

Preliminary communication

BASISCHE METALLE

XL*. RINGERWEITERUNG DURCH INTRAMOLEKULARE WANDERUNG EINES PHOSPHANLIGANDEN: SYNTHESE VON RHODIUM(III)-KOMPLEXEN MIT EINEM $\text{RhCH}_2\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ -METALLAHETEROCYCLUS

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

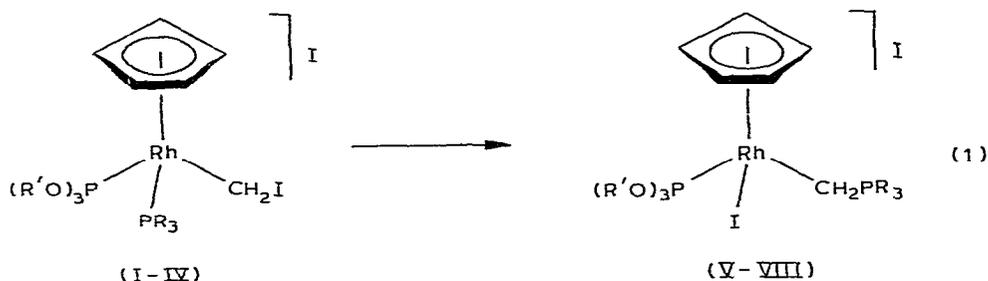
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)
(Eingegangen den 5. Juli 1982)

Summary

The reaction of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)\text{P}(\text{OR}')_3$ with CH_2I_2 affords the complexes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PR}_3)\text{P}(\text{OR}')_3\text{RhCH}_2\text{I}]\text{I}$ which readily undergo isomerization to yield $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{P}(\text{OR}')_3\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PR}_3)]\text{I}$. The chelate complexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) also react with CH_2I_2 in the presence of NH_4PF_6 to give the compounds $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)\text{RhCH}_2\text{I}]\text{PF}_6$. On addition of NEt_3 , $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{RhCH}_2\text{I}]^+$ isomerizes to form the cation $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{RhCH}_2\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2]^+$ which contains an $\alpha\text{-C}, \omega\text{-P}$ bonded cyclic ylido ligand.

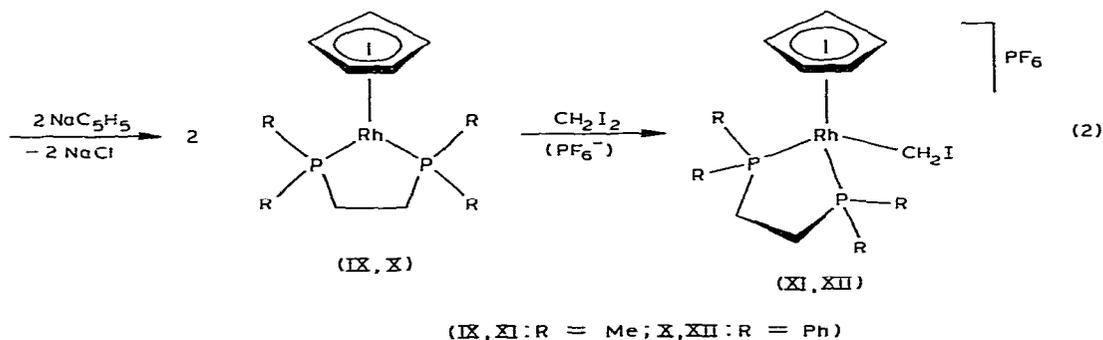
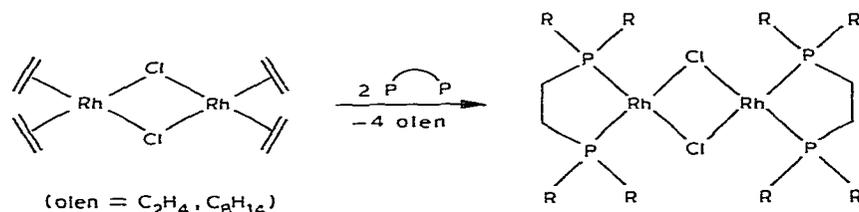
Kürzlich haben wir gezeigt, dass die aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ und CH_2I_2 durch oxidative Addition erhaltene Iodmethylrhodium(III)-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhCH}_2\text{I}]\text{I}$ in Gegenwart von NEt_3 zu $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{PMe}_3\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)]\text{I}$ isomerisiert [2]. Diese "Ylidkomplex-Synthese durch intramolekulare Umlagerung" [3] ist nicht auf $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhCH}_2\text{I}]\text{I}$ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{PMe}_3\text{RhCH}_2\text{I}$ [4] beschränkt. Wählt man die Phosphan(phosphit)-Komplexe I—IV [5] als Ausgangsverbindungen, so erfolgt die Isomerisierung nach Gl. 1 sogar ohne Basenzugabe und ist bei 50°C in Aceton nach ca. 3 Stunden abgeschlossen. In keinem Fall findet eine Phosphit-Wanderung unter Erhalt der $\text{Rh}-\text{PR}_3$ -Bindung statt. Die Verbindungen V—VIII sind rote, kristalline Feststoffe, deren Leitfähigkeit (in Nitromethan) derjenigen von 1/1-Elektrolyten entspricht und deren $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. 1 zusammengestellt sind.

*Für XXXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

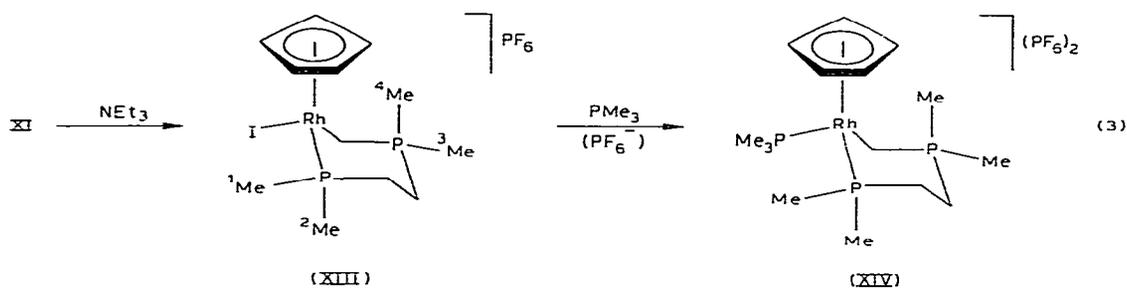


(I,V : R' = Me, PR₃ = PMe₃; II,VI : R' = Me, PR₃ = PMe₂Ph; III,VII : R' = Me, PR₃ = PMePh₂; IV,VIII : R' = Et, PR₃ = PMe₃)

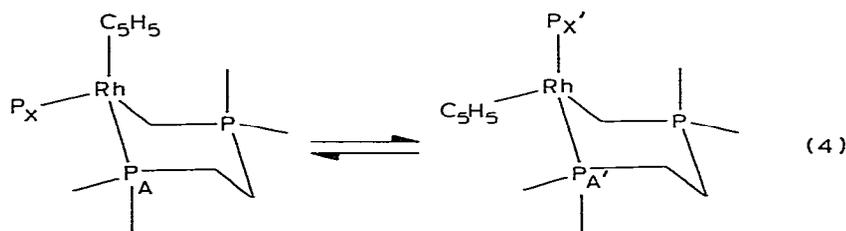
Auch die nach Gl. 2 synthetisierten Chelatkomplexe IX und X reagieren mit CH₂I₂ zu den entsprechenden kationischen Iodmethylrhodium(III)-Verbindungen [C₅H₅(R₂PCH₂CH₂PR₂)RhCH₂I]⁺, die als PF₆⁻-Salze isoliert wurden.



Während der Komplex XII in Lösung inert ist und selbst in Gegenwart von NaOH nicht isomerisiert, reagiert XI bei Zugabe von NEt₃ quantitativ zu dem Metallheterocycclus XIII. Die Umlagerung lässt sich ¹H-NMR-spektroskopisch sehr gut verfolgen. Neben den Veränderungen im Bereich der C₅H₅-Protonen ist vor allem die Verdoppelung der Signale der PCH₃-Protonen charakteristisch. Wir nehmen an, dass in XIII, wie in Gl. 3 angegeben, der Sechsring in einer Sesselform vorliegt, d.h. zwei Methylgruppen eine axiale und zwei eine äquatoriale Position einnehmen.



Die Rh–I-Bindung in XIII ist leicht substituierbar. Bei der Reaktion mit PMe_3 in Aceton (25°C , 2 h) und nachfolgender Zugabe von NH_4PF_6 erhält man den Komplex XIV. In ihm liegt ebenso wie in XIII ein α -C, ω -P-gebundener cyclischer Ylidligand vor. Wir schliessen aus der relativ breiten Kontur der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (bei 25°C in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), dass in Lösung ein rasches Umklappen der beiden Sesselkonformationen erfolgt (siehe Gl. 4). Dies erklärt auch, warum für die Signale der C_5H_5 - und PCH_3 -Protonen von XIV im Gegensatz zu XIII keine Rh–H-Kopplungen zu beobachten sind.



Metallkomplexe mit einem $\overline{\text{MCH}_2\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2}$ -Sechsring, dessen am Metall gebundenes Kohlenstoffatom unsubstituiert ist, sind unseres Wissens noch nicht bekannt. Oosawa et al. [6] sowie kürzlich Schmidbaur et al. [7] haben Palladium(II)-Verbindungen (mit $\text{R} = \text{Ph}$) synthetisiert, in denen das Ylid-C-Atom eine Benzoylgruppe trägt oder Teil des Fünfrings des Fluorens ist.

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N_2) ausgeführt.

1. 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-cyclopentadienyl-rhodium(I) (IX): Zu einer Lösung von 718 mg (1.0 mmol) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ in 30 ml THF tropft man 0.27 ml (2.2 mmol) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$ und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Anschliessend wird die Lösung mit 264 mg (3.0 mmol) NaC_5H_5 versetzt und nochmals 3 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand dreimal mit je 15 ml Pentan extrahiert, die Lösung filtriert und nach Einengen auf -78°C gekühlt. Man erhält orangerote, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 51%. Schmp. 54°C . (Gef.: C, 41.33; H, 6.64; Rh, 31.77; Mol.-Gew. massenspektr. 318 bez. auf ^{103}Rh . $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 41.53; H, 6.65; Rh, 32.35%; Mol.-Gew. 318.14).

2. 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-cyclopentadienyl-iodmethyl-rhodium(III)-hexafluorophosphat (XI): Eine Lösung von 318 mg (1.0 mmol) IX in 30 ml Pentan wird bei -78°C mit 0.12 ml (1.5 mmol) CH_2I_2 versetzt. Es bildet sich

(Fortsetzung s. S. C70)

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–VIII (δ in ppm, TMS int.; J in Hz.)

Komplex	Solvens ^a	δ (C ^{β} /I ₅)	J (R _h H)	J (P ^I H)	J (P ^{II} H)	δ (P ₂ R ₃)	J (R _h H)	J (P ^I H)	J (P ^{II} H)	δ (P(OR) ₃)	J (P ^I H)	J (P ^{II} H)	δ (CH ₂ X) ^b
I	N	5,68 ddd	0,4	2,4	2,4	1,76 dd	1,0	11,0	11,0	3,91 d	12,5		2,84 m 3,20 m
II	A	5,22 ddd	0,2	3,0	3,0	2,08 d, br ^f 7,60 m		11,0	11,0	3,72 d	11,8		2,90 m 3,40 m
III	A	5,75 ddd	0,4	3,1	3,1	2,28 d 7,65 m		10,5	10,5	3,74 d	11,3		3,20 m 3,50 m
IV	N	5,86 ddd	0,4	2,4	2,4	1,86 dd	0,9	11,6	11,6	1,40 t ^d 4,32 qui ^e	6,8		2,80 m 3,64 m
V	A	5,48 dd	0,6	3,6		1,62 d		14,0	14,0	3,68 d	12,7		3,11 m 3,28 m
VI	A	5,60 dd	0,2	3,0		2,25 d ^c 2,27 d ^c 7,65 m		13,3	13,3	3,78 d	11,6		3,40 m 3,80 m
VII	A	5,49 dd	0,4	3,2		2,65 d 7,60 m		13,6	13,6	3,87 d	11,8		2,60 m 3,50 m
VIII	A	5,73 dd	0,4	4,5		1,85 d		14,1	14,1	1,25 t ^d 4,12 qui ^e	7,0		3,10 m 3,27 m

^a N = CD₃NO₂, A = (CD₃)₂CO. ^b Die diastereotopen, miteinander koppelnden Methylenprotonen ergeben 2 Signalgruppen. ^c Die diastereotopen PCH₃-Gruppen ergeben zwei eng benachbarte Dubletts. ^d J (HH) 7,0 Hz. ^e Durch zufällige Koinzidenz von J (P^IH) und J (P^{II}H) entsteht Pseudo-Quintett. ^f Diastereotopie der PMe₂-Gruppen führt zu verbreitertem Dublett.

TABELLE 2

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IX–XIV (δ in ppm; Standard TMS int. (¹H) bzw. 85% H₃PO₄ ext. (³¹P)); J in Hz)

Komplex	Solvens ^a	¹ H-NMR				³¹ P-NMR							
		δ(C ₉ H ₅)	J(RhH)	J(PH)	δ(PR ₂)	J(PH)	δ(CH ₂ CH ₂)	δ(CH ₂ X)	J(RhH)	J(PH)	δ	J(RhP)	
IX	B	5.49 qui ^b	0.7	0.7	1.44 dt ^c		1.18 dd ^d					48.65 d	217.3
X	B	5.20 d ^e	0.8		7.54 m		2.32 dd ^d					80.76 d	220.3
XI	A	5.45 dt	0.5	1.4	1.48 d	12.4	1.95 m	2.53 dt	1.7	5.4		54.40 d	137.0
XII	N	5.76 dt	0.3	1.3	7.88 m		3.0 m	2.09 dt	1.3	12.5		72.81 d	138.4
XIII	A	5.61 dd	0.5	3.2	1.81 d [¹ Me] ^f	11.5	2.0 m	^g				9.53 dd ^h	137.0
					1.83 d [² Me]	11.5						28.62 dd ⁱ	3.0
					1.80 d [³ Me]	14.0							
					1.77 d [⁴ Me]	14.0							
XIV	D	5.97 t		2.3	1.60 d/ ^k	11.2	2.05 m	^l					
					1.80 d ^k	13.2							

^a B = C₆D₆, A = (CD₃)₂CO, N = CD₃NO₂, D = (CD₃)₂SO. ^b Durch zufällige Koinzidenz von J(PH) und J(RhH) entsteht Pseudo-Quintett. ^c Dublett von virtuellen Triplett; J(RhH) 1.2, N 9.5 Hz. ^d J(RhH) 1.2, J(PH) 17.6 Hz. ^e Verbreitertes Signal, PH-Kopplung nicht aufweisbar; nach ³¹P-Entkopplung scharfes Dublett. ^f Für ¹Me bis ⁴Me siehe Strukturformel von XIII. ^g Signal nicht genau lokalisierbar. ^h Signal von RhP; J(PP) 26.8 Hz. ⁱ Signal von RhCH₂P; J(PP) 26.8 Hz. ^j Signal für PCH₂-Protonen von Rh-PMe₃ und Rh-³Me₃CH₃. ^k Signal der PCH₂-Protonen von Rh-CH₂PMe₂. ^l Die am Rhodium direkt gebundenen Phosphoratome (siehe Gl. 4) ergeben ein AA'XX'-Spinsystem [8] mit δ(A) 11.26, δ(X) 7.57, δ(A') 10.71, δ(X') 7.12 ppm; J(P_AP_X) 8.9 Hz, J(P_A' X') 22.9 Hz; J(RhP) 121.8 bzw. 132.1 Hz, Signal für RhCH₂P; δ 30.44 ddd, J(RhP) 5.0 Hz; J(PPX) 14.0 Hz; J(PP_A) 14.9 Hz.

rasch ein voluminöser Niederschlag, der dekantiert und im Hochvakuum getrocknet wird. Er wird dann in 5 ml Methanol gelöst, die Lösung mit einem Überschuss NH_4PF_6 versetzt und 5 min gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Wasser setzt sich ein ockerfarbener Niederschlag ab, der nach Dekantieren des Lösungsmittels getrocknet und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 75%. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 92 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 24.11; H, 3.85; Rh, 17.36. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Rh}$ ber.: C, 23.86; H, 3.84; Rh, 17.04%).

3. Isomerisierung von XI zu XIII: Eine Lösung von 121 mg (0.2 mmol) XI in 2 ml Aceton wird mit einem Tropfen NEt_3 versetzt und 2 h bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 93%. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 89 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 23.92; H, 4.20; Rh, 17.19. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Rh}$ ber.: C, 23.86; H, 3.84; Rh, 17.04%).

Literatur

- 1 H. Werner und W. Bertleff, Chem. Ber., im Druck.
- 2 R. Feser und H. Werner, Angew. Chem., 92 (1980) 960; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 940.
- 3 H. Werner, Pure Appl. Chem., 54 (1982) 177.
- 4 H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, J. Organometal. Chem., 219 (1981) C29.
- 5 L. Hofmann, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1981.
- 6 Y. Oosawa, H. Urabe, T. Saito und Y. Sasaki, J. Organometal. Chem., 122 (1976) 113.
- 7 N. Holy, U. Deschler und H. Schmidbaur, Chem. Ber., 115 (1982) 1379.
- 8 H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme-Verlag Stuttgart 1973.