

Preliminary communication

BASISCHE METALLE

XLI*. HALOGENMETHYL- UND DIHALOGENMETHYL-RHODIUM(III)-KOMPLEXE DURCH OXIDATIVE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON CARBONYL- UND ETHYLENRHODIUM(I)-VERBINDUNGEN

H. WERNER* und W. PAUL

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

Summary

The reactions of $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ with CH_2Br_2 , CH_2ClI , $CHBr_3$ and CHI_3 afford the complexes $C_5H_5(Br)PMe_3RhCH_2Br$, $C_5H_5(I)PMe_3RhCH_2Cl$ and $C_5H_5(X)PMe_3RhCHX_2$ ($X = Br, I$), respectively. $C_5Me_5Rh(CO)_2$ reacts with CH_2I_2 and $CHBr_3$ by CO displacement to form $C_5Me_5(I)(CO)RhCH_2I$ and $C_5Me_5(Br)(CO)RhCHBr_2$. $C_5Me_5(Br)PMe_3RhCHBr_2$ is prepared from $C_5Me_5Rh(PMe_3)CO$ and $CHBr_3$.

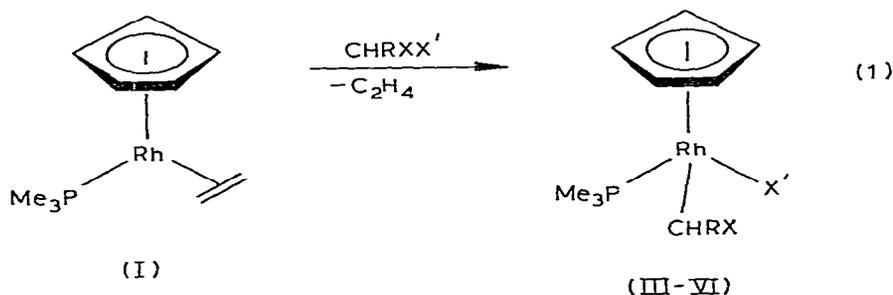
Die Beobachtung, dass die Metall-Base $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ (I) mit CH_2I_2 bereits bei Raumtemperatur unter Verdrängung des Ethylens zu $C_5H_5(I)PMe_3RhCH_2I$ (II) reagiert [2,3], veranlasste uns, auch die Reaktivität anderer Di-halogen- und Trihalogenmethane gegenüber I zu studieren. Die Carbenoid-Verbindung II kann bekanntlich als Ausgangssubstanz für die Synthese einer Reihe von Ylid-Rhodiumkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[C_5H_5(I)PMe_3Rh(CH_2L)]X$ ($L = PPr_3^i, PPh_3, AsPh_3, SMe_2$ etc.; $X = I, PF_6$) dienen [2,3].

Die Umsetzung von I mit CH_2Br_2 verläuft wesentlich langsamer als diejenige mit CH_2I_2 . Nach 15-stündigem Erwärmen auf $45^\circ C$ in Ether/Pentan kann der Brommethyl-Komplex III in ca. 30%iger Ausbeute in Form dunkelbrauner Kristalle isoliert werden. Bei noch längerer Reaktionszeit wird neben Zersetzungsprodukten auch $C_5H_5(PMe_3)RhBr_2$ gebildet. Mit CH_2Cl_2 reagiert I unter ähnlichen Bedingungen nicht. Die Reaktion von I mit Chloriodmethan führt dagegen nach nur 30 Minuten bei Raumtemperatur in Ether zu der rot-

*Für XL. Mitteilung siehe Ref. 1.

braunen, sehr stabilen Chlormethyl-Verbindung IV. Sie ist ebenso wie III durch Elementaranalysen und das Massenspektrum charakterisiert. Dass aus I und CH_2ClI nur IV und nicht auch das Isomere $\text{C}_5\text{H}_5(\text{Cl})\text{PMe}_3\text{RhCH}_2\text{I}$ entsteht, entspricht insofern der Erwartung, als die C—Cl-Bindung um ca. 25 kcal/Mol stabiler als die C—I-Bindung ist [4].

Bromoform und Iodoform reagieren mit I ebenfalls in der erwarteten Weise (siehe Gl. 1). Die Umsetzungen sind bei 0°C in Ether in wenigen Minuten beendet. Die erhaltenen Produkte sind orangegelbe (V) bzw. braunviolette (VI) kristalline Feststoffe, die sich an Luft nur sehr langsam zersetzen, in Lösung (z.B. Benzol, Methanol oder Nitromethan) allerdings ziemlich labil sind. Sie ergeben in CD_3NO_2 unter anderem $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{RhBr}_2$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{RhI}_2$ [5]. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{PMe}_3\text{RhCHI}_2$ (VI) ist unseres Wissens der erste, in Substanz isolierte Diiodmethyl-Übergangsmetallkomplex; zwei Verbindungen mit der Struktureinheit M-CHBr_2 sind in jüngster Zeit von Labinger et al. [6] für $\text{M} = \text{Ir}$ und von Lappert et al. [7] für $\text{M} = \text{Pt}$ beschrieben worden.



- (III : $\text{R} = \text{H}, \text{x} = \text{x}' = \text{Br}$;
 IV : $\text{R} = \text{H}, \text{x} = \text{Cl}, \text{x}' = \text{I}$;
 V : $\text{R} = \text{x} = \text{x}' = \text{Br}$;
 VI : $\text{R} = \text{x} = \text{x}' = \text{I}$)

Pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)-Komplexe mit $\text{Rh-CH}_2\text{X-}$ oder Rh-CHX_2 -Bindung sind gleichfalls zugänglich. Während $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ gegenüber Diiodmethan inert ist, reagiert $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ (VII) mit CH_2I_2 in Ether unter Substitution einer CO-Gruppe zu dem orangefarbenen Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{I})(\text{CO})\text{RhCH}_2\text{I}$ (VIII). Die analoge Umsetzung von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ mit CH_3I führt dagegen im Sinn einer oxidativen Addition (d.h. ohne Ligandenverdrängung) zu $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{I})(\text{CO})\text{RhCOCH}_3$ [8].

Aus VII und Bromoform entsteht nahezu quantitativ die gelbbraune, kristalline Dibrommethyl-Verbindung IX (siehe Gl. 2), die elementaranalytisch charakterisiert wurde. Die Umsetzung von VII und Iodoform ergibt im Gegensatz dazu ein Gemisch von etwa gleichen Teilen $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{I})(\text{CO})\text{RhCHI}_2$ (X) und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_2$ [9], das sich säulenchromatographisch bisher nicht trennen liess. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von X sind in Tab. 1 mit angeführt.

Auch die von uns kürzlich synthetisierte Carbonyl(trimethylphosphan)-

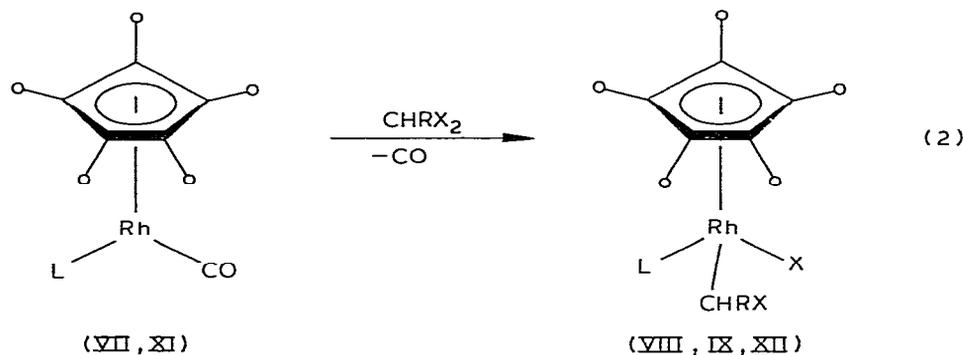
TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III–VI, VIII–X UND XII IN C₆D₆ (δ in ppm, TMS int., J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ R ₅)	J(RhH)	J(PH)	δ(PMe ₃)	J(RhH)	J(PH)	δ(CHR)	J(RhH)	J(PH)	J(HH)
III	4.90 dd	0.6	1.7	1.33 dd	0.9	11.2	3.87 ddd	1.6	6.8	5.3
							5.37 ddd	0.9	4.1	5.3
IV	4.88 dd	0.6	1.6	1.32 dd	0.8	11.0	4.30 ddd	1.7	8.1	6.2
							5.58 ddd	0.8	4.2	6.2
V	4.90 dd	0.6	1.7	1.07 dd	0.8	11.4	5.90 dd	0.9	5.9	
VI	3.75 dd	0.6	1.8	1.12 dd	0.8	11.0	3.06 dd	0.3	6.0	
VIII	1.54 d	0.4					2.89 dd	3.6		5.2
							4.63 dd	1.2		5.2
IX	1.40 d	0.3					6.83 d	1.5		
X ^a	1.75 d	0.5					5.73 s,br	<0.3		
XII	1.77 d,br	<0.3	3.4	1.57 dd	0.8	11.6	2.00 dd	0.7	5.6	

^a In (CD₃)₂CO.

Verbindung C₅Me₅Rh(PMe₃)CO (XI) [10] setzt sich glatt mit CHBr₃ zu dem Komplex C₅Me₅(Br)PMe₃RhCHBr₂ (XII) um. XII löst sich gut in Benzol und Nitromethan, zersetzt sich im Gegensatz zu IX in Lösung jedoch ziemlich rasch, so dass bisher nur das ¹H-, nicht jedoch das ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Untersuchungen über Folgereaktionen der Dihalogomethyl-Rhodium(III)-Verbindungen V, VI, IX und XII sind noch im Gange; wir werden darüber demnächst zusammenfassend berichten.



(VIII : L = CO, R = H, X = I ;

IX : L = CO, R = X = Br ;

XII : L = PMe₃, R = X = Br)

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N₂) ausgeführt.

1. Bromo-dibrommethyl-cyclopentadienyl-trimethylphosphan-rhodium(III) (V): Zu einer Lösung von 0.78 ml (8.87 mmol) CHBr₃ in 1 ml Pentan wird bei 0°C eine vorher gekühlte Lösung von 241.2 mg (0.88 mmol) C₅H₅Rh(PMe₃)C₂H₄ [11] in 6 ml Pentan getropft. Nach 10 min Rühren bei 0°C wird in der Lösung schwimmende orangefelbe Niederschlag abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. (Es empfiehlt sich, auf die Isolierung des an der Glasoberfläche des Schlenkrohrs anhaftenden, mengenmässig dominierenden Anteil des Niederschlags zu verzichten, da dieser neben V auch

$C_5H_5(PMe_3)RhBr_2$ enthält). Ausbeute: 9%. Schmp. $120^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 21.63; H, 2.92; Br, 48.20; Rh, 20.95; Mol.-Gew. massenspektr. 496 bez. auf ^{103}Rh . $C_9H_{15}Br_3PRh$ ber.: C, 21.75; H, 3.04; Br, 48.25; Rh, 20.71%; Mol.-Gew. 496.83).

2. Cyclopentadienyl-diiodmethyl-iodo-trimethylphosphan-rhodium(III) (VI): Zu einer Lösung von 297.6 mg (0.76 mmol) CHI_3 (welches durch Extraktion mit Pentan von Iodspuren befreit wurde) in 6 ml Ether wird bei $0^\circ C$ eine vorher gekühlte Lösung von 119.3 mg (0.44 mmol) $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ [11] getropft. Nach 15 min Rühren bei $0^\circ C$ wird der gebildete braunviolette Niederschlag abgetrennt, mit wenig Ether und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 46%. Schmp. $97^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 17.57; H, 2.48; Rh, 15.82; Mol.-Gew. massenspektr. 638 bez. auf ^{103}Rh . $C_9H_{15}I_3PRh$ ber.: C, 16.95; H, 2.37; Rh, 16.14%; Mol.-Gew. 637.82).

3. Bromo-dibrommethyl-carbonyl-pentamethylcyclopentadienyl-rhodium(III) (IX): Eine Lösung von 112.0 mg (0.38 mmol) $C_5Me_5Rh(CO)_2$ [8] in 10 ml Pentan wird mit 0.35 ml (4.0 mmol) $CHBr_3$ versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum und Abkühlen auf $-30^\circ C$ bilden sich gelbbraune Kristalle, die filtriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 79%. Schmp. $105^\circ C$ (Zers.). IR (KBr): $\nu(CO)$ 2050 cm^{-1} . (Gef.: C, 27.42; H, 2.88; Rh, 19.65. $C_{12}H_{16}Br_3ORh$ ber.: C, 27.78; H, 3.11; Rh, 19.83%).

Literatur

- 1 H. Werner, L. Hofmann und W. Paul, *J. Organometal. Chem.*, vorstehend.
- 2 H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, *J. Organometal. Chem.*, 219 (1981) C29.
- 3 H. Werner, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 177.
- 4 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3. Edition, Oxford University Press, 1962, S. 236.
- 5 W. Paul, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1981.
- 6 J.A. Labinger, J.A. Osborn und N.J. Coville, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3236.
- 7 N.J. Kermod, M.F. Lappert, B.W. Skelton, A.H. White und J. Holton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 698.
- 8 J.W. Kang und P.M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 393.
- 9 J.W. Kang, K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5970.
- 10 H. Werner und B. Klingert, *J. Organometal. Chem.*, 218 (1981) 395.
- 11 H. Werner und R. Feser, *J. Organometal. Chem.*, 233 (1982) 193; siehe: R. Feser, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.