

Journal of Organometallic Chemistry, 415 (1991) 407–415
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21958

Über die Umsetzung von 1-Bromalk-1-inen mit Eisen(0)-phthalocyanin und Bis(dimethylglyoximato)- triphenylphosphinrhodat(I)

Dirk Steinborn *, Ursula Sedlak

*Technische Hochschule Leuna — Merseburg, Institut für Anorganische Chemie,
 O-4200 Merseburg (Deutschland)*

und Manfred Dargatz

Martin-Luther-Universität Halle — Wittenberg, Sektion Chemie, O-4010 Halle (Deutschland)

(Eingegangen den 7. April 1991)

Abstract

$\text{Na}_2[\text{FePc}] \cdot 5.5\text{THF}$ (H_2Pc = phthalocyanine; dmgH_2 = dimethylglyoxime; Pr = n-propyl; Ph = phenyl; py = pyridine; THF = tetrahydrofuran) reacts with 1-bromalk-1-yne $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ and $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ under oxidative addition to give the alkynyl iron(II)-phthalocyanin complexes $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot 5\text{THF}$ (I) and $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPr}] \cdot 3\text{THF}$ (II), respectively. I reacts with pyridine to give $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot 1.5\text{py} \cdot 2\text{THF}$ (III), which has also been prepared directly from $\text{FePc} \cdot 2\text{py}$ and $\text{PhC}\equiv\text{CNa}$.

However, $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH}_2)_2]^-$ reacts with $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ and $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ to give the vinyl rhodium(III) complexes $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH}_2)(\text{CH}=\text{CHPh})$ (IV) and $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH}_2)(\text{CH}=\text{CHPr})$ (V), respectively. IV and V are also obtained when $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH}_2)_2]^-$ is reacted with the alkynes $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ and $\text{PrC}\equiv\text{CH}$.

The constitution of I–V has been proved by elemental analysis, IR spectroscopy and in the case of IV and V by splitting off the organyl group protolytically with *p*-toluenesulfonic acid and reductively with LiAlH_4 . The ^{13}C - and ^1H -NMR spectra of IV and V show that they are vinyl complexes.

Zusammenfassung

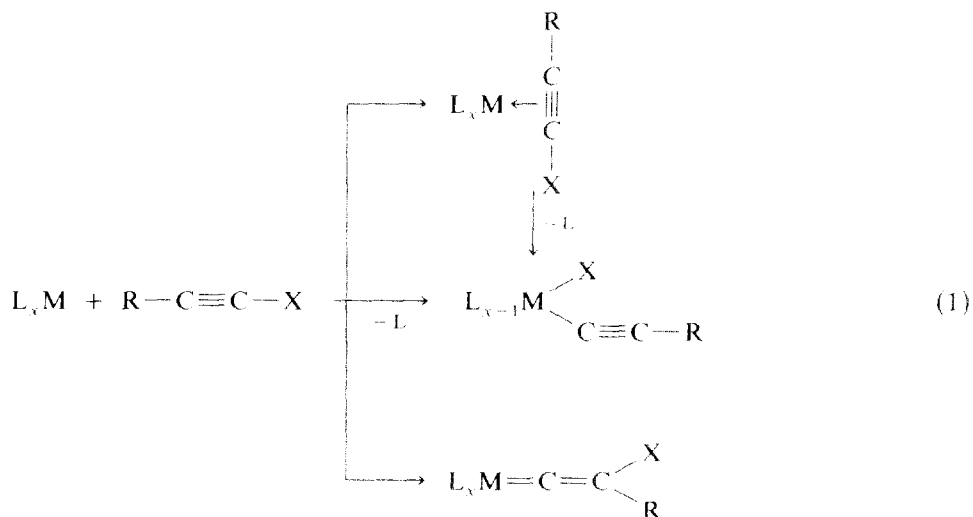
$\text{Na}_2[\text{FePc}] \cdot 5.5\text{THF}$ (H_2Pc = Phthalocyanin; dmgH_2 = Dimethylglyoxim; Pr = n-Propyl; Ph = Phenyl; py = Pyridin; THF = Tetrahydrofuran) reagiert mit 1-Bromalk-1-inen $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ und $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ unter oxidativer Addition zu den Alkynyleisen(II)phthalocyanin-Komplexen $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot 5\text{THF}$ (I) bzw. $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPr}] \cdot 3\text{THF}$ (II). I setzt sich mit Pyridin zur Verbindung $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot 1.5\text{py} \cdot 2\text{THF}$ (III) um, die auch durch Vergleichssynthese aus $\text{FePc} \cdot 2\text{py}$ und $\text{PhC}\equiv\text{CNa}$ hergestellt wurde.

Im Unterschied dazu setzt sich $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH}_2)_2]^-$ mit $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ und $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ zu den Vinylkomplexen $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH}_2)(\text{CH}=\text{CHPh})$ (IV) bzw. $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH}_2)(\text{CH}=\text{CHPr})$ (V) um. IV und V bilden sich auch bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH}_2)_2]^-$ mit den Alkinen $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ bzw. $\text{PrC}\equiv\text{CH}$.

Die Konstitution von I–V wurde durch Elementaranalyse und IR Spektroskopie sichergestellt sowie durch Abspaltung der Organylgruppe mit *p*-Toluensulfonsäure und im Falle von IV und V auch durch reduktive Abspaltung mit LiAlH_4 . Die ^{13}C - und ^1H -NMR Spektren von IV und V beweisen das Vorliegen von Vinylkomplexen.

Einleitung

Die Knüpfung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen in einer oxidativen Additionsreaktion ist eine Basisreaktion in der Organometallchemie. Sie ist in der Synthesechemie und bei vielen metallkomplekxkatalysierten Reaktionen von großer Bedeutung und spielt auch bei biochemischen Substrataktivierungen eine Rolle [1]. Die Reaktion von Alkylhalogeniden mit niederwertigen Übergangsmetallkomplexen zu Alkylmetallverbindungen im Sinne einer oxidativen Addition ist Legion. Vergleichsweise wenig sind analoge Umsetzungen mit 1-Halogenalk-1-inen beschrieben, die in einer Ligandadditions- oder -substitutionsreaktion zu π -Alkin-komplexen oder in einer oxidativen Additionsreaktion zu Alkinylkomplexen oder unter 1-2-Halogenverschiebung zu Vinylidenkomplexen (mit einer η^1 - oder η^2 -Koordination) führen [2-10]:



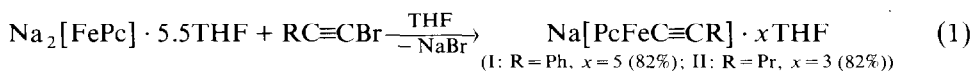
In einigen Fällen ist nachgewiesen, daß π -Komplexbildung und oxidative Addition Konsekutivreaktionen sind.

Wir haben die Umsetzung von $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ und $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ mit Eisen(0)-phthalocyanin und Bis(dimethylglyoximato)-triphenylphosphinrhodat(I) untersucht. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um starke Nucleophile, die mit den verschiedensten Verbindungen $\text{R}-\text{X}$ im Sinne einer oxidativen Addition unter Bildung von Organyleisen(II)-Komplexen $\text{M}[\text{PcFeR}]$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Benzyl, Allyl, Aryl, Acyl, funktionalisiertes Alkyl}; \text{M} = \text{Li, Na}$) [11,12] bzw. Organylrhodium(III)-Komplexen $\text{Rh}(\text{L})(\text{dmgH})_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Benzyl, funktionalisiertes Alkyl}; \text{L} = \text{H}_2\text{O, Phosphin}^*$) [13] reagieren.

* Die Untersuchungen wurden hauptsächlich an Aquokomplexen ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$) durchgeführt. In entsprechender Weise verlaufen die Reaktionen mit anderen *trans*-Liganden L, darunter nach eigenen Untersuchungen auch mit Triphenylphosphin [14].

Ergebnisse und Diskussion

Eisen(0)-phthalocyanin setzt sich in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel mit 1-Bromalk-1-inen $\text{RC}\equiv\text{CBr}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Pr}$) bei 0°C rasch unter Ausfallen von Natriumbromid zu einer grünen Lösung um. Die gemäß Gl. 1 gebildeten Alkinyleisen(II)-phthalocyaninverbindungen werden beim Einengen bzw. bei Zugabe von Ether in Form von gut ausgebildeten rotvioletten Kristallen erhalten, die nach dem Umfällen aus THF/Ether in analysenreiner Form vorliegen.

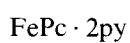


I und II sind diamagnetisch entsprechend einer low-spin- d^6 -Konfiguration des Zentralatoms. Im IR-Spektrum treten die für Eisenphthalocyanine typischen Banden auf. Bei I ist eine Bande mittlerer Intensität bei 2112 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2084 cm^{-1} und bei II eine sehr schwache Bande bei 2100 cm^{-1} der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Die Umsetzung von I und II mit *p*-Toluensulfonsäure in THF liefert ausschließlich Phenylacetylen bzw. Pent-1-in.

I reagiert mit Pyridin in THF als Lösungsmittel zu $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot 1.5\text{py} \cdot 2\text{THF}$ (III), vgl. Gl. 2a. Die gleiche Substanz ist bei der Umsetzung von $\text{FePc} \cdot 2\text{py}$ mit $\text{PhC}\equiv\text{CNa}$ im Molverhältnis 1/1 in THF erhalten worden*, vgl. Gl. 2b.



(I)



(III)

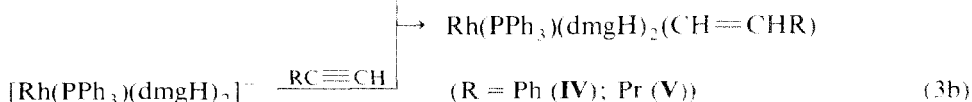
(2b)

Die Identität der nach Gl. 2a und 2b hergestellten Verbindung III ergibt sich aus den Ergebnissen der Elementaranalyse sowie dem übereinstimmenden IR-Spektrum. Die Pyridinkoordination bewirkt eine geringfügige Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen auf 2082 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2036 cm^{-1} . In der analogen Verbindung $\text{Li}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot \text{py} \cdot 4\text{THF}$ liegt $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bei 2088 cm^{-1} [12,15].

Bis(dimethylglyoximato)-triphenylphosphinrhodat(I), hergestellt durch Reduktion von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2\text{Cl}$ mit NaBH_4 in methanolischer Kalilauge [16], reagiert mit Bromalkinen $\text{RC}\equiv\text{CBr}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Pr}$) rasch unter Bildung einer braunen Lösung. Bei der Extraktion der neutralisierten wäßrigen Lösung mit Methylenchlorid wird ein Gemisch von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2(\text{CH}=\text{CHR})$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (IV); Pr (V)) erhalten. Durch zweimalige Extraktion mit Ether gewinnt man die Verbindungen IV und V in Form von gelben Kristallen in 40 bzw. 24 %iger Ausbeute, vgl. die Reaktionsgleichung 3a.

* Es ist bekannt [12], daß die Reaktion von $\text{FePc} \cdot 2\text{py}$ mit $\text{PhC}\equiv\text{C}\text{Li}$ —selbst im Überschuß—zu $\text{Li}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot \text{py} \cdot 4\text{THF}$ führt. Nach eigenen Untersuchungen bildet sich mit Natriumphenylacetylid (Molverhältnis 1/3) $\text{Na}_2[\text{PcFe}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2] \cdot x\text{THF}/\text{py}$.

Die gleichen Verbindungen erhält man gemäß Gl. 3b bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2]^-$ mit den Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CH}$ in 66 bzw. 52 %iger Ausbeute.



Bei der Hydrolyse von IV und V mit *p*-Toluensulfonsäure in THF wird Styren bzw. Pent-1-en gebildet. Die reduktive Spaltung der Rh–C-Bindung mit LiAlH_4 ergibt neben Styren bzw. Pent-1-en durch Hydrierung auch Ethylbenzen bzw. Pentan. Die IR-Spektren zeigen die typischen Banden von Dimethylglyoximotorhodiumkomplexen; im Bereich der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung tritt keine Bande auf.

Die Konstitution als Vinylkomplexe folgt zweifelsfrei aus den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ sowie die Kopplungskonstanten $^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ und $^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten des durch oxidative Addition von Vinylchlorid an $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2]^-$ erhaltenen Vinylkomplexes $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (VI) mitangeführt [14]. Im Falle von IV ist zusätzlich durch ein APT-Experiment (attached proton test) sichergestellt, daß das C_1' - und C_2' -Atom des Organylliganden ein H-Atom trägt, vgl. das Spektrum in Fig. 1.

Das C_1' -Atom gehört zu einem AMX-Spinsystem. In Übereinstimmung damit sind im ^{13}C -Spektrum vier Linien zu beobachten, die einer Aufspaltung in ein Dublett von Dubletts entsprechen. Die Größe der Kopplungskonstanten $^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ und $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ in IV und V stimmt gut mit den entsprechenden Werten in der Vinylverbindung VI überein (Tab. 1) und korrespondiert mit entsprechenden Kopplungskonstanten in Rhodiumkomplexen ähnlicher Struktur [17,18].

Die dem ^1H -NMR-Spektrum entnommene Kopplungskonstante der beiden Vinylprotonen $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ 10,94 Hz weist IV als *cis*-Vinylkomplex aus. In V sind die Multipletts beider Vinylprotonen überlagert, so daß eine entsprechende Aussage nicht vorgenommen werden kann.

Für die Bildung der Alkenylkomplexe gemäß Gl. 3b kommt eine Insertion des Alkyls in eine Rh–H-Bindung (pK_s , $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2\text{H}$ ca. 9,5 [19]) oder ein nucleophiler Angriff von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2]^-$ auf das Alkin in Betracht, vgl. [16,20]. Die Klärung des Mechanismus der Bromabstraktion bei den Reaktionen gemäß Gl. 3a bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Bei diesen Umsetzungen wird die Bildung der Vinylverbindungen nicht zugunsten der Bildung von Alkinylverbindungen durch oxidative Addition zurückgedrängt, wenn in einer 5mal so konzentrierten methanolischen KOH (1 *M*) gearbeitet wird.

Experimenteller Teil

Alle Operationen—abgesehen von der Handhabung der Organylrhodium(III)-Verbindungen—wurden unter Argon als Schutzgas ausgeführt, wobei die bekannte Schlenk-Technik angewendet wurde. THF und Ether wurden über Natrium/Benzophenon und Methanol über $\text{NaBH}_4/\text{FePc}$ destilliert.

Phenylacetylen und Pent-1-in standen als handelsübliche Verbindungen zur Verfügung. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt:

Tabelle 1

Chemische Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ in ppm und Kopplungskonstanten $^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ sowie $^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ in Hz der Verbindungen IV-VI (Lösungsmittel: CDCl_3 ; $\delta(^{13}\text{C})$ 77.192 ppm)

| | dmgH | | | PPh ₃ | | | R | | | | | |
|----|--|----------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C _t | C _o | C _m | C _p | C ₁ ' | C ₂ ' | C ₃ ' C ₃ ' | C ₄ ' C ₄ ' | C ₅ ' C ₅ ' | C _p ' |
| IV | $\delta(^{13}\text{C})$ $^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ (n) $^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ | 149.5 11.5 | 129.9 31.1 (1) | 133.6 10.5 (2) | 128.2 9.0 (3) | 130.0 1.8 (4) | 142.4 100.9 (2) 28.6 | 136.8 | 140.6 | 127.2 | 128.6 | 125.4 |
| V | $\delta(^{13}\text{C})$ $^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ (n) $^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ | 149.0 | 130.1 29.7 (1) | 133.5 10.8 (2) | 128.2 8.9 (3) | 129.9 1.7 (4) | 140.8 96.9 (2) 27.4 | 135.9 | 31.6 | 23.9 | 13.8 | |
| VI | $\delta(^{13}\text{C})$ $^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ (n) $^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ | 148.6 | 129.7 30.8 (1) | 133.1 11.0 (2) | 127.9 8.8 (3) | 129.7 | 152.1 96.2 (2) 25.8 | 117.6 | | | | |

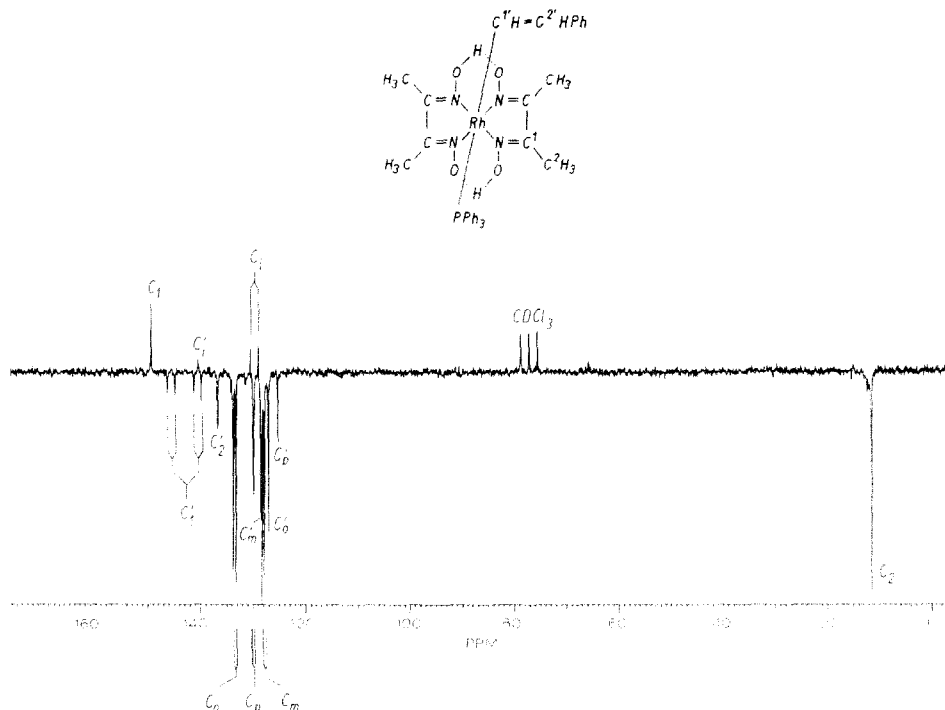


Fig. 1. APT- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2(\text{CH}=\text{CHPh})$ (IV) in CDCl_3 als Lösungsmittel (positiv: quaternäre C-Atome; negativ: sekundäre und tertiäre C-Atome).

$\text{Na}_2[\text{FePc}] \cdot 5.5\text{THF}$ [11], $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2\text{Cl}$ [21], $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ [22] und $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ [23].

Die durch Umsetzung der Komplexe mit p-Toluensulfonsäure bzw. LiAlH_4 erhaltenen Alkine/Olefine wurden gaschromatographisch identifiziert (GCHF 18.3-4; Chromatron Berlin). Die NMR Spektren wurden an einem HX 90 R bzw. AC 80 der Firma Bruker aufgenommen. Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums von V erfolgte durch Spektrensimulation und -iteration mit dem Programm PANIC der Firma Bruker. Die IR Spektren sind an einem Spekol M 80 von Carl-Zeiss-Jena aufgenommen worden. Die magnetischen Messungen wurden an einer Gouy-Waage durchgeführt.

Die C-, H- und N-Analysen wurden verbrennungsanalytisch durchgeführt. Die Eisen- und Natriumbestimmung erfolgt nach Aufschluß mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ komplexometrisch im urotropingepufferten Medium durch Rücktitration mit Bleinitrat gegen Xylenorange als Indikator bzw. flammenphotometrisch unter Verwendung eines Flapho IV der Firma Carl-Zeiss-Jena.

Herstellung von $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot 5\text{THF}$ (I)

Zu $\text{Na}_2[\text{FePc}] \cdot 5.5\text{THF}$ (8.1 g, 8.0 mmol) in THF (130 ml) tropft man bei 0°C eine Lösung von $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ (2.4 g, 13.3 mmol) in THF (20 ml), wobei sich die Lösung grün färbt. Nach 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert man vom ausgefallenen NaBr ab und versetzt mit der dreifachen Menge an Ether. Dabei fallen rotviolette Kristalle von I aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und im

Vakuum getrocknet werden (Ausbeute 6.9 g, 82%). Ein halogenfreies Produkt erhält man durch Umfällen aus THF/Ether. Anal. Gef.: Na, 2.30; Fe 5.39. Ber.: Na, 2.18; Fe, 5.30%. IR-Spektrum (in Nujol): 736vs, 752m, 778w, 890w, 1042m, 1068m, 1100m, 1118s, 1168s, 1288m, 1332m, 1422m, 1512m, 2112m, 2084w (Schulter) cm^{-1} .

Herstellung von $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPr}] \cdot 3\text{THF}$ (II)

Analog der voranstehenden Vorschrift setzt man $\text{Na}_2[\text{FePc}] \cdot 5.5\text{THF}$ (6.1 g, 6.0 mmol) und $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ (1.2 g, 8.2 mmol) in THF als Lösungsmittel um. Nach dem Abfiltrieren vom NaBr engt man die Lösung im Vakuum auf etwa 5–10 ml ein, filtriert die rotvioioletten Kristalle von II ab, wäscht mit wenig kaltem Ether und trocknet im Vakuum (Ausbeute 4.3 g, 82%). Ein halogenfreies Produkt wird bei der Umfällung aus THF/Ether erhalten. Anal. Gef.: Na, 2.65; Fe, 6.37. Ber.: Na, 2.63; Fe, 6.38%. IR-Spektrum (in Nujol): 724vs, 756m, 772w, 910w, 1074s, 1088m, 1120s, 1164m, 1288m, 1332m, 1422m, 1512m, 2100vw cm^{-1} .

Herstellung von $\text{Na}[\text{PcFeC}\equiv\text{CPh}] \cdot 1.5\text{py} \cdot 2\text{THF}$ (III)

(1) Zu einer Lösung von I (0.9 g, 0.85 mmol) in THF (45 ml) fügt man 4 ml Pyridin zu. Nach 3stündigem Stehen bei Raumtemperatur versetzt man mit 120 ml Ether. Die ausgefallenen Kristalle von III werden abfiltriert, mit wenig Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 0.8 g, 89%). Anal. Gef.: N, 13.68; Na, 2.35; Fe, 5.77. Ber.: N, 13.93; Na, 2.41; Fe, 5.85%. IR-Spektrum (in Nujol): 736vs, 752s, 778w, 912w, 1044w, 1070s, 1102s, 1120vs, 1168s, 1288m, 1330m, 1420m, 1510s, 2082m, 2036w (Schulter) cm^{-1} .

(2) Eine Suspension von $\text{FePc} \cdot 2\text{py}$ (5.0 g, 6.9 mmol) in THF (50 ml) wird mit $\text{PhC}\equiv\text{CNa}$ (bereitet aus $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (0.7 g, 6.9 mmol) und überschüssigem Natrium in Ether (25 ml) [24]) umgesetzt. Nach 3stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden die gebildeten Kristalle von III abfiltriert und mit der Mutterlauge durch Rückdestillation gewaschen. Im Anschluß wird III aus THF umkristallisiert (Ausbeute 2.0 g, 30%). Anal. Gef.: N, 13.50; Na, 2.20; Fe, 5.70. Ber.: N, 13.93; Na, 2.41; Fe, 5.85%.

Herstellung von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmgH})_2(\text{CH}=\text{CHPh})$ (IV)

(1) Aus $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmgH})_2]^-$ und $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$. Zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmgH})_2]^-$ (bereitet durch Umsetzung von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmgH})_2\text{Cl}$ (6.3 g, 10.0 mmol) mit NaBH_4 in 0.2 M methanolischer KOH (450 ml) [16]) tropft man im Verlaufe von einer Stunde eine Lösung von $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ (4.5 g, 25 mmol) in Methanol (50 ml). Nach beendeter Zugabe liegt eine gelbe, schwach trübe Lösung vor, die über Nacht gerührt wird.

Die mit 0.2 M HCl neutralisierte Lösung (pH 5) wird mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Den Rückstand löst man in 20–30 ml Methylenchlorid und versetzt mit der 5–8fachen Menge an Ether, wobei $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmgH})_2\text{X}$ (X = Cl, Br) (2.1 g) ausfällt. Nach Stehen über Nacht filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit Ether aus und engt die vereinigten Filtrate im Vakuum ein. Dabei fallen gelbe Kristalle von IV aus, die abfiltriert und aus Ether umkristallisiert werden (Ausbeute 2.8 g, 40%). Anal. Gef.: C, 58.67; H, 5.47; N, 7.93. Ber.: C, 58.46; H, 5.19; N, 8.02%.

(2) Aus $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmgH})_2]^-$ und $\text{PhC}\equiv\text{CH}$. Es wird analog verfahren, nur wird $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{dmgH})_2]^-$ anstelle mit $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (2.55 g, 25 mmol)

umgesetzt. Bei der Aufarbeitung werden $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2\text{Cl}$ (0.85 g, 1.3 mmol) und IV erhalten (Ausbeute 4.6 g, 66%). Anal. Gef.: C, 57.40; H, 5.67; N, 7.93. Ber.: C, 58.46; H, 5.19; N, 8.02%. IR-Spektrum (in KBr): 498w, 520s, 696vs, 732m, 746s, 1074m, 1084m, 1122w, 1254vs, 1320s, 1380w, 1436m, 1484m, 1534m, 2936w, 3056w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): δ 1.63 (Dubl., $^5J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 2.01 Hz, dmgH); 5.87 (Multipl. aus 8 Linien, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ 10.94, $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 7.60, $^2J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$ 1.77 Hz, $\text{CH}=\text{CHPh}$); 6.91, 6.98 (Multipl., teilweise überdeckt durch C_6H_5 , $\text{CH}=\text{CHPh}$); 7.0–7.5 (C_6H_5) ppm.

Herstellung von $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2(\text{CH}=\text{CHPr})$ (V)

(1) Aus $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2]^-$ und $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$. Aus $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2\text{Cl}$ (6.3 g, 10.0 mmol) stellt man wie voranstehend eine Lösung von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2]^-$ in methanolischer KOH her. Die Reaktion mit $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ (3.67 g, 25 mmol) in Methanol (50 ml) führt zu einer braunen Lösung, die mit verdünnter HCl neutralisiert (pH 5) und mit Methylenchlorid extrahiert wird. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockne eingengt, wobei 6.6 g eines Gemisches aus $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und V (ca. 60/40 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch) anfallen.

V wird daraus durch Extraktion mit Ether gewonnen und zur Reinigung erneut aus Ether umkristallisiert (Ausbeute 1.6 g, 24%). Anal. Gef.: C, 56.50; H, 6.13; N, 8.51. Ber.: C, 56.03; H, 5.76; N, 8.43%.

(2) Aus $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2]^-$ und $\text{PrC}\equiv\text{CH}$. Es wird analog verfahren, nur wird $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2]^-$ anstelle mit $\text{PrC}\equiv\text{CBr}$ mit $\text{PrC}\equiv\text{CH}$ (1.7 g, 25 mmol) umgesetzt. Bei der Aufarbeitung werden die vereinigten organischen Extrakte bis auf 25 ml eingengt und Ether (200 ml) zugegeben. Dabei fällt $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dmgH})_2\text{Cl}$ (0.25 g, 0.4 mmol) aus, das abfiltriert wird. Beim Einengen der Lösung fällt V in Form von gelben Kristallen aus, die zur Reinigung nochmals aus Ether umkristallisiert werden (Ausbeute 3.45 g, 52%). Anal. Gef.: C, 55.22; H, 6.12; N, 8.26. Ber.: C, 56.03; H, 5.76; N, 8.43%. IR-Spektrum (in KBr): 496w, 552s, 696vs, 732s, 744m, 1074s, 1092s, 1128w, 1254vs, 1300w, 1320s, 1340w, 1380w, 1436s, 1484m, 1530m, 2868w, 2884w, 2952m, 3056w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): δ 1.82 (Dubl., $^5J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 1.76 Hz, dmgH); 5.2–6.0 (Multipl., $\text{CH}=\text{CHPr}$); 1.9–2.2 (Multipl., $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Et}$); 0.9–1.2 (Multipl., $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Me}$); 0.78 (Tripl., $=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 7.2–7.4 (Multipl., C_6H_5) ppm.

Dank

Dem Fond der chemischen Industrie im Verband der chemischen Industrie e.V. danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 C. Elschenbroich und A. Salzer, Organometallic Chemie—eine kurze Einführung, B.G. Teubner, Stuttgart, 1988; R. Taube, Homogene Katalyse, Akademie-Verlag, Berlin, 1988.
- 2 C.D. Cook und G.S. Jauhal, Can. J. Chem., 45 (1967) 301.
- 3 J. Burgess, M.E. Howden, R.D.W. Kemmitt und N.S. Sridhara, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1577.
- 4 G. Butler, C. Eaborn und A. Pidcock, J. Organomet. Chem., 210 (1981) 403.
- 5 I.T. Horvath, G. Palyi, L. Marko und G.D. Andreotti, Inorg. Chem., 22 (1983) 1049.
- 6 R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen und I.D. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 1319.

- 7 D. Seyferth, J.B. Hoke und D.R. Wheeler, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 421.
- 8 D. Seyferth, J.B. Hoke, M. Cowie und A.D. Hunter, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 91.
- 9 K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) C12.
- 10 H.-F. Klein, H. Beck-Hemetsberger, L. Reitzel, B. Rodenhäuser und G. Cordier, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 43.
- 11 R. Taube, *Pure Appl. Chem.*, 38 (1974) 427; D. Steinborn, U. Sedlak und R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 492 (1982) 103; D. Steinborn und R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 395.
- 12 R. Taube und H. Dreves, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 5.
- 13 E. Langer, in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*. Bd. XIII/9 b. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984; J.P. Collman, J.I. Brauman und A.M. Madonik, *Organometallics*, 5 (1986) 215 und 218; R. Dreos Garlatti, G. Taucher, M. Blaschich und G. Costa, *Inorg. Chim. Acta*, 86 (1984) L63.
- 14 D. Steinborn und U. Sedlak, unveröffentlicht.
- 15 H. Dreves, Dissertation, Universität Greifswald, 1972.
- 16 J.H. Weber und G.N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 726; J.D. Miller und F.D. Oliver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2469.
- 17 C. Bied-Charreton, A. Gaudemer, C.A. Chapman, D. Dodd, B.D. Gupta, M.D. Johnson, B.L. Lockman und B. Septe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1807; D. Steinborn, unveröffentlicht.
- 18 R. Bonnaire, D. Davoust und N. Platzer, *Org. Magn. Reson.*, 22 (1984) 80.
- 19 T. Ramasami und J.H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1846.
- 20 R.S. Dickson, *Organometallic Chemistry of Rhodium and Iridium*, Academic Press, London, 1983.
- 21 P. Powell, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2418.
- 22 S.I. Müller, G.R. Ziegler und R. Wieleseck, *Org. Synth.*, 45 (1965) 86.
- 23 L.F. Hatch und L.E. Kidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 289.
- 24 H.F. Ebel, in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, Bd. XIII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, S. 283.