

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

XXXVI*. ^{103}Rh - ^1H -KOPPLUNGSKONSTANTEN IN RHODIUM-METHYL-VERBINDUNGEN

HEINZ P. FRITZ UND KARL-EBERHARD SCHWARZHANS

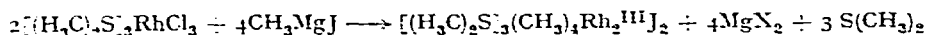
Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule München (Germany)

(Eingegangen den 2. Juli 1965)

Verschiedentlich wurde schon auf die Bedeutung von Metall-Proton-Spin-Spin-Kopplungskonstanten für die Strukturuntersuchung von organometallischen Verbindungen hingewiesen². Die absolute Grösse der Kopplung zwischen den Spins verschiedener Kerne ist unter anderem vom *s*-Anteil der an der Bindung beteiligten Atomeigenfunktionen abhängig. Daher darf man in einem Übergangsmetallhydrid eine, tatsächlich beobachtete-, grosse Kopplungskonstante erwarten und in Komplexen ungesättigter π -gebundener Systeme recht kleine². In Metallalkylen treten stets Kopplungskonstanten mit zwischen diesen obigen Extremen liegenden Werten auf.

Früher wurde einmal die Bildung von Komplexen des Typs $\text{RRhXX}'(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$ beschrieben³. Die Reaktionsprodukte wurden jedoch nicht strukturell festgelegt. Bei Annahme eines zweikernigen Baus wäre eine Bindung der Methylgruppe an eine CO-Gruppe unter Bildung eines Acetyl-derivates durchaus möglich, eventuell durch nachträgliche Umlagerung, wie sie von anderen Reaktionen bekannt ist⁴. Da also gesicherte Rhodium-methylverbindungen bislang nicht bekannt waren, standen derartige Werte für die ^{103}Rh - ^1H -Kopplung nicht zur Verfügung. Es war daher sowohl präparativ als auch NMR-spektroskopisch von Interesse, diese Lücke zu schliessen.

Durch Umsetzen von Rhodium-trichlorid-hydrat mit Dimethyl-sulfid erhält man glatt das Tris(dimethylsulfid)-rhodium(III)-chlorid. Setzt man $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}]_3\text{RhCl}_3$ unter N_2 -Schutz mit CH_3MgJ -Lösung um, so erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}]_3(\text{CH}_3)_4\text{Rh}_2\text{J}_2$ vermutlich nach der Gleichung



Die Umsetzung dieser Substanz mit NaC_5H_5 in einem Benzol/Äther-Gemisch führt zu einem Komplex, dessen PMR-Spektrum mit der Zusammensetzung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_2[\text{S}(\text{CH}_3)_2]$ übereinstimmt. Bei dem Versuch diese Verbindung durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule (Aktivitätsstufe I) mit Benzol/*n*-Hexan-Gemisch als Laufmittel zu reinigen, entstand zu 77% eine offensichtlich zweikernige Cyclopentadienylmethylrhodium-Verbindung mit einer Dimethylsulfid-gruppe als Brücke. Sie liess sich nicht rein darstellen. Die Neigung des Rhodiums, zweikernige Komplexe zu

* XXXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

bilden, zeigt sich auch darin, dass beim Lagern von $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_3)_2[\text{S}(\text{CH}_3)_2]$ unter Abspaltung von Dimethylsulfid $\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{Rh}_2[\text{S}(\text{CH}_3)_2]$ entsteht.

DISKUSSION DER SPEKTREN

Fig. 1 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}]_3(\text{CH}_3)_4\text{Rh}_2\text{J}_2$. Es zeigt zwei Dubletts bei 65 und 147 Hz und ein Triplett bei 151.5 Hz im Intensitätsverhältnis 2:2:1. Das Dublett bei 65 Hz zeigt eine Rh-H-Kopplungskonstante von 2.5 Hz und kann somit eindeutig nach δ - und j -Wert direkt an das Metall gebundenen Methylgruppen, das Dublett bei 147 Hz mit $J = 1.6$ Hz endständig an Rhodium gebundenen

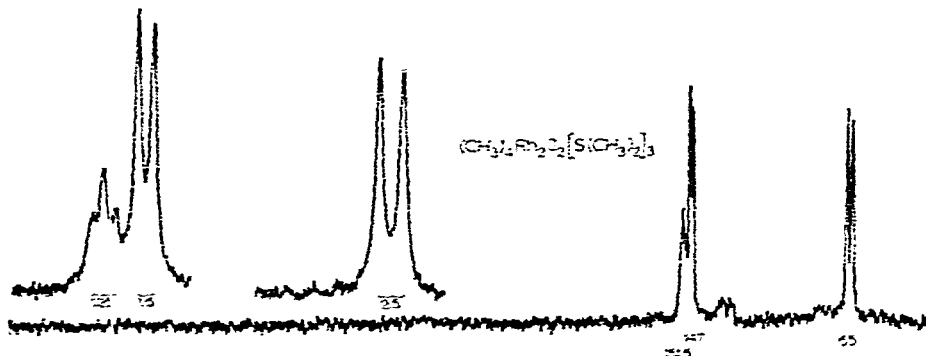
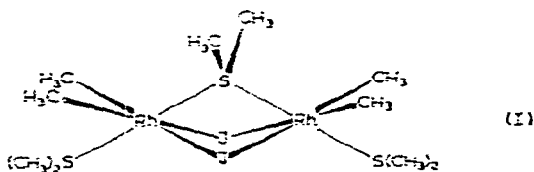


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}]_3(\text{CH}_3)_4\text{Rh}_2\text{J}_2$. (Die Signale sind mit gedehntem Massstab wiederholt.)

Dimethylsulfidgruppen und das Triplettschliesslich einer Dimethylsulfidbrücke zwischen zwei äquivalenten Rhodiumatomen zugeordnet werden, deren Kernspins, $I = \frac{1}{2} h$, sich addieren und das Signal der brückenbildenden Dimethylsulfidgruppe zu einem Triplettschliesslich mit der $^{103}\text{Rh-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstante 1.25 Hz aufspalten. Das PMR-Spektrum zeigt somit, dass es sich um eine recht symmetrisch gebaute zweikernige Verbindung handeln muss.

In dieser Verbindung ist es sicher nicht mehr sinnvoll, eine Rh(III)-Verbindung zu postulieren. Vielmehr erbrachten die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen Hinweise darauf, dass eine kovalent gebundene $(\text{CH}_3)_2\text{Rh(I)}$ -Einheit vorliegt, bei der dann vier Koordinationsstellen zur Erreichung einer oktaederähnlichen Koordination von weiteren Liganden besetzt werden. Somit ergibt sich der folgende Strukturvorschlag (I), für den es bei Phosphinkomplexen des Rhodiums Analoga gibt. Anhand des NMR-Spektrums lässt sich das Vorhandensein der Jodo-brücken nicht beweisen. Dies



gelingt mit Hilfe des IR-Spektrums im langwelligen Bereich. Durch Vergleich mit den Spektren von RhCl_3 , $\text{RhCl}_3(\text{aq})$ und $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}]_3\text{RhCl}_3$ lassen sich die unterhalb etwa 550 cm^{-1} auftretenden Banden bestimmten Molekülteilen zuordnen.

Für die endständigen Methylgruppen finden sich bei 533.5 und 403 cm^{-1} die Rhodium-Kohlenstoff-Valenzschwingungen. Zwischen 360 und 200 cm^{-1} erscheinen fünf mittelstarke Banden, ganz analog zum Spektrum des Tris(dimethylsulfid)-rhodium(III)-chlorids, die somit Schwingungen der endständigen Dimethylsulfidliganden zuzuweisen sind. Insbesondere sind im unteren Teil dieses Bereiches die C-S-C-Deformations- und die Rh-S-Valenzschwingungsfrequenzen zu erwarten. Die "inneren" Schwingungen der Brücken-dimethylsulfidgruppe sollten den meisten entsprechenden Schwingungen der endständigen Gruppen ähnlich sein. Nach (I) bleiben dann noch je eine ungefähr als Rh-S-Rh- bzw. Rh-J-Rh-Brücken-valenzschwingung zuzuordnende Bande. Erstere wird wohl der bei 113 cm^{-1} auftretenden mittelstarken Absorption entsprechen. Die stärkste Bande des langwelligen Spektrums bei 95 cm^{-1} kann nach Lage, Breite und Intensität den Valenzschwingungen der Jodbrücken zugewiesen werden. Für endständige Jodliganden in derartigen Komplexen lässt sich eine Lage bei 175 – 150 cm^{-1} abschätzen. Die Frequenzerniedrigung in der Brücke kann dann mit den Befunden an Chlorbrücken⁵, bei denen allerdings ein $\Delta\nu$ von nur bis zu 40 cm^{-1} beobachtet wurde, verglichen werden.

Im kurzwelligen Bereich erscheinen die aliphatischen C-H-Valenz- und die verschiedenen CH_3 -Deformationsschwingungen in den zu erwartenden Bereichen. Insgesamt kann also bei Vorliegen sämtlicher nach (I) anwesenden Liganden das IR-Spektrum vollständig gedeutet werden.

In Fig. 2 ist das ^1H -NMR-Spektrum des $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_3)_2[\text{S}(\text{CH}_3)_2]$ gezeigt. Das Auftreten allein von Dublettensignalen beweist eindeutig, dass hier keine Dimethylsulfidbrücke mehr vorliegt. Durch die Cyclopentadienylgruppe als dreizähligen Liganden wird sechsfache Koordination des Rhodium erreicht. Es werden also von dem zweikernigen, oben erwähnten Komplex durch den Angriff von NaC_5H_5 allein die Jod- bzw. die Dimethylsulfidbrücken substituiert.

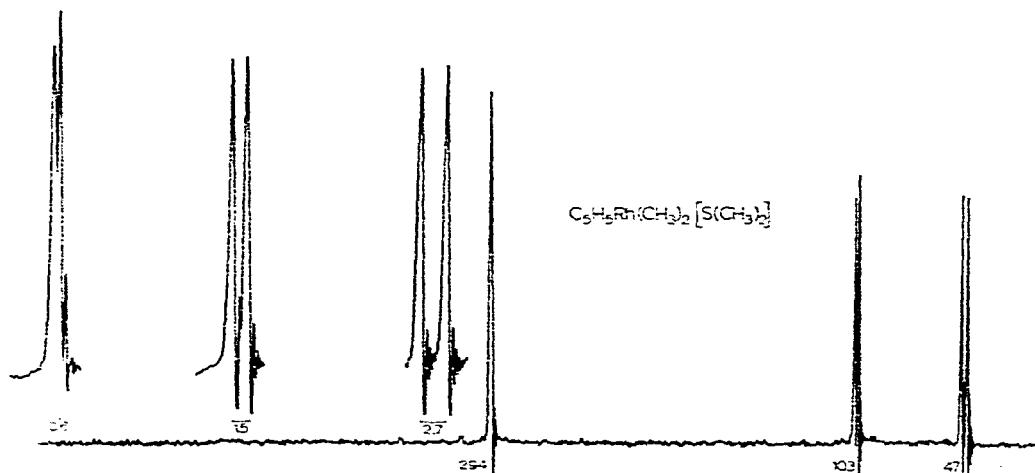


Fig. 2. PMR-Spektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_3)_2[\text{S}(\text{CH}_3)_2]$.

Die rein kovalent gebundene $\text{Rh}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe scheint sich durch besondere Stabilität in den Umsetzungen auszuzeichnen. Die anderen Liganden sind dann jeweils koordinativ kovalent an den Koordinationsstellen gebunden.

Wie sich aus den in Tabelle 1 angeführten Parametern ergibt, finden sich für den einkernigen Cyclopentadienyl-komplex etwas unterschiedliche Kopplungskonstanten gegenüber dem Zweikern-komplex. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen mit denen des $[(H_3C)_2S]_3(CH_3)_4Rh_2J_2$, so fällt sofort die stärkere Abschirmung der Methylprotonen in den rein metallorganischen Verbindungen ins Auge. Der gleiche Effekt wurde auch bei vergleichbaren Blei- und Platin-verbindungen beobachtet⁶.

TABELLE 1

PMR-PARAMETER VON RHODIUM-CYCLOPENTADIENYL-VERBINDUNGEN

Chem. Verschiebung (Hz)	$C_5H_5Rh(CH_3)_2[S(CH_3)_2]$	$(C_5H_5)_2Rh_2(CH_3)_4[S(CH_3)_2]$
CH ₃ am Rhodium	47	44
CH ₃ am freien Schwefel	103	
CH ₃ am Brückenschwefel		116
C ₅ H ₅	294	295
<i>Kopplungskonstanten (Hz)</i>		
$\underline{Rh-C-H_3}$	2.7	2.6
$\underline{Rh-S-C-H_3}$	1.5	
$\underline{Rh_2-S-C-H_3}$		1.0
$\underline{Rh-C_5-H_1}$	0.6	0.4

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60-Spektrometer (60 MHz) bei 30° aufgenommen. Sämtliche chemischen Verschiebungen sind bezogen auf internes Tetramethylsilan in Hz positiv nach niedrigeren Feldstärken angegeben. Die Lösungsmittel sind D₂O, CCl₄ und C₆D₆.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-11/12-Spektrometer aufgenommen. Die polykristallinen Proben wurden als Nujol-Aufschlämmungen zwischen Polyäthylenfenstern vermessen.

Darstellung der Substanzen

(a) $[(H_3C)_2S]_3RhCl_3$. Rhodium-trichlorid-hydrat (1 g, mit 38.45 % Rh) wurde in 10 ml destillierten Wassers gelöst und filtriert, mit 1.2 ml (16 mMol) S(CH₃)₂ versetzt und 5 Min. geschüttelt. Nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Wasser und überschüssiges Dimethylsulfid abgezogen und die zurückbleibende, orangefarbene Substanz an der Ölpumpe getrocknet. Ausbeute 1.34 g (d.h. 96.5 % der Theorie, Schmp. 109° unter Zersetzung). (Gef.: C, 18.00; H, 4.75; Cl, 25.8; Rh, 27.1; S, 23.9. C₅H₁₃Cl₃RhS₃ ber.: C, 18.21; H, 4.59; Cl, 26.81; Rh, 26.02; S, 24.31 %.)

(b) $[(H_3C)_2S]_3(CH_3)_4Rh_2J_2$. $[(H_3C)_2S]_3RhCl_3$ (1.97 g, 5 mMol) wurde unter N₂-Schutz in 50 ml Benzol suspendiert und mit 35 ml einer 1 M-CH₃MgJ-Lösung versetzt. Die anfangs orange-gelbe Lösung verfärbte sich während der exotherm verlaufenden Reaktion nach Dunkelbraun. Nach etwa 30 Min. Rühren wurden 50 ml n-Hexan zugesetzt und das Reaktionsgemisch sogleich mit 100 ml Wasser unter

Eiskühlung hydrolysiert. Dabei färbte sich die organische Phase nach vorübergehender Aufhellung dunkelbraun. Die Benzol/*n*-Hexan-Schicht wurde von der wässrigen getrennt und in einem Schlenkrohr am Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebracht. Es blieben dunkelrot-braune Kristalle. Ausbeute 1.15 g (d.h. 65 % der Theorie), Zersetzung ab 100°. (Gef. C, 17.1; H, 4.30; J, 38.0; Rh, 28.3; S, 13.0. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{J}_2\text{Rh}_2\text{S}_3$: ber.: C, 17.01; H, 4.28; J, 35.91; Rh, 29.07; S, 13.61 %.)

(c) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_3)_2[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_3[(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}]_3(\text{CH}_3)_4\text{Rh}_2\text{J}_2$ (0.7 g, 1 mMol) wurde unter N_2 -Schutz in 25 ml Benzol gelöst und mit 10 ml Äther versetzt. Dazu wurden 0.54 g (6.2 mMol) NaC_3H_5 gegeben, 150 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, über eine G-4-Fritte filtriert und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebracht. Der teilweise kristalline braune Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und wieder über eine G-4-Fritte filtriert, um von in Benzol unlöslichem Cyclopentadienylnatrium zu trennen. Das Benzol wurde zunächst an der Wasserstrahlpumpe und dann noch 2 Stunden am Hochvakuum bei Raumtemperatur vom zurückbleibenden Öl abgezogen. Ausbeute 341 mg (d.h. 66 % der Theorie). (Gef.: C, 44.0; H, 6.37. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{RhS}$ ber.: C, 41.30; H, 6.54 %.)

Die Elementaranalysen von Rhodium-verbindungen, insbesondere in Gegenwart von Schwefel, bereiten Schwierigkeiten und haben grössere Fehlergrenzen. Ein gutes Reinheitskriterium stellen daher in den vorliegenden Fällen die ^1H -NMR-Spektren dar. Sie zeigten ausser geringen Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel keine Absorptionssignale von anderen Produkten.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER für die Überlassung des NMR-Spektrometers, der Stiftung Volkswagenwerk für die grosszügige Bewilligung des IR-Spektrometers und der International Nickel Comp. für eine grosszügige Unterstützung (H.P.F.).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung von Rhodium-methyl-verbindungen wird beschrieben. Anhand der ^{103}Rh - ^1H -Spin-Kopplungskonstanten lassen sich Strukturen für diese Komplexe vorschlagen.

SUMMARY

The preparation of rhodium-methyl compounds is described. Structures are proposed for them on the basis of the interpretation of observed ^{103}Rh - ^1H -spin coupling constants.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 181.
- 2 H. P. FRITZ, *Essays in Coord. Chem., Experientia, Suppl.*, 9 (1964) 250.
- 3 R. F. HECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2796.
- 4 R. J. MAWBY, F. BASOLO UND R. G. PEARSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3994; F. CALDERAZZO UND F. A. COTTON, *Chim. Ind. (Mailand)*, 46 (1964) 1165.
- 5 D. M. ADAMS, J. CHATT, J. M. DAVIDSON UND J. GERATT, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2189.
- 6 K. E. SCHWARZHANS, Diss. Universität München, 1965.