

- [2] H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, Chem. Ber. 110, 2695 (1977).
[3] H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, H. J. Korte, Angew. Chem. 91, 444 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 415 (1979).
[4] Raumgruppe P2₁/n, $a = 11.376(3)$, $b = 15.045(5)$, $c = 12.497(4)$ Å, $\beta = 100.81(3)$, $Z = 4$; Vierkreisdiffraktometerdaten, $R = 3.4\%$.
[5] B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, Chem. Ber. 113, 226 (1980).
[6] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, E. Janßen, Angew. Chem. 88, 853 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 783 (1976).

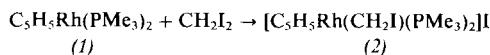
Umwandlung eines Iodmethyl(phosphan)- in einen Methylenphosphoran-Komplex: Beispiel einer nucleophil-katalysierten Isomerisierungsreaktion^[1]

Von Rainer Feser und Helmut Werner^[*]

Professor Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

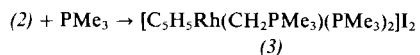
Das stark ausgeprägte Lewis-basische Verhalten von C₅H₅Rh(PMe₃)₂ (1) lässt sich für die Synthese von kationischen Hydrido-, Alkyl-, Acyl- und Halogeno-Komplexen des Typs [C₅H₅RhR(PMe₃)₂]⁺ (R = H, Me, Et, MeCO, PhCO, Cl, I etc.) nutzen^[2]. Wir haben nun versucht, auch einen kationischen Iodmethyl-Komplex herzustellen. Eine solche Verbindung mit einem carbenoiden Liganden sollte auf einfache Weise in Kationen des Typs [C₅H₅Rh(CH₂L)(PMe₃)₂]²⁺ (L = PR₃, NR₃) sowie [C₅H₅Rh(CH₂X)(PMe₃)₂]⁺ (X = Halogen, OCH₃ etc.) umwandelbar sein. Bisher wurden Ylid-Komplexe entweder durch Umsetzung eines geeigneten Substrats mit freiem Ylid^[3] oder eines Methylen-Komplexes mit einem Nucleophil erhalten^[4].

Die Synthese des Iodmethylbis(phosphan)-Komplexes (2) gelingt durch die rasch und eindeutig verlaufende Reaktion von (1) mit Diiodmethan:

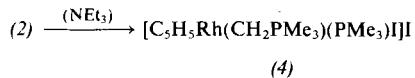


Das Produkt ist ein farbloser, in polaren organischen Solventien mäßig löslicher Feststoff. In CH₃NO₂ und CH₃OH ist (2) mehrere Tage stabil, während in Dimethylsulfoxid eine rasche Umsetzung zu [C₅H₅RhI(PMe₃)₂]I erfolgt.

Die Labilität der Kohlenstoff-Iod-Bindung in (2) wird durch die Reaktionen mit verschiedenen Nucleophilen bestätigt. Mit Trimethylphosphan entsteht nach 30 h bei Raumtemperatur in Nitromethan praktisch quantitativ der dikationische Methylenphosphoran-Komplex [C₅H₅Rh(CH₂PMe₃)(PMe₃)₂]²⁺:



Unter gleichen Bedingungen beobachtet man mit Triphenylphosphan keine Reaktion. Mit Triethylamin entsteht nicht die (3) entsprechende Verbindung des Stickstoff-Ylids CH₂NET₃, sondern überraschend die zu (2) isomere Verbindung (4).



Für diese Umwandlung ist das Anion offensichtlich ohne Bedeutung. Das aus (2) und [CPh₃]BF₄ erhaltene [C₅H₅Rh(CH₂I)(PMe₃)₂]BF₄ reagiert unter Einwirkung von NEt₃ ebenfalls glatt zum Ylid-Komplex [C₅H₅Rh(CH₂PMe₃)(PMe₃)I]BF₄.

Daß nicht nur neutrale, sondern auch anionische Nucleophile die Isomerisierung (2) → (4) katalysieren, zeigt die Reaktion von (2) mit NaOMe in Methanol. Statt des erwarteten Substitutionsprodukts [C₅H₅Rh(CH₂OMe)(PMe₃)₂]I (das auf anderem Wege zugänglich ist^[5]) bildet sich quantitativ (4). Mit der weicheren Base SMe⁻ entsteht ein Gemisch von [C₅H₅Rh(CH₂SMe)(PMe₃)₂]I (5) und [C₅H₅Rh(SMe)(CH₂PMe₃)(PMe₃)I] (6); die letztgenannte Verbindung ist – wie ein unabhängiger Versuch zeigt – das Produkt einer raschen Folgereaktion von (4) mit NaSMe.

Die Synthese eines Methylenphosphoran-Metallkomplexes aus einem Phosphan-Metallkomplex und Dihalogenmethan ist nicht neu. So führt die Umsetzung von Co(PMe₃)₄ mit CH₂Cl₂ zu (Me₃PCH₂)₂CoCl₂^[6] und die von Pt(PPh₃)₄ mit CH₂Cl₂ zu cis-[(Ph₃P)₂Pt(CH₂PPh₃)Cl]I^[7]. Klein und Hammer^[6] postulieren als wichtigen Schritt bei ihrer Eintopfsynthese von (Me₃PCH₂)₂CoCl₂ die Bildung eines Halo-

Tabelle 1. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten von (2)–(6), in CD₃NO₂ [δ -Werte, TMS int. (¹H) bzw. 85% H₃PO₄ ext. (³¹P); J in Hz].

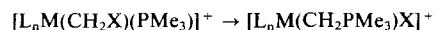
Komplex	C ₅ H ₅	RhPMe ₃	CH ₂	CPMe ₃	SMe	RhPMe ₃	CPMe ₃
(2)	5.67 d × t $J_{\text{RhH}} = 0.4$, $J_{\text{PH}} = 1.2$	1.75 d × vt $J_{\text{RhH}} = 0.9$ $J_{\text{PH}} = 1.2$	3.13 d × t $J_{\text{RhH}} = 3.5$, $J_{\text{PH}} = 5.3$				
(3)	5.90 t $J_{\text{PH}} = 1.1$	1.73 d × vt $J_{\text{RhH}} = 0.8$	1.10 d × d × t $J_{\text{RhH}} = 2.0$, $J_{\text{PH}} = 12.0$, $J_{\text{PP}} = 4.8$	1.90 d $J_{\text{PH}} = 13.2$		5.9 d × d $J_{\text{RhP}} = 129.5$, $J_{\text{PP}} = 7.4$	36.5 d × t $J_{\text{RhP}} = 4.5$, $J_{\text{PP}} = 7.4$
(4)	5.63 d × d $J_{\text{RhH}} = 0.4$, $J_{\text{PH}} = 1.5$	1.80 d × d $J_{\text{RhH}} = 0.8$, $J_{\text{PH}} = 11.2$	[a]	1.90 d $J_{\text{PH}} = 13.2$		9.6 d × d $J_{\text{RhP}} = 132.5$, $J_{\text{PP}} = 10.4$	38.5 d × d $J = 6.0$, $J' = 10.4$ [b]
(5)	5.63 d × t $J_{\text{RhH}} = 0.4$, $J_{\text{PH}} = 1.2$	1.72 d × vt $J_{\text{RhH}} = 1.0$	2.37 d × t $J_{\text{RhH}} = 2.4$, $J_{\text{PH}} = 5.0$		2.13 s		
(6)	5.47 d $J_{\text{PH}} = 1.6$	1.60 d × d $J_{\text{RhH}} = 0.8$, $J_{\text{PH}} = 11.2$	[a]	1.80 d $J_{\text{PH}} = 13.2$	1.92 d × d $J_{\text{RhH}} = 1.6$, $J_{\text{PH}} = 0.5$	15.3 d × d $J_{\text{RhP}} = 140.6$, $J_{\text{PP}} = 8.5$	34.5 „t“ $J_{\text{RhP}} = J_{\text{PP}} = 8.5$

[a] Das Signal für die CH₂-Protonen verschwindet aufgrund mehrerer Kopplungen im Untergrundrauschen; [b] Zuordnung der Kopplungskonstanten zu J_{RhP} und J_{PP} ist nicht möglich.

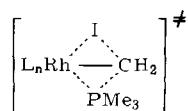
[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. R. Feser
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

genmethyl(phosphan)-Komplexes, der sehr rasch über [Co(CH₂PMe₃)(PMe₃)₂Cl] als weitere, nicht isolierte Zwischenstufe zu dem Produkt reagiert.

Durch unsere Untersuchungen ist eine entsprechende Sequenz



jetzt erstmals bewiesen. Bemerkenswert bei der Umwandlung (2) → (4) erscheint die Wanderung einer der beiden Trimethylphosphan-Gruppen vom Rhodium zum Kohlenstoff des Carbenoid-Liganden. Bei Umsetzungen der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhR}(\text{PMe}_3)_2]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeCO}$ etc.) sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen hatten wir bisher in keinem Fall die Dissoziation einer $\text{Rh}-\text{PMe}_3$ -Bindung nachweisen können^[2,5]. Die Möglichkeit deutet sich damit an, daß die Isomerisierung (2) → (4) intramolekular verläuft, wobei ein Vierzentren-Übergangszustand



(gebildet unter Mitwirkung des Katalysators) plausibel wäre.

Eingegangen am 9. Juni 1980 [Z 615]

- [1] Basische Metalle, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienpenden der BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. Herrn A. Höhn danken wir für experimentelle Mitarbeit. – 24. Mitteilung: H. Werner, B. Juthani, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] H. Werner, R. Feser, W. Buchner, Chem. Ber. 112, 834 (1979).
- [3] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1976).
- [4] W. K. Wong, W. Tam, J. A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 101, 5440 (1979); zit. Lit.
- [5] R. Feser, unveröffentlicht.
- [6] H. F. Klein, R. Hammer, Angew. Chem. 88, 61 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 42 (1976).
- [7] J. R. Moss, J. C. Spiers, J. Organomet. Chem. 182, C 20 (1979).

Einfaches und übersichtliches Verfahren zur Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen^[**]

Von Johann Plank, Doris Riedel und Wolfgang A. Herrmann^[*]

In unseren Untersuchungen über den säure-induzierten Aufbau dreikerniger Methyldien-Rhodium-Cluster aus dem Methylen-Komplex $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ^[1] und die glatt verlaufende, spontane Bildung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Rh}_3\text{-}(\mu\text{-CO})_3$ aus dem $\mu\text{-Hydrido-Komplex }[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-Rh}_2(\text{CO})_3\text{H}]$ BF_4^- zeigten wir, daß die Aktivierung basischer Molekülzentren eine leistungsfähige Alternativmethode zur Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen ist^[2]. Wir berichten jetzt über die Synthese einer einfachen zweikernigen Rhodium-Verbindung, die aus ihrer einkernigen Vorstufe weder durch thermische noch lichtinduzierte Reaktionen zugänglich ist.

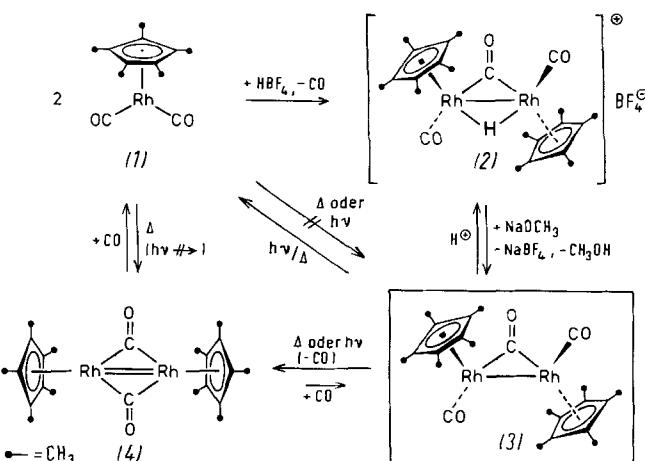
Einwirkung von Tetrafluoroborsäure auf Diethylether-Lösungen von Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (1) ergibt in rasch und vollständig verlaufenden Fällungsreaktionen ein salzartiges, thermisch bis ca. 85 °C stabiles, außerordentlich baseempfindliches dunkel-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. J. Plank, D. Riedel
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

[**] Metallocarbonyl-Synthesen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa Hanau und der Hoechst AG unterstützt. – 5. Mitteilung: W. A. Herrmann, H. Biersack, J. Organometal. Chem. 191, 397 (1980).

braunes Komplexsalz, das sich aufgrund seiner Eigenschaften (Tabelle 1) als kationischer $\mu\text{-Hydrido-Komplex (2)}$ ausweist (Schema 1). Das intermediäre Auftreten des Protonierungsprodukts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2\text{H}]$ BF_4^- bei der Bildung von (2) legen unabhängige Protonierungsversuche^[3] in n -Pantan und ähnliche Reaktionen des mit (1) verwandten Cobalt-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ nahe, an dem Werner et al. eine Vielfalt überraschender Sekundärreaktionen des einkernigen Hydrido-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]$ BF_4^- beobachteten^[3].

Die hervorstechendste Eigenschaft der in Nitromethan löslichen Verbindung (2) ist ihre ausgeprägte Neigung zur Deprotonierung, die mit basischen Lösungsmitteln (Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril) langsam und unübersichtlich, mit Natriummethanolat/Methanol indessen sofort und quantitativ abläuft (Schema 1). Dabei wird der bisher kurioserweise unbekannte violettrete Neutralkomplex (3) isoliert (Tabelle 1).



Schema 1

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Rhodium-Komplexe (2) und (3).

(2): Dunkelbraunes, bei Raumtemperatur unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbares Pulver, Zers. ab ca. 85 °C (Fp > 240 °C, geschlossene Kapillare). Gut löslich und stabil in Nitromethan. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2 , 21.6 °C, $c = 3.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l): $A = 137 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ IR (νCO ; cm^{-1}): 2010 vs. 1836 s (KBr) [a]; 2022 vs. 1834 vs. (CH_3NO_2); 2026 vs. 1839 vs. (CH_2Cl_2). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz; CD_3NO_2 , -25 °C): $\delta = 2.03$ (s, 30 H), -10.40 (t, 1 H; $J_{\text{HH},\text{H}} = 19.2$ Hz)

(3): Karminrotes Pulver oder violettrete, lichtempfindliche Nadeln; bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß mehrere Tage an Luft haltbar. Sintert bei 141-143 °C (geschlossene Kapillare) unter schwacher Gasentwicklung und Bildung von tieflauem (4). Gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und Benzol; Äquivalentleitfähigkeit (THF, 21.6 °C, $c = 2.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l): $A = 1.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ (Nichtelektrolyt). IR (νCO ; cm^{-1}): 1947 vs. 1794 vs. (KBr); 1952 vs. 1791 vs. (THF); 1951 vs. 1778 vs. (CH_2Cl_2). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz; [D_6]-THF, -10 °C): $\delta = 1.91$ (s, „s“); MS (12 eV; T_Q 140 °C, T_E 110 °C): $m/e = 560$ (M^+ , 11%), 532 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 100), 504 ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 4), 476 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 1), 373 ($(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}^+$, 82)

[a] IR-Spektren von an Luft bereiteten KBr-Preßlingen zeigen neben den νCO -Absorptionen von (2) bereits die CO-Banden von (3).

Nach den Daten in Tabelle 1 hat (3) die gleiche Struktur wie die analoge, im Fünfring unsubstituierte Cyclopentadienyl-Verbindung^[4]. Der Komplex (3) zerfällt sowohl thermisch (150 °C, 1 h) als auch photochemisch (Tetrahydrofuran (THF), 0 °C, Hg-Hochdrucklampe, $\lambda > 300$ nm) unter Carbonyl-Eliminierung zu (1) und dem zweifach carbonyl-verbrückten Derivat (4). Maillis et al. erhielten (4) durch Erhitzen von (1) (80-85 °C/10-20 Torr)^[5], nicht aber durch dessen Bestrahlung. Die Normaldruck-Carbonylierung von (4) ergibt neben wenig (3) im wesentlichen das Edukt (1).