

JOM 23807

Untersuchungen zum elektronischen Einfluß von Organoliganden

XI *. Synthese und Charakterisierung von Organorhodiumbis(dimethylglyoximato)triphenylphosphin-Komplexen

D. Steinborn und M. Ludwig

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle (Deutschland)

(Eingegangen den 26. März 1993)

Abstract

Organorhodoxime $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]^{**}$ (**I**) have been synthesized with a wide variation of the organo group R (R = alkyl, vinyl, phenyl, alkynyl, functionalized alkyl) by oxidative addition ($[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)]^-$ (**II**) + RX), by an anionic arylation ($[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{RMgX}$) or by transmetallation ($[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{Ph}_2\text{Hg}$). The halo methyl complexes **Ik** (R = CH_2Cl) and **II** (R = CH_2Br) react with NaOMe to give the methoxymethyl compound **Ip** (R = CH_2OMe). The compounds **I** have been investigated by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{31}P). The following order of the *trans* influence of the organo group R has been obtained with the coupling constants $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ as a measure: $\text{Cy} \approx ^i\text{Pr} > \text{CH}_2\text{OMe} \approx ^i\text{Bu} \approx ^n\text{Pr} \approx \text{Ph} \approx \text{Et} \approx ^n\text{Bu} \approx \text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2\text{SiMe}_3 \approx \text{Me} > \text{CH}_2\text{Cl} \approx \text{CH}_2\text{SPh} \approx \text{Bz} \approx \text{CH}_2\text{Br} \gg \text{C}\equiv\text{CPh}$.

Zusammenfassung

Organorhodoxime $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]$ (**I**) sind bei breiter Variation des Organoliganden R (R = Alkyl, Vinyl, Phenyl, Alkynyl, funktionalisiertes Alkyl) durch oxidative Addition ($[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)]^-$ (**II**) + RX), durch anionische Organylieung ($[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{RMgX}$) und durch Transmetallierung ($[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}] + \text{Ph}_2\text{Hg}$) zugänglich. Die Halogenmethylkomplexe **Ik** (R = CH_2Cl) und **II** (R = CH_2Br) reagieren mit NaOMe zu der Methoxymethylverbindung **Ip** (R = CH_2OMe). Die Verbindungen **I** sind NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C , ^{31}P) untersucht worden. Mit der Kopplungskonstanten $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ als Maß ergibt sich für den *trans*-Einfluß der Organogruppe R folgende Reihung: $\text{Cy} \approx ^i\text{Pr} > \text{CH}_2\text{OMe} \approx ^i\text{Bu} \approx ^n\text{Pr} \approx \text{Ph} \approx \text{Et} \approx ^n\text{Bu} \approx \text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2\text{SiMe}_3 \approx \text{Me} > \text{CH}_2\text{Cl} \approx \text{CH}_2\text{SPh} \approx \text{Bz} \approx \text{CH}_2\text{Br} \gg \text{C}\equiv\text{CPh}$.

1. Einleitung

Organorhodoxime $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{L})\text{R}]$ mit einem Phosphorliganden als axialer Base L sind gut geeignet, den elektronischen Einfluß von Organoresten R NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Als Sonde stehen vier verschiedenartige Kerne (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{103}Rh) mit einem Kernspin $I = 1/2$ zur Verfügung. Der pseu-

domakrocyclische Ligand $(\text{dmgH})_2$ gestattet durch seine planare N_4 -Koordination und Inversionssymmetrie eine lineare *trans* Anordnung L–Rh–R.

Bislang sind Organorhodoxime mit Alkyl- und Benzyliganden R in Substanz isoliert worden, und zwar mit Wasser (L = H_2O ; R = Me, Et, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), Pyridin (L = py; R = Me, Et, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}(\text{CN})\text{Me}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$) und Triphenylphosphin (L = PPh_3 ; R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$) [2–4] als axialer Base. Die Synthese erfolgte durch oxidative Addition von RX an $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{L})]^-$ sowie durch Insertion von Acrylnitril in die Rh–H-Bindung von $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{L})\text{H}]$.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Organorhodoxi-

Correspondence to: Prof. D. Steinborn.

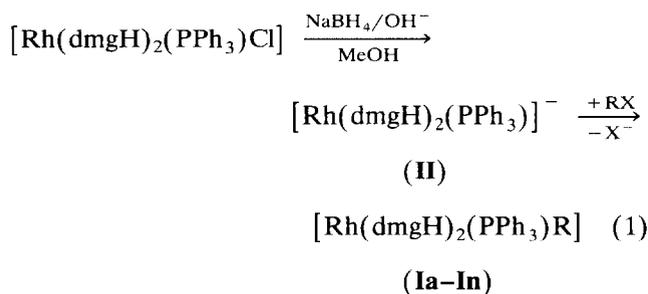
* X. Mitteilung siehe Lit. [1].

** Abkürzungen: Cy = Cyclohexyl, Bz = Benzyl, dmgH_2 = Dimethylglyoxim.

men mit Triphenylphosphin als axialer Base, $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]$ (**I**), bei breiter Variation des Organoresstes R sowie die aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen abgeleitete *trans*-Einfluß-Reihe von R in **I**.

2. Ergebnisse und Diskussion

$[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)]^-$ (**II**), hergestellt durch Reduktion von $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ [5] mit NaBH_4 in methanolischer KOH [6], reagiert mit Organylhalogeniden RX bei breiter Variation von R im Sinne einer oxidativen Additionsreaktion gemäß Gl. (1) zu den Organorhodoximen **Ia–In**.



(R = Me (**a**), Et (**b**), ⁿPr (**c**), ⁱPr (**d**), ⁿBu (**e**), ⁱBu (**f**), Cy (**g**), Bz (**h**), CH_2SiMe_3 (**i**), CH_2SPh (**j**), CH_2Cl (**k**), CH_2Br (**l**), $\text{CH}=\text{CH}_2$ (**m**), $\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**n**))

Vorteilhaft für die Reaktionsführung ist, daß **II** in Methanol löslich ist und so in homogener Lösung gearbeitet werden kann. Dagegen führt die analoge Herstellung von $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{R}]$ über einen in Methanol schwer löslichen Rhodium(I)-Komplex.

Die oxidative Additionsreaktion verläuft in allen Fällen innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur, außer die Umsetzungen mit ⁱPrBr, CyBr, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$, CH_2Cl_2 und $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, die längere Reaktionszeiten und z.T. auch höhere Temperaturen (50°C) erfordern. *tert*-Butylbromid, Halogenbenzole, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und MeSCH_2Cl setzen sich unter analogen Reaktionsbedingungen nicht im Sinne einer oxidativen Addition um.

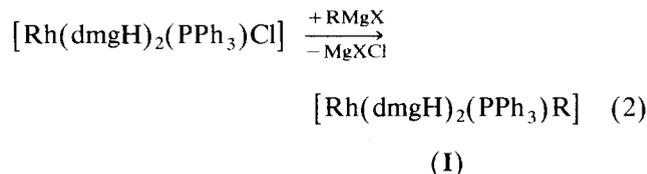
Die abgestufte Reaktivität von n-Alkylhalogeniden, ⁱPrBr und ^tBuBr, das nicht mehr zu **I** (R = ^tBu) reagiert, steht in Übereinstimmung mit dem S_N2-Charakter der oxidativen Addition an Rhodoximen [2].

Vinylchlorid mit seinem sp²-hybridisiertem C-Atom setzt sich glatt, wenn auch langsam, zu **Im** um. Dagegen reagiert nach eigenen früheren Untersuchungen [7] $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ zu $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{CH}=\text{CHPh}]$ und – wie jetzt ergänzend festgestellt wurde – auch zu ca. 1% im Sinne einer oxidativen Reaktion zu **In**. Die Ausbeute an **In** kann auf ca. 7% gesteigert werden, wenn zunächst $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ mit $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$

umgesetzt wird und im Anschluß die axiale Base H₂O durch PPh₃ substituiert wird.

Methylenchlorid unterliegt bei 50°C innerhalb von 1 h einer oxidativen Addition unter Bildung von **Ik** in hoher Ausbeute. Methylenbromid reagiert zwar deutlich schneller, aber es wird bei der üblichen Verfahrensweise (langsame Zugabe von CH_2Br_2 zu **II**) nur zu ca. 14% die Brommethylverbindung **Il** erhalten. Tropft man aber eine Lösung von **II** langsam zu überschüssigem CH_2Br_2 steigt die Ausbeute an **Il** auf ca. 29%. In beiden Fällen wird neben anderen Produkten zu etwa 30–50% die Methylverbindung **Ia** erhalten. Möglicherweise wird CH_2Br_2 in einer Nebenreaktion mit $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{H}]$ zu MeBr als Zwischenprodukt reduziert (vgl. die Reduktion von Benzylhalogeniden zu Toluol durch $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{H}]$ [6]), das dann im Sinne einer oxidativen Addition zu **Ia** reagiert. Ob bei der zuerst beschriebenen Umsetzung auch ein methylenverbrückter zweikerniger Rhodiumkomplex als Produkt auftritt, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

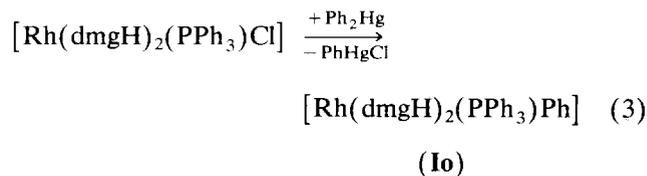
Eine anionische Organylierung von $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ gemäß Gl. (2) verlangt mindestens drei Äquivalente Grignardverbindung, um der Deprotonierung der Oximliganden im Verlaufe der Reaktion Rechnung zu tragen.



(R = Me (**a**), $\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**n**))

Mit MeMgCl und $\text{PhC}\equiv\text{CMgBr}$ als Grignardverbindung konnten Ausbeuten zwischen 10% und 30% erzielt werden. Als Nebenreaktion tritt Reduktion unter Bildung einer Rh^{II}-Verbindung ein (eventuell $[\text{Rh}_2(\text{dmgH})_4(\text{PPh}_3)_2]$ [5,8]). Eine derartige Reduktion scheint auch die Herstellung der *tert*-Butylverbindung **I** (R = ^tBu) durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ mit ^tBuMgBr zu verhindern.

Die Phenylverbindung **Io** wurde durch Transmetallierung (Rh–Hg-Austausch) entsprechend Gl. (3) hergestellt, einer Synthesemethode, die erstmals zur Darstellung von Verbindungen vom Typ **I** angewendet worden ist. In einer nicht näher untersuchten Nebenreaktion erfolgt Reduktion zu Quecksilber.



Die Halogenmethylverbindungen **Ik** und **Il** weisen – was die Abspaltungstendenz des Halogens anbetrifft – nur eine geringe Reaktivität auf. Mit Natriummethylat

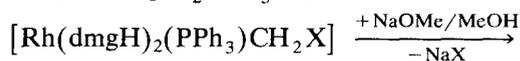
reagieren sie zur Methoxymethylverbindung **Ip** bei einer Reaktionstemperatur von 50°C erst im Verlaufe von 100 bzw. 50 h (Gl. (4)). Dabei tritt auch zu etwa

TABELLE 1. Chemische Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ in ppm und Kopplungskonstanten ${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ sowie ${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ in Hz der Verbindungen $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]$ (**I**)

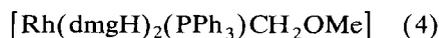
R	(n)	(dmgH)		(PPh ₃)				(R)				
		C	CH ₃	(0)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)		
				C _i	C _o	C _m	C _p	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	
Me (Ia)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.3	11.5	131.0 ^a	133.3	128.1	129.7	15.1				
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							19.7				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$				23.8	9.5	2.7	79.3				
Et (Ib)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.3	11.6	131.1 ^a	133.4	128.1	129.8	42.4	13.6			
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							19.7				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$				10.8	8.1		76.6	4.1			
ⁿ Pr (Ic)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.3	11.5	130.6	133.5	128.1	129.7	37.9	16.2	21.6		
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							19.7				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$			28.5	10.8	8.4	2.7	75.3	12.2	2.7		
ⁱ Pr (Id)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.2	11.6	130.7	133.5	128.0	129.6	40.1	24.2			
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							20.3				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$			27.1	10.8	8.1		77.3	2.7			
ⁿ Bu (Ie)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.1	11.4	– ^b	133.2	127.9	129.6	35.1	24.7	30.4	13.8	
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							20.3				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$				11.0	9.9		75.3	12.1			
ⁱ Bu (If)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.3	11.6	130.6	133.5	128.1	129.7	45.5	25.8	27.8		
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							20.3				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$			28.5	10.8	9.5		75.9	6.8	2.7		
Cy (Ig)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.1	11.6	130.8	133.5	128.0	129.5	52.5	30.1	– ^b		
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							21.0				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$			27.1	10.8	9.5		76.6	8.1			
Bz (Ih)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.4	11.4	– ^b	133.5	128.0	129.8	37.1	– ^b			
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							18.3				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$				10.8	9.5		72.6				
CH ₂ SiMe ₃ (Ii)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.6	11.6	130.4 ^a	133.5	128.1	129.8	18.0	1.1			
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							21.2				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$				9.8	9.8		78.2	3.3 ^c			
CH ₂ SPh (Ij)	$\delta(^{13}\text{C})$	149.4	11.6	– ^b	133.5	128.1	130.0	29.8	– ^b			
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							21.8				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$				9.8	9.8		96.1				
CH ₂ Cl (Ik)	$\delta(^{13}\text{C})$	149.4	11.7	128.8 ^a	133.4	128.2	130.0	47.4				
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							25.8				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$				9.5	9.5		107.1				
CH ₂ Br (Il)	$\delta(^{13}\text{C})$	147.5	11.8	128.6 ^a	133.4	128.1	130.1	39.2				
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							27.1				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$				9.5	9.5		112.6				
CH=CH ₂ (Im)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.6	11.5	129.7	133.2	127.9	129.7	152.6	117.6			
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							25.8				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$			31.2	10.8	9.5		96.3				
C≡CPh (In)	$\delta(^{13}\text{C})$	150.8	12.6	129.0	134.4	129.0	131.1	98.8	94.9	– ^d		
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							47.4	6.8			
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$			41.2	9.6	9.6		152.3	30.5			
Ph (Io)	$\delta(^{13}\text{C})$	149.3	11.6	130.0	133.6	128.1	129.9	152.1	132.2	127.1	123.8	
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							28.0				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$			30.4	10.5	9.0	1.7	99.1		7.2		
CH ₂ OMe (Ip)	$\delta(^{13}\text{C})$	148.5	11.5	130.5	133.3	128.0	129.6	81.4	61.0			
	${}^nJ(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$							21.2				
	${}^{n+1}J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$			26.7	11.4	9.8		85.5				

^a Angabe eines Satelliten, der andere Satellit ist überlagert (Meßfrequenz 22.635 MHz). ^b Zuordnung unklar. ^c ${}^4J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$. ^d $\delta(\text{C}_i) = 127.9$ ppm, $\delta(\text{C}_o) = 132.8$ ppm, $\delta(\text{C}_m) = 128.1$ ppm, $\delta(\text{C}_p) = 126.0$ ppm.

10–20% unter Abspaltung der CH₂-Gruppe Bildung von [Rh(dmgH)₂(PPh₃)X] ein.



X = Cl, Br (**Ik**, **Il**)



(**Ip**)

Unter gleichen Reaktionsbedingungen erfolgt mit Nucleophilen wie PPh₃ und HNMe₂ keine Reaktion zu Phosphorylid- bzw. Aminomethylkomplexen.

Die Organorhodoxime **I** sind durch Chromatographieren an einer Silikagelsäule in analysenreiner Form erhalten worden. Das erlaubt in den meisten Fällen sehr einfach von nicht umgesetzter Ausgangsverbindung und anderen in Nebenreaktionen gebildeten Rhodiumdimethylglyoximato-komplexen abzutrennen, wie ein Vergleich der NMR-Spektren vom Rohprodukt mit den chromatographisch gereinigten Komplexen **I** zeigt. Sie bilden gelbe Kristalle, die luftbeständig sind und sich in Methylenchlorid und Chloroform gut, in Ether weniger gut und in Heptan nicht lösen. Die Verbindungen **Ig**, **Ih** und **Ip** kristallisieren aus Methylenchlorid als Solvat. Die Benzylverbindung **Ih** und insbesondere Lösungen von **Ih** sind etwas lichtempfindlich. Die Konstitution der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse sowie durch ¹H-, ¹³C-

und ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen sichergestellt, vgl. die Angaben in den Tabellen 1 und 2.

In den Komplexen [Rh(dmgH)₂(PPh₃)R] (**I**) sind im ¹H-NMR Spektrum die Methylprotonen vom Dimethylglyoxim zum Dublett aufgespalten. Das ist bei den entsprechenden Aquo- und Pyridinkomplexen [3] nicht der Fall, so daß die Aufspaltung auf eine ⁵J(³¹P–¹H) Kopplung zurückzuführen ist. Dafür spricht auch die Größe dieser Kopplungskonstanten von 1.8 Hz bis 2.4 Hz, die im Bereich anderer ⁵J(³¹P–¹H) Kopplungskonstanten liegt [9].

Im ¹³C-NMR Spektrum von **I** erscheint das unmittelbar am Rhodium gebundene C-Atom als doppeltes Dublett, bedingt durch die Kopplung mit den Kernen ¹⁰³Rh und ³¹P über eine bzw. über zwei Bindungen. Die Zuordnung der kleineren Kopplungskonstante als ¹J(¹⁰³Rh–¹³C) basiert auf einem Vergleich dieser Kopplungskonstante in verschiedenen Methylkomplexen [Rh(dmgH)₂(L)Me]: ¹J(¹⁰³Rh–¹³C): 22.5 Hz (L = H₂O) [3]; 23.5 Hz (L = Pyridin) [3]; 19.1 Hz [3], 19.7 Hz (L = PPh₃) [vgl. Tabelle 1, **Ia**].

Sofern die Protonen des unmittelbar am Rhodium gebundenen C-Atoms nicht mit anderen Protonen der Organylgruppe koppeln, sind sie im ¹H-NMR Spektrum ebenfalls zu einem doppelten Dublett aufgespalten (Tabelle 2), bedingt durch Kopplung mit ¹⁰³Rh über zwei und mit ³¹P über drei Bindungen. Der Ver-

TABELLE 2. ¹H- und ³¹P-NMR Daten von [Rh(dmgH)₂(PPh₃)R] (**I**) (chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

R	¹ H		³¹ P	
	δ (dmgH) ^a	δ (H) ^b	δ (³¹ P)	¹ J(¹⁰³ Rh– ³¹ P)
Me (Ia)	1.87	0.50 (6.1/2.2)	8.32	66.0
Et (Ib)	1.85	1.2–1.4 (m) 0.4–0.7 (m)	8.30	61.3
ⁿ Pr (Ic)	1.84	0.5–1.3 (m)	7.20	61.0
ⁱ Pr (Id)	1.82	– ^c 0.73 (t)	8.25	55.9
ⁿ Bu (Ie)	1.85	0.6–1.5 (m)	8.16	61.5
ⁱ Bu (If)	1.83	0.6–1.2 (m)	7.97	60.9
Cy (Ig)	1.82	0.1–1.8 (m)	7.98	54.9
Bz (Ih)	1.64	2.52 (9.6/2.9)	11.11	69.9
CH ₂ SiMe ₃ (Ii)	1.79	0.19 (8.7/1.4)	8.50	65.9
CH ₂ SPh (Ij)	1.74	– ^c 7.0–7.2 (m) ^d	9.00	69.6
CH ₂ Cl (Ik)	1.87	3.43 (ca. 3.3/2.4)	9.96	68.4
CH ₂ Br (Il)	1.88	3.30 (ca. 1.7/1.7)	8.01	70.8
CH=CH ₂ (Im)	1.85	6.1–6.5 (m) 4.6–5.3 (m)	8.60	63.0
C≡CPh (In)	1.91	7.0–7.2 (m) ^d	10.27	80.0
Ph (Io)	1.71	6.8–7.5 (m) ^d	8.95	61.0
CH ₂ OMe (Ip)	1.87	3.94 (2.6/0.9) 3.11 (d)	6.42	59.8

^a Methylprotonen. Die OH-Protonen sind in Lage und Schärfe von der Konzentration abhängig. ^b Protonen am C₁-Atom von R [in Klammern ³J(³¹P–¹H)/²J(¹⁰³Rh–¹H)] bzw. Alkylprotonen. ^c Zuordnung unklar. ^d Phenylprotonen.

3.1.2. Synthese von **Ib–In**

Die Herstellung erfolgte analog unter den in Tabelle 2 angegebenen Reaktionsbedingungen.

3.1.3. Synthese von **II**

Die Synthese erfolgt wie voranstehend beschrieben, nur wird Methylbromid in methanolischer KOH vorgelegt und bei 0°C **II** im Verlaufe von 4 h zugetropft. Ausbeute 0.60 g (29%).

3.1.4. Synthese von **In**

Zu einer Suspension von $\text{H}[\text{Rh}(\text{dmgH})_2\text{Cl}_2]$ (1.60 g, 4.0 mmol) in methanolischer KOH (0.15 M, 100 ml) tropft man im Verlaufe von 1 h eine Lösung von NaBH_4 (0.30 g, 8.0 mmol) in methanolischer KOH (0.15 M, 100 ml). Nach zweistündigem Rühren wird

$\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ (0.90 g, 5.0 mmol) in Methanol (10 ml) zugetropft, 30 min nachgerührt und Triphenylphosphin (2.6 g, 10.0 mmol) suspendiert in Methanol (30 ml) zugegeben. Dann wird 30 min gerührt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 0.18 g (6.6%).

3.2. Herstellung von $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]$ (**Ia, In**) durch anionische Organylierung (Methode B, Tabelle 3)

Zu einer Suspension von $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (1.26 g, 2.0 mmol) in THF (50 ml) wird bei -78°C eine Lösung von MeMgCl (6.8 mmol, 1.7 M) bzw. $\text{PhC}\equiv\text{CMgBr}$ (7.2 mmol, 0.55 M) in THF getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur hydrolysiert man mit wenigen Millilitern Methanol bei -50°C . Nach Zugabe von ca. 10 ml Wasser wird neutralisiert (0.1 M HCl, pH = 6). Die Lösung wird im

TABELLE 3. Syntheseweg und Elementaranalyse von $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]$ (**I**)

R	Synthese (Ausbeute)	C in % gef. (ber.)	H in % gef. (ber.)	N in % gef. (ber.)	Cl in % gef. (ber.)
Me (Ia)	A: RX = MeI (27%) (25°C, < 5 min) ^a B: RMgX = MeMgCl (32%)	53.22 (53.12)	5.25 (5.25)	8.97 (9.18)	
Et (Ib)	A: RX = EtI (54%) (25°C, < 5 min)	52.42 (53.85)	5.30 (5.45)	8.62 (8.98)	
ⁿ Pr (Ic)	A: RX = ⁿ PrBr (41%) (25°C, < 5 min)	54.22 (54.55)	5.55 (5.64)	8.50 (8.78)	
ⁱ Pr (Id)	A: RX = ⁱ PrBr (19%) (25°C, 1.5 h)	54.54 (54.55)	5.65 (5.64)	8.55 (8.78)	
ⁿ Bu (Ie)	A: RX = ⁿ BuBr (39%) (25°C, < 5 min)				
ⁱ Bu (If)	A: RX = ⁱ BuBr (26%) (25°C, < 5 min)				
Cy (Ig)	A: RX = CyBr (19%) (50°C, 5 h)	55.92 (55.12) ^b	5.93 (5.77)	7.80 (7.96)	3.12 (3.02)
Bz (Ih)	A: RX = BzBr (24%) (25°C, < 5 min)	54.10 (55.19) ^c	5.15 (5.08)	7.30 (7.69)	4.92 (4.87)
CH ₂ SiMe ₃ (Ii)	A: RX = Me ₃ SiCH ₂ Cl (30%) (50°C, 7 h)	53.00 (52.79)	5.81 (5.87)	7.99 (8.21)	
CH ₂ SPh (Ij)	A: RX = PhSCH ₂ Cl (3.3%) (25°C, < 5 min)				
CH ₂ Cl (Ik)	A: RX = ClCH ₂ Cl (74%) (50°C, 1 h)	50.79 (50.28)	4.92 (4.81)	8.68 (8.69)	4.34 (5.50)
CH ₂ Br (Il)	A: RX = BrCH ₂ Br (14%) (25°C, < 5 min) RX = BrCH ₂ Br (29%) (0°C, 4 h)	50.99 (47.04)	5.18 (4.50)	7.41 (8.13)	11.63 (11.60) ^d
CH=CH ₂ (Im)	A: RX = H ₂ C=CHCl (59%) (25°C, 15 min)	54.10 (54.03)	5.23 (5.15)	8.88 (9.00)	
C≡CPh (In)	A: RX = PhC≡CBr (0.9/6.6%) (25°C, < 5 min) B: RMgX = PhC≡CMgBr (12%)	58.62 (58.63)	4.99 (4.89)	7.89 (8.05)	
Ph (Io)	C: (63%)	56.48 (57.15)	5.55 (5.06)	8.35 (8.33)	
CH ₂ OMe (Ip)	D: (37%)	52.10 (51.04) ^b	5.26 (5.20)	8.68 (8.42)	3.40 (3.20)

^a Reaktionstemperatur und Zeit bis zum Ende der Reaktion, das an einer Farbänderung erkennbar ist. ^b Berechnet auf ein Addukt mit 0.3 CH₂Cl₂. ^c Berechnet auf ein Addukt mit 0.5 CH₂Cl₂. ^d Br in %, gef. (ber.).

Vakuum auf etwa 50 ml eingengt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter (A) beschrieben.

3.3. Herstellung von $[Rh(dmgh)_2(PPh_3)Ph]$ (**Io**) durch Transmetallierung (Methode C, Tabelle 3)

$[Rh(dmgh)_2(PPh_3)Cl]$ (1.64 g, 2.6 mmol) und Ph_2Hg (1.03 g, 2.9 mmol) werden in Ethanol (40 ml) 20 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt und mehrmals mit Ether extrahiert. Den verbleibenden Rückstand löst man in Chloroform auf, trennt vom gebildeten elementaren Quecksilber ab und fällt mit Ether aus. Die erhaltenen Kristalle werden mit wenig Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.10 g (63%).

3.4. Herstellung von $[Rh(dmgh)_2(PPh_3)CH_2OCH_3]$ (**Ip**) (Methode D, Tabelle 3)

3.4.1. Aus der Chlormethylverbindung **Ik**

Zu einer Lösung von **Ik** (0.64 g, 1.0 mmol) in Methanol (30 ml) tropft man bei $-78^\circ C$ eine Lösung von NaOMe (0.22 g, 4.0 mmol) in Methanol (11 ml) und erwärmt 4 Tage auf $50-55^\circ C$. Anschließend wird vorsichtig mit Wasser (20 ml) hydrolysiert, neutralisiert (0.1 M HCl, pH = 5–6), mit Methylenchlorid extrahiert und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das mit Heptan ausgefällte Rohprodukt enthält neben **Ip** auch $[Rh(dmgh)_2(PPh_3)Cl]$ (1H -NMR spektroskopisch), von dem säulenchromatographisch abgetrennt wurde. Ausbeute 0.21 g (37%).

3.4.2. Aus der Brommethylverbindung **II**

Die Herstellung erfolgt analog, wobei eine Reaktionszeit von 2 Tagen zum vollständigen Umsatz von **II** ausreichend ist. Das mit Heptan ausgefällte Rohprodukt (Ausbeute 47%) enthält neben **Ip** $[Rh(dmgh)_2(PPh_3)Br]$ (1H -NMR spektroskopisch).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 D. Steinborn und M. Ludwig, *Proc. 14th Conf. Coord. Chem., Smolenice / Bratislava*, (1993) 343.
- 2 J.H. Weber und G.N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 726.
- 3 C. Bied-Charreton, A. Gaudemer, C.A. Chapman, D. Dodd, B.D. Gupta, M.D. Johnson, B.L. Lockman und B. Septe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1807.
- 4 C.W. Fong und M.D. Johnson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1973) 986.
- 5 P. Powell, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2418.
- 6 T. Ramasami und J.H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 1846.
- 7 D. Steinborn, U. Sedlak und M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.*, **415** (1991) 407.
- 8 K.R. Howes, A. Bakac und J.H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 3147.
- 9 G. Mavel, *Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Vol 5B: NMR Studies of Phosphorus Compounds (1965–1969)*, Academic Press, NY, 1973.
- 10 D. Steinborn, R. Taube und R. Radeglia, *Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR*, **35** (1988) 278.
- 11 D. Steinborn, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 392; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 401.
- 12 D. Steinborn, R. Taube, R. Radeglia und W. Hoebold, *J. Organomet. Chem.*, **210** (1981) 139.
- 13 S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, **4** (1964) 1.
- 14 F.P. Dwyer und R.S. Nyholm, *J. Proc. R. Soc. N.S. Wales*, **78** (1944) 266.
- 15 S.I. Miller, G.R. Ziegler und R. Wieleseck, *Org. Synth.*, **45** (1965) 86.
- 16 H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, *Liebigs Ann. Chem.*, **563** (1949) 54.
- 17 J.H. Wotiz, C.A. Hollingsworth und R.E. Dessy, *J. Org. Chem.*, **20** (1955) 1545.
- 18 H. Straub, K.P. Zeller und H. Leditschke, in *Houben Weyl: Methoden der organischen Chemie*, Bd. XIII/2b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1974, S. 67.