

Preliminary communication

BASISCHE METALLE

XXXV*. NEUTRALE RHODIUM-CARBENOID-VERBINDUNGEN UND IHRE UMWANDLUNG IN KATIONISCHE UND NEUTRALE RHODIUM-YLID-KOMPLEXE

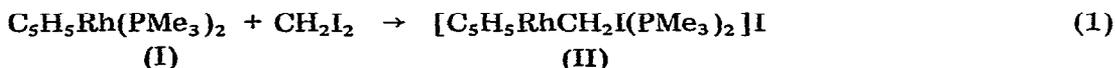
H. WERNER*, R. FESER, W. PAUL und L. HOFMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)
(Eingegangen den 12. August 1981)

Summary

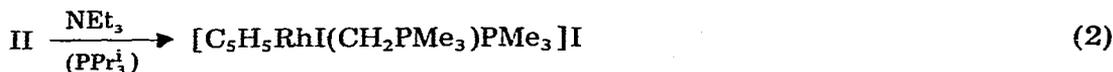
The reaction of $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ or $C_5H_5Rh(PMe_3)CO$ with CH_2I_2 affords the compound $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)I$ from which stable cationic ylido-rhodium complexes $[C_5H_5RhCH_2L(PMe_3)I]X$ ($L = PPh_3, PPr_3^1, AsPh_3, SMe_2, NEt_3$; $X = I, PF_6$) are prepared. In the presence of NEt_3 , $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)I$ also undergoes isomerisation to yield $C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)I_2$. $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)I$ reacts with $NaOMe$ and $NaSMe$ to give $C_5H_5RhCH_2OMe(PMe_3)I$ and $C_5H_5RhCH_2SMe(PMe_3)SMe$, respectively.

Obwohl Metall–Carbenoid-Verbindungen im allgemeinen sehr labil sind und diese Labilität auch für synthetische Zwecke (z.B. bei der Simmons–Smith-Reaktion) genutzt wird, ist es in den letzten Jahren gelungen, eine Reihe stabiler Übergangsmetall-Komplexe mit der Struktureinheit MCH_2X ($X = \text{Halogen}$) zu isolieren [2]. Wir haben im Rahmen systematischer Studien [3] zur Metallbasizität von Halbsandwich-Verbindungen des Typs C_5R_5MLL' ($R = H, Me$; $M = Co, Rh$; L und $L' = \text{Zweielektronendonoren}$) kürzlich über die Reaktion von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (I) mit Diiodmethan berichtet, bei der nahezu quantitativ der Komplex II entsteht [4,5].



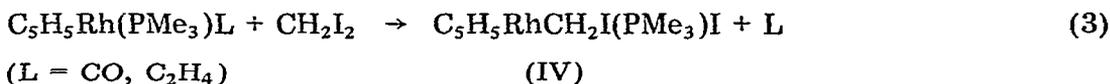
Die Labilität der Kohlenstoff–Iod-Bindung im Kation von II zeigt sich sowohl in der Reaktion mit PMe_3 , die zu $[C_5H_5RhCH_2PMe_3(PMe_3)_2]I_2$ führt, als auch in der rasch verlaufenden Isomerisierung zu III, die durch NEt_3 [4] oder PPr_3^1 [5] katalysiert wird.

*Für XXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.



III ist ein Vertreter der zur Zeit ein breites Interesse findenden Übergangsmetall-Ylid-Komplexe [6], die bisher vorwiegend durch Reaktion einer Metallverbindung mit einem Ylid dargestellt wurden.

Die im Vergleich zu I schwächeren Metall-Basen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4$ [5,7] reagieren ebenfalls unter sehr schonenden Bedingungen mit CH_2I_2 . Dabei entsteht in hohen Ausbeuten gemäss Gl. 3 der Neutralkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$ (IV). Bemerkenswert ist vor allem die eindeutig verlaufende Umsetzung der Carbonylverbindung, bei der auch nicht kurzzeitig die Bildung eines α -Halogenoacyl-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCOCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$ beobachtet wird [8]. Aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ und CH_3I entsteht bekanntlich (über die isolierbare Zwischenstufe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CO}]\text{I}$) die Acetylverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCOCH}_3(\text{PMe}_3)\text{I}$ [9].



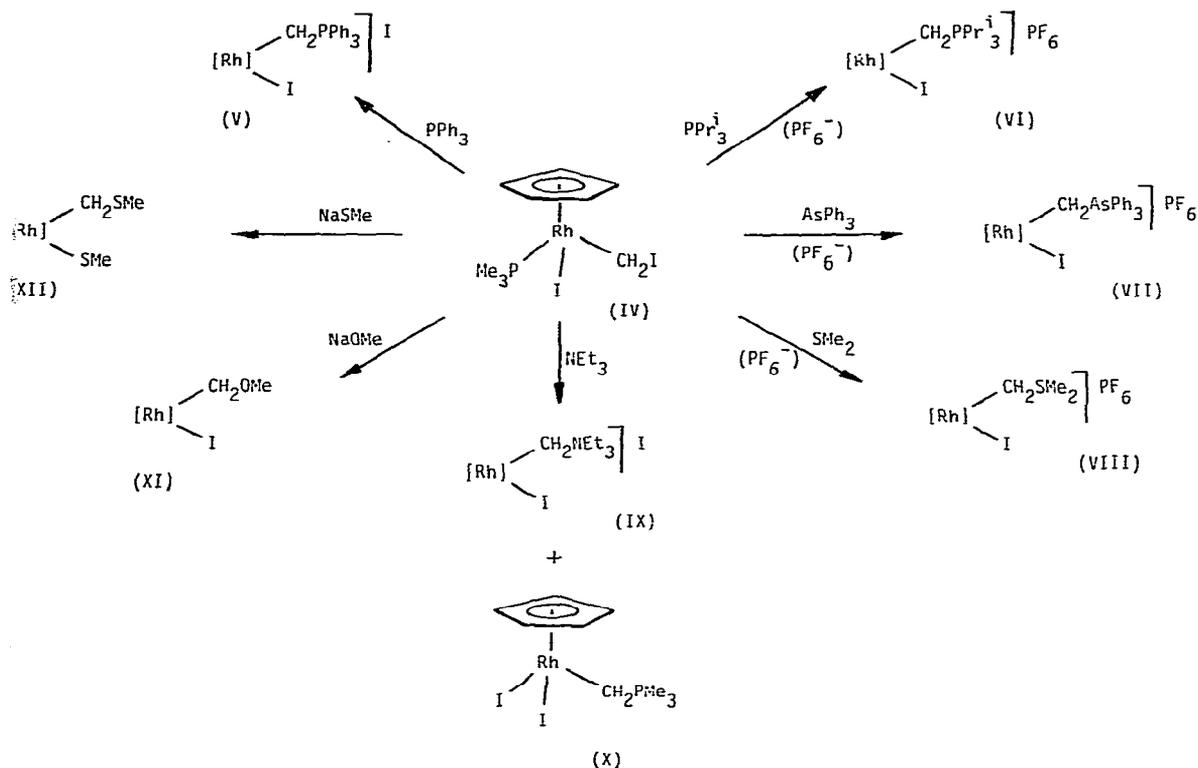
Der Verlauf der Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4$ mit CH_2I_2 ist vom Lösungsmittel abhängig. Während in Ether ausschliesslich IV entsteht, wird in Methanol als Hauptprodukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{I}_2$ gebildet [5]. Scherer und Jungmann [10] haben kürzlich gefunden, dass die photochemische Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit CH_2Cl_2 zu einem Gemisch von *cis/trans*- $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ und *cis*- $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ führt.

Die Carbenoid-Verbindung IV ist in noch wesentlich höherem Masse als II [4] zur Bildung von Rhodium-Ylid-Komplexen befähigt. Während II gegenüber Triphenylphosphin völlig inert ist, reagiert IV mit PPh_3 in Nitromethan nach 2 h vollständig zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{PPh}_3(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{I}$ (V). Auf analoge Weise ist der Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{PPr}_3^i(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{I}$ zugänglich. Er wird als rotes Öl isoliert, das vermutlich noch freies Triisopropylphosphin enthält. Durch Umsetzung mit KPF_6 in Methanol kann das analysenreine PF_6^- -Salz $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{PPr}_3^i(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{PF}_6$ (VI) dargestellt werden.

Wesentlich langsamer als PPh_3 reagiert Triphenylarsin mit IV in Benzol zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{AsPh}_3(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{I}$; nach Umfällen mit NH_4PF_6 in Methanol ist daraus das rote, kurzzeitig luftstabile Hexafluorophosphat VII erhältlich. Mit Triphenylstibin geht IV keine Umsetzung ein. Auch nach mehrstündigem Rühren bei 60–70°C in Benzol liegen die Ausgangsverbindungen unverändert vor.

Sehr glatt verläuft im Gegensatz dazu die Reaktion von IV mit Dimethylsulfid (C_6H_6 , 25°C, 48 h). In 84%iger Ausbeute wird der Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{SMe}_2(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{I}$ gebildet, der nach Umfällen mit NH_4PF_6 als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{SMe}_2(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{PF}_6$ (VIII) isoliert wird. Die Stabilität von VIII (und ebenso diejenige von VII) an Luft und in Lösung unterscheidet sich kaum von derjenigen von V, was insofern erstaunlich ist, als die freien Ylide Ph_3AsCH_2 [11] und Me_2SCH_2 [12] im Gegensatz zu Ph_3PCH_2 sehr instabile Verbindungen sind und in erster Linie durch ihre Reaktionen mit Ketonen charakterisiert wurden.

Im Gegensatz zu den eindeutig verlaufenden Umsetzungen von IV mit PR_3 , AsPh_3 und SMe_2 entsteht aus IV und NEt_3 ein Produktgemisch, das neben



SCHEMA 1. Reaktionen von IV mit Nucleophilen. $[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}$.

dem erwarteten Stickstoffylid-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{NEt}_3(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{I}$ (IX) die zu IV isomere Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)\text{I}_2$ (X) enthält. Das NMR-spektroskopisch bestimmte Produktverhältnis IX/X beträgt 3/2. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Methanol kann der Phosphorylid-Komplex X von IX abgetrennt und in reiner Form isoliert werden. Der Verlauf der Umsetzung mit Triethylamin zeigt, dass nicht nur das Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)_2]^+$ [4] sondern auch die Neutralverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$ (IV) zu einer nucleophil-katalysierten Umlagerung fähig ist.

Eine Substitution der Kohlenstoff-Iod-Bindung in IV ist auch mit anionischen Lewis-Basen möglich. Mit NaOMe entsteht in Methanol in 74% Ausbeute der Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{OMe}(\text{PMe}_3)\text{I}$ (XI), während mit NaSMe in THF in 65% Ausbeute die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{SMe}(\text{PMe}_3)\text{SMe}$ (XII) gebildet wird. Die höhere Nucleophilie von SMe^- ermöglicht offensichtlich auch die Verdrängung des am Rhodium gebundenen Iodidliganden. XI bildet rotbraune, XII gelbe Kristalle, die durch Elementaranalyse und Massenspektrum charakterisiert sind.

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV–XII (δ in ppm, TMS int.; J in Hz; s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q = Quartett; m = Multiplett)

Komplex	Solvens	C_5H_5		$P(CH_3)_3$		RhCH ₂		CH ₂ L			
		δ	$J(\text{RhH})$	$J(\text{PH})$	δ	$J(\text{RhH})$	$J(\text{PH})$	δ	$J(\text{HH})$		
IV	C_6D_6	4.83 dd	0.4	1.8	1.30 dd	0.8	11.0	4.53 ddd ^{a,b} 3.13 ddd ^{a,b}	3.5 1.0	1.5 8.0	
V	CD_3NO_2	5.10 dd	0.4	1.5	1.93 dd	0.8	11.4	2.33 m			7.85 m
VI	CD_3NO_2	5.66 dd	0.4	1.5	1.60 dd	0.8	11.2	^c			1.43 dd ^d 1.41 dd ^d 2.60 m 7.74 m
VII	CD_3NO_2	5.16 dd	0.4	1.5	1.92 dd	0.8	11.4	3.24 m 2.60 m			
VIII	CD_3NO_2	5.33 dd	0.4	1.4	1.74 dd	0.8	10.6	3.41 ddd ⁱ 2.46 ddd ⁱ	3.0 2.5	6.0 7.0	2.90 s 2.83 s
IX	CD_3NO_2	5.67 dd	0.4	1.4	1.83 dd	0.9	11.5	3.93 m ^e 3.67 m ^e			3.40 q 3.37 q 1.33 t 1.90 d ^e
X	CD_3NO_2	5.43 d	0.5					2.57 dd	3.5	11.0	
XI	C_6D_6	5.03 dd	0.6	1.6	1.30 dd	0.9	11.0	5.67 ddd ^f 5.17 ddd ^f	2.6 4.8	8.0 1.5	3.03 s
XII ^g	C_6D_6	5.00 dd	0.4	1.6	1.26 dd	1.0	11.0	3.56 ddd ^h 1.90 m	3.8	1.6	2.05 s

^a Die diastereotopen, miteinander koppelnden Methylenprotonen liefern zwei Signalgruppen, ^b $J(\text{HH}) = 5.5$ Hz, ^c Die Signale der Methylenprotonen können nicht lokalisiert werden, ^d $J(\text{PH}) = 14.6$ Hz, ^e $J(\text{PH}) = 13.2$ Hz, ^f $J(\text{HH}) = 3.6$ Hz, ^g Signal der $RhSCH_3$ -Protonen bei $\delta = 1.97$ dd, $J(\text{RhH}) = J(\text{PH}) = 1.2$ Hz, ^h $J(\text{HH}) = 5.0$ Hz, ⁱ $J(\text{HH}) = 9.5$ Hz.

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N_2) ausgeführt.

1. Cyclopentadienyl-iodo-iodomethyl-trimethylphosphin-rhodium(III) (IV).

Zu einer Lösung von 208 mg (0.76 mmol) $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ in 5 ml Ether werden bei Raumtemperatur 0.2 ml CH_2I_2 zugetropft. Nach Beendigung der rasch einsetzenden Gasentwicklung wird noch 15 min gerührt und danach der Niederschlag abfiltriert. Er wird mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Rotbraune Kristalle (Zers. P. $156^\circ C$). Ausbeute: 211 mg (54%). (Gef.: C, 21.36; H, 3.27; Rh, 20.79; Mol.-Gew. massenspektr. 512 bez. auf ^{103}Rh . $C_9H_{16}I_2PRh$ ber.: C, 21.12; H, 3.15; Rh, 20.10%; Mol.-Gew. 511.92).

2. Cyclopentadienyl-iodo-methyltriphenylphosphoran-trimethylphosphin-rhodium(III)-iodid (V). Eine Lösung von 147 mg (0.29 mmol) IV und 100 mg (0.38 mmol) PPh_3 in 2 ml Nitromethan wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether entsteht ein Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Orange Kristalle. Ausbeute: 170 mg (77%). (Gef.: C, 41.31; H, 4.11; Rh, 13.18. $C_{27}H_{31}I_2P_2Rh$ ber.: C, 41.89; H, 4.04; Rh, 13.29%).

3. Cyclopentadienyl-iodo-methoximethyl-trimethylphosphin-rhodium(III) (XI): Eine Lösung von 192 mg (0.38 mmol) IV in 5 ml Methanol wird mit einem Überschuss an NaOMe (ca. 1 mmol) 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Ether extrahiert. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt. Nach Abkühlen auf $-78^\circ C$ bilden sich Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden.

Rotbraune Kristalle. Ausbeute: 116 mg (74%). (Gef.: C, 28.95; H, 4.38; Rh, 24.91; Mol.-Gew. massenspektr. 416 bez. auf ^{103}Rh . $C_{10}H_{19}OIPRh$ ber.: C, 28.87; H, 4.60; Rh, 24.73%; Mol.-Gew. 416.04).

Literatur

- 1 H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) C11.
- 2 P.W. Jolly und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5044; M.L.H. Green, M. Ishaq und R.N. Whitley, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1508; T.C. Flood, F.J. DiSanti und D.L. Miles, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1910; G.B. Young und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5808; J.A. Labinger, J.A. Osborn und N.J. Coville, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3236; C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) C7.
- 3 H. Werner, *Pure and Appl. Chem.*, im Druck.
- 4 R. Feser und H. Werner, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 940.
- 5 R. Feser, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.
- 6 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62; *Pure and Appl. Chem.*, 50 (1978) 19; *J. Organometal. Chem.*, 200 (1980) 287.
- 7 H. Werner und R. Feser, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 157.
- 8 L. Hofmann, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1981.
- 9 B. Heiser, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1980.
- 10 O.J. Scherer und H. Jungmann, *J. Organometal. Chem.*, 208 (1981) 153.
- 11 E.J. Corey und M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1353.
- 12 M.C. Henry und G. Wittig, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 563.