

### Preliminary communication

## ZUR REAKTION VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID MIT YLIDEN

### XXI\*. AMBIDENTES VERHALTEN VON EISENACYL-PHOSPHOR-YLIDEN GEGENÜBER METHYLFLUORSULFONSÄUREESTER: UMWANDLUNG IN EISENACYL-PHOSPHONIUMSALZE ODER $\beta$ -PHOSPHONIOVINYL-EISENKOMPLEXE\*\*

WOLFGANG MALISCH\*, HERBERT BLAU, KONRAD BLANK,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,  
 D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

CARL KRÜGER,

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz,  
 D-4330 Mülheim Ruhr 1 (B.R.D.)*

und L.K. LIU

*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Nankang, Taipei, Taiwan 115*

(Eingegangen den 19. August 1985)

### Summary

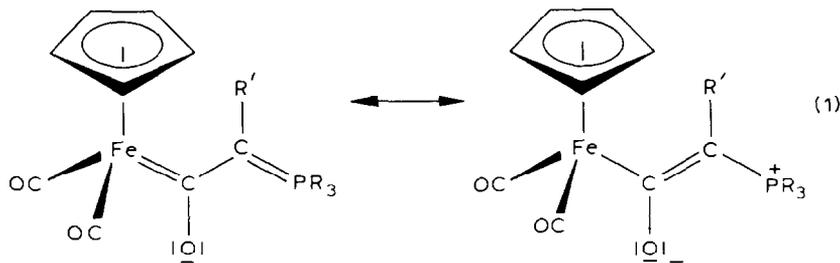
The reaction of the acyliron phosphorus ylide  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$  with  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  yields the acyliron phosphonium salt  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})\text{HPMe}_3]\text{SO}_3\text{F}$ , while  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})=\text{C}(\text{Me})\text{PEt}_3$  undergoes exclusively *O*-alkylation to the complex salt  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{OMe})\text{C}(\text{Me})=\text{PEt}_3]\text{SO}_3\text{F}$ , (A). The acyliron ylides  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{C}(\text{R})=\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ ; or  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Et}$ ) are converted to a mixture of the *O*- and *C*-methylated products. According to spectroscopic data and X-ray diffraction analysis of A the *O*-alkylation products have to be described as phosphoniovinyliron complexes.

Im Eisenacyl-phosphor-ylid  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$  weist die zentrale C(Ylid)–C(Acyl)-Bindung aufgrund einer intensiven ( $p\pi-p\pi$ )-Wechselwirkung zwischen dem ylidischen Carbanion und dem Acylkohlenstoff beträchtlichen

\*XX. Mitteilung vgl. Ref. 1.

\*\*Diese Ergebnisse wurden auf dem Autumn Meeting of the American Chemical Society, Las Vegas (1980), dem XI. Leeds-Sheffield Meeting on Organometallic Chemistry and Catalysis, Leeds (1981) und der Chemiedozententagung in Tübingen (1981), Referateband S. 45, vorgetragen.

Doppelbindungscharakter auf [2a]. Eisenacyl-phosphorylide sind daher durch die beiden mesomeren Grenzformeln A (Oxycarben-ylid) und B (Phosphonio-enolat) zu beschreiben und sollten in der Lage sein Elektrophile sowohl am Ylidkohlenstoff (a) als auch am Acylsauerstoff (b) zu addieren.



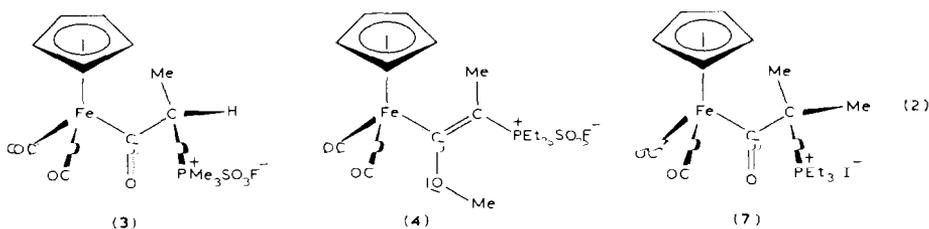
	2a	2b	2c	2d
R	Me	Me	Et	Et
R'	H	Me	H	Me

Ein solches ambidenten Reaktionsverhalten wurde jetzt erstmals gegenüber dem harten Alkylierungsmittel  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  nachgewiesen und dabei eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit der Reaktionsmöglichkeiten (a) und (b) von der Natur der Substituenten am Phosphoratom und am Ylidkohlenstoff des Eisenacyl-ylids festgestellt.

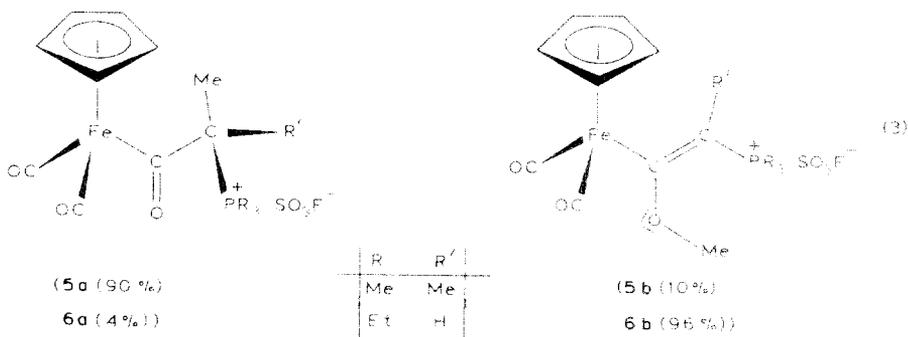
Um den Substituenteneffekt möglichst systematisch zu erfassen, wurden zusätzlich zu den schon früher beschriebenen Eisenacyl-phosphoryliden 2a,2b [2] durch Umsetzung des komplexen Salzes  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Fe}]\text{BF}_4$  (1) mit den Trialkyl(alkyliden)phosphoranen  $\text{Et}_3\text{P}=\text{CH}_2$  und  $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$  im Molverhältnis 1/2 noch die Vertreter 2c,2d gewonnen.

Einwirkung von  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  auf die in Benzol gelösten Eisenacyl-phosphorylide 2a–2d ergibt die folgende stark differenzierte Produktbildung.

- (1) 2a wird unter C-Alkylierung quantitativ in die Eisenacyl-phosphonium-Verbindung 3 umgewandelt.
- (2) 2d lagert dagegen das  $\text{CH}_3^+$ -Teilchen ausschliesslich am Acylsauerstoff an, wobei 4 entsteht, das als Phosphoniovinylkomplex aufzufassen ist (s. unten).



- (3) 2b und 2c reagieren unter C- und O-Alkylierung. Im Falle von 2b überwiegt das C-alkylierte Produkt 5a, bei 2c das O-alkylierte Produkt 6b.



Die Tatsache, dass 2d mit MeI ausschliesslich C-Alkylierung zum Eisenacylphosphoniumsalz 7 (s. (2)) erfährt, schliesst sterische Gründe als Ursache der bevorzugten O-Alkylierung aus. Ausschlaggebend ist vielmehr eine in der Reihe 2a, 2b, 2c, 2d zunehmende Begünstigung der Phosphonio-enolat-Struktur B, als Folge der ansteigenden induktiven Donorwirkung der Substituenten am Phosphoratome und am Ylidkohlenstoff. Wie der Vergleich unter (3) zeigt, wird die O-Alkylierung durch die Ethylsubstitution des Phosphors ungleich stärker begünstigt als durch die Methylsubstitution der Ylidfunktion.

Für die O-Methylierungsprodukte 4, 5b, 6b ist eine ausgeprägte elektronische Absättigung des freien p-Orbitals am  $\alpha$ -ständigen  $sp^2$ -Kohlenstoffatom durch die ylidische Ladung unter Aufbau einer  $\eta^1$ -Phosphoniovinyl-Einheit anzunehmen. Dies leitet sich z.B. aus den spektroskopischen Parametern von Verbindung 4 ab ( $\nu(\text{C}=\text{C})$  1524  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C}_\alpha)$  206.1 ppm und  $\delta(\text{C}_\beta)$  99.5 ppm), die denen von Vinylisen-komplexen entsprechen [3] sowie deren Struktur (vgl. Fig. 1), die das Vorliegen als E-Isomer belegt und für die zentrale C-C-Bindung

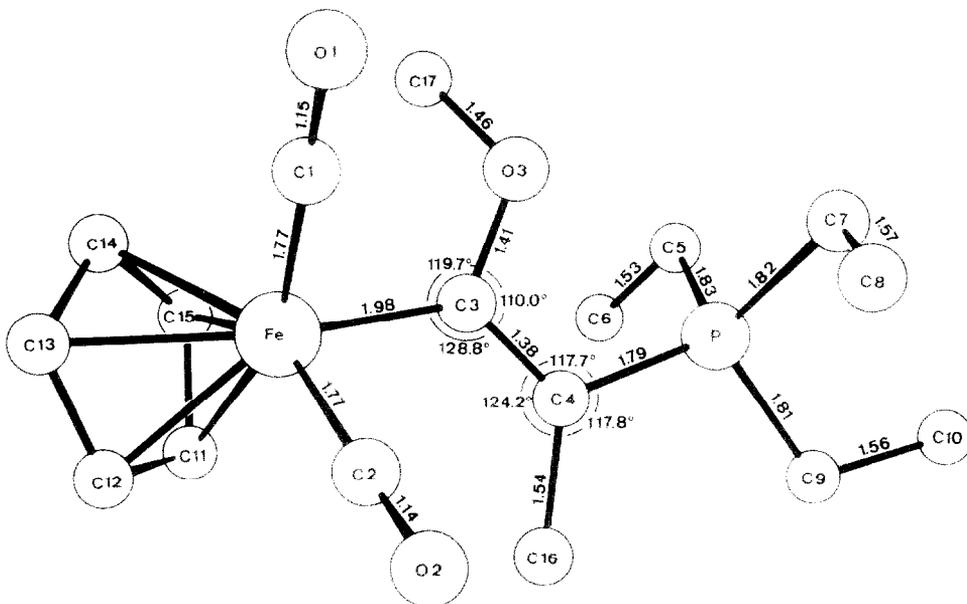


Fig. 1. Molekülstruktur von 4. Die Wasserstoffatome sind wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

einen Wert von 1.38 Å liefert [4,5]. Der mit 1.981(7) Å vergleichsweise lange Fe—C(Vinyl)- $\sigma$ -Bindungsabstand spricht für eine geringe Rückbindung vom Metall zum  $\alpha$ -Kohlenstoff [5], was die durch sterische Faktoren kontrollierte "parallele" Orientierung des planaren Fe—C—C—P-Gerüsts zum Kohlenstoffring verständlich macht [6].

Für die Beschreibung von 4, 5b, 6b kommt einer Methoxycarben-ylid-Struktur damit nur untergeordnete Bedeutung zu.

### Experimentelles

1. *Dicarbonyl*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -(2-trimethylphosphoniopropionyl)-eisen(II)-fluorosulfonat (3). 0.33 g (1.12 mmol) 2a in 10 ml Benzol werden bei 8°C unter Rühren tropfenweise mit 0.13 g (1.12 mmol) MeOSO<sub>2</sub>F, verdünnt mit 4 ml des gleichen Solvens, versetzt. Der kristalline Niederschlag wird nach 2.5 h abgefrittet, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird 3 in 5 ml CH<sub>3</sub>CN/THF (1/3) aufgenommen, und nach Filtrieren bei -20°C auskristallisiert. Ausb. 0.43 g (93.4%). Goldgelbe Kristalle. Schmp. 171°C (Zers.). Gef.: C, 38.81; H, 4.18. C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>FFeO<sub>6</sub>PS (408.17) ber.: C, 38.81; H, 4.18%.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  5.17 (s, 5H, H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>), 3.97 (dq, <sup>2</sup>J(HCP) 14.0 Hz, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.8 Hz, 1H, HCCH<sub>3</sub>), 1.32 (dd, <sup>3</sup>J(HCCP) 18.9 Hz, 3H, CHCH<sub>3</sub>), 1.78 (d, <sup>2</sup>J(HCP) 15.0 Hz, 9H, H<sub>3</sub>CP). <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  28.6. IR (Acetonitril):  $\nu$ (CO) 2024 (vs), 1971 (vs, br);  $\nu$ C(O) 1614 (m) cm<sup>-1</sup>.

2. *Dicarbonyl*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methoxy[ $\eta^1$ -(2-triethylphosphoranyl-

TABELLE 1

BINDUNGSABSTÄNDE (in Å) UND BINDUNGSWINKEL (in Grad) VON 4

Fe—C(11)	2.129(9)	C(15)—C(11)	1.44(2)	C(4)—C(16)	1.54(1)
Fe—C(12)	2.11(1)	Fe—C(1)	1.767(9)	C(4)—P	1.793(8)
Fe—C(13)	2.122(9)	C(1)—O(1)	1.15(1)	P—C(5)	1.831(8)
Fe—C(14)	2.130(9)	Fe—C(2)	1.78(1)	C(5)—C(6)	1.53(1)
Fe—C(15)	2.16(1)	C(2)—O(2)	1.14(1)	P—C(7)	1.815(8)
C(11)—C(12)	1.41(2)	Fe—C(3)	1.981(7)	C(7)—C(8)	1.57(1)
C(12)—C(13)	1.43(2)	C(3)—O(3)	1.406(8)	P—C(9)	1.811(8)
C(13)—C(14)	1.47(1)	O(3)—C(17)	1.460(9)	C(9)—C(10)	1.56(1)
C(14)—C(15)	1.45(1)	C(3)—C(4)	1.38(1)		
Fe—C(11)—C(12)	69.7(6)	C(13)—Fe—C(1)	97.7(4)	C(1)—Fe—C(2)	92.4(4)
Fe—C(12)—C(11)	71.5(6)	C(14)—Fe—C(1)	92.5(4)	Fe—C(3)—O(3)	119.7(5)
C(11)—Fe—C(12)	38.8(4)	C(15)—Fe—C(1)	122.2(4)	C(3)—O(3)—C(17)	118.4(6)
Fe—C(12)—C(13)	70.8(6)	Fe—C(1)—O(1)	177.9(8)	Fe—C(3)—C(4)	128.8(5)
Fe—C(13)—C(12)	69.6(5)	C(11)—Fe—C(2)	106.6(4)	C(3)—C(4)—C(16)	124.2(7)
C(12)—Fe—C(13)	39.6(4)	C(12)—Fe—C(2)	90.4(4)	O(3)—C(3)—C(4)	111.1(6)
Fe—C(13)—C(14)	70.0(5)	C(13)—Fe—C(2)	110.2(4)	C(3)—C(4)—P	117.6(5)
Fe—C(14)—C(13)	69.4(5)	C(14)—Fe—C(2)	150.8(4)	C(16)—C(4)—P	117.9(6)
C(13)—Fe—C(14)	40.5(4)	C(15)—Fe—C(2)	145.4(4)	C(4)—P—C(5)	113.4(4)
Fe—C(14)—C(15)	71.3(5)	Fe—C(2)—O(2)	176.0(9)	P—C(5)—C(6)	111.6(6)
Fe—C(15)—C(14)	69.3(5)	C(11)—Fe—C(3)	99.3(3)	C(4)—P—C(7)	113.8(4)
C(14)—Fe—C(15)	39.4(4)	C(12)—Fe—C(3)	135.5(4)	P—C(7)—C(8)	111.3(6)
Fe—C(15)—C(11)	69.3(5)	C(13)—Fe—C(3)	157.9(4)	C(4)—P—C(9)	107.1(3)
Fe—C(11)—X(15)	71.3(5)	C(14)—Fe—C(3)	118.9(3)	P—C(9)—C(10)	112.7(6)
C(11)—Fe—C(15)	39.4(4)	C(15)—Fe—C(3)	90.9(3)	C(5)—P—C(9)	108.2(4)
C(11)—Fe—C(1)	158.6(4)	C(1)—Fe—C(3)	90.4(4)	C(5)—P—C(7)	105.7(4)
C(12)—Fe—C(1)	134.0(4)	C(2)—Fe—C(3)	89.9(4)	C(7)—P—C(9)	108.4(4)

iden)ethyl]methoxycarben-eisen(II)-fluorsulfat (4). 0.48 g (1.37 mmol) **2d** in 10 ml Benzol werden bei 10°C unter kräftigem Rühren mit 0.15 g (1.37 mmol) MeOSO<sub>2</sub>F versetzt. Nach 2 h wird der feine gelbe Niederschlag an 4 abgefrittet, nacheinander dreimal mit je 5 ml Benzol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus 3 ml CH<sub>3</sub>CN/THF (1/3) werden 0.60 g (94%) gelbes kristallines **4** vom Schmp. 144°C erhalten. Gef.: C, 43.99; H, 5.56. C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>FFeO<sub>6</sub>PS (464.3) ber.: C, 43.98; H, 5.65%.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 5.20 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.05 (dq, <sup>2</sup>J(HCP) 13.2 Hz, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.09 (dt, <sup>3</sup>J(HCCP) 18.6 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.92 (d, <sup>3</sup>J(HCCP) 16.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>CPFe). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 213.17 (d, <sup>1</sup>J(CP) 1.57 Hz, CO), 206.08 (d, <sup>2</sup>J(CP) 10.29 Hz, C=Fe), 99.48 (d, <sup>1</sup>J(CP) 64.0 Hz, C—P), 86.47 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 58.73 (d, <sup>1</sup>J(COCCP) 1.57 Hz, CH<sub>3</sub>O), 17.42 (d, <sup>2</sup>J(CP) 12.5 Hz, CH<sub>3</sub>CP), 13.17 (d, <sup>1</sup>J(CP) 52.2 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 4.98 (d, <sup>2</sup>J(CP) 5.25 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>). IR (Nujol): ν(CO) 2014 (vs), 1967 (vs); ν(C=C) 1524 (m); ν(COC) 1190 (m), 1091 (s), 1044 (m) cm<sup>-1</sup>.

3. Dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)[η<sup>1</sup>-(2-triethylphosphonio)isobutenoyl]-eisen(II)-iodid (7). Zu 0.25 g (0.72 mmol) des Eisenacylylids **2d**, gelöst in 10 ml Benzol, werden bei 25°C 1.01 g (0.72 mmol) Mel gegeben. Nach 30 h Rühren wird **3b** als bernsteinfarbenes Öl abgetrennt und nach Trocknen im Vakuum durch Umlösen aus 5 ml CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O (1,1) gereinigt. Ausb. 0.31 g (89%). Gelbes Öl. Gef.: C, 42.52; H, 6.02; I, 25.63. C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>FeIO<sub>3</sub>P (492.12) ber.: C, 41.49; H, 5.32; I, 25.79%.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 4.97 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, 5H), 2.05 (dq, <sup>2</sup>J(HCP) 14.0 Hz, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.18 (dt, <sup>3</sup>J(HCCP) 17.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.37 (d, <sup>3</sup>J(HCCP) 17.0 Hz, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C). <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ 46.2. IR (CH<sub>3</sub>CN): ν(CO) 2022 (vs), 1996 (vs); ν(C(O)) 1602 (m) cm<sup>-1</sup>.

**5a**: Schmp. 137°C. **6b**: Schmp. 107°C.

**Dank.** Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie und durch eine Chemikalienspende der Fa. Höchst AG, Werk Knapsack unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Durchführung der massenspektroskopischen Analysen, den Herren Dr. W. Buchner, Dr. D. Scheutzwow und C.P. Kneis für die Aufnahme der <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren.

## Literatur

- 1 A. Stasunik und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C56.
- 2 (a) H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) C33. (b) H. Blau, W. Malisch, *ibid.*, 235 (1982) C1.
- 3 (a) G. Grötsch, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C42, C49; (b) T. Bodnar und A.R. Cutler, *ibid.*, 213 (1981) C31; (c) C.P. Casey, H. Tukada und W.H. Miles, *Organometallics*, 1 (1982) 1083.
- 4 Kristalldaten: *a* 10.643(3), *b* 17.232(3), *c* 12.072(2) Å, β 104.11(1)°, *Z* = 4, *R* = 0.072, *R*<sub>w</sub> = 0.084, Gesamtzahl Reflexe 4853, davon beobachtet 2585, Parameterzahl 244. Nähere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50248 der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 5 (a) D.L. Reger, P.J. McElligott, N.G. Charles, E.A. Griffith und E.L. Amma, *Organometallics*, 1 (1982) 443; (b) B.E. Boland-Lussier, M.R. Churchill, R.P. Hughes, A.L. Rheingold, *ibid.*, 1 (1982) 628.
- 6 (a) B.E.R. Schilling, R. Hoffmann, D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585; (b) B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *ibid.*, 101 (1979) 592.