

Preliminary communication

BASISCHE METALLE

XLIV*. DARSTELLUNG UND PROTONIERUNG DER KOMPLEXE $C_5H_5Rh(C_2R_2)PPr_3^i$: ZUR UMWANDLUNG EINER RHODIUM-TOLAN- IN EINE ISOMERE RHODAINDEN-VERBINDUNG

H. WERNER*, J. WOLF,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
(B.R.D.)*

U. SCHUBERT und K. ACKERMANN

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. November 1982)

Summary

The complexes $C_5H_5Rh(C_2R_2)PPr_3^i$ (III, IV) are prepared from *trans*- $RhCl(C_2R_2)(PPr_3^i)_2$ (I, II) and NaC_5H_5 . Protonation of III ($R = Me$) gives salts of the cation $[C_5H_5Rh(1-CH_3C_3H_4)PPr_3^i]^+$ which contains the allylic ligand in the *anti*-configuration. At room temperature, a rearrangement to the *syn*-isomer occurs. The reaction of IV ($R = Ph$) with CF_3CO_2H yields the vinyl complex $C_5H_5Rh(CPh=CHPh)(O_2CCF_3)PPr_3^i$ (VII) which reacts with NH_4PF_6 or CF_3CO_2H in methanol to form the metallaindene derivative VIII. The X-ray structure of VIII has been determined.

Wir haben kürzlich gezeigt [2], dass Olefinrhodium-Komplexe der Zusammensetzung $C_5H_5Rh(C_2H_3R)PR'_3$ ($R = H, Me, Ph$; $R' = Me, Pr^i$) wie Metall-Basen reagieren und bei Einwirkung von Brönsted-Säuren stabile Hydrido(olefin)metall-Kationen $[C_5H_5RhH(C_2H_3R)PR'_3]^+$ ergeben. In Fortführung dieser Arbeiten interessieren wir uns auch für die Darstellung entsprechender Alkinrhodium-Komplexe $C_5H_5Rh(C_2R_2)PR'_3$ und ihrer Protonierungsprodukte.

Die Reaktion von $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ mit überschüssigem Triisopropylphosphan

*Für XLIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

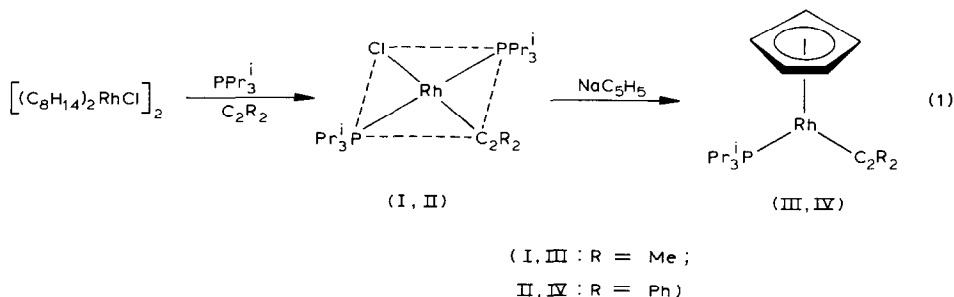
TABELLE 1

¹H-NMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE I–IV (δ in ppm, TMS int.; J in Hz; ν in cm^{-1})

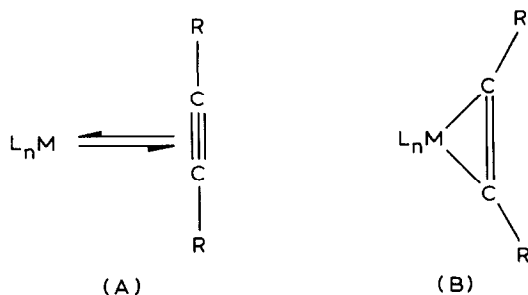
Komplex	¹ H-NMR ^a				$J(\text{RhH})$	$\delta(\text{C}_2\text{R}_2)$	$J(\text{PH})$	$J(\text{RhH})$	$\delta(\text{PCHCH}_3)$	$\delta(\text{PCHCH}_3)$	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$	IR ^b $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{PH})$	$J(\text{RhH})$	$\delta(\text{C}_2\text{R}_2)$									
I				2.24(d)				1.3	2.52(m)	1.54(vq) ^c	6.2	6.2	1950
II				7.12(m) 8.20(m)					2.21(m)	1.23(vq) ^c	6.3	6.3	1845
III	5.49(dd)	1.4	0.7	2.47(dd)				0.3	1.86(m)	1.27(dd)	12.8	7.2	1910
IV	5.43(dd)	1.4	0.6	7.27(m) 7.83(m)					1.77(m)	1.00(dd)	12.4	8.0	1825

^a Für I–III in C_6H_6 , für IV in CDCl_3 . ^b Für I, II und IV in KBr, für III in Hexan. ^c Virtuelles Quartett.

führt nach Zugabe von C_2Me_2 bzw. C_2Ph_2 zu den quadratisch-planaren Rhodium(I)-Verbindungen $RhCl(C_2R_2)(PPr_3^i)_2$ (I, II). Es sind orangefarbene Feststoffe, die in kristalliner Form ziemlich stabil sind, in Lösung sich jedoch langsam zersetzen. Die Zusammensetzung von I und II ist durch Elementaranalysen, ihre *trans*-Konfiguration durch die 1H -NMR-Daten (siehe Tab. 1) gesichert.



Bei der Umsetzung von I bzw. II und NaC_5H_5 in THF entstehen unter Abspaltung eines Moleküls Triisopropylphosphan die Halbsandwich-Komplexe $C_5H_5Rh(C_2R_2)PPr_3^i$ (III, IV), die als orangefarbene, luftempfindliche Kristalle isoliert werden. Für beide Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen sowie auch Massenspektren vor. Aufgrund der IR-Daten, insbesondere der Lage der $C\equiv C$ -Valenzschwingung (Tab. 1), vermuten wir, dass die Bindungsverhältnisse in den Butin-Komplexen I und III am besten durch die Grenzformel (A), in den Tolan-Komplexen II und IV dagegen durch die Grenzformel (B) zu beschreiben sind.



Ähnlich wie die Olefinrhodium-Verbindungen $C_5H_5Rh(C_2H_3R)PPr_3'$ [2] reagiert auch der Komplex III mit CF_3CO_2H oder HBf_4 unter Addition eines Protons zu Salzen der analytischen Zusammensetzung $[C_5H_5Rh(C_4H_7)PPr_3^i]X$ (Va: $X = BF_4^-$; Vb: $X = PF_6^-$)*. Das 1H -NMR-Spektrum von Vb (Tab. 2) weist darauf hin, dass hier im Gegensatz zu den aus $C_5H_5Rh(C_2H_3R)PPr_3'$ und HX erhaltenen Produkten [2] kein Hydridometallkomplex-Kation vorliegt, sondern dass durch die Protonierung aus dem Butinligand eine 1-Methylallylgruppierung entstanden ist. Dies wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von Vb bestätigt, das (in CD_3NO_2) 8 Signale zeigt (δ 19.88(s), 20.04(s) (diastereotope CH_3 -Protonen von PPr_3^i); 20.63(s) (CH_3 von 1- $CH_3C_3H_4$); 28.64(d), $J(PC)$ 21.3 Hz (CH von PPr_3^i);

*Das PF_6^- -Salz wurde erhalten durch Umfällen des Trifluoracetats mit NH_4PF_6 .

TABELLE 2

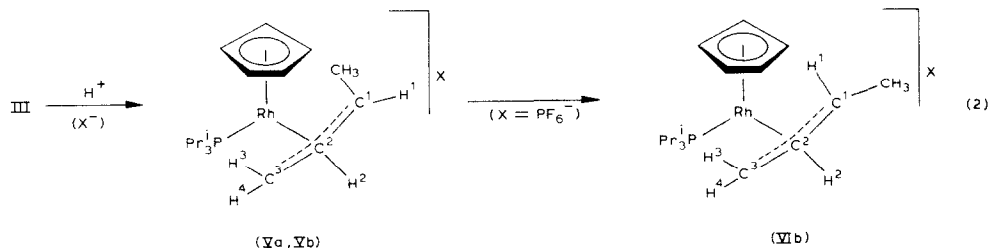
¹H-NMR-DATEN VON Vb UND VIb IN CD₃NO₂ (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Zuordnung	Vb			VIb		
	δ	J(HH)	J(PH)	δ	J(HH)	J(PH)
C ₅ H ₅	5.68(dd) ^a		1.5	5.72(dd) ^a		1.1
CH ₃	1.38(d)	6.6		1.87(d)	5.8	
H ¹	4.52(m)			3.02(m)		
H ²	5.21(m)			5.13(m)		
H ³	3.78(d)	12.8		^b		
H ⁴	4.09(d)	7.4		3.89(d)	7.0	
PCHCH ₃	2.28(m)			2.31(m)		
PCHCH ₃	1.26(dd)	6.6	14.0	1.35(dd)	8.0	13.6

^a J(RhH) = 0.6 Hz. ^b Signal von H³ wird vermutlich von den Signalen der Phosphanprotonen verdeckt.

45.45(d), J(RhC) 8.8 Hz (C³); 71.32(dd), J(PC) 1.5, J(RhC) 9.6 Hz (C¹); 94.36(dd), J(PC) 2.2 Hz, J(RhC) 4.4 Hz (C₅H₅); 94.75(d), J(RhC) 5.1 Hz (C²)). Die Zuordnung ist der in Gl. 2 angegebenen Formel zu entnehmen. Orientierende Versuche deuten an, dass die Bildung von Va, Vb aus III nicht in einem Schritt erfolgt, sondern dass der Protonierung eine Isomerisierung von III zu einem Methylallen-Komplex C₅H₅Rh(η²-CH₂=C=CHMe)PPr₃ vorausgeht.

Beim Stehenlassen einer Lösung von Vb in Nitromethan bei Raumtemperatur tritt im Laufe mehrerer Tage eine graduelle Farbänderung von Orange nach Gelbbraun auf und zugleich ändert sich auch das ¹H-NMR-Spektrum. Wir nehmen an, dass dabei eine Umorientierung der 1-Methylallylgruppe von der *anti*- in die *syn*-Form erfolgt und ein Isomer von Vb gebildet wird. Ähnliche Umlagerungsreaktionen sind in der Literatur beschrieben [3]. Bekannt ist ausserdem, dass bei der Umsetzung von C₅H₅Rh(1-CH₃C₃H₄)Cl mit AgBF₄ in Aceton nach Zugabe von PPh₃ der Komplex [C₅H₅Rh(1-CH₃C₃H₄)PPh₃]BF₄ entsteht, in dem der 1-Methylallyl-Ligand bereits in der *syn*-Form vorliegt [4].



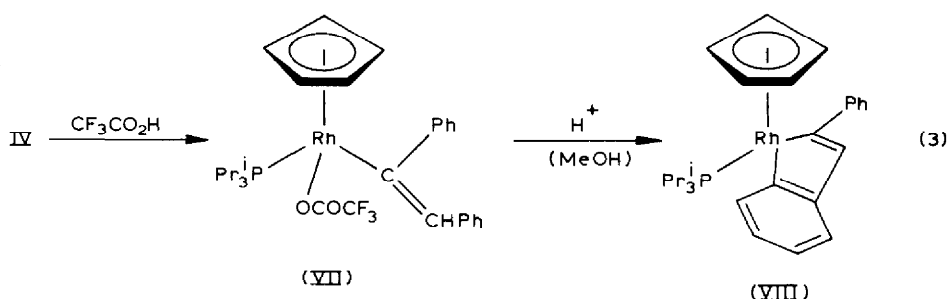
Die Protonierung von IV mit einer äquimolaren Menge CF₃CO₂H in Ether führt zu dem Vinyl-Komplex VII, der in Form orangefarbener, in THF gut löslicher Kristalle anfällt. Bei der Reaktion von IV mit überschüssiger Trifluoressigsäure in Ether wird neben VII in geringer Menge noch eine weitere Verbindung VIII erhalten, die mit IV isomer ist. VIII entsteht nahezu quantitativ, wenn man den Vinyl-Komplex VII in Methanol mit NH₄PF₆ oder CF₃CO₂H umsetzt. Die Massenspektren von VII und VIII sind sehr ähnlich, d.h. dass unter den Bedingungen des massenspektrometrischen Zerfalls offensichtlich eine sehr rasche Eliminierung von CF₃CO₂H aus VII eintritt. Die ¹H-NMR-Daten von VII (Tab. 3) erlauben keine eindeutige Aussage darüber, ob die Phenylgruppen an der C=C-Doppelbindung *cis*- oder *trans*-ständig sind.

TABELLE 3

¹H-NMR-DATEN VON VII–IX IN CDCl₃ UND VON X IN C₆D₆ (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)^a

Komplex	δ(C ₆ H ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(PCHCH ₃)	δ(PCHCH ₃)	J(PH)	J(HH)
VII	5.41(dd)	1.4	0.4	2.10(m)	0.92(qui) ^b	14.0	7.0
VIII	5.74(dd)	1.6	0.6	2.84(m)	1.26(dd)	14.0	7.0
IX	5.66(dd)	1.7	0.4	3.04(m)	1.38(dd)	12.3	7.0
					1.36(dd)	11.7	7.1
					1.38(dd)	14.9	7.1
X ^c	5.19(dd)	1.7	0.4	2.32(m)	0.92(dd)	13.5	7.2
					1.00(dd)	12.4	7.3

^a Auf eine Angabe der chemischen Verschiebung der Multipletts der Phenyl- und Phenylenprotonen wurde verzichtet. ^b Das beobachtete Pseudoquintett ergibt nach ³¹P-Entkopplung ein Pseudo-Triplett, das durch Überlagerung der zwei Dubletts der diastereotopen CH₃-Protonen zustande kommt. ^c δ(RhCH₃): 0.56(dd), J(PH) 4.4, J(RhH) 2.7 Hz.



Zur Bestimmung der Struktur von VIII wurde eine Kristallstrukturanalyse [5] durchgeführt, deren Ergebnis in Fig. 1 und Tab. 4 wiedergegeben ist. Danach liegt ein Rhodainden-Komplex vor, in dem der Metallacyclus leichte Sesselkonformation besitzt. Das Metallatom liegt 22.8 pm über der Ebene der vier Kohlenstoffatome; die Torsionswinkel betragen C(26)–C(25)–C(20)–Rh 7.7° und C(25)–C(26)–C(27)–Rh 6.4°. Der annellierte Sechsring (C(20) bis C(25)) ist nahezu koplanar mit dieser Ebene (Torsionswinkel 1.7°), während der am C(27) gebundene Phenylring um 44.8° geneigt ist. In dem Metallacyclus unterscheiden sich die C–C-Bindungsabstände erheblich, was darauf hinweist, dass wie in C₅H₅(PPh₃)RhC₄(C₆F₅)₄ [6] kein delokalisiertes π-Elektronensystem vorliegt.

Bei der Umsetzung des 1,2-Diphenylvinyl-Komplexes VII mit NaI in Aceton entsteht unter Austausch des Trifluoroacetats gegen Iodid in nahezu quantitativer Ausbeute die Verbindung IX (Schema 1). Sie wird in Form rotbrauner, luft-stabiler Kristalle isoliert. IX bildet sich überraschenderweise auch aus VII und CH₃MgI in Ether bei Raumtemperatur. Beim Erhitzen einer konzentrierten etherischen Lösung von CH₃MgI und VII erhält man den Komplex X, der hellgelbe, luftempfindliche Kristalle bildet. Die Zusammensetzung von X ist (ebenso wie diejenige von IX) durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die Thermolyse von X (in Toluol bei 120°C) ergibt nicht den Metallacyclus VIII sondern die Tolan-Verbindung IV. Das dabei freiwerdende Methan ist gaschromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar.

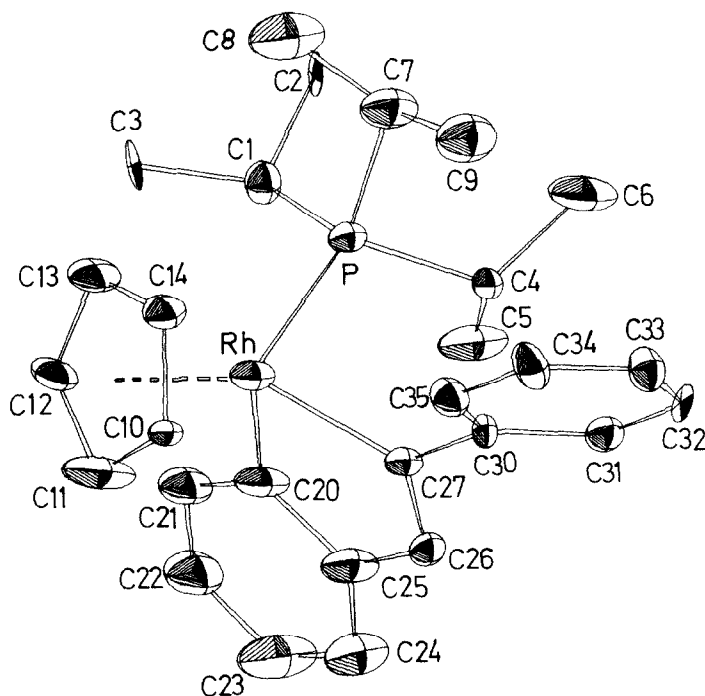
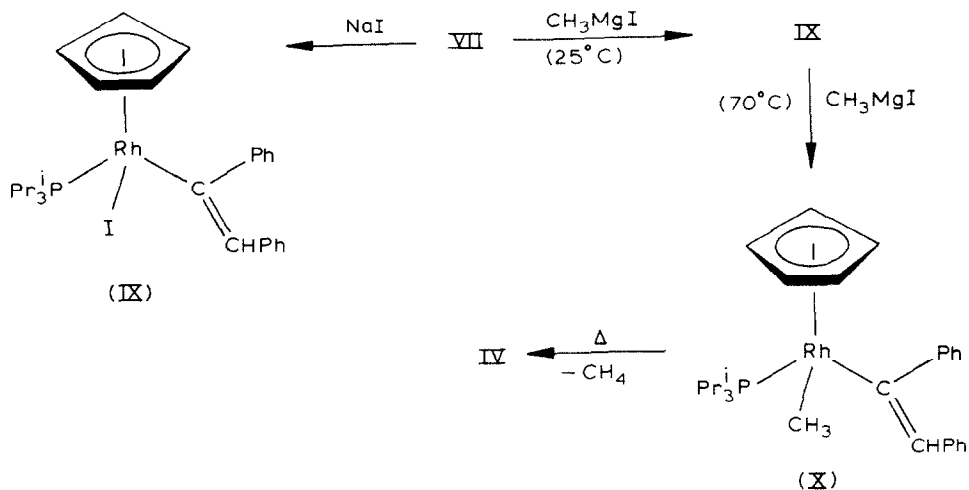


Fig. 1. Struktur von VIII (die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet). Wichtige Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in $^{\circ}$): Rh—C(20) 203.6(8), Rh—C(27) 206.6(7), Rh—P 228.7(2), Rh—M 194.1 (M = Schwerpunkt des C_5H_5 -Rings), C(20)—C(25) 141(1), C(25)—C(26) 144.0(8), C(26)—C(27) 134(1), C(20)—Rh—C(27) 79.7(3), C(20)—Rh—P 89.1(2), C(27)—Rh—P 92.1(2), C(20)—Rh—M 121.1, C(27)—Rh—M 125.1, P—Rh—M 133.7.



SCHEMA 1

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (Argon) ausgeführt.

1. Cyclopentadienyl-diphenylacetylen-triisopropylphosphan-rhodium(I) (IV).

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN VON VIII

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Rh	0.24749(4)	0.12525(4)	0.45696(3)	C(14)	0.2326(7)	-0.0595(6)	0.5056(4)
P	0.1296(1)	0.2991(1)	0.4375(1)	C(20)	0.2702(6)	0.2178(5)	0.3900(3)
C(1)	-0.0289(6)	0.3223(6)	0.3285(4)	C(21)	0.1834(6)	0.2168(6)	0.3052(4)
C(2)	-0.1214(6)	0.4223(7)	0.3160(4)	C(22)	0.2190(7)	0.2698(7)	0.2683(4)
C(3)	-0.1032(6)	0.1988(8)	0.2813(4)	C(23)	0.3393(8)	0.3245(7)	0.3138(5)
C(4)	0.2110(6)	0.4619(6)	0.4659(3)	C(24)	0.4276(7)	0.3296(6)	0.3985(4)
C(5)	0.1930(6)	0.5233(6)	0.3985(4)	C(25)	0.3935(6)	0.2769(6)	0.4376(4)
C(6)	0.1811(8)	0.5642(7)	0.4988(5)	C(26)	0.4720(5)	0.2783(6)	0.5240(4)
C(7)	0.0871(6)	0.2928(6)	0.4967(4)	C(27)	0.4227(5)	0.2195(5)	0.5488(3)
C(8)	-0.0078(7)	0.1850(7)	0.4699(4)	C(30)	0.4904(5)	0.2270(6)	0.6353(3)
C(9)	0.2080(7)	0.2830(8)	0.5883(4)	C(31)	0.5497(6)	0.3437(5)	0.6792(4)
C(10)	0.3354(7)	-0.0471(6)	0.5118(4)	C(32)	0.6112(6)	0.3549(6)	0.7594(4)
C(11)	0.2832(8)	-0.0706(6)	0.4319(5)	C(33)	0.6176(6)	0.2532(7)	0.7995(4)
C(12)	0.1454(8)	-0.0548(6)	0.3759(4)	C(34)	0.5627(6)	0.1379(7)	0.7593(4)
C(13)	0.1139(7)	-0.0477(6)	0.4212(4)	C(35)	0.5007(6)	0.1228(7)	0.6787(3)

Eine Lösung von 210 mg (0.33 mmol) $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PPR}_3)_2$ * in 20 ml THF wird mit 30 mg (0.34 mmol) NaC_5H_5 versetzt und 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Hexan extrahiert, das Extrakt im Vakuum möglichst weitgehend eingengt und der verbleibende ölige Kristallbrei zur Entfernung von PPR_3 6 Std. am Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in Hexan gelöst, die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, Akt.stufe V) chromatographiert, das Solvens entfernt und der Rückstand aus THF/Pentan umkristallisiert. Orange Kristalle. Ausbeute: 141 mg (84%). Schmp. 135°C . (Gef.: C, 66.56; H, 7.28; Rh, 20.37; Mol.-Gew. massenspektr. 506 bez. auf ^{103}Rh . $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{PRh}$ ber.: C, 66.40; H, 7.16; Rh, 20.32%; Mol.-Gew. 506.48).

2. *Cyclopentadienyl-1,2-diphenylvinyl-trifluoracetato-triisopropylphosphan-rhodium(III) (VII)*. Eine Lösung von 252 mg (0.50 mmol) IV in 20 ml Ether wird tropfenweise mit 58 mg (0.51 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ca. 5 ml, Zugabe von 15 ml Pentan und Abkühlen auf -78°C entstehen orangefarbene Kristalle, die aus THF/Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute: 235 mg (76%). Schmp. 101°C . (Gef.: C, 58.04; H, 6.07; Rh, 16.47. $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{O}_2\text{PRh}$ ber.: C, 58.07; H, 6.01; Rh, 16.58%).

3. *Darstellung des Metallacyclus VIII*. Eine Lösung von 92 mg (0.15 mmol) VII in 5 ml Methanol wird mit 20 mg (0.12 mmol) NH_4PF_6 versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten fällt ein gelber Niederschlag aus, der von der Lösung dekantiert und zweimal mit je 1 ml Methanol gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus THF/Pentan erhält man gelbe, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 63 mg (84%); Schmp. 149°C . (Gef.: C, 66.44; H, 7.40; Rh, 20.47; Mol.-Gew. massenspektr. 506 bez. auf ^{103}Rh . $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{PRh}$ ber.: C, 66.40; H, 7.16; Rh, 20.32%; Mol.-Gew. 506.48).

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden

*Die Darstellung erfolgt analog zu der von Busetto et al. [7] für Komplexe des Typs $\text{RhCl}(\text{L})(\text{PPR}_3)_2$ (L = CO, C_2H_4 , N_2 , O_2) angegebenen Vorschrift.

der Firmen BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis danken wir für NMR-Messungen, Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für die Massenspektren, Frl. R. Schedl und Frau M. Rothenburger für die Durchführung von Elementaranalysen und Herrn J. Riede für die Diffraktometermessungen.

Literatur

- 1 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organometal. Chem.*, **243** (1983) C59.
- 2 H. Werner und R. Feser, *J. Organometal. Chem.*, **232** (1982) 351.
- 3 H.L. Clarke, *J. Organometal. Chem.*, **80** (1974) 155; J.F. Nixon, B. Wilkins und D.A. Clement, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1993; H.O. Stühler und J. Müller, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 1359.
- 4 P. Powell und L.J. Russel, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) 415.
- 5 Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), a 1448.4(4), b 1029.9(2), c 2315.2(6) pm, β 135.05(1)°, V 2440×10^6 pm³, ρ (ber.) 1.38 g/cm³. 3833 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, Mo- K_α , λ 71.069 pm). $R_1 = 0.043$, $R_2 = 0.045$ für 3010 Strukturfaktoren ($F_o \geq 3.92\sigma$).
- 6 R.G. Gastinger, M.D. Rausch, D.A. Sullivan und G.J. Palenik, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) 355.
- 7 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1828.