SiOSO_2CF_3$ versetzt. Nach 1 h Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt, der entstandene orangegelbe Niederschlag abgefrittet, zweimal mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **4b** wird daraus durch dreimaliges Behandeln mit je 10 ml Benzol herausgelöst (nach dieser Operation verbleiben 1.09 g (92%) $Et_4P[SO_3CF_3]$) und nach Einengen des klaren Extrakts auf ca. 10 ml sowie Zugabe

von 20 ml Pentan bei -20°C kristallisiert. Ausb. 1.39 g (79%). Orangefarbene Kristalle. Schmp. 95°C (Zers.).

4b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.48 (m, 4H, C_5H_4), 2.12 (s, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.34 (d, $^3\text{J}(\text{HCCP})$ 14.1 Hz, 3H, CCH_3), 1.77–0.58 (m, 15H, CH_2CH_3), 0.58 ppm (s, 9H, CH_3Si). $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): 17.32 ppm. IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO}_s)$ 1890, $\nu(\text{CO}_{as})$ 1819 cm^{-1} . Gef.: C, 55.01; H, 7.90%. Molmasse 436 (MS bez. auf ^{28}Si , ^{55}Mn). $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{MnO}_3\text{PSi}$ (436.49); ber.: C, 55.03; H, 7.85%.

4. Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)[η^2 -trimethylphosphoranyliden-vinyliden]mangan (6). 0.84 g (2.21 mmol) 4a werden in 30 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur 20 d gerührt. Der Abbau von 4a zu 6 und $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. 6 wird nach Einengen der Reaktionslösung im Vakuum auf ca. 10 ml und Zugabe von 10 ml Pentan bei -10°C kristallisiert. Ausb. 218 mg (34%). Dunkel olivfarbene Kristalle. Schmp. 136°C (Zers.).

6: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.55 (m, 4H, C_5H_4), 2.07 (s, 3H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{-CH}_3$), 0.85 ppm (d, $\text{J}(\text{HCP})$ 13.8 Hz, 9H, CH_3P). $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 233.7 (s, CO), 222.5 (d, $\text{Mn-C}\equiv\text{C}$, $^2\text{J}(\text{CCP})$ 19.7 Hz), 102.5, 81.5, 81.3, 14.0 (Ring-C(1), -C(2,5), -C(3,4), $-\text{CH}_3$), 87.6 ppm (d, $\text{Mn-C}\equiv\text{C}$, $^1\text{J}(\text{CP})$ 179.9 Hz). $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): -34.19 ppm. IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO}_s)$ 1968, $\nu(\text{CO}_{as})$ 1988, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1860 cm^{-1} . Gef.: C, 53.78; H, 5.56%. Molmasse 290 (MS, bez. auf ^{55}Mn). $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{MnO}_2\text{P}$ (290.18); ber.: C, 53.81; H, 5.56%.

Dank. Unsere Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen und der Hoechst AG, Werk Knapsack für wertvolle Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 A. Stasunik und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) C47.
- 2 P. Biwen und W.M.H. Sachtler, *Adv. Catal.*, 30 (1981) 165.
- 3 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 4 W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2847.
- 5 (a) W. Malisch, H. Blau, S. Voran, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 827; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 780; (b) S. Voran, H. Blau, W. Malisch und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) C22; (c) S. Voran, H. Blau, W. Malisch und U. Schubert, *Chem. Ber.*, zur Publikation eingereicht.
- 6 W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 690.