

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

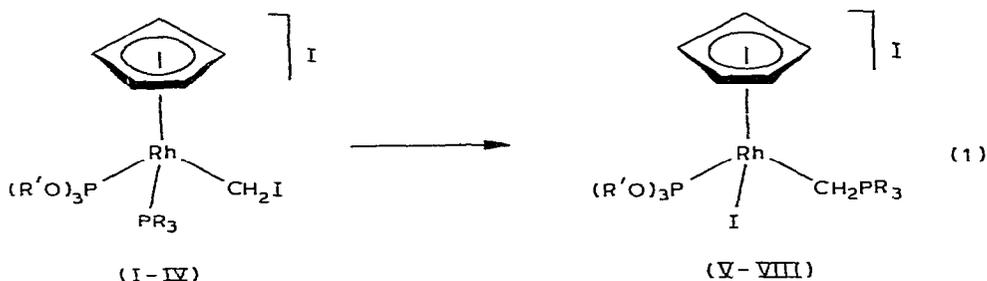
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)
(Eingegangen den 5. Juli 1982)

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 ylide ligand.

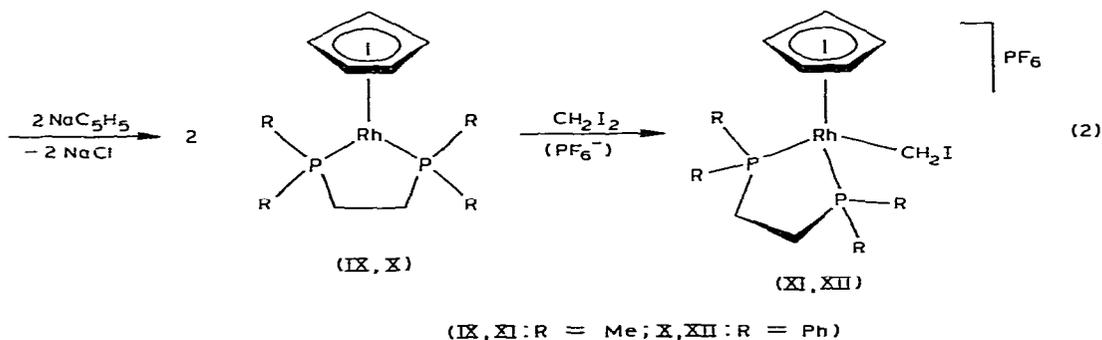
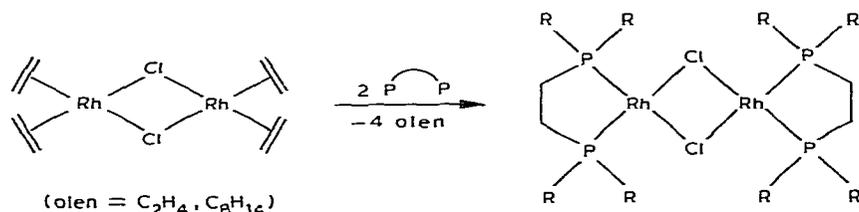
Kürzlich haben wir gezeigt, dass die aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ und CH_2I_2 durch oxidative Addition erhaltene Iodmethylrhodium(III)-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhCH}_2\text{I}]\text{I}$ in Gegenwart von NEt_3 zu $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{PMe}_3\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)]\text{I}$ 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.

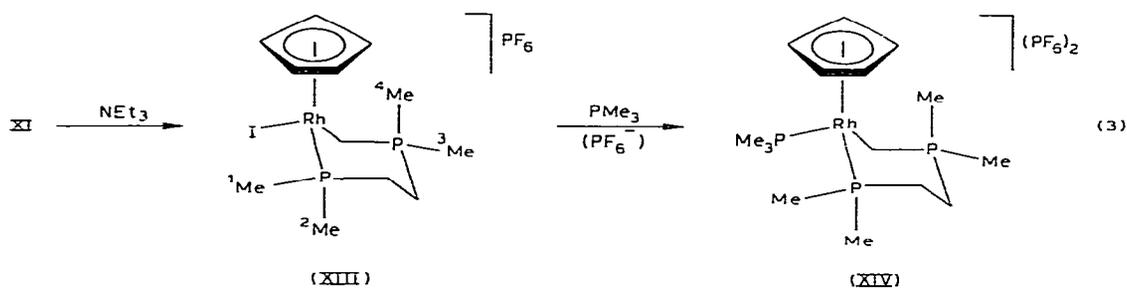


(I,V : R' = Me, PR₃ = PMe₃; II,VI : R' = Me, PR₃ = PMe₂Ph; III,VII : R' = Me, PR₃ = PMePh₂; IV,VIII : R' = Et, PR₃ = PMe₃)

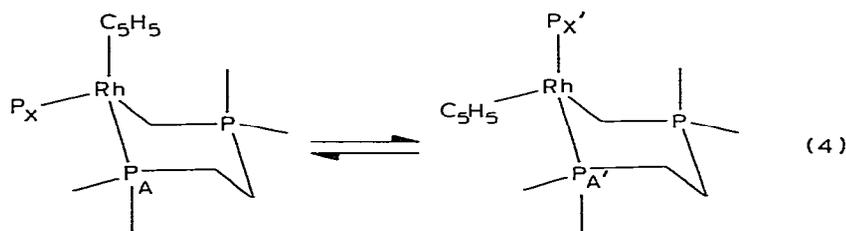
Auch die nach Gl. 2 synthetisierten Chelatkomplexe IX und X reagieren mit CH₂I₂ zu den entsprechenden kationischen Iodmethylnhodium(III)-Verbindungen [C₅H₅(R₂PCH₂CH₂PR₂)RhCH₂I]⁺, die als PF₆⁻-Salze isoliert wurden.



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 Metallheterocyclus 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 Sechseck 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) $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ 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 ^{<i>i</i>} /I ₅) | J(RhH) | J(PH) | J(P'II) | δ (P ₃) | J(RhH) | J(PH) | δ (P(OR) ₃) | J(PH) | δ (CH ₂ X) ^b |
|---------|----------------------|---|--------|-------|---------|--|--------|--------------|--|-------|---|
| I | N | 5,68 ddd | 0,4 | 2,4 | 2,4 | 1,76 dd | 1,0 | 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 | 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 | 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 | 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 | 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 | 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 | 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(PH) und J(HH) entsteht Pseudo-Quintett. ^f Diastereotopie der RMe₂-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 ₂ H ₅) | J(RhH) | J(PH) | δ(P 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 | 1.68 d | 12.4 | 3.0 m | 2.09 dt | 1.3 | 12.5 | 72.81 d | 138.4 |
| XIII | A | 5.61 dd | 0.5 | 3.2 | 7.88 m | 11.5 | 2.0 m | ^g | | | 9.53 dd ^h | 137.0 |
| | | | | | 1.81 d [¹ Me] ^f | 14.0 | | | | | 28.62 dd ⁱ | 3.0 |
| | | | | | 1.83 d [² Me] | 11.5 | | | | | | |
| | | | | | 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 | ^h | | | | |
| | | | | | 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-PMe₃CH₃. ^k Signal der PCH₂-Protonen von Rh-CH₂PMe₂. ^l Die am Rhodium direkt gebundenen Phosphoratom (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.