

Preliminary communication

ALKENYL-METALLKOMPLEXE

IV*. ZUR "YLIDISCHEN" REAKTIVITÄT DES ALKENYL-EISENKOMPLEXE $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$: PROTONENABSTRAKTION UND SCHWEFELKOHLENSTOFFADDITION

GEORG GRÖTSCH und WOLFGANG MALISCH*

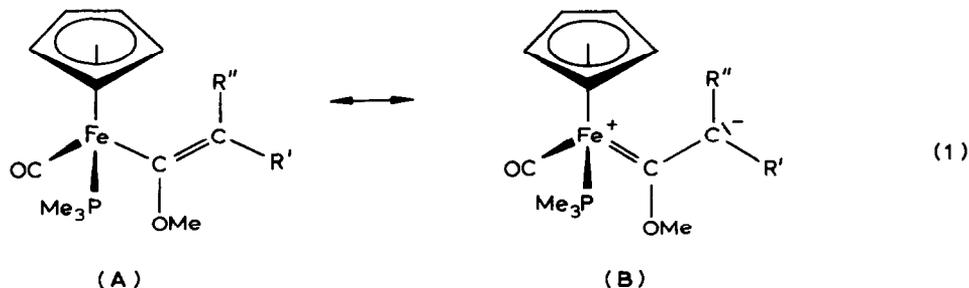
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 7. November 1983)

Summary

Photolysis of $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ (1) in the presence of Me_3P yields $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ (2), which reacts with HSO_3F , $\text{HW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ or $\text{MeC}(\text{O})\text{Cl}$ to give the carbene complexes $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{SO}_3\text{F}$ (3a), $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}$ (3b), Cl (3c)). In the case of 3c simultaneous formation of diketene occurs. 2 adds CS_2 to give the thermolabile adduct $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}^+=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{CS}_2^-$. Subsequent methylation with MeI produces the stable complex salt $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2-\text{C}(\text{S})\text{SMe}]\text{I}$.

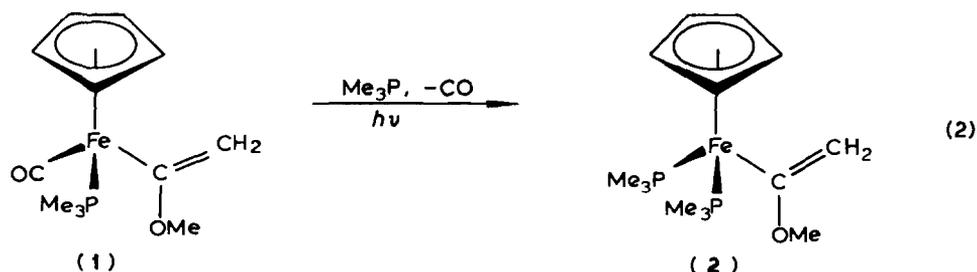
Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Fe}-\text{C}(\text{OMe})=\text{C}(\text{R})\text{R}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Me}$) zeichnet eine hohe Elektronendichte am β -Kohlenstoff der η^1 -gebundenen Vinylgruppe aus [1], wie sie durch die "ylidische" Resonanzformel (B) wiedergegeben wird.



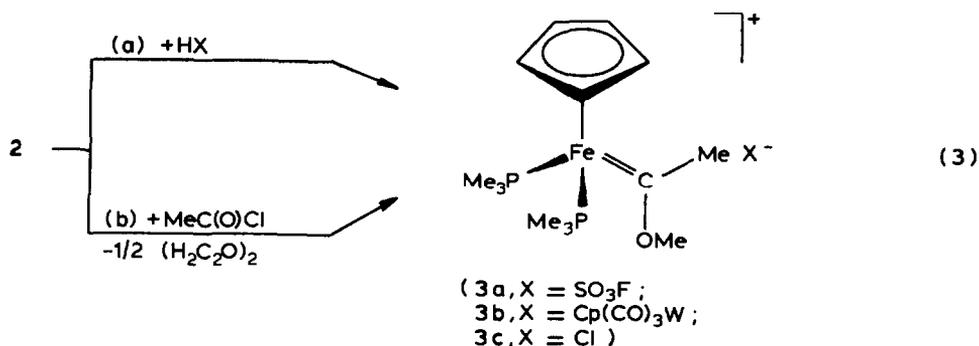
*III. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse wurden auf dem 29. IUPAC-Kongress (Köln 1983) vorgestellt, Referateband S. 80 und sind Teil der geplanten Dissertation G. Grötsch, Universität Würzburg.

In Übereinstimmung mit dieser Formulierung konnte für den "Ylidkohlenstoff" der Vinylereinheit eine hohe Lewis- und Brönstedtbasizität nachgewiesen werden, die die Voraussetzungen für seine spontane Zweifachmethylierung mit Methyljodid und Methylfluorsulfonsäureester bilden [2]. Beide Eigenschaften sollten in Derivaten mit einer $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}$ -Gruppierung weiter gesteigert sein, so dass von diesen auch noch Reaktionen mit Reagentien geringerer Elektrophilie zu erwarten sind. Diese Annahme wird durch theoretische Betrachtungen unterstützt [3].

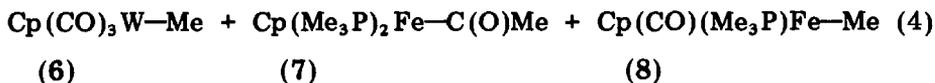
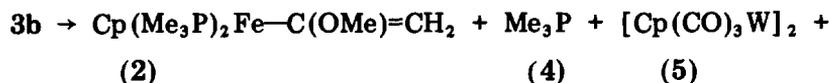
Die Einführung eines weiteren Phosphan-Liganden am Vinylkomplex 1 lässt sich problemlos durch photochemisch induzierten $\text{CO}/\text{Me}_3\text{P}$ -Austausch in Benzol erreichen.



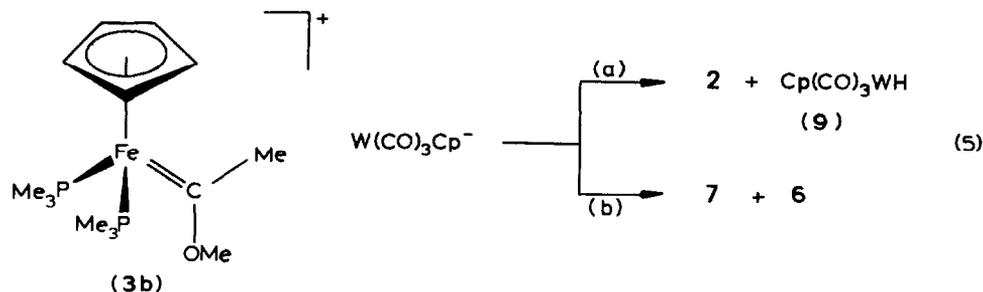
2 fällt in Form roter Nadeln an und zeigt gute Löslichkeit in Benzol und Pentan. Die gegenüber 1 erhöhte Elektronendichte am terminalen β -Kohlenstoff wird durch die Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Resonanz ($\Delta\delta$ 5 ppm) und die deutliche Abnahme des $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Wertes ($\Delta\nu$ 29 cm^{-1}) angezeigt. Die ausgeprägte Brönstedtbasizität von 2 äussert sich in der momentanen Reaktion mit Fluorsulfonsäure oder dem Metallhydrid $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{H}$, die quantitativ die kationischen Carbenkomplexe 3a, 3b liefert. Der Vertreter 3c mit Chlorid als Gegenion entsteht nach Gl. 3b aus 2 und Acetylchlorid [4]. Als weiteres Produkt wird dabei Diketen nachgewiesen, d.h. 2 entwickelt gegenüber Acetylchlorid eine Trialkylaminen vergleichbare Dehydrohalogenierungsaktivität [5].



Die thermische Behandlung von 3b in siedendem Benzol resultiert nach 5 h in einer völligen Zersetzung zu den in Gl. 4 aufgeführten Produkten 2, 4–8:



Ihre Bildung lässt sich über eine Deprotonierung des Kations von 3b nach Gl. 5a bzw. dessen Entmethylierung nach Gl. 5b verständlich machen, für die das Wolfram-Ion verantwortlich ist.

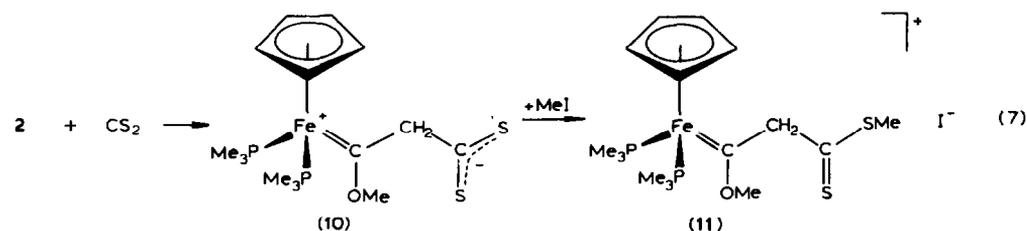


Unter den Reaktionsbedingungen von Gl. 4 wandelt sich 9 unter H_2 -Entwicklung in das Wolfram-Dimere 5 um, 7 nach Me_3P -Eliminierung und Methylgruppenwanderung in 8.

Selektive Deprotonierung von 3a zu 2 nach Gl. 6 lässt sich mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ erzielen.



Die hohe Nucleophilie von 2 ermöglicht die glatte Anlagerung von CS_2 unter Bildung des zwitterionischen Carbenkomplexes 10, der bei Raumtemperatur innerhalb von 4 Stunden in unkontrollierter Weise zerfällt. 10 kann aber spektroskopisch vollständig charakterisiert werden und durch Methylierung eines der beiden terminalen Schwefelatome in die thermisch weniger anfällige Carbenspezies 11 überführt werden. Aufgrund der spektroskopischen Daten ($\nu(\text{C}(\text{S}))$ 1187, $\nu(\text{C}-\text{S})$ 723, 665 cm^{-1}) favorisieren wir die in Gl. 7 skizzierte offenkettige Anordnung gegenüber der cyclischen Strukturalternative $[\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Fe}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2\text{C}(\text{S})-\text{SMe}]$ [6]. Aus der Verdopplung der Protonensignale von C_5H_5 -, Me_3P - und OMe -Einheit leitet sich das Vorliegen von 11 als Gemisch von zwei Rotameren mit vermutlich zum Cyclopentadienylring senkrecht bzw. parallel orientierter Carbenligandenebene ab.



Über weitere Beispiele der "ylidischen" Aktivität von η^1 -Alkenyl-Eisenkomplexen werden wir in Kürze berichten.

Experimentelles

1. η^5 -Cyclopentadienyl[η^1 -2-(methoxy)vinyl] bis(trimethylphosphan)eisen(II) (2). Eine Lösung von 0.54 g (1.92 mmol) 1 in 10 ml Benzol wird mit 0.19 g (2.49 mmol) Me_3P versetzt und 18 h mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bestrahlt. Anschliessend werden das Lösungsmittel und überschüssiges Phosphan im Vakuum entfernt. Der rotbraune, kristalline Rückstand wird in 7 ml Pentan aufgenommen und 2 bei -78°C auskristallisiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausb. 0.58 g (92%). Rote Nadeln. Schmp. 96°C .

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.98 (m, 1H, CH_2), 4.26 (m, 1H, CH_2), 4.00 (t, $^3J(\text{HCMP})$ 1.65 Hz, 5H, C_5H_5), 3.51 (s, 3H, CH_3O), 1.18 ppm (vt, N 8.1 Hz, 18H, CH_3P). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 201.77 (t, $^2J(\text{CMP})$ 32.86 Hz, $\text{C}(\text{OCH}_3)$), 91.97 (s, CH_2), 78.75 (t, $^2J(\text{CMP})$ 1.47 Hz, C_5H_5), 53.67 (s, CH_3O), 22.06 ppm (vt, N 22.8 Hz, CH_3P). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 35.66 ppm. IR (Pentan): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1551(w), $\nu(\text{COC})$ 1115(w), 1022(m) cm^{-1} . Gef. C, 50.81; H, 8.49. Molmasse 330 (MS, bez. auf ^{56}Fe). $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{FeOP}_2$ (330.2) ber.: C, 50.93; H, 8.55%.

2. [η^5 -Cyclopentadienyl[methoxy(methyl)carben] bis(trimethylphosphan)eisen(II)] fluorosulfonat/tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframat (3a, 3b). Eine Lösung von 0.38 g (1.14 mmol)/0.15 g (0.44 mmol) 2 in 25 ml Pentan/5 ml Benzol wird bei $-78/25^\circ\text{C}$ innerhalb von 30/15 min. mit einer Emulsion von 0.11 g (1.14 mmol) HOSO_2F in 10 ml Pentan/Lösung von 0.15 g (0.44 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$ in 10 ml Benzol tropfenweise versetzt. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h bei -78°C kräftig gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt/5 h bei 25°C gerührt. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit 10 ml Benzol gewaschen, im Vakuum getrocknet und 3a aus 15 ml $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ (1/2) umkristallisiert. Ausb. 0.37 g (82%)/0.22 g (75%). Gelbe Kristalle. Schmp. $132^\circ\text{C}/132^\circ\text{C}$ (Zers.).

3a: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 4.68 (t, $^3J(\text{HCMP})$ 1.60 Hz, 5H, C_5H_5), 4.06 (s, 3H CH_3O), 2.76 (s, 3H, CH_3), 1.32 ppm (vt, N 9.00 Hz, 18H, CH_3P). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ 31.90 ppm. $^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ 38.45 ppm. IR (CH_3CN): $\nu(\text{SO})$ 1283(vs) cm^{-1} . Gef. C, 42.41; H, 7.36. $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{FFeO}_4\text{P}_2$ (398.2) ber.: C, 42.23; H, 7.34%.

3b: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ 5.19 (s, 5H, C_5H_5), 4.79 (t, $^3J(\text{HCMP})$ 1.50 Hz, 5H, C_5H_5), 4.39 (s, 3H, CH_3O), 2.87 (s, 3H, CH_3), 1.47 ppm (vt, N 8.90 Hz, 18H, CH_3P). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2): δ 30.76 ppm. IR (CH_3CN): $\nu(\text{CO})$ 1890(s), 1769(vs) cm^{-1} . Gef. C, 39.92; H, 5.23. $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{FeO}_4\text{P}_2\text{W}$ (664.16) ber. C, 39.80; H, 5.16%.

3. η^5 -Cyclopentadienyl[1-(methoxy)-3-(dithioato)propyliden] bis(trimethylphosphan)eisen(II) (10). Zu einer Lösung von 0.31 g (0.95 mmol) 2 in 10 ml Benzol werden 72 mg (0.95 mmol) frisch destilliertes CS_2 , verdünnt mit 10 ml Benzol innerhalb 15 min getropft. Es fällt ein blassroter Niederschlag aus. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt, mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 300 mg (78%). Schmp. 58°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 4.85 (t, $^3J(\text{HCMP})$ 1.50 Hz, 5H, C_5H_5), 4.30 (t,

$^4J(\text{HCOMP})$ 0.50 Hz, 3H, CH_3O), 2.13 (s, 2H, CH_2), 1.37 ppm (vt, $N = 8.90$, 18H CH_3P). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ (CH₃P) 1256 (s), $\nu(\text{C-S})$ 1237 (s), $\nu(\text{COC})$ 1115(s), 1040(s), $\text{CH}_3(\text{P})$ 956 (s) cm^{-1} . Gef.: C, 44.41 H, 6.96. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{FeOP}_2\text{S}_2$ (406.3) ber.: C, 44.34; H, 6.95%.

4. [η^5 -Cyclopentadienyl[1-(methoxy)-3-(methylthio)-3-(thio)propyliden]bis-(trimethylphosphan)eisen(II)] iodid (11). Eine Suspension von 163 mg (0.40 mmol) 10 in 8 ml Benzol wird innerhalb von 30 min mit 57 mg (0.40 mmol) MeI, gelöst in 8 ml Benzol, tropfenweise versetzt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird der braune Niederschlag von 11 abgetrennt, im Vakuum getrocknet und aus 12 ml $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ (2/5) umkristallisiert. Ausb. 149 mg (68%). Braune Nadeln. Schmp. 91°C (Zers.)

^1H -NMR (CD_3CN): δ 4.83 (t, $^3J(\text{HCMP})$ 1.55 Hz, 5H, C_5H_5), 4.82 (t, $^3J(\text{HCMP})$ 1.55 Hz, 5H, C_5H_5), 4.12 (s, 3H, CH_3O), 2.68 (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 2H, CH_2), 1.57 (vt, N 9.10 Hz, 18H, CH_3P), 1.56 ppm (vt, $N = 9.10$ Hz, 18H, CH_3P). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ 27.08 ppm. IR (KBr-Pressling): $\nu(\text{C=S})$ 1187 (s), $\nu(\text{COC})$ 1188(m), 1119(m), $\nu(\text{C-S})$ 723, 665(m) cm^{-1} . Gef. C, 34.85; H, 5.58. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{FeIOP}_2\text{S}_2$ (548.24) ber.: C, 35.05; H, 5.70%.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten durch ein Doktorandenstipendium (G.G.) und durch Sachmittel.

Literatur

- 1 G. Grötsch und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 297.
- 2 G. Grötsch und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C42, C49.
- 3 N.M. Kostic und R.F. Fenske, *Organometallics*, 1 (1982) 974.
- 4 Carbenkomplexe dieses Typs sind auch durch Alkylierung des Acetyl-Eisenkomplexes $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{FeC}(\text{O})\text{Me}$ [7] zugänglich. H.G. Alt, persönl. Mitteilung.
- 5 Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band VII/4 Sauerstoffverbindungen II, 1968, Teil 4, S. 229, G. Thieme Verlag, Stuttgart.
- 6 J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 119.
- 7 H.G. Alt, M.E. Eichner, B.M. Jansen und U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1109.