

*Journal of Organometallic Chemistry*, 236 (1982) C65—C70  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## 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

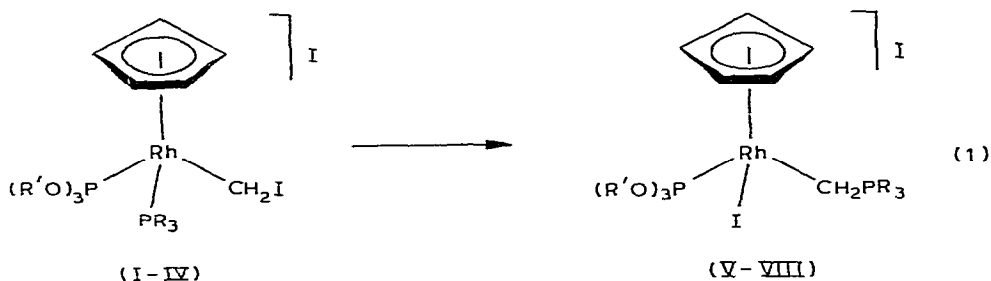
*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)*  
(Eingegangen den 5. Juli 1982)

### Summary

The reaction of  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)\text{P}(\text{OR}')_3$  with  $\text{CH}_2\text{I}_2$  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  $\text{CH}_2\text{I}_2$  in the presence of  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  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  $\text{NEt}_3$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{RhCH}_2\text{I}]^+$  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.

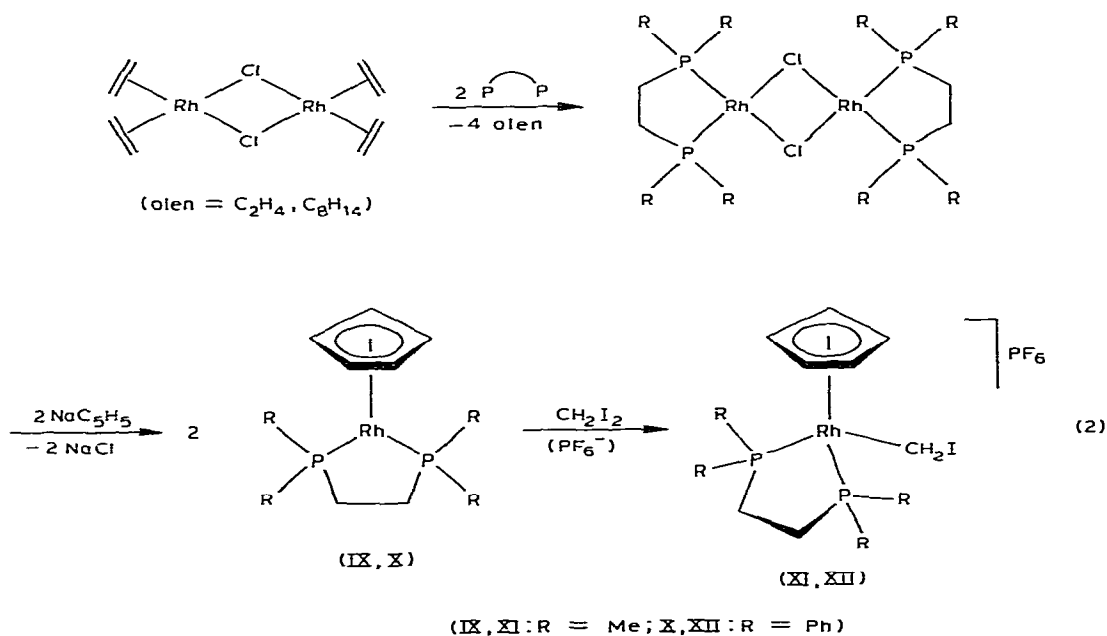
Kürzlich haben wir gezeigt, dass die aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$  und  $\text{CH}_2\text{I}_2$  durch oxidative Addition erhaltene Iodmethylrhodium(III)-Verbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{RhCH}_2\text{I}]\text{I}$  in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  zu  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{PMe}_3\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)]\text{I}$  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  $50^\circ\text{C}$  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.

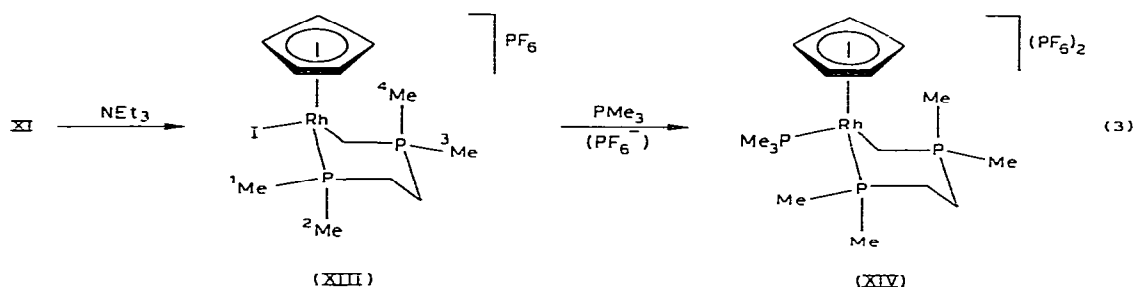


(I,V : R' = Me, PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>; II,VI : R' = Me, PR<sub>3</sub> = PMe<sub>2</sub>Ph; III,VII : R' = Me, PR<sub>3</sub> = PMePh<sub>2</sub>; IV,VIII : R' = Et, PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>)

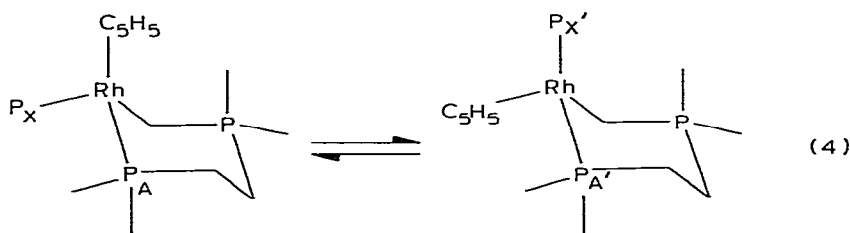
Auch die nach Gl. 2 synthetisierten Chelatkomplexe IX und X reagieren mit CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> zu den entsprechenden kationischen Iodmethylrhodium(III)-Verbindungen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)RhCH<sub>2</sub>I]<sup>+</sup>, die als PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze isoliert wurden.



Während der Komplex XII in Lösung inert ist und selbst in Gegenwart von NaOH nicht isomerisiert, reagiert XI bei Zugabe von NEt<sub>3</sub> quantitativ zu dem Metallheterocyclus XIII. Die Umlagerung lässt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sehr gut verfolgen. Neben den Veränderungen im Bereich der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonen ist vor allem die Verdoppelung der Signale der PCH<sub>3</sub>-Protonen charakteristisch. Wir nehmen an, dass in XIII, wie in Gl. 3 angegeben, der Sechsering 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  $\text{PMe}_3$  in Aceton ( $25^\circ\text{C}$ , 2 h) und nachfolgender Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  erhält man den Komplex XIV. In ihm liegt ebenso wie in XIII ein  $\alpha$ -C,  $\omega$ -P-gebundener cyclischer Ylidligand vor. Wir schliessen aus der relativ breiten Kontur der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (bei  $25^\circ\text{C}$  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  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{PCH}_3$ -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 ( $\text{N}_2$ ) 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)  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  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  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhält orangerote, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 51%. Schmp.  $54^\circ\text{C}$ . (Gef.: C, 41.33; H, 6.64; Rh, 31.77; Mol.-Gew. massenspektr. 318 bez. auf  $^{103}\text{Rh}$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{P}_2\text{Rh}$  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  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.12 ml (1.5 mmol)  $\text{CH}_2\text{I}_2$  versetzt. Es bildet sich

(Fortsetzung s. S. C70)

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–VIII ( $\delta$  in ppm, TMS int.; J in Hz.)

Komplex	Solvens <sup>a</sup>	$\delta$ (C <sup><i>β</i></sup> /C <sup><i>α</i></sup> )	J(RhH)	J(PH)	J(P'II)	$\delta$ (P <sub>2</sub> )	J(RhH)	J(PH)	$\delta$ (P(OR) <sub>2</sub> )	J(PH)	$\delta$ (CH <sub>2</sub> X) <sup>b</sup>
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 <sup>f</sup> 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 <sup>d</sup> 4,32 qui <sup>e</sup>	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 <sup>c</sup> 2,27 d <sup>c</sup> 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 <sup>d</sup> 4,12 qui <sup>e</sup>	7,0	3,10 m 3,27 m

<sup>a</sup> N = CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, A = (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. <sup>b</sup> Die diastereotopen, miteinander koppelnden Methylenprotonen ergeben 2 Signalgruppen. <sup>c</sup> Die diastereotopen PCH<sub>3</sub>-Gruppen ergeben zwei eng benachbarte Dubletts. <sup>d</sup> J(HH) 7,0 Hz. <sup>e</sup> Durch zufällige Koinzidenz von J(PH) und J(HH) entsteht Pseudo-Quintett. <sup>f</sup> Diastereotopie der RMe<sub>2</sub>-Gruppen führt zu verbreitertem Dublett.

TABELLE 2

<sup>1</sup>H- UND <sup>31</sup>P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IX–XIV (δ in ppm; Standard TMS int. (<sup>1</sup>H) bzw. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. (<sup>31</sup>P)); J in Hz)

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

<sup>a</sup> B = C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, A = (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, N = CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, D = (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO. <sup>b</sup> Durch zufällige Koinzidenz von J(PH) und J(RhH) entsteht Pseudo-Quintett. <sup>c</sup> Dublett von virtuellen Triplett; J(RhH) 1.2, N 9.5 Hz. <sup>d</sup> J(RhH) 1.2, J(PH) 17.6 Hz. <sup>e</sup> Verbreitertes Signal, PH-Kopplung nicht aufweisbar; nach <sup>31</sup>P-Entkopplung scharfes Dublett. <sup>f</sup> Für <sup>1</sup>Me bis <sup>4</sup>Me siehe Strukturformel von XIII. <sup>g</sup> Signal nicht genau lokalisierbar. <sup>h</sup> Signal von RhP; J(PP) 26.8 Hz. <sup>i</sup> Signal von RhCH<sub>2</sub>P; J(PP) 26.8 Hz. <sup>j</sup> Signal für PCH<sub>2</sub>-Protonen von Rh-PMe<sub>3</sub> und Rh-PMe<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>. <sup>k</sup> Signal der PCH<sub>2</sub>-Protonen von Rh-CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>. <sup>l</sup> Die am Rhodium direkt gebundenen Phosphoratome (siehe Gl. 4) ergeben ein AA'XX'-Spinsystem [8] mit δ(A) 11.26, δ(X) 7.57, δ(A') 10.71, δ(X') 7.12 ppm; J(P<sub>A</sub>P<sub>X</sub>) 8.9 Hz, J(P<sub>A</sub>' X') 22.9 Hz; J(RhP) 121.8 bzw. 132.1 Hz, Signal für RhCH<sub>2</sub>P; δ 30.44 ddd, J(RhP) 5.0 Hz; J(PPX) 14.0 Hz; J(PP<sub>A</sub>) 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  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  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 ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$   $92 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . (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  $\text{N}(\text{Et})_3$  versetzt und 2 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 93%. Äquivalentleitfähigkeit ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$   $89 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . (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.