Reaktionen von Phosphoryliden mit Übergangsmetall-Verbindungen, II¹ Synthese von h⁵-C₅H₅Fe(CO)₂-substituierten Phosphoniumsalzen

Reactions of Phosphorus Ylides with Transition Metal Compounds, II¹
 Synthesis of h⁵-C₅H₅Fe(CO)₂-substituted Phosphonium Salts

LOTHAR KNOLL

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **32b**, 1268–1270 [1977]; eingegangen am 1. August 1977)

Phosphonium Salts, Synthesis

Triphenylmethylen- und triphenylethylidenephosphorane react with h⁵-cyclopentadienyl-dicarbonylironiodide to yield the yellow stable complexes of the type

[h⁵-C₅H₅Fe(CO)₂-CHRP(C₆H₅)₃]I (R = H (**1**), CH₃ (**2**)).

By reaction of **1** and **2** with AgBF₄ the corresponding BF₄-salts can be isolated. The new compounds are characterized by their ¹H NMR, ³¹P NMR and IR spectra as well as by elemental analysis.

Pentacarbonylrheniumbromid reagiert mit Triphenylmethylenphosphoran unter Substitution des Bromids und anschließender Umylidierung zu (CO)₅Re-CH=P(C₆H₅)₃². Analoge Reaktionen wurden bisher an Halogeniden der Hauptgruppenmetalle³ sowie Alkylübergangsmetallhalogeniden⁴ durchgeführt, wobei hier die metallsubstituierten Phosphoniumsalze als stabile Endprodukte auftreten.

Welche Faktoren die Bildung von Phosphoniumsalzen [L_nM-CH₂-P(C₆H₅)₃] X einerseits und Yliden L_nM-CH=P(C₆H₅)₃ (L = h⁵-C₅H₅, CO) andererseits begünstigen ist bisher unbekannt. Eine Stabilisierung der Phosphoniumsalze bezüglich einer Reaktion mit Basen bzw. einer Umylidierung sollte erfolgen, wenn der Carbonylmetallsubstituent elektronenreich ist.

Die Umsetzung der in Ether und Benzol gelösten Reaktionspartner h⁵-C₅H₅Fe(CO)₂I und Triphenylalkylidenphosphoran (Gl. (1)) unter Eiskühlung führt zu den gelben kristallinen Komplexen **1** und **2**:

Über analoge Umsetzungen mit substituierten Phosphoranen, die unter Verdrängung des Cyclopentadienylliganden verlaufen, wird an anderer Stelle berichtet.

Die Komplexsalze **1** und **2** sind in unpolaren Lösungsmitteln und Ether unlöslich. Die Löslichkeit in THF und Aceton nimmt von **1** nach **2** zu, während beide gut in DMSO und CHCl₃ löslich sind. **1** und **2** sind in festem Zustand gegenüber Luft und Wasser mehrere Stunden, in Lösung dagegen nur ca. 15 min unzersetzt haltbar. Dennoch besteht ihre große Stabilität, vergleicht man mit anderen Alkylverbindungen h⁵-C₅H₅Fe(CO)₂R. In siedendem Cyclohexan kann selbst nach 1 Tag keine Zersetzung nachgewiesen werden.

Neben den gewünschten Reaktionsprodukten lassen sich aus der Reaktionslösung durch Chromatographie h⁵-C₅H₅Fe(CO)₂I, [h⁵-C₅H₅Fe(CO)₂]₂ und ein bisher noch nicht identifiziertes P-haltiges, benzollösliches Produkt isolieren.

Die Umsetzung der Iodide **1** und **2** mit AgBF₄ in Aceton führt unter quantitativer Bildung von AgI zu den analogen Tetrafluoroborat-Komplexen **3** und **4** (Gl. (2)):

Sonderdruckanforderungen an Dr. LOTHAR KNOLL, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Köln, Greinstr. 6, D-5000 Köln.

Die Komplexsalze 3–4 sind erwartungsgemäß in Kohlenwasserstoffen und Ether sehr schwer löslich. Ihre Löslichkeit in Aceton übertrifft dagegen die der Komplexe 1 und 2.

Die IR-Spektren der Komplexe 1–4 weisen im CO-Valenzschwingungsbereich jeweils zwei starke Banden (A' und A'') auf (Tab. I), und beweisen, daß der nukleophile Angriff der Ylide am Zentralmetall und nicht an einem CO-Liganden erfolgt ist. Verglichen mit analogen Absorptionen des Iodokomplexes $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ (2032, 1974 cm^{-1}) tritt in den neu dargestellten Komplexen eine Verschiebung der ν_{CO} -Frequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen, also eine elektronische Belastung der CO-Liganden auf. Die Absorptionen liegen im gleichen Bereich wie die anderer Cyclopentadienyldicarbonyl-alkyl-eisen-Komplexe.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , rel. ext. TMS) der Phosphoniumsalzkomplexe 1 und 3 weisen für die Phenylprotonen ein Multiplett bei 2,1 (1) bzw. 1,3–1,9 (3) τ , ein Singulett bei 4,2 (1) bzw. 4,3 (3) τ für die Cyclopentadienylprotonen und jeweils ein Dublett bei 7,2 ($J_{\text{PH}}=12,4$ Hz) (1) bzw. 7,3 τ ($J_{\text{PH}}=12,4$ Hz) (3) für die am Eisen gebundenen Methylenwasserstoffatome auf.

Die Phenylprotonen der Komplexe 2 und 4 treten als Multiplett (2: 1,2–2,1; 4: 1,2–2,0 τ), die Protonen des Cyclopentadienylringes bei 4,0 (2) und 4,1 τ (4) auf. Das Multiplett bei 5,1 (2) bzw. 5,5 (4) τ muß aufgrund der Intensität und der Kopplungskonstanten $J_{\text{PH}}=14,0$ (2); 14,0 (4) und $J_{\text{HH}}=6,8$ (2); 7,7 (4) Hz dem tertiären Proton und das Multiplett bei 7,9 (2) bzw. 7,8 τ (4) mit den Kopplungskonstanten $J_{\text{PH}}=20,1$ (2); 21,2 (4) und $J_{\text{HH}}=6,9$ (2); 7,7 (4) Hz der Methylgruppe zugeordnet werden.

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (DMSO, rel. ext. 85% H_3PO_4) zeigen jeweils ein Resonanzsignal (1: +39,2; 2: +40,9; 3: +38,8; 4: +41,5 ppm).

Alle spektroskopischen Befunde zeigen, daß die dargestellten Komplexe organometallsubstituierte Phosphoniumsalze sind. Ein Überschuß an Ylid führt unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu den gewünschten organometallsubstituierten Yliden. Offenbar vermag der $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Substituent das Proton nicht in ausreichendem Maße zu acidifizieren.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Messungen wurden unter N_2 -Schutzgas sowie in wasserfreien Lösungsmitteln (Na, LiAlH_4) durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 577 und an dem FIR-Spektrometer FIR 30 der Fa. Polytec GmbH vermessen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an dem Gerät WP 60 der Fa. Bruker AG. Die Darstellung der salzfreien Ylide⁵ sowie des $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ ⁶ erfolgte nach Literaturangaben.

a) Darstellung der h^5 -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-triphenylphosphoniummethyl- (1) und -ethyl(2)-eiseniodide

Zu einer Lösung von 1,52 g (5,00 mmol) $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ in THF wird langsam eine Lösung von 5,00 mmol Triphenylmethylen- bzw. Triphenylethylenphosphoran in THF zugetropft. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mit Ether gewaschen. Das Rohprodukt wird in CHCl_3 gelöst und unter Kühlung mit Ether überschichtet. 1 und 2 fallen analysenrein in Form gelber Kristalle an.

Ausb. (nicht optimiert):

1: 1,9 g (65,1% bez. auf $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$)

2: 2,0 g (67,2% bez. auf $\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$)

b) Darstellung der h^5 -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-triphenylphosphoniummethyl-(3) und -ethyl(4)-eiseniodide

Zu einer Aufschlämmung von 0,68 g (1,20 mmol) 1 bzw. 0,70 g (1,20 mmol) 2 in Aceton wird eine Lösung von 0,23 g (1,20 mmol) AgBF_4 in Aceton zugetropft. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags (AgI), wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird zweimal aus CHCl_3 /Ether umkristallisiert.

Ausb. (nicht optimiert)

3: 0,51 g (81,00% bez. auf 1),

4: 0,51 g (78,10% bez. auf 2).

Tab. I. CO-Valenzschwingungsbanden der Komplexsalze 1–4, fest in KBr [cm^{-1}].
[$\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-CHR-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]X

ν_{CO}	1 (R=H, X=I)	2 (R=CH ₃ , X=I)	3 (R=H, X=BF ₄)	4 (R=CH ₃ , X=BF ₄)
A''	2013	2006	2020	2018
A'	1961	1952	1974	1958

IR-Spektren (fest in KBr): **1**: 1586 (ssw), 1433 (m), 1424 (sw), 1112 (sw), 1011 (ssw), 996 (sw), 869 (sw), 810 (m), 753 (st), 728 (m), 715 (m), 692 (m), 613 (m), 578 (m), 551 (m), 510 (m), 478 (sw), 436 (ssw), 392 (ssw), 384 (ssw), 257 (ssw), 55 (sw), 35 (sw).

2: 1584 (ssw), 1482 (sw), 1434 (m), 1376 (sw), 1111 (m), 994 (sw), 863 (sw), 743 (m), 721 (m), 713 (m), 695 (m), 616 (m), 580 (m), 560 (m), 533 (m), 502 (m), 449 (ssw), 425 (ssw), 388 (sw), 254 (ssw), 61 (sw).

3: 3105 (ssw), 3058 (ssw), 2950 (ssw), 2884 (ssw), 1588 (ssw), 1484 (sw), 1440 (m), 1104 (sst), 1055 (sst, br), 1012 (m), 1000 (m), 854 (ssw), 812 (m),

760 (m), 752 (m), 728 (m), 718 (m), 692 (m), 614 (m), 584 (m), 550 (m), 514 (m).

4: 3100 (sw), 3060 (ssw), 2952 (ssw), 2918 (ssw), 2864 (ssw), 1588 (ssw), 1484 (sw), 1439 (m), 1104 (sst, br), 1050 (sst, br), 995 (m), 860 (sw), 744 (m), 721 (m), 715 (m), 690 (m), 613 (m), 585 (m), 564 (m), 537 (m), 505 (m).

Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, sw = schwach, ssw = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

Herrn Prof. Dr. Th. KRUCK danken wir für das stete Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

		C ₂₆ H ₂₂ IFeO ₂ P (1)	C ₂₇ H ₂₄ IFeO ₂ P (2)	C ₂₆ H ₂₂ BF ₄ FeO ₂ P (3)	C ₂₇ H ₂₄ BF ₄ FeO ₂ P (4)
Mol.-Gew.	Ber.	580,19	594,21	540,09	554,11
	Gef.	578,1 ^a	588,9	539,0	554,0
Fe	Ber.	9,63	9,40	10,34	10,08
	Gef.	9,5	9,3	10,1	10,0
C	Ber.	53,83	54,58	57,82	58,53
	Gef.	53,9	54,5	57,9	58,7
H	Ber.	3,82	4,07	4,11	4,37
	Gef.	3,9	4,2	3,9	4,0
P	Ber.	5,34	5,21	5,73	5,59
	Gef.	5,2	5,3	5,6	5,7

^a Dampfdruck-osmometrisch in CHCl₃.

¹ I. Mitt.: L. KNOLL, Chem. Ber., eingereicht.

² W. C. KASKA, D. K. MITCHELL, R. F. REICHELDERFER und W. D. KORTE, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2847 [1974].

³ D. SEYFERTH und S. O. GRIM, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1610 [1961].

⁴ H. SCHMIDBAUR und K.-H. RÄTHLEIN, Chem. Ber. **107**, 102 [1974].

⁵ R. KÖSTER, D. SIMIĆ und M. A. GRASSBERGER, Liebig's Ann. Chem. **739**, 211 [1970].

⁶ T. S. PIPER und G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 38 [1956].