

Journal of Organometallic Chemistry, 235 (1982) C1–C6
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

ZUR REAKTION VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID MIT YLIDEN

VIII*. TRIMETHYL(METHYLEN)PHOSPHORAN-KATALYSIERTE ISOMERISIERUNG EINES EISENACYL-PHOSPHORYLIDS. ÜBERTRAGUNG DER $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})$ -EINHEIT ZWISCHEN YLIDISCHEN ZENTREN

HERBERT BLAU und WOLFGANG MALISCH*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 8700 Würzburg (BRD)

(Eingegangen den 23. April 1982)

Summary

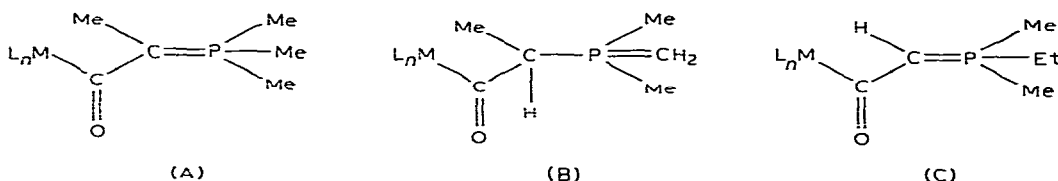
The addition of MeI to the ironacyl phosphorusylide $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$ (I) gives the phosphonium salt $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})(\text{Me})\text{CHPMe}_3]^+\text{I}^-$ (II), which can be dehydrohalogenated with $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ to the corresponding ylide $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})(\text{Me})\text{C}=\text{PMe}_3$ (III). III is thermally stable in the pure state, but rearranges irreversibly with the addition of a trace of $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ to the thermodynamically favored isomer $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{HC}=\text{PEtMe}_2$ (IV). A plausible mechanism for the rearrangement is established, involving the intermolecular transfer of the $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})$ -group between the tautomeric ylides $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHMe}$ and $\text{EtMe}_2\text{P}=\text{CH}_2$. It is proved by the simple reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})(\text{Me})\text{C}=\text{PEt}_3$ (V) with $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ to give quantitatively I and $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$. The first ylide rearrangement involving the shift of a transition metal group is mainly induced by the better electronic stabilization of the ylidic function, when the $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})$ moiety is combined with a hydrogen atom.

Kürzlich konnte nachgewiesen werden, dass sich die isoelektronischen Einheiten $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})$ und $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})(\text{NO})\text{MnC}(\text{O})$ an der Ylidfunktion von Phosphor-yliden aufbauen lassen und in der Lage sind, diese elektronisch zu stabilisieren [2–4]. Die hierbei resultierenden Metallacyl-phosphorylide

*VII. Mitteilung siehe Ref. 1. Vorgetragen auf dem XI. Leeds-Sheffield Meeting on Organometallic Chemistry and Catalysis (Leeds 1981) und dem Autumn ACS-Meeting 1980 (Las Vegas).

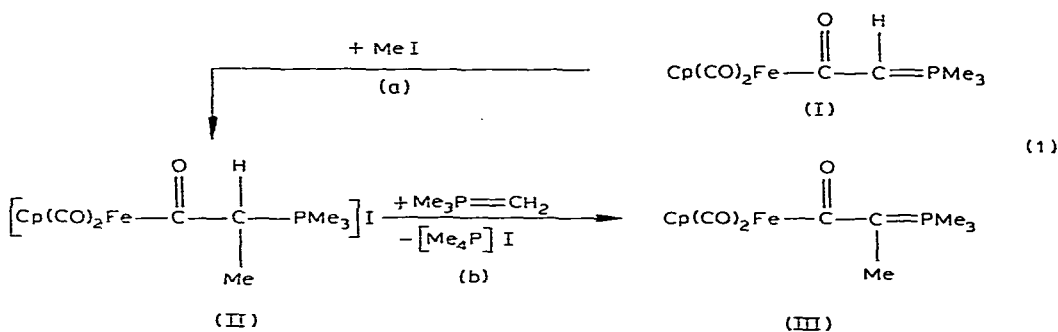
$L_nMC(O)CH=PMe_3$ zeigen hinsichtlich Struktur und Reaktivität deutliche Parallelen zu den schon länger bekannten Acetylyliden $MeC(O)CH=PR_3$ [5,6].

Wir haben jetzt die Synthese eines Ylids vom Typ A versucht, das neben der $L_nMC(O)$ -Einheit eine destabilisierend wirkende Methylgruppe [7] am ylidischen Zentrum trägt, und dessen Phosphoratom methylsubstituiert ist. Solche Systeme verdienen besondere Beachtung, weil diese im Prinzip auch in der tautomeren Form B bzw. isomeren Form C existieren können [8–10]. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, welches der beiden Tautomeren energetisch begünstigt ist und unter welchen Bedingungen A bzw. B eine Umlagerung unter Verschiebung der Eisenacylgruppe in das thermodynamisch stabilere Isomer C eingehen.



Zur Synthese des gewünschten Metallacyl-ylids versagt der sonst übliche Weg der Ylidaddition am Carbonylkohlenstoff eines Carbonylmetall-Kations und nachfolgender Umylidierung, da das hierzu benötigte Trialkyl(alkylyden)-phosphoran $Me_3P=CHMe$ nur als kurzlebige Zwischenstufe bei Prototropievor-
gängen auftritt und damit präparativ nicht verfügbar ist [7].

Die Darstellung eines Eisen-derivats III muss daher von dem nach Reaktion 1a aus dem Eisenacyl-ylid I [2] und MeI zugänglichen Phosphoniumsalz II ausgehen, das sich auch als Koordinationsverbindung des Kations $[Cp(CO)_2Fe(CO)]^+$ mit dem in freier Form nicht existenten Ylid $Me_3P=CHMe$ [7] auffassen lässt. Seine Deprotonierung mit $Me_3P=CH_2$ liefert unter Erhalt des $FeC(O)C(Me)P$ -Gerüsts ausschliesslich das gewünschte III.



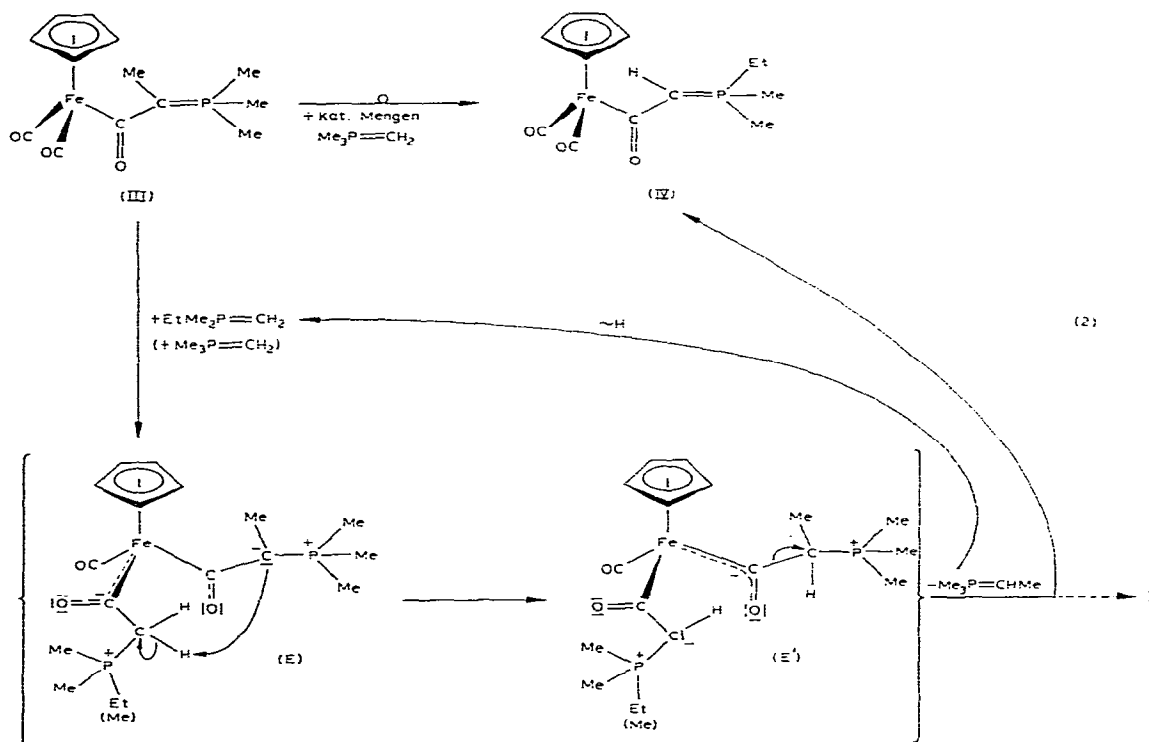
SCHEMA 1

Die Ausbildung einer terminalen Ylidfunktion $P=CH_2$ wird vermieden, obwohl der Angriff der Ylidbase an einer P-Methylgruppe kinetisch vorteilhafter sein sollte als an der Kohlenstoffbrücke. Die Ligandkombination $Cp(CO)_2FeC(O)/Me$ ist demnach für die Carbanionfunktion deutlich "günstiger", als zwei Wasserstoffatome, woraus sich folgern lässt, dass der destabilisierende Einfluss der Methylgruppe durch das induktive, vor allem aber durch das mesomere Acceptorvermögen der Acylgruppierung überkompensiert wird.

Das Eisenacyl-ylid III stellt eine gelbe, kristalline Substanz dar, die in hochreinem Zustand Kochen in siedendem Benzol, sowie mehrwöchiges Lagern bei Raumtemperatur und im Tageslicht unverändert übersteht.

Seine unerwartete Stabilität verdankt es dem Umstand, dass eine direkte Umlagerung zum Ylidtyp C, unter formalem Platzwechsel eines Wasserstoffs und einer Eisenacylgruppe, die Ausbildung des energetisch benachteiligten Tautomeren B durch Prototropie voraussetzen würde, und zwar ungeachtet eines intra- oder inter-molekularen Ablaufs.

Isomerisierung zum Ylid IV mit wasserstoff-substituierter Ylidfunktion und P-ständigen Ethylgruppe, die aus der in III ursprünglich vorgegebenen C-Me-Einheit durch zweifache Protonierung hervorgehen muss, tritt erst bei Zugabe des Ylids $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ein. Es genügen dann aber katalytische Mengen [11].

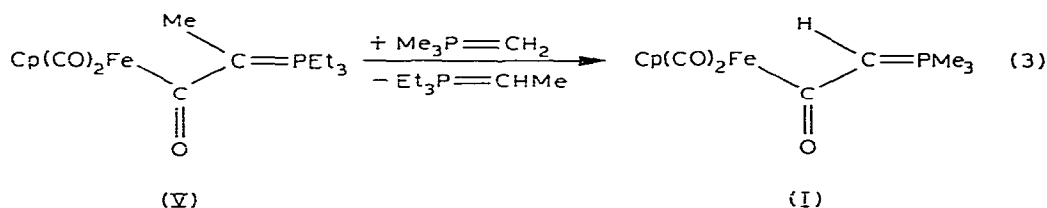


SCHEMA 2. Mechanismus der Eisenacyl-phosphorylid-Isomerisierung III→IV. $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ induziert die unter Bildung von I ablaufende Startreaktion.

Für die Umlagerung von III in das stabilere Isomer IV kann ein direkter Ylidaustausch am Acylkohlenstoff aus sterischen Gründen und wegen dessen geringer Elektrophilie ausgeschlossen werden. In Frage kommt vielmehr ein Angriff von Trialkyl(alkylen)phosphoran (zugesetztes $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ beim Start bzw. $\text{EtMe}_2\text{P}=\text{CH}_2$ innerhalb des Reaktionszyclus) an einem terminalen CO-Liganden (vgl. Reaktionsschema 2), wie er auch zur Erklärung des stereochemischen Verlaufs der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{O})\text{OR}$ mit LiMe herangezogen wird [12]. Die primär resultierende Ylidaddukt-Zwischenstufe E unter-

liegt einer sofortigen Umprotonierung zu E' (diese muss schneller als die Ylidaddition ablaufen!), was aufgrund der höheren Carbanionaktivität des methylsubstituierten Ylidzentrums verständlich wird, E' wird wegen der geringen Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs bereits durch das Solvens an der Acyl-Ylidbindung $\text{FeC(O)}-\text{CH}(\text{Me})\text{PMe}_3$ gespalten, ein Vorgang, der für die zwitterionischen Metallcarbonyl-Ylidaddukte $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnC(O)CHR}'\text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{Me, Et; R}' = \text{H, Me}$) experimentell belegt ist [13]. Der Zerfall liefert IV (in der Startreaktion I) und $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHMe}$, das unmittelbar zum stabileren Ylid $\text{EtMe}_2\text{P}=\text{CH}_2$ tautomerisiert. Letzteres kann sich erneut an metall-koordiniertes Kohlenmonoxid addieren, womit der katalytische Ablauf des Reaktionscyclus gewährleistet ist. Insgesamt lässt sich die Umlagerung von III als Ablösung des in freier Form unbekannten Ylids $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHMe}$ vom CO-Liganden durch das stabilere Tautomer $\text{Me}_2\text{EtP}=\text{CH}_2$ interpretieren [7].

Zwar gelingt es nicht, die in Reaktion 2 skizzierten Zwischenstufen E und E' spektroskopisch zu erfassen, die Möglichkeit der Übertragung einer Eisenacylgruppe zwischen Ylidzentren unterschiedlicher Carbanionaktivität kann aber zweifelsfrei anhand der glatten Abstraktion der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC(O)}$ -Gruppe aus V [14] durch $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ belegt werden.



Wie in 2, dürften auch in 3 die Ylidaddition am Carbonylkohlenstoff (sie erfolgt nur bei entsprechend hoher Nucleophilie des Ylidagens) und der Protonentransfer vom Phosphonium- zum Ylid-kohlenstoff die entscheidenden, zur Übertragung der Eisenacylgruppe führenden Reaktionsschritte darstellen. Aufgrund der hier vorgestellten Befunde ist ein solcher Prozess immer dann zu erwarten, wenn das zugesetzte Trialkyl(alkylden)phosphoran die Ausbildung einer $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeC(O)}$ -substituierten Ylidfunktion mit geringerer Carbanionaktivität garantiert. Die Gültigkeit dieser Gesetzmässigkeit versuchen wir z.Zt. durch weitere Beispiele zu belegen [15].

Experimenteller Teil

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[η^1 -(2-trimethylphosphonio)propionyl]eisen(II)-iodid (II)

Zu einer Lösung von 0.32 g (1.09 mmol) I [2] werden 0.16 g (1.09 mmol) MeI, gelöst in 10 ml Benzol, getropft. II fällt als gelber Niederschlag aus, der nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur abgefrittet, dreimal mit je 10 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Es wird aus 5 ml Acetonitril/Ether (1/2) umkristallisiert. Ausbeute: 0.47 g (98%). Schmp. 191°C (Zers.).

$^1\text{HNMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 5.17 ppm (s, 5H, H_5C_5), 3.97 (dq, $^2J(\text{HCP})$ 14.0 Hz, 1H, HC), 1.32 (dd, $J(\text{HCCH})$ -7.8 Hz, 3H, H_3CCH), 1.78 (d, $^2J(\text{HCP})$ 15.0 Hz,

9H, H₃CP). ³¹P-{¹H}-NMR (DMSO-*d*₆): δ 28.6 ppm. IR(Acetonitril): ν(CO)_s 2024vs, ν(CO)_{as} 1971vs cm⁻¹, ν(C(O)) 1671m cm⁻¹.

Gef.: C, 35.60; H, 4.17; I, 28.73. C₁₃H₁₈FeIO₃P (436.01) ber.: C, 35.81; H, 4.17; I, 29.10%.

Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[η¹-(2-trimethylphosphoranylidene)propionyl]-eisen (III)

Zu einer Suspension von 0.60 g (1.38 mmol) [Cp(CO)₂FeC(O)CH(Me)-PMe₃]I (II) in 50 ml Ether werden bei Raumtemperatur langsam 0.13 g (1.38 mmol) Me₃P=CH₂, gelöst in 10 ml Ether, getropft. Nach 45 min werden 0.30 g (98%) farbloses [Me₄P]I abgefrittet. Die klare Reaktionslösung wird bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag von gelborangem, kristallinem Cp(CO)₂FeC(O)(Me)C=PMe₃ (III) wird mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.48 g (90%). Schmp. 94°C (Zers.).

¹H-NMR (Benzol): δ 4.70 ppm (s, 5H, H₅C₅), 2.02 (d, 3H, H₃CC=P, ³J(HCCP) 15.0 Hz), 1.04 (d, 9H, H₃CP, ²J(HCP) 13.2 Hz). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ -3.4 ppm. IR (Benzol): ν(CO)_s 1995vs, ν(CO)_{as} 1932vs cm⁻¹, ν(C(O)) 1505m cm⁻¹.

Gef.: C, 50.72; H, 5.70. Molmasse: MS 280 [M - CO]⁺. C₁₃H₁₇FeO₃P (308.10) ber.: C, 50.70; H, 5.56%.

Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[η¹-(ethyldimethylphosphoranylidene)acetyl]-eisen (IV)

0.43 g (1.4 mmol) Cp(CO)₂FeC(O)(Me)C=PMe₃ (III), gelöst in 30 ml Benzol, werden bei Raumtemperatur mit einer katalytischen Menge (0.01 mmol) Me₃P=CH₂ versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 h kann ¹H-NMR-spektroskopisch völlige Isomerisierung zu IV festgestellt werden. Einengen der Reaktionslösung im Vakuum bis auf ca. 5 ml und Zugabe von 10 ml Pentan liefert gelboranges, kristallines IV. Ausbeute: 0.42 g (97%). Schmp. 72°C (Zers.).

¹H-NMR (Benzol): δ 4.72 ppm (s, 5H, H₅C₅), 3.45 (d, 1H, HC=P), ²J(HCP) 32.4 Hz), 1.45 (dq, 2H, H₂CP, ²J(HCP) 12.2 Hz, ³J(HCCH) 7.5 Hz), 0.97 (d, 6H, H₃CP, ²J(HCP) 13.3 Hz), 0.73 (dt, 3H, H₃CCH₂P, ³J(HCCP) 16.4 Hz).

³¹P-NMR (C₆D₆): δ -1.8 ppm. IR (C₆H₆): ν(CO) 1995vs, ν(C(O)) 1505m cm⁻¹.

Gef.: C, 49.98; H, 5.61. Molmasse: MS 280 [M - CO]⁺. C₁₃H₁₇FeO₃P (308.10) ber.: C, 50.70; H, 5.56%.

Umsetzung von Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[η¹-(2-triethylphosphoranylidene)propionyl]eisen (V) mit Trimethyl(methylen)phosphoran

0.72 g (2.06 mmol) Cp(CO)₂FeC(O)(Me)C=PEt₃ (V) werden in 40 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.20 g (2.2 mmol) Me₃P=CH₂, gelöst in 10 ml Benzol, versetzt. Nach 1 h intensivem Rühren wird ¹H-NMR-spektroskopisch vollständige Übertragung der Cp(CO)₂FeC(O)-Gruppierung festgestellt. Das Lösungsmittel und Et₃P=CHMe werden im Vakuum abgezogen und der hellbraune, kristalline Rückstand von I [2] aus Benzol/Pentan (1/2) umkristallisiert. Ausbeute: 0.59 g (98%). Schmp. 93°C (Zers.).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Hoechst AG, Werk Knapsack gilt unser Dank für eine Chemikalienspende.

Literatur

- 1 S. Voran, H. Blau, W. Malisch und U. Schubert, J. Organometal. Chem., 232 (1982) C33.
- 2 H. Blau, W. Malisch, S. Voran, K. Blank und C. Krüger, J. Organometal. Chem., 202 (1980) C33.
- 3 L. Knoll, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 311.
- 4 H. Blau, W. Malisch und P. Weickert, Chem. Ber., 115 (1982) 1488.
- 5 H.J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber., 95 (1962) 1513.
- 6 W. Malisch, H. Blau und F.-J. Haaf, Chem. Ber., 114 (1981) 2956.
- 7 H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber., 101 (1968) 3545.
- 8 H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber., 102 (1969) 83; 103 (1970) 3448.
- 9 H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber., 112 (1979) 510.
- 10 H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res., 8 (1976) 205.
- 11 Proben von III, denen von der Synthese nach 1b noch Spuren an $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ anhaften, unterliegen ebenfalls einer Isomerisierung. Eine Charakterisierung gelingt daher nur an hochreinen Proben.
- 12 H. Brunner und E. Schmidt, J. Organometal. Chem., 36 (1972) C18; 50 (1973) 219.
- 13 H. Blau und W. Malisch, Angew. Chem., 92 (1980) 1063; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 1019.
- 14 H. Blau, W. Malisch, K. Blank und C. Krüger, Angew. Chem., zur Publikation eingereicht.
- 15 W. Malisch und S. Voran, Publikation in Vorbereitung.