

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 $\text{R}_4\text{P}(\text{Li})[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{R}')=\text{PR}_3]$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$; $\text{R}' = \text{H, Me}$) (3a,3b,5) with $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ leads to the formation of the vinyl complexes $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}(\text{OSiMe}_3)=\text{C}(\text{R}')-\text{PR}_3$ (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 $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$.

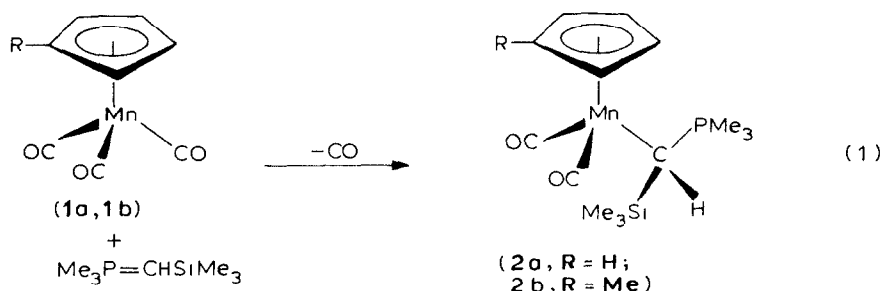
Die Spaltung von Kohlenmonoxid repräsentiert einen entscheidenden Reaktionsschritt bei der Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas an Metalloberflächen [2]. In Zusammenhang mit CO-Spaltungsreaktionen an mononuclearen Komplexen sind vor allem der mehrstufige Aufbau der Carbinkomplexe $\text{Hal}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$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

*XIV. Mitteil. 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 Chemie-dozenten-tagung 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.

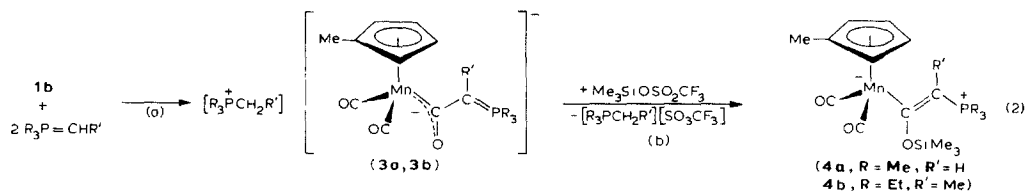
aus $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ und dem Carbodiphosphoran $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}$ in einer Wittig-analogen Reaktion unter Phosphinoxideliminierung [4].

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.



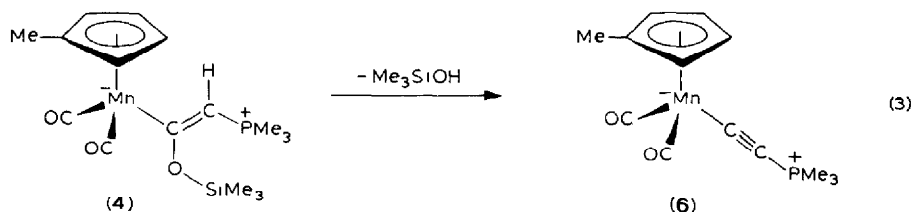
Die gewünschten Siloxyvinyl-mangankomplexe **4a, 4b** können aber problemlos durch Behandlung einer Suspension der nach Gl. 2a erhältlichen Tetraalkylphosphonium-manganacylate **3a, 3b** [6] in Pentan mit Trimethylsilyltriflat gewonnen werden (Gl. 2b).



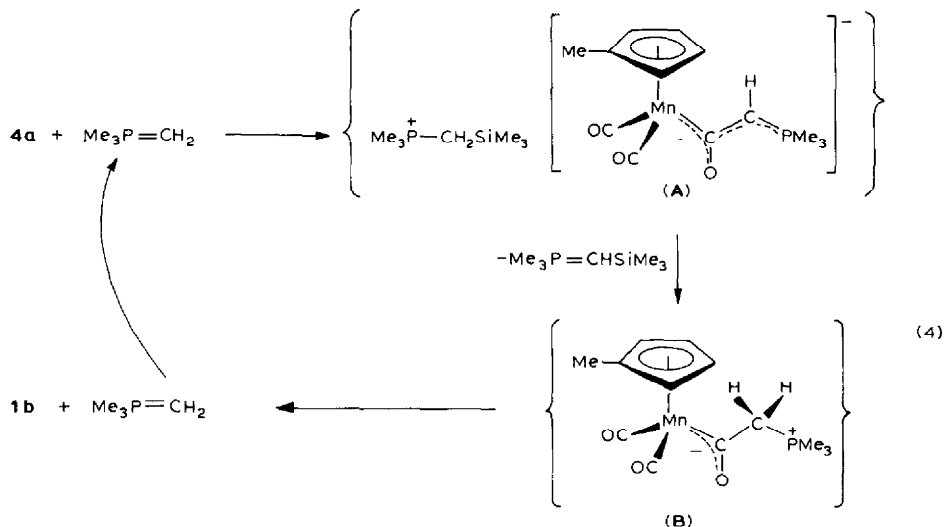
4a ist ausserdem durch Silylierung des Lithium-manganacylats $\text{Li}[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3]$ (**5**) (verfügbar aus $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_3\text{Mn}$ und $\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$) zugänglich. **4a, 4b**, die als intensiv 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 $\text{C}-\text{OSiMe}_3$ -Bindung und der Acidifizierung des β -ständigen Wasserstoffs die Voraussetzung zur Ausbildung einer $\text{C}-\text{C}$ -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)[*trimethylphosphoranylidene-methyl(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-triethylphosphoranylidene-ethyl(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 $[Et_4P][MeC_5H_4(CO)_2Mn\bar{C}(O)CMe=PEt_3]$ (**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: ^1H -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, $^3J(\text{HCCP})$ 14.1 Hz, 3H, CCH_3), 1.77–0.58 (m, 15H, CH_2CH_3), 0.58 ppm (s, 9H, CH_3Si). ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -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 -trimethylphosphoranylidenevinyliden]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 ^1H -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: ^1H -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, $J(\text{HCP})$ 13.8 Hz, 9H, CH_3P). ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 233.7 (s, CO), 222.5 (d, $\text{Mn-C}\equiv\text{C}$, $^2J(\text{CCP})$ 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, $\text{Mn-C}\equiv\text{C}$, $^1J(\text{CP})$ 179.9 Hz). ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -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. Sachtleir, 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.