

Chem. Ber. 118, 261 – 274 (1985)

Basische Metalle, XLVI¹⁾

Synthese neuartiger Carbenoid- und Ylidorhodium(III)-Komplexe aus $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ und Kristallstruktur von $[C_5H_5RhCH_2NC_5H_5(PMe_3)]PF_6$

Helmut Werner*, Wilfried Paul, Rainer Feser, Ralf Zolk und Peter Thometzek

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 29. Dezember 1983

$C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ (**1**) reagiert mit CH_2I_2 , CH_2Br_2 , CH_2ICl und CH_2ICN zu den Carbenoid-rhodium(III)-Verbindungen $[C_5H_5RhCH_2X(PMe_3)X']$ (**2**–**5**). Aus **1** und CHX_3 ($X = Br, I$) entstehen die Komplexe $[C_5H_5RhCHX_2(PMe_3)X]$ (**6**, **7**). Durch Reaktion von $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)]$ (**2**) mit $NaOCH_3$, $NaSR$ ($R = CH_3, C_6H_5$), $KSCN$ und $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ (Red-al) werden die Verbindungen $[C_5H_5RhCH_2OCH_3(PMe_3)]$ (**9**), $[C_5H_5RhCH_2SR(PMe_3)SR]$ (**11**, **12**), $[C_5H_5RhCH_2SCN(PMe_3)]$ (**13**) und $[C_5H_5RhCH_3(PMe_3)]$ (**14**) erhalten. Bei der Einwirkung von $NaOH$ auf **2** in C_6H_6/H_2O in Gegenwart eines Phasen-Transfer-Katalysators tritt eine Isomerisierung zu $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)_2]$ (**10**) ein. Die Substitution des C-gebundenen Iodids in **2** durch PPh_3 , $PiPr_3$, NEt_3 , Pyridin, $AsPh_3$, SMe_2 und Tetrahydrothiophen ergibt die Komplexe $[C_5H_5RhCH_2L(PMe_3)]X$ (**15**–**21**), in denen die Ylide CH_2PPh_3 , CH_2PiPr_3 , CH_2NEt_3 , $CH_2NC_5H_5$, CH_2AsPh_3 , CH_2SMe_2 und $CH_2SC_4H_8$ als Liganden vorliegen. Die Kristallstruktur von **18** ($L = NC_5H_5$) wurde bestimmt. Das Ergebnis zeigt, daß das Rhodium oktaedrisch koordiniert ist und die Rh–C- und C–N-Abstände in der $RhCH_2NC_5H_5$ -Gruppierung Einfachbindungs-längen entsprechen. Die Rh–C(C_5H_5)-Abstände liegen zwischen 217 (**2**) und 224 (**3**) pm und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluß der Liganden I, PMe_3 und $CH_2NC_5H_5$ wider.

Basic Metals, XLVI¹⁾

Synthesis of Novel Carbenoid and Ylidorhodium(III) Complexes from $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$, and the Crystal Structure of $[C_5H_5RhCH_2NC_5H_5(PMe_3)]PF_6$

$C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ (**1**) reacts with CH_2I_2 , CH_2Br_2 , CH_2ICl , and CH_2ICN to yield the carbenoidrhodium(III) compounds $[C_5H_5RhCH_2X(PMe_3)X']$ (**2**–**5**). From **1** and CHX_3 ($X = Br, I$) the complexes $[C_5H_5RhCHX_2(PMe_3)X]$ (**6**, **7**) are obtained. The reactions of $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)]$ (**2**) with $NaOCH_3$, $NaSR$ ($R = CH_3, C_6H_5$), $KSCN$ and $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ (Red-al) lead to the compounds $[C_5H_5RhCH_2OCH_3(PMe_3)]$ (**9**), $[C_5H_5RhCH_2SR(PMe_3)SR]$ (**11**, **12**), $[C_5H_5RhCH_2SCN(PMe_3)]$ (**13**), and $[C_5H_5RhCH_3(PMe_3)]$ (**14**). With $NaOH$ in C_6H_6/H_2O in presence of a phase-transfer catalyst isomerization of **2** to give $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)_2]$ (**10**) occurs. Substitution of the carbon-bonded iodide in **2** by PPh_3 , $PiPr_3$, NEt_3 , pyridine, $AsPh_3$, SMe_2 , and tetrahydrothiophene gives the complexes $[C_5H_5RhCH_2L(PMe_3)]X$ (**15**–**21**) in which the ylides CH_2PPh_3 , CH_2PiPr_3 , CH_2NEt_3 , $CH_2NC_5H_5$, CH_2AsPh_3 , CH_2SMe_2 , and $CH_2SC_4H_8$ are formed as ligands. The crystal structure of **18** ($L = NC_5H_5$) has been determined. The result shows that the rhodium is octahedrally coordinated and that the Rh–C and C–N distances in the $RhCH_2NC_5H_5$ group correspond to single bond lengths. The

Rh – C(C₅H₅) distances vary between 217 (2) and 224 (3) pm thus reflecting the different *trans* influence of the ligands I, PMe₃, and CH₂NC₅H₅.

Kürzlich hatten wir darüber berichtet, daß die zu den Metall-Basen des Typs C_nH_nML₂ zählende Rhodiumverbindung C₅H₅Rh(PMe₃)₂ nicht nur mit Methyl- und Ethyliodid²⁾, sondern auch mit Diiodmethan unter oxidativer Addition reagiert^{3,4)}. Dabei entsteht das Kation [C₅H₅RhCH₂I(PMe₃)₂]⁺, das eine CH₂I-Gruppe mit einer sehr reaktiven Kohlenstoff-Iod-Bindung enthält und als Ausgangssubstanz für die Darstellung von Carbenoidrhodium- und Ylidorhodium-Komplexen, wie z. B. [C₅H₅RhCH₂SMe(PMe₃)₂]⁺X⁻ und [C₅H₅RhCH₂PMe₃(PMe₃)₂]⁺X₂⁻, dienen kann^{3,5)}.

Die mit C₅H₅Rh(PMe₃)₂ strukturverwandte Ethylen-Verbindung C₅H₅Rh(C₂H₄)PMe₃ (**1**) ist eine schwächere Metall-Base als C₅H₅Rh(PMe₃)₂ und wird daher z. B. nur durch stärkere Säuren wie CF₃CO₂H protoniert⁶⁾. Die vorliegende Arbeit orientiert über das Verhalten von **1** gegenüber Dihalogen- und Trihalogenmethanen sowie über Substitutions- und Umlagerungsreaktionen der dabei gebildeten Verbindungen. Zwei kurze Notizen über einige der erhaltenen Resultate sind bereits erschienen^{7,8)}.

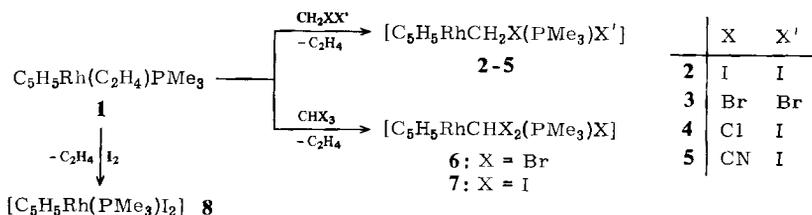
Synthese der Komplexe [C₅H₅RhCH₂X(PMe₃)X'] und [C₅H₅RhCHX₂(PMe₃)X]

Die Ethylen-Verbindung **1** reagiert mit CH₂I₂ in Ether bei Raumtemperatur in wenigen Minuten zu dem Iodo(iodmethyl)rhodium(III)-Komplex **2**. In Methanol wird neben wenig **2** als Hauptprodukt [C₅H₅Rh(PMe₃)₂I] (**8**) gebildet. Diese Verbindung ist quantitativ aus **1** und Iod erhältlich.

Wesentlich reaktionsträger ist **1** gegenüber Dichlor- und Dibrommethan. Während beim Rühren einer etherischen Lösung von **1** mit CH₂Cl₂ auch nach 2 Tagen noch keine Umsetzung festzustellen ist, liegt bei Einwirkung von CH₂Br₂ (ebenfalls nach 2 Tagen) ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen **1** und **3** vor. Bei Erhöhung der Temperatur auf ≈ 45°C entsteht **3** neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten, die aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit in organischen Solvenzien leicht abgetrennt werden können.

Mit CH₂ICl und CH₂ICN reagiert **1** ähnlich rasch wie mit CH₂I₂. In beiden Fällen wird durch das metallhaltige Nucleophil ausschließlich das Iodid substituiert, was in Anbetracht der Dissoziationsenergien der Bindung C – X (X = Cl, Br, I, CN)⁹⁾ auch verständlich ist. Der Cyanmethyl-Komplex **5** ist nur auf dem in Schema 1 gezeigten Weg zugänglich; ein Syntheserversuch aus **2** und KCN in Acetonitril hat zu keinem Erfolg geführt¹⁰⁾.

Schema 1



Tab. 1. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe 2 – 8 in C₆D₆ (¹H: δ in ppm, int. TMS; ³¹P: δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; J in Hz)

Komplex	δ	C ₅ H ₅ J _{RH}	J _{PH}	δ	PMe ₃ J _{RH}	J _{PH}	δ	CH ₂ (bzw. CH) J _{RH}	J _{PH}	J _{HH}	δ	PMe ₃ J _{RH}
2	4.83 (dd)	0.4	1.8	1.30 (dd)	0.8	11.0	3.13 (ddd)	1.0	8.0	5.5		
							4.53 (ddd)	3.5	1.5	5.5		
3	4.90 (dd)	0.6	1.7	1.33 (dd)	0.9	11.2	3.87 (ddd)	1.6	6.8	5.3	11.70 (d)	150.4
							5.37 (ddd)	0.9	4.1	5.3		
4	4.88 (dd)	0.6	1.6	1.32 (dd)	0.8	11.0	4.30 (ddd)	1.7	8.1	6.2	9.63 (d ^a)	149.8
							5.58 (ddd)	0.8	4.2	6.2		
5a)	5.44 (dd)	0.3	1.6	1.78 (dd)	0.9	11.2	1.48 (ddd)	2.8	6.0	13.8	6.92 (d)	141.4
							2.32 (ddd)	3.6	4.9			
6	4.90 (dd)	0.6	1.7	1.07 (dd)	0.8	11.4	5.90 (dd)	0.9	5.9			
7	4.86 (dd)	0.6	1.8	1.12 (dd)	0.8	11.0	4.18 (dd)	0.3	6.0			
8a)	5.67 (dd)	0.4	1.8	2.03 (dd)	0.8	11.8						

a) In [D₃]Nitromethan.

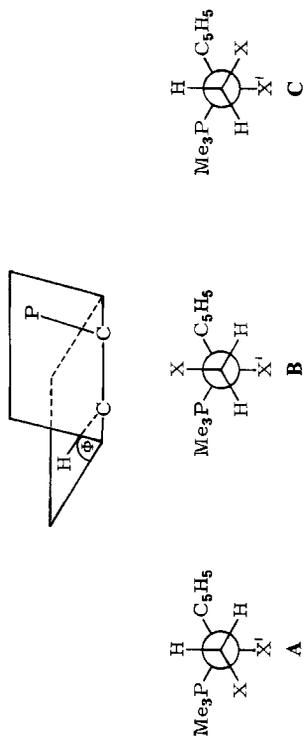


Abb. 1. Darstellung des Interplanarwinkels Φ und mögliche stabile Rotamere der Verbindungen 2 – 5

Bromoform und Iodoform ergeben bei der Reaktion mit **1** erwartungsgemäß die Dihalogenmethyl-Verbindungen **6** und **7**. Für die Isolierung von **6** in Reinsubstanz empfiehlt es sich, nur den in Lösung schwimmenden Anteil des gebildeten Feststoffs abzutrennen und auf die Aufarbeitung des an der Gefäßwand haftenden Anteils zu verzichten; letzterer enthält neben **6** auch den Dibromo-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{Br}_2]$ ¹⁰.

Die Darstellung der Verbindungen **2** – **7** aus **1** ist mechanistisch als „oxidative Substitution“ zu verstehen: Unter Verdrängung des Ethylens und Knüpfung einer Rh – C- und einer Rh – X-Bindung wird der Rhodium(I)- zu einem Rhodium(III)-Komplex oxidiert. Ähnliche Umsetzungen sind in jüngster Zeit auch mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ durchgeführt worden. Scherer und Jungmann fanden z. B., daß bei der Photolyse der (Ethylen)platin-Verbindung in Gegenwart von CH_2Cl_2 ein Gemisch von *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2]$ und *cis/trans*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}]$ entsteht¹¹. Lappert und Mitarbb.¹² erhielten aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $\text{CH}_2\text{XX}'$ bzw. CHBr_3 in Benzol bei Raumtemperatur ein Gemisch von *cis/trans*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{X})\text{X}']$ (X und X' = Halogen) bzw. *cis/trans*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CHBr}_2)\text{Br}]$. Die Synthese von *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{I}]$ wurde unabhängig davon auch von Moss et al. beschrieben¹³.

Die Verbindungen **2** – **7** sind tiefgefärbte Feststoffe, die an Luft ziemlich stabil sind und sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ether und gesättigten Kohlenwasserstoffen gut lösen. Die Dihalogenmethyl-Komplexe **6** und **7** sind in Lösung (z. B. in Nitromethan) labil und bilden u. a. die Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{X}_2]$ (X = Br, I). Ob dabei intermediär ein Carben CHX entsteht, ist nicht bekannt; Versuche, durch Zugabe eines Olefins wie z. B. Cyclohexen oder Methyl(vinyl)-ether ein solches Teilchen abzufangen, haben bisher zu keinem Erfolg geführt.

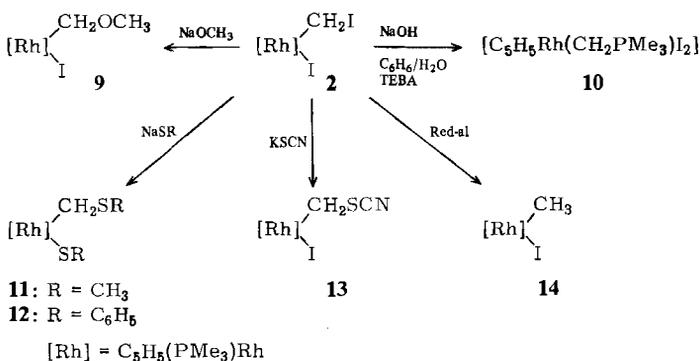
Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **2** – **5** (Tab. 1) zeigen für die diastereotopen Methylenprotonen der Halogenmethyl-Liganden 2 Signale, die sich nicht nur in ihrer chemischen Verschiebung, sondern auch in ihren PH- und RhH-Kopplungskonstanten deutlich unterscheiden. Von NMR-Untersuchungen an Organophosphorverbindungen weiß man, daß die Größe der ³J_{PH}-Kopplung stark von der Orientierung der Wasserstoff- und Phosphorkerne abhängig ist. Bei einem Interplanarwinkel Φ (Abb. 1) von 180° (*trans*-Anordnung) wird ein sehr großer, bei Φ = 60° (*gauche*-Anordnung) ein wesentlich kleinerer Wert für die Kopplungskonstante gefunden. Da im Fall von **2** – **5** die beiden CH₂-Signale so aufgespalten sind, daß jeweils ein größerer und ein kleinerer Wert für J_{PH} (und J_{RhH}) resultiert, ist anzunehmen, daß die freie Drehbarkeit um die Rh – C-Bindung eingeschränkt ist und diese Verbindungen bevorzugt in der rotameren Form **A** oder **B** vorliegen. Für **C** wären annähernd gleich große Werte für J_{PH} zu erwarten. Stanley und Baird¹⁴) haben bei Untersuchungen an Eisenkomplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeCH}_2\text{R}(\text{CO})\text{L}$ (R = Ph, SiMe₃; L = CO, PR₃) ebenfalls eine Behinderung der Drehbarkeit um die Fe – C-Achse beobachtet und aus den Kopplungskonstanten auf die Bevorzugung des Rotameren, bei welchem die CH₂-Protonen in *gauche*-Position zum Cyclopentadienyling angeordnet sind, geschlossen.

Reaktionen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}]$ (**2**) mit anionischen und neutralen Nucleophilen

Die Kohlenstoff-Iod-Bindung in dem Iodmethyl-Komplex **2** ist sehr labil, so daß ausgehend von **2** eine Reihe von Carbenoid- und Ylidorhodium(III)-Verbindungen darge-

stellt werden kann. Die Ergebnisse sind in den Schemata 2 und 3 zusammengefaßt. Bei den Umsetzungen mit anionischen Nucleophilen ist darauf hinzuweisen, daß 1) OMe⁻ und SMe⁻ sich in ihrer Reaktivität unterscheiden, und 2) mit OH⁻ nicht wie mit OMe⁻ eine Substitution, sondern eine Isomerisierung eintritt. Bezüglich der Reaktionen mit SR⁻ nehmen wir an, daß zunächst die zu 9 analogen Komplexe [C₅H₅RhCH₂SR-(PMe₃)I] entstehen, die dann mit einem zweiten Thiolat-Anion zu 11 bzw. 12 reagieren. Bei Verwendung einer äquimolaren Menge NaSR lassen sich die angeführten Zwischenverbindungen neben den Endprodukten NMR-spektroskopisch nachweisen¹⁰. Komplexe mit der Gruppierung M-CH₂SCH₃ haben erstmals *King* und *Bisnette*¹⁵ und später *Yoshida et al.*¹⁶, jeweils ausgehend von einer nucleophilen Metallverbindung und ClCH₂SCH₃, synthetisiert. Die Umwandlung einer M-CH₂Cl- in eine M-CH₂OR- bzw. M-CH₂SR-Gruppe (mit NaOR bzw. NaSR) ist *Green* und Mitarbb.¹⁷ für M = Fe(CO)₂C₅H₅ gelungen.

Schema 2



Recht bemerkenswert ist die mit NaOH in Benzol/Wasser in Gegenwart des Phasen-Transfer-Katalysators [NEt₃(CH₂Ph)]Cl (TEBA) eintretende Isomerisierung von 2 zu 10. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden ist die Ausbeute quantitativ. Der Komplex 10 entsteht ebenfalls (in ca. 40proz. Ausbeute) neben [C₅H₅RhCH₂NET₃(PMe₃)I] aus 2 und Triethylamin. Eine ähnliche Isomerisierung wie von 2 nach 10 erfolgt auch bei Umsetzungen kationischer (Iodmethyl)(trimethylphosphan)rhodium-Verbindungen mit NEt₃, teilweise sogar in Abwesenheit einer Base^{3,18}. Kinetische Messungen deuten in diesem Fall auf einen intramolekularen Verlauf mit einer synchronen 1,2-Verschiebung des Iodids und des Phosphans hin¹⁹.

Ein ähnlicher Mechanismus könnte auch für die Umwandlung von 2 in 10 zutreffen. Führt man die Reaktion mit NaOH/TEBA in C₆H₆/D₂O durch, so wird kein Deuteriumeinbau in die CH₂PMe₃-Gruppe gefunden¹⁰. Es ist noch darauf hinzuweisen, daß bei Einwirkung von NaSH, NaSeH und NaTeH auf 2 eine völlig andere Umsetzung (als mit NaOH) stattfindet, bei der die Chalcogenformaldehyd-Komplexe [C₅H₅Rh-(η²-CH₂E)PMe₃](E = S, Se, Te) entstehen²⁰.

Gegenüber neutralen Nucleophilen ist die Verbindung 2 wesentlich reaktiver als das Kation [C₅H₅RhCH₂I(PMe₃)₂]⁺ 3). Während dieses gegenüber PPh₃ bei Raumtempe-

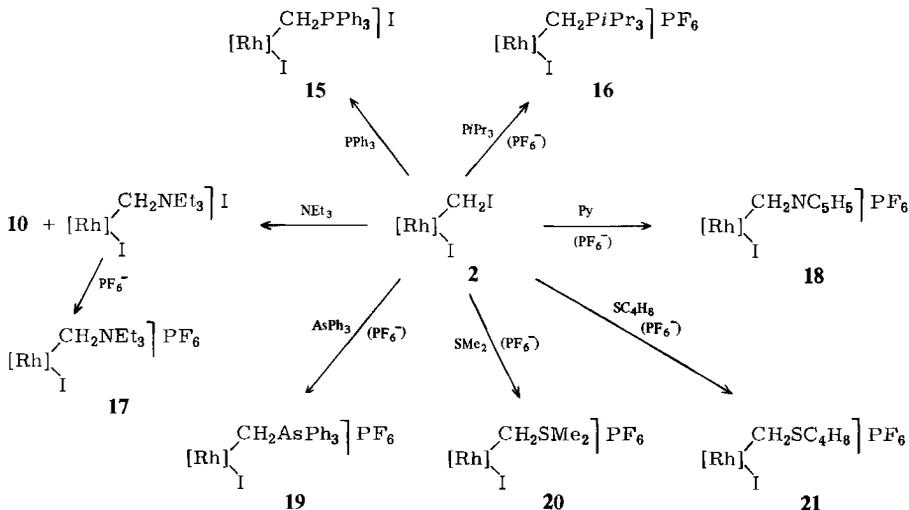
Tab. 2. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **9**–**13** und **15**–**21** (^1H : δ in ppm, int. TMS; ^{31}P : δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz)

Komplex	Solvens ^{a)}	δ	C_5H_5 J_{RH}	J_{PH}	δ	PMe_3 J_{RH}	J_{PH}	δ	CH_2 J_{RH}	J_{PH}	J_{HH}	CH_2X (CH_2L) δ	δ	RhPMe_3 J_{RH}
9	B	5.03 (dd)	0.6	1.6	1.30 (dd)	0.9	11.0	5.17 (ddd)	4.8	1.5	3.6	3.03 (s)		
					5.67 (ddd)			5.67 (ddd)	2.6	8.0	3.6			
10	N	5.43 (d)	0.5		2.57 (dd)			2.57 (dd)	3.5	11.0			b)	
11	B	5.00 (dd)	0.5	1.6	1.26 (dd)	0.9	11.0	1.90 (ddd)	2.0	ϕ	5.6	2.05 (s) ^{d)}	13.31 (d)	157.8
					3.56 (ddd)			3.56 (ddd)	3.9	1.5	5.6			
12	N	5.72 (dd)	0.6	1.6	1.58 (dd)	1.0	11.1	2.18 (ddd)	2.2	5.2	6.0	7.22 (m) ^{e)}	11.62 (d) ^{f)}	153.3
					3.23 (ddd)			3.23 (ddd)	3.5	2.2	6.0			
13	N	5.48 (dd)	0.5	1.5	1.78 (dd)	0.8	11.3	3.11 (ddd)	2.5	6.0	6.0		6.14 (d) ^{g)}	144.4
					3.62 (ddd)			3.62 (ddd)	3.4	4.3	6.0			
15	N	5.10 (dd)	0.4	1.5	1.93 (dd)	0.8	11.4	2.33 (m)					9.90 (dd) ^{g,h)}	131.0
					3.93 (m)			2.33 (m)					9.80 (dd) ^{k,l)}	132.5
16	N	5.66 (dd)	0.4	1.5	1.60 (dd)	0.8	11.2	η						
17	N	5.67 (dd)	0.4	1.4	1.83 (dd)	0.9	11.5	3.67 (m)					9.50 (d)	137.0
								3.93 (m)						
18	N	5.29 (dd)	0.5	1.4	1.82 (dd)	0.8	11.5	5.05 (ddd)	3.5	9.0	9.3	8.43 (m)	7.28 (d)	138.4
								5.62 (ddd)	3.3	8.5	9.3			
19	N	5.16 (dd)	0.4	1.5	1.92 (dd)	0.7	11.5	2.60 (ddd)	2.0	ϕ	11.0	7.74 (m)	9.77 (d)	132.5
								3.24 (ddd)	3.0	ϕ	11.0			
20	N	5.33 (dd)	0.5	1.4	1.74 (dd)	0.8	10.6	2.46 (ddd)	2.5	6.0	9.5	2.83 (s)	8.52 (d) ^{p)}	131.0
								3.41 (ddd)	3.0	7.0	9.5	2.90 (s)		
21	N	5.57 (dd)	0.4	1.5	1.78 (dd)	0.9	11.7	2.77 (ddd)	2.4	5.0	9.6	2.33 (m)	8.50 (d)	132.5
								3.25 (ddd)	3.0	ϕ	9.6	3.44 (m)		

a) N = $[\text{D}_2]\text{Nitromethan}$; B = $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. – b) $\delta(\text{CH}_2\text{PMe}_3) = 35.0$ (d), $J_{\text{RH}} = 3.0$ Hz. – c) Nicht genau zu bestimmen, da teilweise Überlagerung mit Signal der RhSC_6H_5 -Protonen. – d) $\delta(\text{RhSC}_6\text{H}_5) = 1.97$ (dd), $J_{\text{RH}} = 1.6$, $J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz. – e) Breites Multipl. für $\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5^-$ und $\text{RhSC}_6\text{H}_5^-$ -Protonen. – f) In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. – g) $J_{\text{PP}} = 10.5$ Hz. – h) $\delta(\text{CH}_2\text{PPH}_3) = 35.9$ (dd), $J_{\text{RH}} = 4.5$ Hz, $J_{\text{PP}} = 10.5$ Hz. – i) Signale der CH_3 -Protonen nicht genau lokalisierbar. – j) Diastereotope Methylgruppen; $J_{\text{PH}} = 14.6$, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz. – k) $J_{\text{PP}} = 10.4$ Hz. – l) $\delta(\text{CH}_2\text{PPH}_3) = 54.9$ (dd), $J_{\text{RH}} = 3.0$; $J_{\text{PP}} = 10.4$ Hz. – m) $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz. – n) Diastereotope Methylenprotonen, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz. – o) Nicht genau zu bestimmen. – p) In $[\text{D}_6]\text{Benzol}/\text{Nitrobenzol}$.

ratur inert ist, reagiert **2** mit Triphenylphosphan bei 25 °C in 2 Stunden nahezu vollständig. Dabei entsteht der Komplex **15**, der das von Wittig²¹⁾ erstmals dargestellte Ylid CH₂PPh₃ als Ligand enthält. Sehr bereitwillig setzt sich auch PiPr₃ mit **2** um. Das dabei entstehende Produkt [C₅H₅RhCH₂PiPr₃(PMe₃)I] fällt (mit etwas Triisopropylphosphan verunreinigt) als rotes Öl an und wird mit KPF₆ in das Hexafluorophosphat **16** umgefällt. Die Synthese von freiem CH₂PiPr₃, das bei der Umsetzung von **2** mit PiPr₃ in der Koordinationssphäre des Metalls erzeugt wird, wurde von Köster und Mitarbb.²²⁾ beschrieben.

Schema 3



[Rh] = C₅H₅(PMe₃)Rh

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **2**, **4**, **9**, **18** und **20**, in C₆D₆ (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	δ	C ₅ H ₅		PMe ₃		δ	CH ₂	
		J _{RhC}	J _{PC}	δ	J _{PC}		J _{RhC}	J _{PC}
2	92.2 (t)	3.5	3.5	17.5 (d)	34.6	-12.2 (dd)	32.3	14.7
4	91.0 (t)	3.7	3.7	18.7 (d)	35.3	29.4 (dd)	29.4	13.9
9	89.8 (t)	3.7	3.7	19.1 (d)	33.8	62.5 (dd) ^{a)}	11.0 ^{b)}	6.0 ^{b)}
18 ^{c)}	91.9 (s)			19.3 (d)	35.9	42.7 (dd) ^{d)}	28.3	15.2
20 ^{e)}	89.9 (dd)	2.9	4.4	18.5 (d)	36.0	9.7 (dd) ^{f)}	30.9	16.2

^{a)} δ(CH₂OCH₃) = 59.8 (s). - ^{b)} Eine Zuordnung zu J_{RhC} bzw. J_{PC} ist nicht möglich. - ^{c)} In [D₃]Nitromethan. - ^{d)} δ(NC₅H₅) = 144.2 (br) [*ortho*-C], 143.3 (s) [*para*-C], 128.7 (s) [*meta*-C]. - ^{e)} In [D₆]Dimethylsulfoxid. - ^{f)} δ(SCH₃) = 29.3 (s), 30.8 (s).

Deutlich langsamer als mit PPh₃ und PiPr₃ verlaufen die Reaktionen von **2** mit Pyridin, AsPh₃, SME₂ und Tetrahydrothiophen (siehe Schema 3). Die hierbei gebildeten Produkte **18**–**21** zeichnen sich wiederum durch hohe thermische Stabilität sowie Beständigkeit an Luft aus. Dies ist insofern hervorzuheben, als es sich bei den Yliden CH₂AsPh₃²³⁾ und CH₂SME₂²⁴⁾ zwar um bekannte, jedoch sehr instabile Teilchen han-

delt, während $\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5$ und $\text{CH}_2\text{SC}_4\text{H}_8$ bisher offensichtlich noch nicht synthetisiert worden sind. Thiophen ist im übrigen nicht zu einer nucleophilen Substitution des C-gebundenen Iodids in **2** befähigt; selbst nach dreitägigem Rühren einer benzolischen Lösung von **2** und SC_4H_4 liegen die Ausgangsverbindungen unverändert vor. Ähnlich inert verhält sich **2** gegenüber SbPh_3 ; hier ist auch nach mehrstündigem Erwärmen auf $60-70^\circ\text{C}$ in Benzol keine Reaktion festzustellen.

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)]\text{PF}_6$ (**18**)

Um die Struktur des Komplexes **18**, der das in freier Form nicht bekannte „Pyridiniummethylid“ $\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5$ als Ligand enthält, sicherzustellen, führten wir davon eine Röntgenstrukturanalyse durch (Abb. 2). Eine mit **18** vergleichbare Rheniumverbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ReCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5(\text{PPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$ hatten *Gladysz et al.*²⁵⁾ kürzlich aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ReCH}_2(\text{PPh}_3)\text{NO}]\text{PF}_6$ und Pyridin dargestellt, die Struktur jedoch nicht bestimmt. Von einem Platin(II)- und einem Platin(IV)-Komplex mit der Gruppierung $\text{PtCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NC}_5\text{H}_5$ sind die Strukturdaten bekannt²⁶⁾.

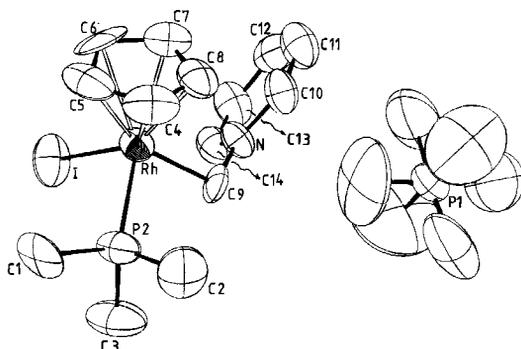


Abb. 2. Molekülstruktur von **18**

In **18** ist das Metall durch den Cyclopentadienylring, das Phosphan, das Iod und den $\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5$ -Liganden quasi-oktaedrisch koordiniert; die Bindungswinkel $\text{P2}-\text{Rh}-\text{C9}$, $\text{I}-\text{Rh}-\text{P2}$ und $\text{I}-\text{Rh}-\text{C9}$ weichen nur wenig von 90° ab. Der Winkel $\text{Rh}-\text{C9}-\text{N}$ ist mit $113.6(10)^\circ$ gegenüber dem Tetraederwinkel geringfügig aufgeweitet, was für disubstituierte Methanderivate jedoch nicht ungewöhnlich ist. In *trans*- $[\text{PtCl}_4(\text{NC}_5\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NC}_5\text{H}_5]$ beträgt der $\text{Pt}-\text{C}-\text{N}$ -Winkel 114.9° ²⁶⁾.

Die $\text{Rh}-\text{P}$ -, $\text{Rh}-\text{C}$ - und $\text{Rh}-\text{I}$ -Abstände von **18** liegen in dem jeweils erwarteten Bereich (vgl.: $\text{Rh}-\text{P} = 225.5(4)$ pm in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{S}_4$ ²⁷⁾; $\text{Rh}-\text{C} = 212.0(8)$ pm in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{CO})\text{PPh}_2\text{NH}(\text{CHMePh})]\text{BF}_4$ ²⁸⁾; $\text{Rh}-\text{I} = 269.1(1)$ pm in $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCOCH}_3[\text{PPh}_2\text{NH}(\text{CHMePh})]\text{I}$ ²⁸⁾). Diese Aussage gilt auch für den Abstand $\text{N}-\text{C9}$, der mit $145(2)$ pm fast exakt demjenigen im *N*-Methylpyridiniumiodid von $146(2)$ pm entspricht²⁹⁾. Der Komplex **18** kann somit quasi als metalliertes Derivat dieser Verbindung (aus anderer Sicht als substituiertes Rhodiumalkyl) angesehen werden. Die Atome des Pyridinrings in **18** liegen annähernd in einer Ebene, über der das Kohlenstoffatom C9 mit einem Abstand von 7 pm liegt. Die $\text{N}-\text{C}$ - und $\text{C}-\text{C}$ -Abstände sowie die Winkel im Pyridinring stimmen sehr gut mit denjenigen im $[\text{CH}_3\text{NC}_5\text{H}_5]\text{I}$ überein²⁹⁾.

Der Cyclopentadienyl-Ligand ist planar; der maximale Abstand der einzelnen Kohlenstoffatome zur Ringebene beträgt 0.7 pm. Die Rh – C(C₅H₅)-Abstände schwanken zwischen 217 (2) und 224 (3) pm und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluß des Iods, des Phosphans und des CH₂NC₅H₅-Liganden wider. Der kürzeste Abstand (Rh – C8) findet sich *trans* zum Iodatom, der längste (Rh – C6) *trans* zur Winkelhalbierenden von P2 – Rh – C9. Eine ähnliche Verteilung der Rh – C(C₅H₅)-Abstände wie in 18 wird auch in dem von uns¹⁸⁾ kürzlich beschriebenen und von Schubert³⁰⁾ durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Komplex [C₃H₅Rh(CH₂PMc₂C₂H₄PMc₂(I))-PF₆ beobachtet.

Tab. 4. Atomparameter von 18. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4(h^2a^*{}^2B_{11} + k^2b^*{}^2B_{22} + l^2c^*{}^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10⁴ pm²

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Rh	0,05094(15)	0,05093(8)	0,19298(7)	4,01(5)	3,36(5)	3,88(6)	-0,05(5)	0,34(5)	0,21(4)
I	0,18620(17)	-0,09161(8)	0,14706(7)	8,27(9)	5,23(6)	5,18(7)	2,34(6)	0,98(6)	-0,26(5)
P1	-0,0025(6)	0,2026(3)	0,5123(3)	4,7(3)	4,0(2)	5,8(3)	0,0(2)	0,6(2)	-0,9(2)
P2	-0,1985(6)	-0,0075(3)	0,1748(3)	4,7(2)	4,9(2)	5,3(3)	-1,3(2)	-0,3(2)	1,4(2)
F1	0,021(3)	0,104(1)	0,504(2)	29,5(25)	5,9(9)	33,7(31)	1,5(12)	10,1(24)	-0,1(13)
F2	0,168(2)	0,218(2)	0,499(1)	10,6(11)	26,6(20)	20,7(17)	-9,0(12)	8,8(12)	-14,7(16)
F3	-0,018(3)	0,300(1)	0,523(1)	30,1(25)	6,6(9)	27,6(25)	6,5(12)	14,7(20)	2,7(11)
F4	-0,163(2)	0,183(2)	0,533(1)	7,9(9)	31,3(23)	27,2(21)	-10,0(12)	10,2(12)	-22,8(19)
F5	0,072(3)	0,206(2)	0,599(1)	18,6(16)	29,0(23)	7,1(9)	-11,3(16)	-0,6(10)	-0,2(12)
F6	-0,062(3)	0,194(2)	0,427(1)	17,7(16)	29,1(23)	5,3(8)	2,3(16)	-2,9(9)	-0,2(11)
N	0,270(1)	0,018(1)	0,352(1)	3,4(7)	3,4(6)	4,0(6)	0,2(5)	-0,5(5)	-0,5(5)
C1	-0,304(2)	-0,015(1)	0,070(1)	6,3(11)	10,1(13)	4,7(10)	-3,0(10)	-3,8(9)	0,3(9)
C2	-0,342(2)	0,062(2)	0,221(1)	4,0(10)	12,4(16)	9,2(14)	0,7(11)	1,5(10)	-1,4(12)
C3	-0,219(3)	-0,126(1)	0,211(1)	8,1(13)	6,1(10)	10,4(15)	-2,4(10)	0,3(12)	3,4(10)
C4	-0,055(3)	0,197(1)	0,156(2)	5,2(11)	4,4(10)	10,7(17)	1,2(8)	1,5(12)	2,4(10)
C5	0,018(4)	0,162(1)	0,095(1)	9,5(17)	6,2(12)	5,5(12)	-4,1(12)	-2,6(12)	3,4(10)
C6	0,188(3)	0,154(1)	0,126(2)	10,6(18)	4,9(10)	10,6(17)	-1,8(11)	8,3(16)	2,1(11)
C7	0,215(2)	0,184(1)	0,202(1)	4,9(11)	5,0(10)	7,7(13)	-0,8(8)	1,5(10)	0,8(9)
C8	0,069(3)	0,208(1)	0,221(1)	7,0(12)	3,1(8)	6,1(11)	-0,5(8)	0,9(10)	-0,1(7)
C9	0,097(2)	0,015(1)	0,312(1)	5,5(10)	6,1(9)	1,6(6)	-0,2(7)	1,1(7)	0,2(6)
C10	0,334(2)	0,098(1)	0,385(1)	5,3(10)	4,4(9)	4,5(8)	1,1(8)	0,3(8)	-0,9(7)
C11	0,498(3)	0,106(1)	0,418(1)	6,9(12)	5,0(9)	4,7(9)	0,3(9)	-0,4(9)	-0,1(7)
C12	0,596(2)	0,026(2)	0,421(1)	4,6(10)	9,4(13)	4,1(9)	-1,5(10)	0,3(8)	1,1(9)
C13	0,527(3)	-0,056(1)	0,391(1)	6,4(11)	4,9(9)	4,9(9)	0,3(9)	0,0(9)	-0,4(8)
C14	0,365(2)	-0,057(1)	0,356(1)	5,8(10)	3,7(8)	4,5(9)	-0,4(8)	0,3(8)	0,1(7)

Tab. 5. Abstände und Winkel in 18

Abstände (in pm)	Winkel (in Grad)						
Rh-I	265,7(2)	Rh-C4	218(2)	Rh-C9-N	113,6(10)	C12-C13-C14	118,3(18)
Rh-P2	224,6(5)	Rh-C5	221(2)	I-Rh-P2	91,9(1)	C13-C14-N	122,7(16)
Rh-C9	212,9(13)	Rh-C6	224(3)	I-Rh-C9	92,2(4)	C1-P2-C2	104,0(9)
N-C9	145(2)	Rh-C7	221(2)	P2-Rh-C9	87,9(4)	C1-P2-C3	103,3(9)
N-C10	135(2)	Rh-C8	217(2)	N-C10-C11	121,0(16)	C2-P2-C3	103,7(10)
N-C14	132(2)	P2-C1	185(2)	C9-N-C10	119,1(13)	C1-P2-Rh	112,8(6)
C10-C11	136(3)	P2-C2	186(2)	C9-N-C14	121,1(13)	C2-P2-Rh	111,0(7)
C11-C12	140(3)	P2-C3	184(2)	C10-N-C14	119,8(14)	C3-P2-Rh	120,5(7)
C12-C13	136(3)			C10-C11-C12	117,8(17)		
C13-C14	135(3)			C11-C12-C13	120,3(18)		

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln, dem *Fonds der Chemischen Industrie* zusätzlich für ein Doktoranden-Stipendium (für W.P.). Frau Dr. G. Lange sind wir für Massenspektren, Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl für Elementaranalysen, Herrn Dr. D. Scheutzwow, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.-P. Kneis für NMR-Messungen und Herrn Professor Dr. U. Schubert sowie Herrn Dr. C. Burschka für die Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse zu aufrichtigem Dank verbunden. Die Firmen *BASF AG* und *DEGUSSA* unterstützten die durchgeführten Arbeiten durch wertvolle Chemikalienspenden, wofür wir ebenfalls sehr herzlich danken.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindung $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ (**1**) wurde nach Literaturangaben dargestellt⁶⁾. – NMR: Varian T 60, EM 360, XL 100 und Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 457. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan. – Analytische Daten der dargestellten Komplexe s. Tab. 6.

$[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)]$ (**2**): Zu einer Lösung von 539 mg (1.98 mmol) **1** in 6 ml Ether/Pentan (1:1) werden unter Rühren bei Raumtemp. 0.2 ml (2.5 mmol) CH_2I_2 getropft. Nach Beendigung der rasch einsetzenden Gasentwicklung wird noch 15 min gerührt und danach der Niederschlag filtriert. Der rotbraune kristalline Feststoff wird mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 795 mg (78%). Schmp. 156°C (Zers.). – MS: m/e (I_f) = 512 (2%; M^+), 498 (7; $M^+ - CH_2$), 385 (100; $M^+ - I$), 371 (43; $C_5H_5Rh(PMe_3)I^+$), 295 (16; $C_5H_5RhI^+$), 244 (10; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (18; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5RhCH_2Br(PMe_3)Br]$ (**3**): Eine Lösung von 172 mg (0.63 mmol) **1** in 6 ml Ether/Pentan (2:1) wird mit 0.4 ml (5.7 mmol) CH_2Br_2 versetzt. Nach 15 h Erwärmen unter Rückfluß wird das Solvensgemisch i. Vak. entfernt und der Rückstand zur Entfernung von noch vorhandenem **1** mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Pentan erhält man dunkelbraune Kristalle. Ausb. 60 mg (23%). Schmp. 95°C (Zers.). – MS: m/e , bez. auf ^{81}Br (I_f) = 420 (2%; M^+), 339 (4; $M^+ - Br$), 325 (70; $M^+ - CH_2Br$), 244 (100; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (45; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5RhCH_2Cl(PMe_3)I]$ (**4**): Zu einer Lösung von 326 mg (1.19 mmol) **1** in 5 ml Ether werden bei Raumtemp. 80 μ l (1.19 mmol) CH_2ICl getropft. Nach 30 min Rühren wird der gebildete Niederschlag filtriert, mit Ether/Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus THF/Pentan erhält man rotbraune Kristalle. Ausb. 257 mg (51%). Schmp. 137–138°C. – MS: m/e (I_f) = 420 (9%; M^+), 385 (10; $M^+ - Cl$), 371 (100; $M^+ - CH_2Cl$), 295 (30; $C_5H_5RhI^+$), 244 (60; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (32; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5RhCH_2CN(PMe_3)I]$ (**5**): Die Darstellung erfolgt, in Ether als Solvens, analog wie für **2** beschrieben. Orangerote Kristalle. Ausb. 97%. Schmp. 158°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(CN) = 2190\text{ cm}^{-1}$. – MS: m/e (I_f) = 411 (12%; M^+), 371 (100; $M^+ - CH_2CN$), 335 (1; $M^+ - PMe_3$), 295 (21; $C_5H_5RhI^+$), 284 (1; $M^+ - I$), 244 (18; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (24; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5RhCHBr_2(PMe_3)Br]$ (**6**): Zu einer Lösung von 0.78 ml (8.9 mmol) $CHBr_3$ in 1 ml Pentan wird bei 0°C eine vorher gekühlte Lösung von 241 mg (0.88 mmol) **1** in 6 ml Pentan getropft. Nach 10 min Rühren bei 0°C wird der in der Lösung schwimmende orangegelbe Niederschlag abgetrennt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es empfiehlt sich, auf die Isolierung des an der Glasoberfläche des Schlenkrohrs anhaftenden, mengenmäßig dominierenden Anteils des Niederschlags zu verzichten, da dieser neben **6** auch $[C_5H_5Rh(PMe_3)Br_2]^{10)}$ enthält. Ausb. 40 mg (9%). Schmp. 120°C (Zers.). – MS: m/e , bez. auf ^{81}Br (I_f) = 500 (2%, M^+), 406 (24; $M^+ - CHBr$), 325 (92; $M^+ - CHBr_2$), 244 (100; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (41; $C_5H_5Rh^+$).

Tab. 6. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

	Summenformel (Molmasse)	Analysen		
		C	H	Rh
2 (Cyclopentadienyl)iodomethyl)iodo-(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₉ H ₁₆ I ₂ PRh (511.9)	Ber. 21.12 Gef. 21.36	3.15 3.27	20.10 20.79
3 (Brommethyl)bromo(cyclopentadienyl)-(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₉ H ₁₆ Br ₂ PRh (417.9)	Ber. 25.87 Gef. 26.06	3.86 3.47	24.62 25.28
4 (Chlormethyl)(cyclopentadienyl)iodo-(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₉ H ₁₆ ClIPRh (420.3)	Ber. 25.71 Gef. 25.68	3.84 3.88	24.48 24.73
5 (Cyanmethyl)(cyclopentadienyl)iodo-(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₁₀ H ₁₆ INPRh (411.0)	Ber. 29.22 Gef. 29.03	3.92 3.71	25.04 ^{a)} 25.04
6 Bromo(dibrommethyl)(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₉ H ₁₅ Br ₃ PRh (496.8)	Ber. 21.75 Gef. 21.63	3.04 2.92	20.71 ^{b)} 20.95
7 (Cyclopentadienyl)(diiodomethyl)iodo-(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₉ H ₁₅ I ₃ PRh (637.8)	Ber. 16.95 Gef. 17.57	2.37 2.48	16.14 15.82
8 (Cyclopentadienyl)diiodo(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₈ H ₁₄ I ₂ PRh (497.9)	Ber. 19.30 Gef. 19.25	2.83 2.82	20.67 20.19
9 (Cyclopentadienyl)iodo(methoxymethyl)(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₁₀ H ₁₉ IOPRh (416.0)	Ber. 28.87 Gef. 27.95	4.60 4.38	24.73 24.91
10 (Cyclopentadienyl)diiodo[(trimethylphosphonio)methyl]rhodium(III)	C ₉ H ₁₆ I ₂ PRh (511.9)	Ber. 21.12 Gef. 21.57	3.15 3.37	20.10 20.72
11 (Cyclopentadienyl)(methylthio)[(methylthio)methyl](trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₁₁ H ₂₂ PRhS ₂ (352.3)	Ber. 37.50 Gef. 37.87	6.29 6.29	29.21 29.03
12 (Cyclopentadienyl)(phenylthio)[(phenylthio)methyl](trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₂₁ H ₂₆ PRhS ₂ (476.5)	Ber. 52.94 Gef. 53.08	5.50 5.79	21.60 20.99
13 (Cyclopentadienyl)iodo(thiocyanatomethyl)(trimethylphosphan)rhodium(III)	C ₁₀ H ₁₆ INPRhS (443.1)	Ber. 27.11 Gef. 27.16	3.64 3.47	23.23 ^{c)} 22.70
15 (Cyclopentadienyl)iodo(trimethylphosphan)[(triphenylphosphonio)methyl]rhodium(III)-iodid	C ₂₇ H ₃₁ I ₂ P ₂ Rh (774.2)	Ber. 41.89 Gef. 41.31	4.04 4.11	13.29 13.18
16 (Cyclopentadienyl)iodo[(triisopropylphosphonio)methyl](trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat	C ₁₈ H ₃₇ F ₆ IP ₃ Rh (690.2)	Ber. 31.32 Gef. 31.26	5.40 5.47	14.91 15.50
17 (Cyclopentadienyl)iodo[(triethylammonio)methyl](trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorosphosphat	C ₁₅ H ₃₁ F ₆ INP ₂ Rh (631.2)	Ber. 28.54 Gef. 28.12	4.95 ^{d)} 4.62	
18 (Cyclopentadienyl)iodo[(1-pyridinio)methyl](trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat	C ₁₄ H ₂₁ F ₆ INP ₂ Rh (609.1)	Ber. 27.61 Gef. 27.63	3.48 3.49	16.89 ^{e)} 16.04
19 (Cyclopentadienyl)iodo(trimethylphosphan)[(triphenylarsonio)methyl]rhodium(III)-hexafluorophosphat	C ₂₇ H ₃₁ AsF ₆ IP ₂ Rh (836.2)	Ber. 38.78 Gef. 38.63	3.74 4.03	12.31 ^{f)} 12.47
20 (Cyclopentadienyl)[(dimethylsulfonio)methyl]iodo(trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat	C ₁₁ H ₂₂ F ₆ IP ₂ RhS (592.1)	Ber. 22.31 Gef. 22.77	3.75 4.05	17.38 16.87
21 (Cyclopentadienyl)iodo[(tetrahydrothiopheno)methyl](trimethylphosphan)rhodium(III)-hexafluorophosphat	C ₁₃ H ₂₄ F ₆ IP ₂ RhS (618.2)	Ber. 25.26 Gef. 24.56	3.91 3.84	16.65 16.42

^{a)} N: Ber. 3.41; Gef. 3.18. — ^{b)} Br: Ber. 48.25; Gef. 48.20. — ^{c)} N: Ber. 3.16; Gef. 2.98. — ^{d)} N: Ber. 2.22; Gef. 1.89. — ^{e)} N: Ber. 2.30; Gef. 1.92. — ^{f)} As: Ber. 8.96; Gef. 8.00. — ^{g)} N: Ber. 2.77; Gef. 2.85.

$[C_5H_5RhCHI_2(PMe_3)I]$ (7): Die Darstellung erfolgt analog wie für 6 beschrieben. (Es ist wichtig, das Iodoform vorher durch Extraktion mit Pentan von Verunreinigungen an Iod zu befreien, da sonst $[C_5H_5Rh(PMe_3)I_2]$ (8) entsteht.) Ausb. 46%. Schmp. 97°C (Zers.). – MS: m/e (I_r) = 638 (1%; M^+), 498 (36; $M^+ - CHI$), 422 (2; $C_5H_5RhI_2^+$), 371 (100; $M^+ - CHI_2$), 295 (29; $C_5H_5RhI^+$), 244 (42; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (33; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5Rh(PMe_3)I_2]$ (8): Eine Lösung von 164 mg (0.6 mmol) 1 in 10 ml Ether wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 170 mg (0.63 mmol) Iod in 20 ml Ether versetzt. Der rasch gebildete rotbraune Niederschlag wird filtriert, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 282 mg (94%).

$[C_5H_5RhCH_2OCH_3(PMe_3)I]$ (9): Eine Lösung von 192 mg (0.38 mmol) 2 in 5 ml Methanol wird mit einem Überschuß an $NaOCH_3$ (ca. 1 mmol) 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Hochvak. wird der verbleibende Rückstand mit 20 ml Ether extrahiert, die Lösung filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt. Beim Abkühlen auf -78°C bilden sich rotbraune Kristalle, die filtriert und mehrmals mit Pentan gewaschen werden. Ausb. 116 mg (74%). – MS: m/e (I_r) = 416 (24%; M^+), 385 (7; $M^+ - OCH_3$), 371 (100; $M^+ - CH_2OCH_3$), 295 (26; $C_5H_5RhI^+$), 244 (69; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (31; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)I_2]$ (10): Eine Lösung von 160 mg (4.0 mmol) NaOH in 2 ml Wasser wird mit einer Lösung von 178 mg (0.35 mmol) 2 in 4 ml Benzol versetzt. Nach Zugabe einer kleinen Menge $[NEt_3(CH_2Ph)]Cl$ (TEBA) wird das Zweiphasensystem 5 h kräftig gerührt. Da die beiden Phasen sich schlecht trennen, wird das Benzol i. Hochvak. abgezogen und die verbleibende wäßrige Lösung mit CH_2Cl_2 extrahiert. Um das noch in Lösung vorhandene $[NEt_3(CH_2Ph)]Cl$ abzutrennen, wird der CH_2Cl_2 -Extrakt zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und danach i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält rotviolette Kristalle. Ausb. 174 mg (98%). – MS: m/e (I_r) = 512 (2%; M^+), 498 (26; $M^+ - CH_2$), 385 (25; $M^+ - I$), 371 (100; $C_5H_5Rh(PMe_3)I^+$), 295 (38; $C_5H_5RhI^+$), 244 (52; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (50; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5RhCH_2SCH_3(PMe_3)SCH_3]$ (11): Eine Lösung von 171 mg (0.33 mmol) 2 in 3 ml THF wird mit 117 mg (1.67 mmol) $NaSCH_3$ versetzt und 36 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der verbleibende ölige Rückstand wird mit ca. 50 ml Pentan extrahiert, die Lösung filtriert und auf wenige ml eingeeengt. Nach Abkühlen auf -78°C bilden sich gelbe Kristalle. Ausb. 77 mg (65%). Schmp. 52–54°C (Zers.). – MS: m/e (I_r) = 352 (14%; M^+), 305 (23; $M^+ - SCH_3$), 291 (100; $M^+ - CH_2SCH_3$), 276 (3; $M^+ - PMe_3$), 244 (89; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (16; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5RhCH_2SC_6H_5(PMe_3)SC_6H_5]$ (12): Die Darstellung erfolgt analog wie für 11 beschrieben. Zur Reinigung wird der ölige Rückstand in 3 ml Benzol gelöst und an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein orangefarbenes Kristallpulver. Ausb. 56%. Schmp. 148°C (Zers.). – MS: m/e (I_r) = 476 (1%; M^+), 400 (2; $M^+ - PMe_3$), 367 (42; $M^+ - SC_6H_5$), 353 (63; $M^+ - CH_2SC_6H_5$), 277 (100; $C_5H_5RhSC_6H_5^+$), 244 (13; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (17; $C_5H_5Rh^+$).

$[C_5H_5RhCH_2SCN(PMe_3)I]$ (13): Eine Lösung von 183 mg (0.36 mmol) 2 in 3 ml THF wird mit 348 mg (3.58 mmol) KSCN versetzt und 4 h gerührt. Nach Filtern der Reaktionsmischung wird das Filtrat zur Trockne gebracht und der Rückstand aus THF/Pentan umkristallisiert. Ausb. 122 mg (77%). Schmp. 130–132°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(CN) = 2125\text{ cm}^{-1}$. – MS: m/e (I_r) = 443 (2%; M^+), 385 (4; $M^+ - SCN$), 371 (100; $M^+ - CH_2SCN$), 316 (19; $M^+ - I$), 295 (26; $C_5H_5RhI^+$), 244 (75; $C_5H_5Rh(PMe_3)^+$), 168 (49; $C_5H_5Rh^+$).

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_3(PMe_3)I]$ (14) aus 2: Eine Lösung von 150 mg (0.29 mmol) 2 in 3 ml Benzol wird auf 10°C gekühlt und tropfenweise mit 1.34 ml einer 70proz. Lösung von

$\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]$ (Red-al) in Toluol (0.29 mmol) versetzt. Nach 3 h Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand mit 10 ml Ether extrahiert. Nach Einengen der Ether-Lösung und Abkühlen auf -78°C bilden sich rotbraune Kristalle, die NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe von **14**⁶⁾ identifiziert werden. Ausb. 110 mg (96%).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{PPh}_3(\text{PMe}_3)]\text{I}$ (**15**): Eine Lösung von 150 mg (0.29 mmol) **2** in 2 ml Nitromethan wird mit 100 mg (0.38 mmol) PPh_3 versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der noch einmal aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 170 mg (77%).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{P}(\text{Pr})_3(\text{PMe}_3)]\text{I}[\text{PF}_6]$ (**16**): Eine Lösung von 150 mg (0.29 mmol) **2** und 0.3 ml (1.2 mmol) $\text{P}(\text{Pr})_3$ in 2 ml Nitromethan wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein öliges Niederschlag, der nach Dekantieren der überstehenden Lösung in 2 ml Methanol gelöst wird. Die Zugabe von 100 mg (0.54 mmol) KPF_6 zu der Methanollösung liefert orangefarbene Kristalle, die filtriert und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 123 mg (61%).

*Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{NEt}_3(\text{PMe}_3)]\text{I}[\text{PF}_6]$ (**17**) und **10** aus **2** und NEt_3* : Eine Lösung von 285 mg (0.56 mmol) **2** und 0.083 ml (0.58 mmol) NEt_3 in 2 ml Nitromethan wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein rotes Öl, das man absetzen läßt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der ölige Rückstand kurz i. Hochvak. getrocknet und mit 2 ml Methanol versetzt. Nach kräftigem Rühren bildet sich ein dunkelrot-violetter Feststoff, der abfiltriert und durch Spektrenvergleich als **10** identifiziert wird. Die Methanollösung wird mit 130 mg (0.71 mmol) KPF_6 versetzt, der rasch entstehende Niederschlag filtriert und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Hellbraunes, feinkristallines Pulver. Ausb. 310 mg **17** (49%).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{NC}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)]\text{I}[\text{PF}_6]$ (**18**): Eine Lösung von 84 mg (0.16 mmol) **2** in 3 ml Benzol wird mit 0.3 ml (3.89 mmol) Pyridin versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Niederschlag wird filtriert, mit Benzol gewaschen, i. Hochvak. getrocknet und mit einer methanolischen Lösung von NH_4PF_6 im Überschuß versetzt. Man erhält einen dunkelroten Feststoff, der mit Methanol gewaschen und aus Aceton/Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 50 mg (51%). Zers.-P. 233°C (DTA).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{AsPh}_3(\text{PMe}_3)]\text{I}[\text{PF}_6]$ (**19**): Eine Lösung von 149 mg (0.29 mmol) **2** in 4 ml Benzol wird mit 529 mg (1.72 mmol) AsPh_3 versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung und Umfällung des gebildeten Niederschlags erfolgt analog wie für **18** beschrieben. Rote Kristalle. Ausb. 80 mg (33%). Zers.-P. 192°C (DTA). – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 79.3 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{SMe}_2(\text{PMe}_3)]\text{I}[\text{PF}_6]$ (**20**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 170 mg (0.33 mmol) **2** und 0.4 ml (5.45 mmol) SMe_2 , analog wie für **18** beschrieben. Reaktionszeit 48 h. Dunkelrote, nadelförmige Kristalle. Ausb. 145 mg (76%). Zers.-P. 170°C (DTA). – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 76.2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{SC}_4\text{H}_8(\text{PMe}_3)]\text{I}[\text{PF}_6]$ (**21**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 116 mg (0.23 mmol) **2** und 0.4 ml (4.53 mmol) Tetrahydrothiophen, analog wie für **18** beschrieben. Reaktionszeit 15 h. Ausb. 100 mg (73%). Zers.-P. 151°C (DTA).

Röntgenstrukturanalyse von **18**^{*)}

Einkristalle wurden erhalten durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von **18** in Aceton. Kristallabmessungen: $0.03 \times 0.45 \times 0.15 \text{ mm}$. Zelldaten: Monoklin, $a = 828.1 (2)$, $b =$

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50684, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1433.4 (4), $c = 1735.2$ (3), $\beta = 102.54$ (2)°, $V = 2010.5 \cdot 10^6$ pm³. Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$), $d_r = 2.01$ g · cm⁻³. Auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P₂ wurden 2627 unabhängige Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) gemessen (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, ω -scan). Die Meßdaten wurden Lorentz- und Polarisations- sowie einer empirischen Absorptionskorrektur ($\mu = 25.9$ cm⁻¹) unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode (Syntex-XTL). Die Wasserstoffatome wurden bis auf diejenigen des P(CH₃)₃-Liganden berechnet. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (Wasserstoffparameter wurden nicht verfeinert; Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierte gegen $R_1 = 0.070$ und $R_2 = 0.076$ für 2142 Strukturfaktoren ($F_o \geq 5.92 \sigma(F_o)$). Die Atomparameter der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 4, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tab. 5 wiedergegeben.

- 1) XLV. Mitteil.: L. Hofmann und H. Werner, J. Organomet. Chem. **255**, C 41 (1983).
- 2) H. Werner, R. Feser und W. Buchner, Chem. Ber. **112**, 834 (1979).
- 3) R. Feser und H. Werner, Angew. Chem. **92**, 960 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 940 (1980).
- 4) H. Werner, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).
- 5) H. Werner, L. Hofmann, R. Feser und W. Paul, Publikation in Vorbereitung.
- 6) H. Werner und R. Feser, J. Organomet. Chem. **232**, 351 (1982).
- 7) H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, J. Organomet. Chem. **219**, C 29 (1981).
- 8) H. Werner und W. Paul, J. Organomet. Chem. **236**, C 71 (1982).
- 9) A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 3. Ed., S. 236, Oxford University Press 1962.
- 10) W. Paul, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1981.
- 11) O. J. Scherer und H. Jungmann, J. Organomet. Chem. **208**, 153 (1981).
- 12) N. J. Kermod, M. F. Lappert, B. W. Skelton, A. H. White und J. Holton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 698.
- 13) C. Engelter, J. R. Moss, M. L. Niven, L. R. Nassimbeni und G. Reid, J. Organomet. Chem. **232**, C 78 (1982).
- 14) K. Stanley und M. C. Baird, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4292 (1975).
- 15) R. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **4**, 486 (1964).
- 16) G. Yoshida, H. Kurosawa und R. Okawara, J. Organomet. Chem. **131**, 309 (1977).
- 17) M. L. H. Green, M. Ishaq und R. N. Whitley, J. Chem. Soc. A **1967**, 1508.
- 18) H. Werner, L. Hofmann und W. Paul, J. Organomet. Chem. **236**, C 65 (1982).
- 19) L. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20) W. Paul und H. Werner, Angew. Chem. **95**, 333 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 316 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 396.
- 21) G. Wittig, Angew. Chem. **68**, 505 (1956).
- 22) R. Köster, D. Simic und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).
- 23) M. C. Henry und G. Wittig, J. Am. Chem. Soc. **82**, 563 (1960); D. Seyferth und H. M. Cohen, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 73 (1961).
- 24) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965).
- 25) W. Tam, G.-Y. Lin, W.-K. Wong, W. A. Kiel, V. K. Wong und J. A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. **104**, 141 (1982).
- 26) M. Keeton, R. Mason und D. R. Russell, J. Organomet. Chem. **33**, 259 (1971).
- 27) H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **191**, 283 (1980).
- 28) S. Quinn, A. Shaver und V. W. Day, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1096 (1982).
- 29) R. A. Lalancette, W. Furey, J. N. Costanzo, P. R. Hemmes und F. Jordan, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 2950 (1978).
- 30) U. Schubert, unveröffentlichte Ergebnisse.

[437/83]