

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) 309–319
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09846

Rhodiumkomplexe mit *N*-Cyanomethylenimin als Liganden *

M. Steinmetz und H. Werner *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 31. Januar 1989)

Abstract

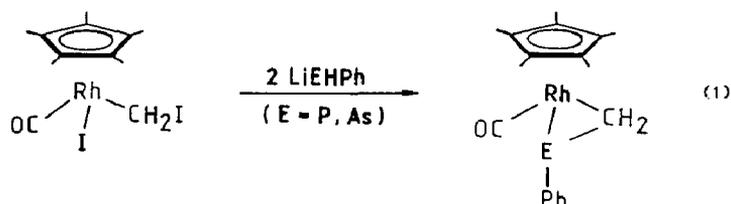
The compounds $C_5R_5RhCH_2I(PMe_3)I$ (**1**, **2**) react with sodium acetanilide not by substitution but by isomerisation to give the complexes $C_5R_5Rh(CH_2PMe_3)I_2$ (**3**, **4**). Treatment of either **1**, **2** or $C_5H_5RhCH_2Cl(PMe_3)I$ (**10**) with $Na_2(NCN)$ in acetone solution also gives the ylide rhodium compounds **3**, **4** and $C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(Cl)I$ (**11**). In contrast, the reaction of **2** and **10** with excess $Na_2(NCN)$ in benzene/ethanol produces the ethoxymethyl derivatives $C_5R_5RhCH_2OEt(PMe_3)I$ (**12**, **13**) and also the novel complexes $C_5R_5Rh[\eta^2-CH_2N(CN)](PMe_3)$ (**14**, **15**) in which the highly reactive $CH_2=NCN$ species is coordinated via the C=N double bond to the metal. The synthesis of substitution products of **1** and **2**, namely $C_5H_5Rh[CH_2\overline{N}C(O)C_6H_4\overline{C}(O)](PMe_3)I$ (**5**), $C_5R_5Rh[CH_2N(Ar)SO_2Ar'](PMe_3)I$ (**6**, **7**) and $C_5H_5Rh[CH_2N(Ar)SO_2Ar'](PMe_3)(OMe)$ (**9**), is also described.

Zusammenfassung

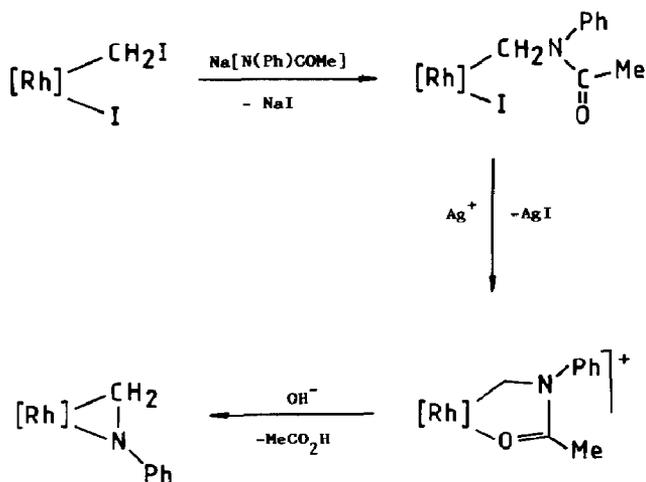
Die Verbindungen $C_5R_5RhCH_2I(PMe_3)I$ (**1**, **2**) reagieren mit Natriumacetanilid nicht unter Substitution sondern unter Isomerisierung zu den Produkten $C_5R_5Rh(CH_2PMe_3)I_2$ (**3**, **4**). Die Einwirkung von $Na_2(NCN)$ auf **1**, **2** oder $C_5H_5RhCH_2Cl(PMe_3)I$ (**10**) in Aceton führt ebenfalls zur Bildung der Ylidorhodium-Komplexe **3**, **4** und $C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(Cl)I$ (**11**). Im Gegensatz hierzu entstehen bei den Reaktionen von **2** und **10** mit überschüssigem $Na_2(NCN)$ in Benzol/Ethanol neben den Ethoxymethyl-Verbindungen $C_5R_5RhCH_2OEt(PMe_3)I$ (**12**, **13**) die Komplexe $C_5R_5Rh[\eta^2-CH_2N(CN)](PMe_3)$ (**14**, **15**), in denen das in freier Form äußerst reaktive Molekül $CH_2=NCN$ über die C=N-Doppelbindung an das Metall koordiniert ist. Die Synthese der Substitutionsprodukte von **1** und **2** mit der Zusammensetzung $C_5H_5Rh[CH_2\overline{N}C(O)C_6H_4\overline{C}(O)](PMe_3)I$ (**5**), $C_5R_5Rh[CH_2N(Ar)SO_2Ar'](PMe_3)I$ (**6**, **7**) und $C_5H_5Rh[CH_2N(Ar)SO_2Ar'](PMe_3)(OMe)$ (**9**) wird ebenfalls beschrieben.

* Herrn Professor Kurt Issleib zum 70. Geburtstag gewidmet.

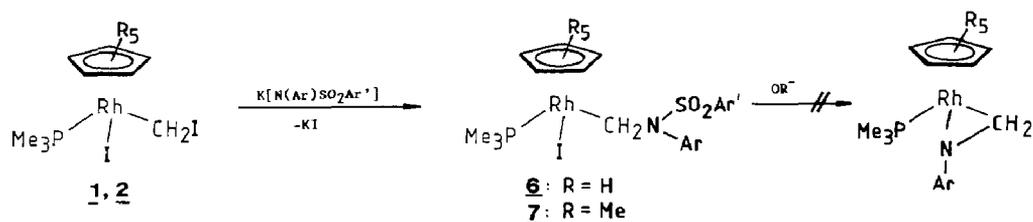
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Chemie von Carbenoid-Metallverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $C_5R_5MCH_2X(L)X'$ ($R = H, Me$; $M = Co, Rh$; X und $X' = Cl, Br, I$; $L = CO, PR_3, P(OR)_3$ etc.) [1,2] hatten wir kürzlich über deren Reaktionen mit $NaSH, NaSeH$ und $NaTeH$ berichtet [3,4]. Dabei entstehen durch schrittweise Substitution der Halogeno-Liganden die Komplexe $C_5R_5M(\eta^2-CH_2E)(L)$ ($M = Co, Rh$; $E = S, Se, Te$), in denen die in freier Form äußerst instabilen, für $E = Te$ noch gar nicht existierenden Moleküle $CH_2=E$ am Metall koordiniert sind. Die Übertragung dieses Synthesepinzips von $NaEH$ auf $LiPPh$ und $LiAsPh$ als Reaktionspartner führte in jüngster Zeit ebenfalls zur Isolierung der Verbindungen $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2PPh)(CO)$ und $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2AsPh)(CO)$ (siehe Gl. 1), welche die noch unbekannten und wahrscheinlich sehr labilen Methylenephosphane bzw. -arsane $CH_2=PPh$ und $CH_2=AsPh$ als Liganden enthalten [5,6]. Von $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2PPh)(CO)$ liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [6].



Da nicht nur Methylenephosphane und -arsane, sondern auch Methylenimine $CH_2=NR$ hochreaktive Verbindungen sind und nur dann isoliert werden können, wenn ein sehr sperriger Substituent am Stickstoffatom gebunden ist [7], versuchten wir als nächstes, das bisher nur in der Gasphase nachgewiesene *N*-Phenyl-methylenimin $CH_2=NPh$ [8] bzw. eines seiner Derivate am Rhodium zu fixieren. Der von uns bei Beginn dieser Arbeit als aussichtsreich eingestufte Syntheseweg von $C_5R_5Rh(\eta^2-CH_2NPh)(L)$ ist in Schema 1 skizziert.



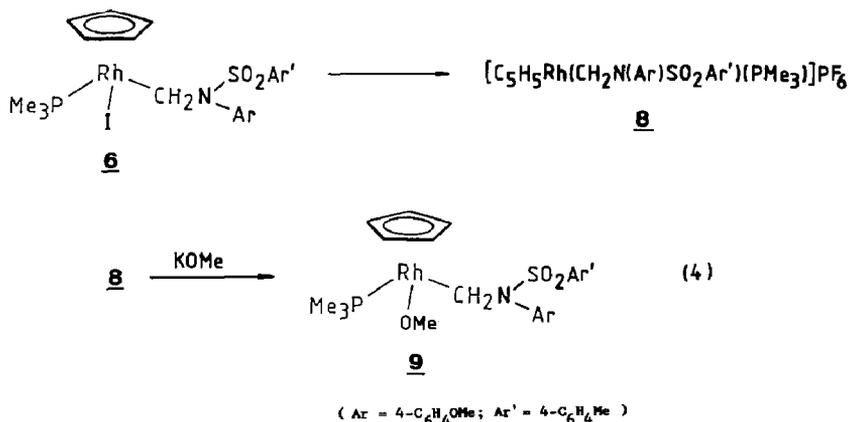
Schema 1. $[\text{Rh}] = C_5H_5(L)Rh$.



Schema 2. Ar = 4-C₆H₄OMe; Ar' = 4-C₆H₄Me.

Die Versuche, durch Umsetzung von **1** und **2** mit Alkalimetallsalzen des *N*-(4-anisyl)-4-tolylsulfonsäureamids zum Ziel zu kommen, erbrachten ebenfalls nur einen Teilerfolg. Wie in Schema 2 gezeigt, wird bei Einwirkung von überschüssigem Kaliumsulfonamid auf **1** und **2** in Aceton zwar eine Substitution des Iodids der Carbenoid-Einheit erreicht, doch gelang es nicht, durch Reaktion der gebildeten Verbindungen **6** und **7** mit NaOMe oder KOH in THF oder Methanol die N-S-Bindung zu spalten. Für 4-Tolylsulfonsäureamide, die Benzylreste oder elektronenziehende Substituenten am Stickstoffatom haben, sind solche Spaltungsreaktionen mit Alkoholaten bekannt [10]. Mit *n*-Butyllithium reagiert **6**, selbst in siedendem Benzol, nicht.

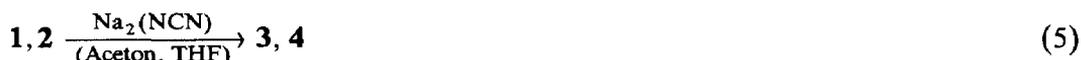
Die Umsetzung von **6** mit AgPF₆ verläuft unter Abspaltung von AgI und führt zu einem sowohl in Substanz als auch in Lösung instabilen, orangeroten Öl, das vermutlich die Zusammensetzung [C₅H₅Rh(CH₂N(Ar)SO₂Ar')(PMe₃)]PF₆ (**8**) besitzt. Die Frage, ob in dem Kation von **8** der CH₂N(Ar)SO₂Ar'-Ligand nur über den CH₂-Kohlenstoff oder, was wahrscheinlicher sein dürfte, zusätzlich noch über das Stickstoff- oder ein Sauerstoffatom der Sulfonatgruppe an das Metall gebunden ist, bleibt offen, da die diesbezüglich aussagekräftigen Signale der Methylenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund vorhandener Verunreinigungen nicht zweifelsfrei zuzuordnen sind. Für die angegebene Zusammensetzung von **8** spricht die Reaktion mit Kaliummethanolat (Gl. 4), bei der in guter Ausbeute die Verbindung **9** entsteht. Bei dieser handelt es sich um einen hellgelben, luftempfindlichen und thermolabilen Feststoff, für den eine korrekte Elementaranalyse vorliegt. Alkoxid-(phosphan)rhodium-Komplexe sind bisher nur wenige bekannt, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß sie leicht eine β-H-Verschiebung eingehen und über eine



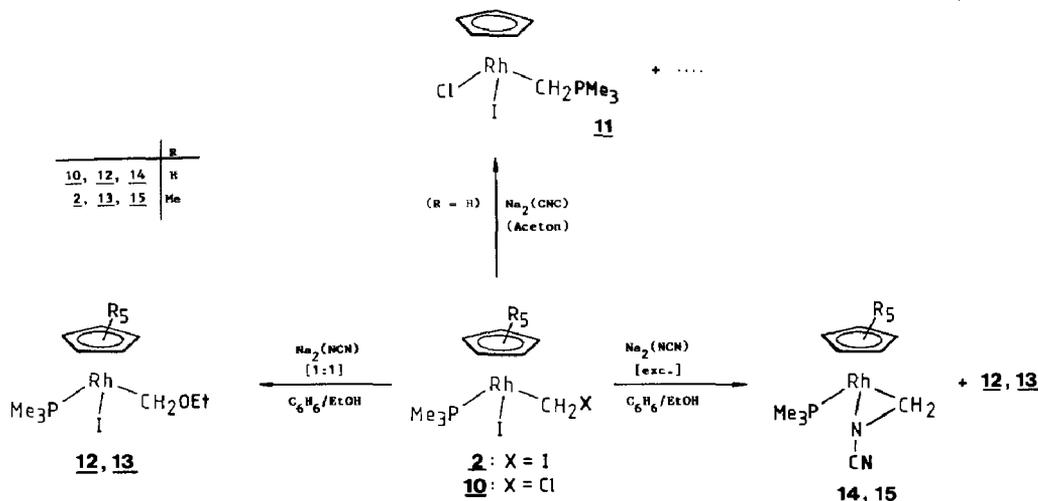
RhH(O=CRR')-Zwischenstufe eine Hydridometall-Verbindung bilden [11]. Im Fall von **9** könnte die oktaedrische Koordination des Rhodiums, verbunden mit der Raumerfüllung des Sulfonamido-Liganden, eine solche Umwandlung erschweren und damit eine Erklärung für die relative Stabilität bieten.

Darstellung der Komplexe $C_5R_5Rh[\eta^2-CH_2N(CN)](PMe_3)$

Um Rhodiumkomplexe mit dem in der Gasphase als kurzlebigen Teilchen bekannten *N*-Cyanomethylenimin herzustellen, hatten wir zunächst versucht, in Analogie zur Synthese von $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PMe_3)$ und $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2E)(CO)$ durch Einwirkung des leicht zugänglichen Dinatriumcyanamids auf **1** und **2** die Verbindungen $C_5R_5Rh[\eta^2-CH_2N(CN)](PMe_3)$ zu erhalten. Bei diesen Reaktionen tritt jedoch, ähnlich wie bei der in Gl. 1 gezeigten Umsetzung von **1** bzw. **2** mit $Na[N(Ph)C(O)Me]$, keine Substitution sondern eine Isomerisierung ein (Gl. 5). Der Ersatz von Aceton oder THF durch Diethylether änderte an diesem Ergebnis nichts. Der zu **1** analoge Komplex **10**, der zwei verschiedene Halogenatome enthält, reagiert mit $Na_2(NCN)$ analog. Die Reaktion von **10** nach **11** (siehe Schema 3) verläuft allerdings weniger eindeutig als die Umsetzung von **1** zu **3** und liefert zudem auch Nebenprodukte, die nicht näher identifiziert wurden. Hinweise, daß darunter die gesuchte Verbindung **14** sein könnte, gibt es nicht. **11** ist ebenso wie **3** und **4** ein roter kristalliner Feststoff, der elementaranalytisch, 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert worden ist.



Bei Änderung des Lösungsmittels von Aceton oder THF zu Benzol/Ethanol (8/1) und Verwendung äquimolarer Mengen $Na_2(NCN)$ entsteht nur aus **1** das Isomer **3**, aus **2** und **10** entstehen dagegen die Ethoxymethyl-Komplexe $C_5R_5RhCH_2OEt(PMe_3)I$ (**12**, **13**). Die Basizität des $(NCN)^{2-}$ -Anions genügt offensichtlich, um in Gegenwart von Ethanol das Ethanolat-Ion zu bilden, welches das Halogenid der Chlor- bzw. Iodmethyl-Gruppe substituiert.



Schema 3.

Tabelle 1

Reaktionsbedingungen und Resultat der Reaktionen von **1** und **2** mit Natriumacetanilid (NaA)

Edukt (mg (mmol))	NaA (mg (mmol))	Solvens ^a (ml)	Temp. (°C)	Zeit (h)	Resultat (¹ H-NMR)	Ausbeute (mg (%))
81.1 (0.16) 1	26.0 (0.17)	A (5)	25	0.33	3	79 (97)
101.4 (0.20) 1	33.8 (0.20)	B (7)	25	24	1/3	53 (52)
93.6 (0.18) 1	123.7 (0.79)	B (6)	25	20	1/3	71 (76)
82.1 (0.14) 2	23.0 (0.14)	A (5)	25	0.33	4	77 (94)
52.2 (0.09) 2	15.1 (0.10)	A (3)	0	1	2/4	37 (72)
74.5 (0.13) 2	20.1 (0.13)	A/B (1/4)	25	4	2/4	^b
62.7 (0.11) 2	106.9 (0.68)	B (5)	80	0.33	4/Z ^c	34 (54)
83.6 (0.14) 2	35.3 (0.22)	T ^d (4)	25	2	4	80 (95)

^a A = Aceton, B = Benzol, T = Tetrahydrofuran. ^b Ausbeute nicht bestimmt. ^c Z = nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte. ^d Destilliert über Natriumnaphthalid.

Reaktionen der Verbindungen $C_5R_5RhCH_2I(PMe_3)I$ (**1**, **2**) mit Natriumacetanilid

Die Verbindungen **1** und **2** werden unter den in Tab. 1 angegebenen Reaktionsbedingungen mit Natriumacetanilid umgesetzt. Die tiefroten Lösungen bzw. Suspensionen werden im Vakuum zur Trockne gebracht und die Rückstände solange mit CH_2Cl_2 extrahiert, bis die Extrakte nahezu farblos sind. Der nach Entfernen des Solvens verbleibende Rückstand wird jeweils ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Ergebnisse siehe Tab. 1). $C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)I_2$ (**3**) wird durch Zugabe von Ether zu einer Acetonlösung des betreffenden Rückstandes gefällt und NMR-spektroskopisch charakterisiert [1b]. $C_5Me_5Rh(CH_2PMe_3)I_2$ (**4**) erhält man durch Zutropfen von Ether zu einer konzentrierten Lösung in CH_2Cl_2 .

Diiodo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[(trimethylphosphonio)methyl]rhodium (**4**)

¹H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta(CH_2) = 4.22$ (dd), $J(RhH) = 1.7$, $J(PH) = 12.9$ Hz; $\delta(PMe_3) = 1.90$ (d), $J(PH) = 5.9$ Hz; $\delta(C_5Me_5) = 1.85$ (d), $J(RhH) = 0.3$ Hz. ³¹P-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 34.15$ (d), $J(RhP) = 3.0$ Hz. MS: m/z (%) 582 (1; M^+), 492 (45; $M^+ - CH_2PMe_3$), 455 (32; $M^+ - I$), 365 (100; $C_5Me_5RhI^+$). (Gef.: C, 28.42; H, 4.24. $C_{14}H_{26}I_2PRh$ ber.: C, 28.89; H, 4.50%).

Darstellung von $C_5H_5Rh[CH_2NC(O)C_6H_4C(O)](PMe_3)I$ (**5**)

Eine Lösung von 104.2 mg (0.20 mmol) **1** in 3 ml Dimethylformamid wird unter Rühren mit 75.1 mg (0.41 mmol) Kaliumphthalimid versetzt. Nach 20 min Rühren bei 25 °C werden 8 ml CH_2Cl_2 und 20 ml N_2 -gesättigtes Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 5 ml N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Solvens im Vakuum entfernt und der zunächst ölige Rückstand durch Rühren mit 2 ml Ether kristallisiert. Der gebildete orangefarbene mikrokristalline Feststoff wird mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 33 mg (31%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1695, 1660$ cm^{-1} . ¹H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(C_6H_4) = 7.70$ (m); $\delta(C_5H_5) = 5.37$ (dd), $J(RhH) = 0.3$, $J(PH) = 1.4$ Hz; $\delta(CH_2) = 4.95$ (ddd), $J(RhH) = J(PH) = 4.4$, $J(HH) = 8.8$ Hz [1H] und 4.08(ddd), $J(RhH) = 2.6$, $J(PH) = 7.2$, $J(HH) = 8.8$ Hz [1H]; $\delta(PMe_3) = 1.73$ (dd), $J(RhH) = 0.6$, $J(PH) = 11.0$ Hz. ³¹P-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9.19$ (d), $J(RhP) = 151.8$ Hz. MS: m/z (%) 531 (1; M^+), 371 (12; $M^+ - CH_2NC_2O_2C_6H_4$),

244 (8; $C_5H_5(PMe_3)Rh^+$). (Gef.: C, 38.91; H, 4.89; N, 2.49. $C_{17}H_{20}INO_2PRh$ ber.: C, 38.44; H, 4.96; N, 2.64%).

Darstellung der Komplexe $C_5R_5Rh[CH_2N(Ar)SO_2Ar'](PMe_3)I$ (6, 7)

Lösungen von 105.7 mg (0.21 mmol) **1** bzw. 87.5 mg (0.15 mmol) **2** in 5 ml Aceton werden mit 214.4 mg (0.68 mmol) bzw. 167.2 mg (0.53 mmol) $K[N(4-C_6H_4OMe)SO_2-4-C_6H_4Me]$ versetzt und 20 h bei 25°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der jeweilige Rückstand zweimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 extrahiert. **6** wird nach Zugabe von 15 ml Ether zu der auf ca. 2 ml eingeeengten CH_2Cl_2 -Lösung als rotbrauner Feststoff isoliert. **7** fällt nach Entfernen des Solvens zunächst als orangefarbenes Öl an und wird durch Rühren in 1 ml Benzol kristallisiert.

(η^5 -Cyclopentadienyl)iido[*N*(4-methoxyphenyl)(4-tolylsulfonyl)aminomethyl](trimethylphosphan)rhodium (**6**). Ausb. 87 mg (62%). Zers.-P. 169°C. IR (KBr): $\nu(SO_2) = 1328, 1155\text{ cm}^{-1}$. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(C_6H_4) = 6.7\text{--}7.6(m)$ [8H]; $\delta(C_5H_5) = 5.00(dd)$, $J(RhH) = 0.5$, $J(PH) = 1.6$ Hz; $\delta(CH_2) = 4.37(ddd)$, $J(RhH) = 2.3$, $J(PH) = 11.4$, $J(HH) = 9.1$ Hz [1H], Signal des zweiten Protons der CH_2 -Einheit durch C_5H_5 -Signal verdeckt; $\delta(OCH_3) = 3.81(s)$; $\delta(C_6H_4CH_3) = 2.40(s)$; $\delta(PMe_3) = 1.77(dd)$, $J(RhH) = 0.8$, $J(PH) = 11.0$ Hz. ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.15(d)$, $J(RhP) = 153.3$ Hz. (Gef.: C, 41.57; H, 4.48; N, 1.97. $C_{23}H_{30}INO_3PRhS$ ber.: C, 41.64; H, 4.86; N, 2.11%).

Iodo[*N*(4-methoxyphenyl)(4-tolylsulfonyl)aminomethyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium (**7**). Ausb. 85 mg (76%). Schmp. 131°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(SO_2) = 1325, 1152\text{ cm}^{-1}$. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(C_6H_4) = 6.7\text{--}7.6(m)$ [8H]; $\delta(CH_2) = 4.73(ddd)$, $J(RhH) = J(PH) = 4.8$, $J(HH) = 9.6$ Hz [1H] und 3.97(ddd), $J(RhH) = 2.8$, $J(PH) = 11.3$, $J(HH) = 9.6$ Hz [1H]; $\delta(OCH_3) = 3.73(s)$; $\delta(C_6H_4CH_3) = 2.40(s)$; $\delta(C_5Me_5) = 1.78(dd)$, $J(RhH) = 0.3$, $J(PH) = 2.9$ Hz; $\delta(PMe_3) = 1.32(dd)$, $J(RhH) = 0.4$, $J(PH) = 9.9$ Hz. ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.16(d)$, $J(RhP) = 138.7$ Hz. (Gef.: C, 46.24; H, 5.55; N, 1.85. $C_{28}H_{40}INO_3PRhS$ ber.: C, 45.98; H, 5.51; N, 1.92%).

Darstellung von $[C_5H_5Rh(CH_2N(Ar)SO_2Ar')(PMe_3)]PF_6$ (8)

Eine Lösung von 106.1 mg (0.16 mmol) **6** in 5 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren bei 25°C mit einer Lösung von 40.3 mg (0.16 mmol) $AgPF_6$ in 3 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dabei tritt eine Farbänderung von Rot nach Orange gelb ein. Nach 10 min Rühren wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein orangefarbenes, luftempfindliches Öl, das sich bei Versuchen zur Kristallisation aus CH_2Cl_2/Et_2O oder $MeOH/Et_2O$ zersetzt. Es wird daher direkt mit $KOH/MeOH$ zu **9** umgesetzt. Ausb. 101 mg (93%).

Darstellung von $C_5H_5Rh[CH_2N(Ar)SO_2Ar'](PMe_3)(OMe)$ (9)

Eine Lösung von 79.3 mg (0.12 mmol) **8** in 4 ml Methanol wird bei 0°C unter Rühren mit 19.1 mg (0.34 mmol) KOH versetzt. Es tritt sofort eine Farbaufhellung ein. Nach 5 min Rühren bei 0°C wird die Lösung auf 25°C erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 5 ml Ether extrahiert und der Extrakt zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein gelbes Öl, das in 2 ml Pentan gelöst wird. Nach Abkühlen der Pentan-Lösung auf $-78^\circ C$ bildet sich ein hellgelber Feststoff, der in der Kälte abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Ausb.

39 mg (58%). Schmp. 39 °C (Zers.). IR (C₆H₆): $\nu(\text{SO}_2) = 1340, 1155 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{C}_6\text{H}_4) = 6.9\text{--}7.6(\text{m})$ [8H]; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 4.67(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.4$, $J(\text{PH}) = 1.3 \text{ Hz}$; $\delta(\text{CH}_2) = 5.00(\text{ddd})$, $J(\text{RhH}) = J(\text{PH}) = 4.4$, $J(\text{HH}) = 8.8 \text{ Hz}$ [1H] und 4.30(ddd), $J(\text{RhH}) = 2.4$, $J(\text{PH}) = 6.8$, $J(\text{HH}) = 8.8 \text{ Hz}$ [1H]; $\delta(\text{RhOCH}_3) = 3.77(\text{d})$, $J(\text{RhH}) = 1.3 \text{ Hz}$; $\delta(\text{OCH}_3) = 3.32(\text{s})$; $\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 1.97(\text{s})$; $\delta(\text{PMe}_3) = 1.40(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.8$, $J(\text{PH}) = 11.5 \text{ Hz}$. ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 16.40(\text{d})$, $J(\text{RhP}) = 159.3 \text{ Hz}$. (Gef.: C, 50.38; H, 5.52; N, 2.25. C₂₄H₃₃NO₄PRhS ber.: C, 50.98; H, 5.88; N, 2.48%).

Reaktionen der Verbindungen 1, 2 mit Na₂(NCN) in aprotischen Solvenzien

Lösungen von 0.1 – 0.2 mmol 1 bzw. 2 in 5–8 ml Aceton (A), THF (T) oder Ether (E) werden entweder mit einer äquimolaren Menge oder einem ca. zweifachen Überschuß Na₂(NCN) bei 25 °C (A, T) oder 35 °C (E) 7–15 h gerührt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. In allen Fällen ist eine nahezu quantitative Isomerisierung zu 3 bzw. 4 eingetreten.

Darstellung von C₅H₅Rh(CH₂PMe₃)(Cl)I (11)

Eine Lösung von 67.6 mg (0.16 mmol) 10 in 5 ml Aceton wird mit 14.9 mg (0.17 mmol) Na₂(NCN) versetzt und 22 h bei 25 °C gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in 10 ml Methanol gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 1 ml eingeeengt und unter Rühren mit 5 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein roter Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 44 mg (64%). ¹H-NMR (60 MHz, CD₃NO₂): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.37(\text{d})$, $J(\text{RhH}) = 0.4 \text{ Hz}$; $\delta(\text{CH}_2) = 2.53(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 3.5$, $J(\text{PH}) = 13.2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PMe}_3) = 1.85(\text{d})$, $J(\text{PH}) = 13.2 \text{ Hz}$. ³¹P-NMR (90 MHz, CD₃NO₂): $\delta = 35.21(\text{d})$, $J(\text{RhP}) = 3.0 \text{ Hz}$. MS: m/z (%) 420 (1; M⁺), 385 (50; M⁺ – Cl), 309 (16; M⁺ – Cl – PMe₃), 295 (100; C₅H₅RhI⁺). (Gef.: C, 26.03; H, 4.03. C₉H₁₆ClIPRh ber.: C, 25.71; H, 3.84%).

Darstellung der Komplexe C₅R₅RhCH₂OEt(PMe₃)I (12, 13)

Lösungen von 60.8 mg (0.14 mmol) 10 bzw. 67.1 mg (0.12 mmol) 2 in einem Solvensgemisch aus 0.5 ml EtOH und 3 ml Benzol werden mit 12.1 mg (0.14 mmol) bzw. 10.3 mg (0.12 mmol) Na₂(NCN) versetzt und 90 min bei 25 °C gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhält 12 zunächst als rotes Öl, das nach Tieftemperaturkristallisation aus 1 ml Ether als rotbrauner Feststoff isoliert wird. 13 entsteht nach Abkühlen einer konzentrierten Pentan-Lösung auf –78 °C in Form orangefarbener Kristalle.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(ethoxymethyl)iodo(trimethylphosphan)rhodium (12). Ausb. 33 mg (54%). Schmp. 97 °C (Zers.). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.34(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.5$, $J(\text{PH}) = 1.5 \text{ Hz}$; $\delta(\text{RhCH}_2) = 5.65(\text{ddd})$, $J(\text{RhH}) = 4.8$, $J(\text{PH}) = 0.2$, $J(\text{HH}) = 3.6 \text{ Hz}$ [1H] und 4.88(ddd), $J(\text{RhH}) = 2.8$, $J(\text{PH}) = 6.4$, $J(\text{HH}) = 3.6 \text{ Hz}$ [1H]; $\delta(\text{OCH}_A) = 3.47$, $\delta(\text{OCH}_B) = 3.30$, $\delta(\text{OCCH}_X) = 1.18$ [Protonen der OEt-Gruppe ergeben ein ABX₃-System], $J(\text{H}_A\text{H}_B) = 9.1$, $J(\text{H}_A\text{H}_X) = 7.4$, $J(\text{H}_B\text{H}_X) = -7.4 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PMe}_3) = 1.74(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.6$, $J(\text{PH}) = 11.5 \text{ Hz}$. ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 11.19(\text{d})$, $J(\text{RhP}) = 160.8 \text{ Hz}$. (Gef.: C, 30.44; H, 4.78. C₁₁H₂₁IOPRh ber.: C, 30.72; H, 4.92%).

(Ethoxymethyl)iodo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium (13). Ausb. 43 mg (72%). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6H_6): $\delta(\text{RhCH}_2) = 5.00(\text{ddd})$, $J(\text{RhH}) = 2.2$, $J(\text{PH}) = 10.4$, $J(\text{HH}) = 4.8$ Hz [1H] und $4.47(\text{ddd})$, $J(\text{RhH}) = 3.0$, $J(\text{PH}) = 0.3$, $J(\text{HH}) = 4.8$ Hz [1H]; $\delta(\text{OCH}_2) = 3.35(\text{q})$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz; $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.74(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.4$, $J(\text{PH}) = 2.7$ Hz; $\delta(\text{PMe}_3) = 1.48(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.8$, $J(\text{PH}) = 10.6$ Hz; $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 1.12(\text{t})$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.47(\text{d})$, $J(\text{RhP}) = 163.8$ Hz. MS: m/z (%) 500 (3; M^+), 441 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{OEt}$), 365 (90; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}^+$), 314 (8; $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}^+$), 238 (7; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}^+$). (Gef.: C, 38.68; H, 6.17. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{IOPRh}$ ber.: C, 38.42; H, 6.25%).

Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{R}_5\text{Rh}[\eta^2\text{-CH}_2\text{N}(\text{CN})](\text{PMe}_3)$ (14, 15)

Lösungen von 107.1 mg (0.25 mmol) **10** bzw. 108.3 mg (0.19 mmol) **2** in 0.5 ml Benzol werden mit 96.6 mg (1.12 mmol) bzw. 85.3 mg (0.99 mmol) $\text{Na}_2(\text{NCN})$ und danach unter kräftigem Rühren mit 5 ml Ethanol versetzt. Die Mischungen färben sich sofort intensiv Gelb. Nach 30 min Rühren bei 25°C werden 5 ml Benzol zugegeben, und die Lösung wird filtriert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Ether extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum zur Trockne gebracht und das im Rückstand enthaltene Solvolysprodukt **12** bzw. **13** durch mehrmaliges Waschen mit Pentan entfernt. Nach Tieftemperaturkristallisation aus 2 ml Ether erhält man orangegelbe, luftempfindliche Kristalle.

(η^2 -*N*-Cyanomethylenimin)(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium (14). Ausb. 39 mg (52%). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CH}_2) = 2855, 2820 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CN}) = 2175, 2125 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.04(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.7$, $J(\text{PH}) = 1.2$ Hz; $\delta(\text{CH}_2) = 4.22(\text{ddd})$, $J(\text{RhH}) = 2.6$, $J(\text{PH}) = 0.4$, $J(\text{HH}) = 5.7$ Hz [1H] und $2.63(\text{ddd})$, $J(\text{RhH}) = 1.7$, $J(\text{PH}) = 7.2$, $J(\text{HH}) = 5.7$ Hz [1H]; $\delta(\text{PMe}_3) = 0.87(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.9$, $J(\text{PH}) = 10.3$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 87.04(\text{dd})$, $J(\text{RhC}) = J(\text{PC}) = 2.9$ Hz; $\delta(\text{CH}_2) = 47.20(\text{dd})$, $J(\text{RhC}) = 14.8$, $J(\text{PC}) = 5.2$ Hz; $\delta(\text{PMe}_3) = 17.65(\text{d})$, $J(\text{PC}) = 29.6$ Hz; Signal des C-Atoms der CN-Gruppe nicht zu beobachten. $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.76(\text{d})$, $J(\text{RhP}) = 181.6$ Hz. MS: m/z (%) 298 (9; M^+), 244 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{NCN}$), 168 (54; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$). (Gef.: C, 39.84; H, 5.30; N, 8.97. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{PRh}$ ber.: C, 40.29; H, 5.41; N, 9.40%).

(η^2 -*N*-Cyanomethylenimin)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium (15). Ausb. 34 mg (48%). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CH}_2) = 2850 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CN}) = 2160, 2115 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) = 3.15(\text{ddd})$, $J(\text{RhH}) = 2.2$, $J(\text{PH}) = 0.8$, $J(\text{HH}) = 5.2$ Hz [1H] und $2.74(\text{ddd})$, $J(\text{RhH}) = 1.8$, $J(\text{PH}) = 10.2$, $J(\text{HH}) = 5.2$ Hz [1H]; $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.74(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.3$, $J(\text{PH}) = 2.5$ Hz; $\delta(\text{PMe}_3) = 0.84(\text{dd})$, $J(\text{RhH}) = 0.9$; $J(\text{PH}) = 9.5$ Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.83(\text{d})$, $J(\text{RhP}) = 196.1$ Hz. MS: m/z (%) 368 (15; M^+), 314 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{NCN}$), 238 (22; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}^+$). (Gef.: C, 48.74; H, 7.13; N, 7.27. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PRh}$ ber.: C, 48.92; H, 7.12; N, 7.61%).

Dank

Unser Dank richtet sich an die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Der Firma Degussa AG danken wir für wertvolle Chemikalienspenden, Herrn Dr. J. Wolf für seine hilfreiche Unterstützung, Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen, Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für

Massenspektren, und Herrn Dr. W. Buchner sowie Frau M. Treiber für NMR-Messungen.

Literatur

- 1 (a) R. Feser und H. Werner, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 940; (b) H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk und P. Thometzek, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 261; (c) H. Werner, L. Hofmann, R. Feser und W. Paul, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 317; (d) W. Paul und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3032.
- 2 Teilübersicht: H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 3 (a) L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41; (b) H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C55; (c) L. Hofmann und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4229.
- 4 (a) W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 316; (b) H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58; (c) H. Werner, W. Paul, W. Knaup, J. Wolf, G. Müller und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 95.
- 5 H. Werner, W. Paul und R. Zolk, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 626.
- 6 H. Werner, W. Paul, J. Wolf, M. Steinmetz, R. Zolk, G. Müller und J. Riede, *Chem. Ber.*, 122 (1989) im Druck.
- 7 (a) S. Dagagi und Y. Degani, in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Verlag Wiley, New York 1970, S. 66; (b) H. Bock und R. Dammel, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 504.
- 8 M.M. Sprung, *Chem. Rev.*, 26 (1940) 297.
- 9 W. Paul, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 10 S. Searles und S. Nukina, *Chem. Rev.*, 59 (1959) 1077.
- 11 (a) J. Chatt und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1964) 3466; (b) H.D. Kaesz und R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 231.
- 12 W.L.F. Armarego, *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds, Part I*, Verlag Wiley, New York, 1977, S. 27.
- 13 A. Rauk, L.C. Allen und K. Mislow, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 400.
- 14 (a) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Moleküle*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1981, I 65; (b) A. Jonczyk, Z. Ochal und M. Makosza, *Synthesis*, (1978) 882.
- 15 (a) W.S. Fones, *J. Org. Chem.*, 14 (1949) 1099; (b) I.J. Pachter und M.C. Kloetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1321.