

Preliminary Communication

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe

IL *. Darstellung eines Cyclopentadienylrhodium-bis(carben)- Komplexes aus $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{SiMe}_3)_2]$ **

Ulrich Schubert und Steffen Seebald

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 30. September 1993)

Abstract

Reaction of $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiMe}_3)_2$ with two equivalents of butyllithium in THF, followed by addition of *N*-methyl-2-chloropyridinium tetrafluoroborat gives the bis(carbene) complex $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}=\text{NMe}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})_2$. A mechanism is proposed involving a sequence of deprotonation, substitution and Me_3SiCl elimination steps, starting with the known anionic complex $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{SiMe}_3)_2]$.

Key words: Silyl; Rhodium; Cyclopentadienyl; Carbene

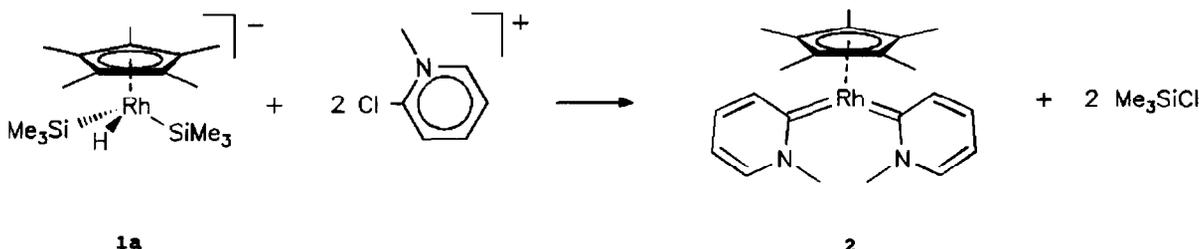
Anionische Silyl- und Stannyl-Komplexe sind als Synthesebausteine äußerst interessant, da sie meist relativ einfach darzustellen sind und in vielen Fällen gleiche Produkte ergeben wie dianionische Komplexe [2]. So konnten wir beispielsweise zeigen, daß durch Reaktion der Komplexe $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{SiMePh}_2]^-$ oder $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{SnPh}_3]^-$ mit organischen geminalen Dihalogeniden oder kationischen Halo-

geniden unter Chlorsilan- oder Chlorstannan-Abspaltung die Carben-Komplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CR}_2$ oder $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{CR}_2$ dargestellt werden können [3].

Eine wichtige Erweiterung dieser neuen Synthesemethode ist von anionischen Komplexen zu erwarten, die neben dem Silyl- oder Stannyl-Liganden noch einen weiteren reaktiven Liganden enthalten, z.B. einen Hydrid- oder zusätzliche Silyl- oder Stannyl-Liganden. Bekannte Komplexe dieser Art sind $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{SiR}_3)_2]^-$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) [4], $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{SiR}_3)_2]^-$ [5] oder $[\text{dppe}(\text{CO})\text{Fe}(\text{H})_2\text{SiR}_3]^-$ [6]. Das einzige bisher bekannte Beispiel der Umsetzung derartiger Komplexe mit Dihalogeniden ist die Darstellung des Carbin-Komplexes $(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)\text{Cr}=\text{CNMe}_2$ aus $[(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{SnPh}_3)_2]^-$ und $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CCl}_2]^+$ [7].

Wir berichten in dieser Arbeit über erste Versuche, Carben-Komplexe ausgehend von $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{SiR}_3)_2]$ (**1a**: R = Me; **1b**: R = Et) darzustellen. In Anlehnung an die Literaturvorschrift [4] wird **1** durch Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiR}_3)_2$ mit Butyllithium in THF dargestellt. Beim äquimolaren Einsatz der Base verläuft die Deprotonierung nur unvollständig, dagegen entstehen bei etwa doppelter Menge an Butyllithium die Komplexe **1** quantitativ. Für die weiteren Umsetzungen wurden die so erhaltenen Lösungen der Komplexe **1** direkt umgesetzt, sie enthalten also noch überschüssige Base. Versuche die anionischen Komplexe **1** in Substanz zu isolieren, schlugen fehl.

Eine der wichtigsten Nebenreaktionen bei der Umsetzung anionischer Silyl- und Stannyl-Komplexe sind Elektronentransfer-Reaktionen, die u.a. zur Bildung der entsprechenden Hydrido-Silyl- oder Hydrido-Stannyl-Komplexe führen. Derartige Reaktionen lassen sich etwas einschränken, wenn man die Lösung des anionischen Komplexes zur Lösung des Reaktionspartners



Correspondence to: Dr. U. Schubert.

* XLVIII. Mitteilung s. Ref. 1.

** Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

tropft [8]. Gibt man eine THF-Lösung von **1b** bei -78°C zu einer Suspension von *N*-Methyl-2-chlorpyridinium-tetrafluorborat in Toluol, beobachtet man beim Erwärmen auf -20°C nur Braunfärbung des Reaktionsgemisches und weitgehende Rückbildung von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)_2$.

Die entsprechende Umsetzung des *Trimethylsilyl*-Derivats **1a** zeigt hingegen einen völlig anderen Verlauf. Nach 3h bei -20°C nimmt das zuvor gelbbraune Gemisch eine intensiv rote Farbe an. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt, daß diese neben wenig $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiMe}_3)_2$ und geringen Mengen alkylsubstituierter Nebenprodukte hauptsächlich den Rhodium-Carben-Komplex **2** enthält.

Der thermolabile Komplex konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden. Beim Versuch, die entstandenen Nebenprodukte durch Ausfällen, durch fraktionierte Kristallisation oder durch Säulenchromatographie abzutrennen, tritt schnelle Zersetzung ein.

Der Strukturvorschlag für **2** stützt sich auf die NMR-spektroskopischen Daten des Produktes, die aber eindeutig die Bildung eines Rhodium-Carben-Komplexes belegen. Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** erscheinen die Banden der vier Ringprotonen des Pyridinyliden-Liganden im Vergleich zum Tetrafluorborat-Salz um *ca.* 3 ppm hochfeldverschoben als einzelne Multipletts zwischen 6.03 ppm und 4.56 ppm. Das Signal der stickstoffgebundenen Methylgruppe erfährt ebenfalls eine Verschiebung um *ca.* 0.9 ppm zu höherem Feld. Das Auftreten dieser Resonanzen bei höherem Feld weist auf eine erhöhte Elektronendichte im Pyridinyliden-Liganden und eine Aufhebung des aromatischen Charakters im Ringsystem hin. Es finden sich keine Signale, die auf die Bildung eines Hydrido- oder SiMe_3 -substituierten Komplexes hinweisen. Die Integration der Protonen-Signale des Cp^* -Liganden und der Protonen des Pyridinyliden-Restes belegt eindeutig die Anwesenheit zweier Carben-Liganden im Komplex.

Einen direkten Beweis für das Vorliegen eines Rhodium-Carben-Komplexes liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum. Ein stark tieffeldverschobenes Signal bei 252.0 ppm muß den Carbenkohlenstoff-Atomen zugeordnet werden. Durch Spin-Spin-Kopplung zwischen dem ^{103}Rh -Kern und dem ^{13}C -Isotop ist es zu einem Dublett mit $^1J(\text{RhC})$ von 53.8 Hz aufgespalten.

Die Bildung eines *Bis*(carben)-Komplexes ist überraschend. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse muß angenommen werden, daß sich **1b** zunächst in bekannter Weise unter Abspaltung von LiBF_4 und Me_3SiCl zum *Mono*(carben)-Komplex $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{SiMe}_3)(\text{C}=\text{NMe}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})$ umsetzt. Diese

nicht beobachtbare Zwischenstufe könnte anschließend durch die im Reaktionsgemisch anwesende überschüssige Base erneut deprotoniert werden. Der so gebildete anionische Carben-Silyl-Komplex könnte mit unumgesetztem Pyridinium-Salz zum *Bis*(pyridinyliden)-Komplex **2** reagieren.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß **2** nur bei Verwendung des *Trimethylsilyl*-Derivats **1a**, nicht aber aus dem *Triethylsilyl*-Derivats **1b** gebildet wird. Wir haben früher am Beispiel der anionischen Stannyl-Komplexe $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{SnPh}_3]^-$ gezeigt, daß der Verlauf der Umsetzungen dieser Komplexe durch sterische Effekte stark beeinflusst wird [3,9]. Radikalische Reaktionen treten bevorzugt in Konkurrenz zu Substitutionsreaktionen auf, wenn der Angriff eines Nucleophils am elektrophilen Zentrum aus sterischen Gründen erschwert ist. Vermutlich schirmen bei der Umsetzung von **1** die größeren *Triethylsilyl*-Liganden das Rhodium-Atom gegenüber einem elektrophilen Angriff zu stark ab. Bei der Reaktion von **1a** scheint dagegen die sterische Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern noch ausreichend gering zu sein, so daß die Substitutions-Reaktion erfolgreich mit der Elektronentransfer-Reaktion konkurrieren kann.

Carben-Komplexe mit dem CpRh -Fragment wurden von Erker *et al.* [10] und Werner *et al.* dargestellt [11]. Die ^{13}C -Resonanzen und $^1J(\text{RhC})$ -Kopplungskonstanten der Carbenkohlenstoff-Atome dieser Komplexe liegen bei 254–279 ppm bzw. 46–56 Hz. Die gute Übereinstimmung mit den von uns gefundenen Werten für **2** ist ein zusätzlicher Beleg für die Identität des Carben-Komplexes.

Experimentalteil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Zur Säulenchromatographie, die mit einer Säule 50×1 cm durchgeführt wurde, wurde Kieselgel der Firma Woelm (mesh 0.063–0.200 mm) verwendet, das vorher unter Erwärmen im Hochvakuum von Sauerstoff und anhaftender Feuchtigkeit befreit und unter Stickstoff aufbewahrt wurde.

Verwendete Geräte: ^1H -NMR und ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 (H: 200.1 MHz, C: 50.3 MHz).

Darstellung von $\text{Cp}^\text{Rh}(\text{C}=\text{NMe}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})_2$*
(2)

In leichter Abwandlung der in Ref. 4 gegebenen Vorschrift wird eine Lösung von 77 mg (0.20 mmol) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiMe}_3)_2$ [4] in 0.5 ml THF bei -78°C tropfenweise mit einer 1.6 M Lösung von LiBu in Hexan (0.25 ml, 0.40 mmol) versetzt. Das Reaktions-

gemischt wird innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 1 h gerührt. Im Verlauf der Umsetzung färbt sich die anfangs farblose Mischung gelb. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle ergibt, daß der Komplexe **1a** in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben [4] überein.

Die Lösung von **1a** gibt man tropfenweise zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 95 mg (0.44 mmol) $[\text{ClC}=\text{NMe}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}]\text{BF}_4$ in 2 ml Toluol und rührt das Reaktionsgemisch erst 2 h bei -78°C , dann weitere 3 h bei -20°C , wobei das ursprünglich gelbbraune Gemisch eine intensiv rote Farbe annimmt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abtrennen von unlöslichen Bestandteilen wird die Lösung im Vak. zur Trockne eingeeengt.

NMR-spektroskopisch läßt sich die Bildung von **2** als Hauptprodukt der Umsetzung nachweisen. Versuche zur Abtrennung von **2** von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiMe}_3)_2$ und Nebenprodukten durch Ausfällen, durch fraktionierte Kristallisation oder durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel blieben erfolglos. $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3 , -20°C): $\delta = 6.03$, 5.53 , 4.89 , 4.56 (m, 8H, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$), 3.40 (s, 6H, NMe), 1.55 (s, 15H, CMe). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , -20°C): $\delta = 252.0$ (d, C_{Carben} , $^1J(\text{RhC}) = 53.8$ Hz), 130.2 , 116.3 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$), 99.3 (d, C_5Me_5 , $^1J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz), 51.2 (s, NMe), 10.9 (s, CMe).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, der Degussa AG und Wacker GmbH für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 M. Knorr, Th. Stährfeldt, P. Braunstein, G. Reinhard, P. Hauenstein, B. Mayer, U. Schubert, S. Khan und H.D. Kaez, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 U. Schubert, in N. Auner und J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry*, VCH, Weinheim, 1993, S. 205.
- 3 U. Kirchgäßner, H. Piana und U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 2228; J. Schubert, S. Mock und U. Schubert, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 657.
- 4 J. Ruiz, B.E. Mann, C.M. Spencer, B.F. Taylor und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 1963.
- 5 W. Jetz und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1159, 1647; J. Schubert, *Dissertation* Universität Würzburg, 1992.
- 6 U. Schubert, S. Gilbert und M. Knorr, *J. Organomet. Chem.*, **454** (1993) 79.
- 7 J.T. Liu, G.P. Hagen und J.E. Ellis, *Organometallics*, **2** (1983) 1145.
- 8 S. Seebald, B. Mayer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **462** (1993) 225.
- 9 U. Schubert und J. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **434** (1992) 169.
- 10 G. Erker, M. Mena, U. Hoffmann, B. Menjón und J.L. Petersen, *Organometallics*, **10** (1991) 291.
- 11 P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Angew. Chem.*, im Druck.