

Preliminary communication

ZUR REAKTION VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID MIT YLIDEN

XVI*. REVERSIBLER EINBAU VON KOHLENMONOXID IN EINE TRIMETHYLPHOSPHONIO (TRIMETHYLSILOXY) VINYL-EINHEIT: DARSTELLUNG DES ZWITTERIONISCHEN VINYL-CHROMKOMPLEXES $Cp(CO)(NO)\bar{C}r-C(OSiMe_3)=CH-PMe_3$ UND SOLVOLYTISCHER ABBAU, SOWIE SPALTUNG MIT $Me_3P=CH_2$ ODER MeX ($X = I, SO_3F$)

HERBERT BLAU, KARL-HEINZ GRIESSMANN und WOLFGANG MALISCH*

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

(Eingegangen den 25. November 1983)

Summary

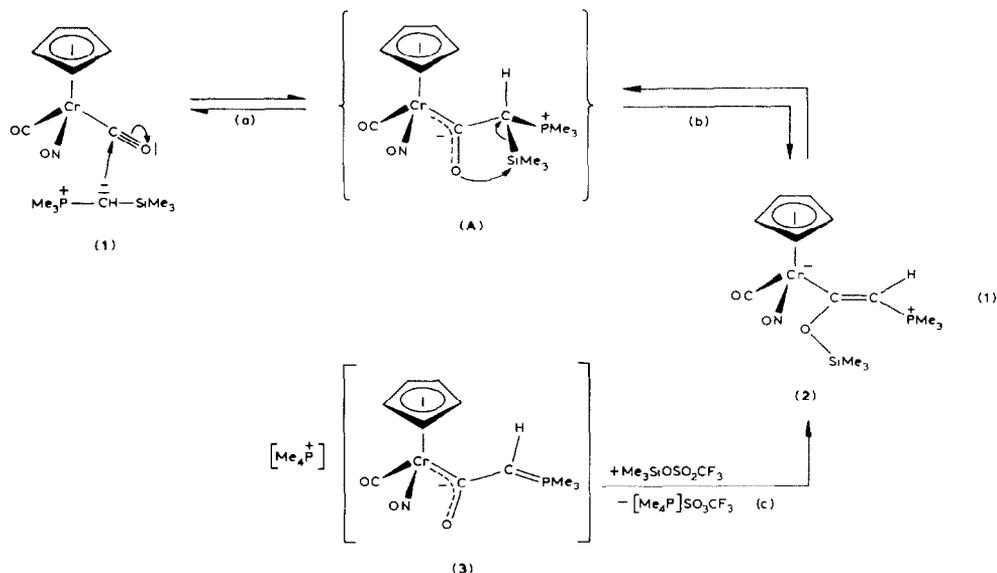
The β -trimethylphosphonio (α -trimethylsiloxy)vinylchromium complex $Cp(CO)(NO)\bar{C}r-C(OSiMe_3)=CH-PMe_3$ (**2**) can be isolated from a concentrated solution of $Cp(CO)_2(NO)Cr$ (**1**) and $Me_3P=CHSiMe_3$ in benzene. **2** is obtained in better yield via *O*-silylation of the tetramethylphosphonium chromium acylate $Me_4P[Cp(CO)(NO)Cr-C(O)-CH=PMe_3]$ (**3**) with $Me_3SiOSO_2CF_3$. **2** decomposes readily by treatment with benzene to **1** and $Me_3P=CHSiMe_3$, which forms the ylide complex $Cp(CO)(NO)Cr-CH(SiMe_3)-PMe_3$ (**4**) on photolysis. Degradation of **2** can be accelerated extraordinarily by traces of $Me_3P=CH_2$. With $Me_3P=CH_2$ (2 mol) controlled conversion of **2** to **3** and $Me_3P=CHSiMe_3$ occurs. MeX ($X = I, SO_3F$) cleaves **2** to **1** and the phosphonium salt $[Me_3P-CH(SiMe_3)]X$ (**5a, 5b**).

In der vorangegangenen Mitteilung wurde über die Synthese der zwitterionischen Trimethylphosphonio (trimethylsiloxy)vinylmangan-Komplexe $MeC_5H_4(CO)_2Mn-C(OSiMe_3)=CR'-PR_3$ ($R = Me, Et$; $R' = H, Me$) berichtet [1].

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

Hierbei war festgestellt worden, dass der direkte Aufbau ihrer Vinylinheit durch Addition des silyl-substituierten Ylids $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ an einen CO-Liganden von $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_3\text{Mn}$ an der unzureichenden Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs scheitert. Diese ist im isoelektronischen Chromkomplex $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}$ (1) aufgrund des besonders ausgeprägten π -Acceptorvermögens von NO deutlich gesteigert [2], so dass wesentlich günstigere Voraussetzungen für diesen Additionsprozess bestehen.

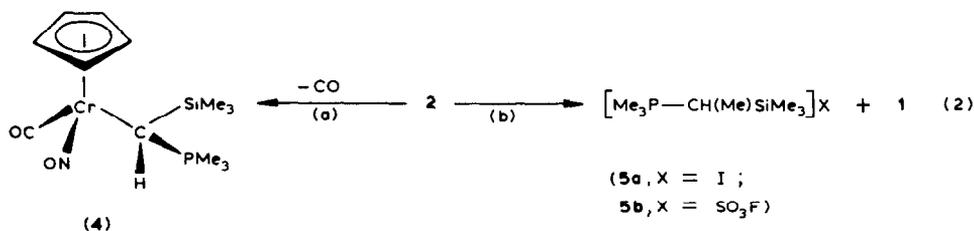
Tatsächlich liefert die Umsetzung von 1 und $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ in Benzol den Trimethylphosphonio(trimethylsiloxyl)vinylchromkomplex 2 in Form goldgelb glänzender, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Schuppen.



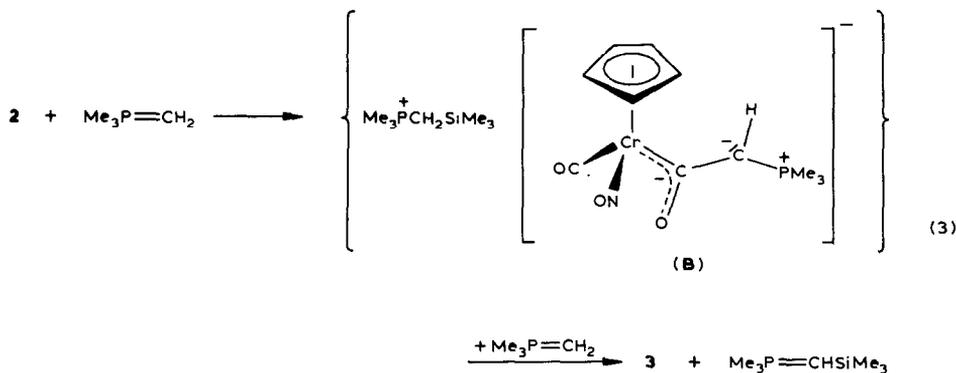
Voraussetzung für die Bildung von 2 ist allerdings der Einsatz der Edukte in hohen Konzentrationen, da der Vinylkomplex beim Aufschlännen in einer grösseren Menge Benzol in Umkehrung der Bildungsgleichung zerfällt, d.h. die zu 2 führenden Einzelschritte Ylidaddition (Gl. 1a) und 1,3-C \rightarrow O-Silylverschiebung (Gl. 1b) sind völlig reversibel. Die Rückbildung der Edukte aus 2, dass ausserdem durch O-Silylierung des Phosphonio-chromacylats 3 [3] mit Silyltriflat nach Gl. 1c zugänglich ist (die Ausbeute liegt dabei höher als in Gl. 1a, b) lässt sich durch Zugabe katalytischer Mengen and $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ausserordentlich beschleunigen, wobei der bei den Phosphonio(siloxy)vinylmangan-Komplexen diskutierte Mechanismus wirksam wird [1]. Die hier erstmals beschriebene Reversibilität des Einbaus von Kohlenmonoxid in eine η^1 -koordinierte Trimethylphosphonio(trimethylsiloxy)vinyl-Einheit hat ihre Ursachen in einer vergleichbaren Tendenz der nucleophilen Zentren Acylsauerstoff im Primäraddukt A und β -Vinylkohlenstoff im Vinylkomplex 2 zur Übernahme der elektrophilen Silylgruppe, sowie der geringen C(O)—C-Bindungsstärke von A. Über den reversiblen Aufbau der $\text{Me}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{CO}^-$ -Gruppierung aus $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und Metall-koordiniertem CO wurde im Zusammenhang mit der Synthese von anionischen Mangan- und Chromacyl-phosphor-yliden berichtet [3, 4]. Die Verschiebung der in Gl. 1a und 1b formulierten Gleichgewichte nach

links bei Solvenseinwirkung verhindert die ursprünglich erhoffte Umwandlung des Phosphonio(siloxy)vinyl-Liganden von **2** in eine Phosphonioacetylid-Einheit unter Me_2SiOH -Eliminierung. Sie bedingt ausserdem eine bevorzugte Reaktion von **2** über die Eduktseite.

So liefert die Photolyse von **2** (oder einer verdünnten Lösung von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}$ und $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ in Benzol) unter CO-Eliminierung den dunkelgrünen Ylidkomplex **4**. MeI bzw. MeOSO_2F fragmentiert **2** quantitativ zu **1** und dem Phosphoniumsalz **5a**, **5b**.



Lediglich bei der Einwirkung von 2 Mol $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ wird unter Abstraktion der Silylgruppe von **2** und Deprotonierung des dabei entstehenden, nicht fassbaren Phosphonium-chromacylats **B** mit **3** ein Produkt gebildet, das noch die in **2** vorgegebene Bindungsanordnung $\text{Cr}-\text{C}-\text{P}$ aufweist.



Experimenteller Teil

1. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosyl[trimethylphosphoranylidenmethyl-(trimethylsiloxy)carben]chrom (**2**). (a) Aus $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}$ (**1**) und $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$: 0.55 g (2.96 mmol) **1**, gelöst in 2 ml Benzol, werden bei Raumtemperatur mit 0.44 g (2.68 mmol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ vereinigt. Es bildet sich spontan ein hellbrauner Niederschlag von **2**, der nach Zugabe von 2 ml Benzol rasch abgefrittet, zweimal mit je 2 ml kalten Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 0.52 g (52%). Goldgelb glänzende Schuppen. Schmp. 60°C (Zers.).

(b) Aus $[\text{Me}_4\text{P}][\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{CrC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3]$ (**3**) und $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$. 1.32 g (3.45 mmol) **3** werden in 10 ml Pentan suspendiert und bei -60°C langsam mit 0.77 g (3.45 mmol) $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ versetzt. Nach 1 h Rühren und langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und danach der Rückstand dreimal mit je 10 ml Benzol

extrahiert. Es verbleiben 0.81 g der Phosphoniumsalze $[\text{Me}_4\text{P}]\text{SO}_3\text{CF}_3$ und $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{SiMe}_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$ ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermitteltes Verhältnis 20/1). Der Benzolextrakt wird im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt, mit 20 ml Pentan versetzt und 2 bei 0°C auskristallisiert. Ausb. 0.79 g (63%).

2: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 5.07 (s, 5H, C_5H_5), 0.77 (d, $^2J(\text{HCP})$ 13.6, 9H, CH_3P), 0.47 ppm (s, 9H, CH_3Si). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 22.58 ppm. IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1896 (s), $\nu(\text{NO})$ 1611 (s), $\delta(\text{CH}_3\text{P})$ 1290 (w), $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1261 (m), $\nu(\text{SiOC})$ 1160 (m), 1040 (m, b) cm^{-1} . Gef.: C, 45.70; H, 6.33; N, 3.63. Molmasse 365. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{CrNO}_3\text{PSi}$ (365.40); ber.: C, 46.02; H, 6.62; N, 3.83%.

2. *Carbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)[trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran]nitrosylchrom (4). 0.61 g (3.05 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Cr}$ (1) werden in 40 ml Benzol mit 0.99 g (6.1 mmol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ vereinigt und unter Rühren bei Raumtemperatur 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Danach wird auf etwa 10 ml eingengt und durch Zugabe von 20 ml Pentan 4 gefällt. Ausb. 0.64 g (67%). Dunkelgrünes Kristallpulver. Schmp. 120°C .

4: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.75 (s, 5H, C_5H_5), 1.14 (d, $^2J(\text{HCP})$ 12.2, 9H, CH_3P), 0.22 (s, 9H, CH_3Si), -1.66 ppm (d, $^2J(\text{HCP})$ 23, 1H, HCP); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 19.85 ppm. IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1882 (s), $\nu(\text{NO})$ 1600 (s) cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_3\text{P})$ 1290 (w), $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1245 (m) cm^{-1} . Gef.: C, 44.17; H, 7.09; N, 4.77. Molmasse 337. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{CrNO}_2\text{PSi}$ (337.39); ber.: C, 46.28; H, 7.17; N, 4.15%.

3. *Spaltung von 2 mit Trimethylmethylenphosphoran*. 0.86 g (2.35 mmol) 2, gelöst in 30 ml Benzol, werden mit 0.42 g (4.70 mmol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur werden 0.79 g (96%) unlösliches $[\text{Me}_4\text{P}][\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{CrC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3]$ (3) abgetrennt. In der Reaktionslösung vorhandenes $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ wird mit 0.35 g (2.5 mmol) MeI als $[\text{Me}_3\text{P}-\text{CH}(\text{Me})\text{SiMe}_3]\text{I}$ gefällt. Ausb. 0.61 g (85%).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der BASF Aktiongesellschaft, Ludwigshafen und der Hoechst AG, Werk Knapsack für wertvolle Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 H. Blau, K.H. Griessmann und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) C5.
- 2 (a) W. Beck und K.H. Lottes, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2657; (b) H.W. Chen und W.L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2548.
- 3 W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 690.
- 4 W. Malisch, H. Blau, K.H. Griessmann und P. Weickert, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 711.