

## Preliminary communication

---

### BASISCHE METALLE

#### LVI\*. SYNTHESE VON $\text{Li}_2[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2]$ UND RINGVERBRÜCKTER RHODIUM-ZWEIKERNKOMPLEXE MIT DEM $(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2$ -DIANION ALS BRÜCKENLIGANDEN

H.J. SCHOLZ und H. WERNER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. Januar 1986)

#### Summary

$\text{Li}_2[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2]$  (III), the dilithium salt of the novel permethylated ring-connected  $[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2]^{2-}$  dianion, has been prepared from  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$  (I) via  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{CH}_2$  (II) and subsequent reaction with *n*-BuLi. III reacts with  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)\text{Cl}]_2$  to give the dinuclear complex  $[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2][\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]_2$  (IV) from which on methylation the compounds  $\{[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2][\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]_2\}(\text{PF}_6)_2$  (V) and  $[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2][\text{RhCH}_3(\text{PMe}_3)\text{I}]_2$  (VI) are obtained. Treatment of IV with excess trifluoroacetic acid leads to the formation of  $[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2][\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{OCOCF}_3)_2]_2$  (VII) which reacts with chelating diphosphines in the presence of  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  to give the  $\text{PF}_6$  salts of the doubly-bridged dications  $\{[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2][\text{Rh}_2(\text{PMe}_3)_2(\text{OCOCF}_3)_2(\mu\text{-P-P})]\}^{2+}$  (P—P = *dppm*, *dppe*, *dppb*) (IX—XI). The reaction of III with  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  produces a mixture of the dinuclear complexes  $[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2][\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$  (XII) and  $[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2][\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2]$  (XIII) which are easily interconverted under mild conditions.

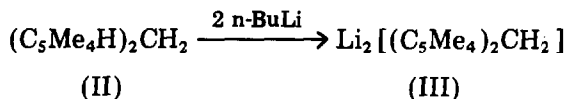
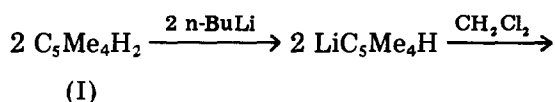
---

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [2] haben wir über Zweikernkomplexe des Rhodiums berichtet, in denen die zwei Metallatome durch  $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2$ - bzw.  $(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2$ -Brückenliganden verknüpft sind. Uns interessierte dabei die Frage, ob in diesen Verbindungen (in denen keine Metall—Metall-Bindung vorliegt) eine Kooperativität zwischen den beiden metallischen Zentren besteht, insbesondere was deren Reaktivität gegenüber Elektrophilen betrifft.

\*Für LV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Da bei einigen dieser Umsetzungen eine Spaltung der Ring-Metall-Bindungen eintritt, haben wir jetzt auch den an den beiden Fünfringen permethylierten Liganden  $[(C_5Me_4)_2CH_2]^{2-}$  dargestellt und mit diesem Rhodium-Zweikernkomplexe synthetisiert. Neben der Stärkung der Ring-Metall-Bindungen erwarteten wir beim Übergang von  $[(C_5H_4)_2CH_2][RhLL']_2$  zu  $[(C_5Me_4)_2CH_2][RhLL']_2$  ausserdem eine Erhöhung der Metall-Basizität, wie es z.B. bei den Verbindungen  $C_5Me_5RhLL'$  im Vergleich zu  $C_5H_5RhLL'$  zu beobachten ist [3, 4].

Die Darstellung von 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadien (I) geht aus von 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon und schliesst an die von Kohl und Jutzi [5] gegebene Vorschrift für  $C_5Me_5H$  an. I wird mit n-BuLi (wie bei der Darstellung von  $LiC_5Me_5$  aus  $C_5Me_5H$ ) in  $LiC_5Me_4H$  und dieses mit  $CH_2Cl_2$  in  $(C_5Me_4H)_2CH_2$  (II) überführt. Aus II und n-BuLi in Hexan entsteht  $Li_2[(C_5Me_4)_2CH_2]$  (III) in Form eines farblosen selbstentzündlichen Pulvers. Die Ausbeute beträgt bei einem Ansatz, der von 10 g II ausgeht, 76%. Auf einem ähnlichen Weg ist kürzlich von Marcks et al. [6] die Verbindung  $(C_5Me_4H)_2SiMe_2$  und (in situ) das entsprechende Dilithium-Derivat synthetisiert worden.



Die Umsetzung von III mit  $[Rh(PMe_3)_2Cl]_2$  [7] ergibt den erwarteten Zweikernkomplex  $[(C_5Me_4)_2CH_2][Rh(PMe_3)_2]_2$ , der jedoch extrem reaktiv ("supernucleophil") ist und bisher noch nicht analysenrein isoliert werden konnte. Problemlos gelingt dagegen die Darstellung der Ethylen(phosphan)-Verbindung  $[(C_5Me_4)_2CH_2][Rh(C_2H_4)PMe_3]_2$  (IV), die als dunkelbraunes, sehr oxidationsempfindliches Öl anfällt [8]. Die Metall-Basizität von IV wird durch die rasch und praktisch quantitativ verlaufende Methylierung zu  $\{[(C_5Me_4)_2CH_2][RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]_2\}(PF_6)_2$  (V) belegt. Verwendet man an Stelle von  $CF_3SO_3CH_3$  Methyljodid als methylierendes Reagens und Ether als Lösungsmittel, so entsteht zunächst das Iodid des in V vorliegenden Kations, das beim Lösen in Aceton unter Abspaltung von Ethylen in den neutralen Zweikernkomplex  $[(C_5Me_4)_2CH_2][RhCH_3(PMe_3)I]_2$  (VI) übergeht. Ganz analog verhält sich die Einkernverbindung  $[C_5Me_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$ , die in Lösung ebenfalls sehr rasch Ethylen eliminiert [4].

Die Protonierung von IV führt zur Bildung eines Bis(ethylen)dihydridodirhodium-Dikations, das in Lösung mit der entsprechenden Diethyl-Verbindung im Gleichgewicht steht [9]. Mit Trifluoressigsäure im Molverhältnis 1/4 reagiert IV in Hexan, vermutlich über  $[(C_5Me_4)_2CH_2][RhC_2H_5(PMe_3)X]_2$  ( $X = CF_3CO_2$ ) als Zwischenstufe, zu dem Komplex  $[(C_5Me_4)_2CH_2][Rh(PMe_3)X_2]_2$  (VII), der in Form eines ockergelben, mikrokristallinen Feststoffs entsteht. IR- und  $^1H$ -NMR-Daten sind in Tabelle 1 angegeben.

Die aufgrund früherer Beobachtungen [10, 11] erwartete Labilität der Rh- $OCOCF_3$ -Bindungen in VII zeigt sich nicht nur in der quantitativ verlaufenden

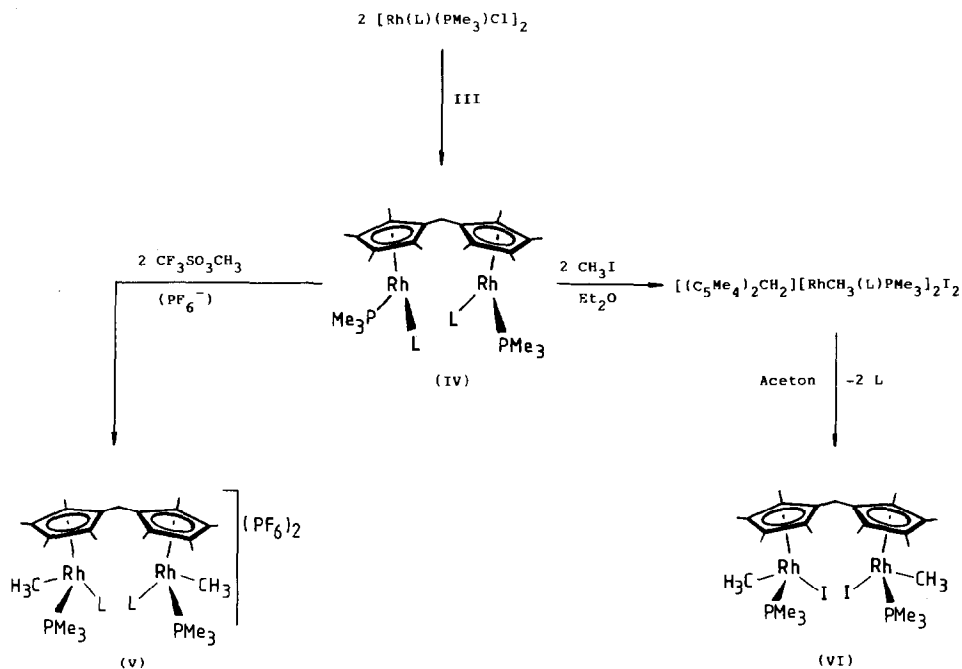
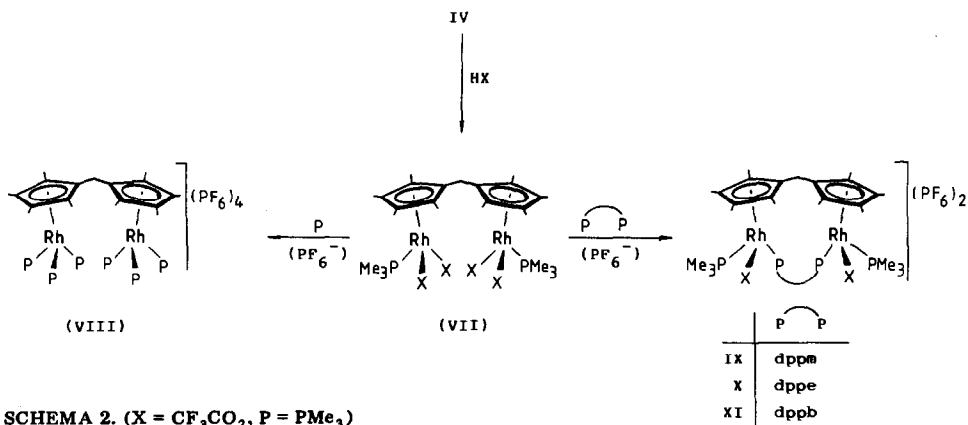
SCHEMA 1. (L = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE IV—XIV ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  und  $N$  in Hz;  $\nu$  in cm<sup>-1</sup>)

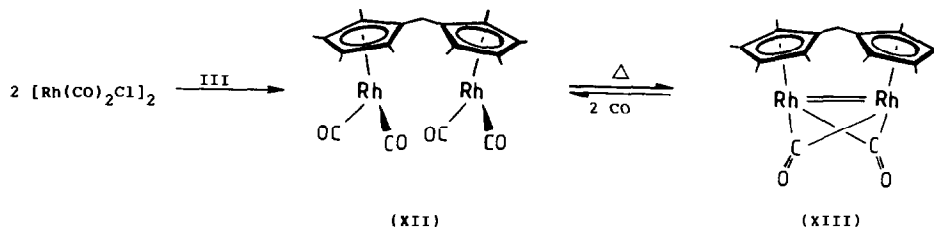
Komplex	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>						IR <sup>b</sup>	
	$\delta$ (C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> )	$J$ (PH)	$\delta$ (-CH <sub>2</sub> -)	$\delta$ (PMe <sub>3</sub> )	$J$ (PH)/ $N$	$J$ (RhH)	$\delta$ (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	$\nu$ (CO)
IV <sup>c</sup>	1.94(d) 1.83(d)	2.1	4.99(m)	0.97(dd)	8.6	1.1		
V <sup>d</sup>	1.90(d,br) 1.60(d,br)	6.6	5.14(m)	1.31(dd)	10.7	0.9		
VI <sup>e</sup>	2.05(d) 1.60(d)	4.2	4.24(m)	1.34(dd)	10.2	0.9		
VII	1.44(d) 1.20(d)	4.2 1.6	4.50(m)	1.17(dd)	12.0	0.3		1680
VIII	2.05(m)		5.57(m)	1.83(dvt)	11.0	0.6		
IX	2.04 <sup>f</sup> 1.70 <sup>f</sup>		5.13(m) <sup>g</sup>	1.42(dd)	12.4	0.3	7.48(m)	1680
X	1.53(br)		5.33(m) <sup>h</sup>	1.03(dd)	12.2	0.3	7.54(m)	1690
XI	1.72 <sup>f</sup> 1.57 <sup>f</sup>		5.83(m)	0.75(dd)	10.8	0.7	7.65(m)	1680
XII	1.85(br)		5.08(m)					2008, 1947
XIII	1.69(s) 1.52(s)		4.87(m)					1735
XIV	1.94(br)		4.9(m)					2010, 1950, 1810

<sup>a</sup> IV, VI, XII—XIV in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, sonst in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. <sup>b</sup> VII und X in KBr, IX und XI in Nujol, XII—XIV in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. <sup>c</sup>  $\delta$ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 1.61(m). <sup>d</sup>  $\delta$ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 2.72(dt),  $J$ (PH) 8.6 Hz,  $J$ (RhH) 1.8 Hz;  $\delta$ (RhCH<sub>3</sub>) 0.55(dd),  $J$ (PH) 6.2 Hz,  $J$ (RhH) 1.1 Hz. <sup>e</sup>  $\delta$ (RhCH<sub>3</sub>) 1.05(dd),  $J$ (PH) 6.6 Hz,  $J$ (RhH) 2.4 Hz. <sup>f</sup> Virtuell koppelnde Signale, nach <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-Entkopplung Singulets. <sup>g</sup>  $\delta$ (CH<sub>2</sub> von dppm) 4.63 ("t"),  $J$ (PH) 8.0 Hz. <sup>h</sup>  $\delta$ (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> von dppe) 2.27(m,br).



Reaktion mit PMe<sub>3</sub> zu  $\{[(C_5Me_4)_2CH_2][Rh(PMe_3)_3]_2\}(PF_6)_4$  (VIII), sondern auch in den Umsetzungen mit den Chelatphosphanen dppm, dppe und dppb\*, die die Zweikernkomplexe IX–XI ergeben. In ihnen sind erstmals zwei Rhodium(III)-Zentren durch zwei unterschiedliche und verschieden flexible Brückenliganden verknüpft. Die Verbindungen IX–XI sind gelbe, kristalline Feststoffe, deren Zusammensetzung nicht nur durch Elementaranalysen, sondern auch durch Leitfähigkeitswerte und die spektroskopischen Daten gesichert ist. Eine Spaltung der in IX–XI noch vorhandenen CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>–Rh-Bindungen ist auf reaktivem Wege möglich; Untersuchungen über die Struktur der dabei entstehenden Zweikernkomplexe (mit Rhodium(II)?) sind im Gange und sollen demnächst in ausführlicher Form publiziert werden.

Die Reaktion von III mit [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> liefert ein Produktgemisch, aus dem chromatographisch an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) die Verbindungen  $[(C_5Me_4)_2CH_2][Rh(CO)_2]_2$  (XII) und  $[(C_5Me_4)_2CH_2][Rh(\mu-CO)_2]$  (XIII) abgetrennt werden können. Beide unterscheiden sich in den IR-Daten (siehe Tab. 1) und in ihrer Farbe ganz charakteristisch (XII: gelbbraun; XIII: blauviolett), so dass ihre gegenseitige Umwandlung sehr gut zu verfolgen ist. XIII entsteht durch vierstündiges Erhitzen einer benzolischen Lösung von XII nahezu quantitativ und kann durch Abkühlen einer Toluol/Pentan-Lösung auf –78°C zum Teil ausgefroren werden. Die Rückführung von XIII in XII erfolgt in CO-Atmosphäre sehr rasch und ist bei Raumtemperatur in wenigen Sekunden beendet.



SCHEMA 3

\*Verwendete Abkürzungen: dppm = Bis(diphenylphosphino)methan, CH<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; dppb = 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Auch unter reduziertem Druck verliert XII CO und geht in XIII über. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) bildet sich dabei noch eine zweite Verbindung XIV, der wir aufgrund des IR-Spektrums ( $\nu(\text{CO})$  2010, 1950, 1810  $\text{cm}^{-1}$ , in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) die Zusammensetzung  $[(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{CH}_2]\text{-}[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})]$  zuordnen. Der entsprechende, an den Fünfringen nicht-methylierte Komplex  $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2][\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})]$  besitzt CO-Banden bei 2020, 2000, 1960 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  und ist durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert [2].

Die von Maitlis und Mitarbeitern [12, 13] erstmals dargestellten einkernigen Analoga von XII und XIII,  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  und  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ , sind in Farbe und spektroskopischen Eigenschaften den in Schema 3 angeführten Zweikernkomplexen sehr ähnlich. In der Molekülstruktur müssen sich die CO-verbrückten Verbindungen  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$  und XIII jedoch deutlich unterscheiden: Während in  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$  die Fünfringe parallel zueinander liegen [14], ist eine solche Anordnung für den ringverbrückten Komplex aus sterischen Gründen nicht möglich. Wir nehmen an, dass XIII in seinem Aufbau (d.h. insbesondere in der Konfiguration des  $\text{Rh}_2(\text{CO})_2$ -Fragments) dem von Bergman et al. [15] beschriebenen Radikalanion  $\{[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2][\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2]\}^{\cdot-}$  vergleichbar ist, für dessen Natrium-Salz eine Kristallstrukturanalyse vorliegt.

**Dank.** Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie sowie den Firmen BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA AG, Hanau, unterstützt. Frau M. Treiber, Herrn M. Schwarm und Herrn F. Lippert danken wir für engagierte und geschickte Mitarbeit, Herrn Priv. Doz. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, für NMR-Messungen und Frau U. Neumann für Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 H. Werner, L. Hofmann, M.L. Ziegler und T. Zahn, *Organometallics*, 5 (1986) im Druck.
- 2 H. Werner, H.J. Scholz und R. Zolk, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4531.
- 3 H. Werner und B. Klingert, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 395.
- 4 B. Klingert und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1450.
- 5 F.X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 119.
- 6 C.M. Fendrick, E.A. Mintz, L.D. Schertz, T.J. Marcks und V.W. Day, *Organometallics*, 3 (1984) 819.
- 7 R. Feser, Dissertation Universität Würzburg 1981.
- 8 Für die Verbindungen IV—XI liegen korrekte Elementaranalysen (C, H; zum Teil Rh) vor. Die präparativen Vorschriften sind denen für die Herstellung der  $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{CH}_2]\text{Rh}_2$ -Komplexe weitgehend analog.
- 9 Für nähere Angaben siehe: H.J. Scholz, Dissertation Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- 10 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 127.
- 11 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 289.
- 12 J.W. Kang und P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 393.
- 13 A. Nutton und P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) C21.
- 14 M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 757.
- 15 N.E. Schore, C.A. Ikeda, M.A. White, H.E. Bryndza, M.G. Maturro und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7451.