

Basische Metalle, LVI¹⁾

Reaktionen von (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I)-Komplexen mit Dihalogen- und Trihalogenmethanen

Wilfried Paul und Helmut Werner *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. August 1984

Durch Reaktion von $C_5Me_5Rh(CO)_2$ und $C_5Me_5Rh(CO)L$ ($L = PMe_3, PMe_2Ph, P(OMe)_3$) mit Dihalogen- und Trihalogenmethanen werden (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-Komplexe mit CH_2X und CHX_2 ($X = Cl, Br, I, CN$) als Liganden synthetisiert. Die Umsetzungen von $[C_5Me_5RhCH_2I(L)I]$ ($L = CO, PMe_3$) mit $NaOCH_3$, PMe_3 und PPh_3 verlaufen teilweise unter Substitution (Bildung z. B. von $[C_5Me_5RhCH_2OMe(PMe_3)I]$ und $[C_5Me_5Rh(CH_2PPh_3)(PMe_3)I]X$), teilweise aber auch unter Spaltung der Rh–C-Bindung. $[C_5Me_5RhCH_2I(CO)I]$ reagiert mit $CH_2(PPh_3)_2$ zu dem cyclischen Ylid-Komplex $[C_5Me_5RhCH_2PPh_2CH_2PPh_2(I)I]$.

Basic Metals, LVI¹⁾

Reactions of (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I) Complexes with Dihalo- and Trihalomethanes

$C_5Me_5Rh(CO)_2$ and $C_5Me_5Rh(CO)L$ ($L = PMe_3, PMe_2Ph, P(OMe)_3$) react with dihalo- and trihalomethanes to give (pentamethylcyclopentadienyl)rhodium complexes containing CH_2X and CHX_2 ($X = Cl, Br, I, CN$) as ligands. The reactions of $[C_5Me_5RhCH_2I(L)I]$ ($L = CO, PMe_3$) with $NaOCH_3$, PMe_3 , and PPh_3 lead in some cases to substitution (e.g., formation of $[C_5Me_5RhCH_2OMe(PMe_3)I]$ and $[C_5Me_5Rh(CH_2PPh_3)(PMe_3)I]X$), in some cases to cleavage of the Rh–C bond. $[C_5Me_5RhCH_2I(CO)I]$ reacts with $CH_2(PPh_3)_2$ to form the cyclic ylide complex $[C_5Me_5RhCH_2PPh_2CH_2PPh_2(I)I]$.

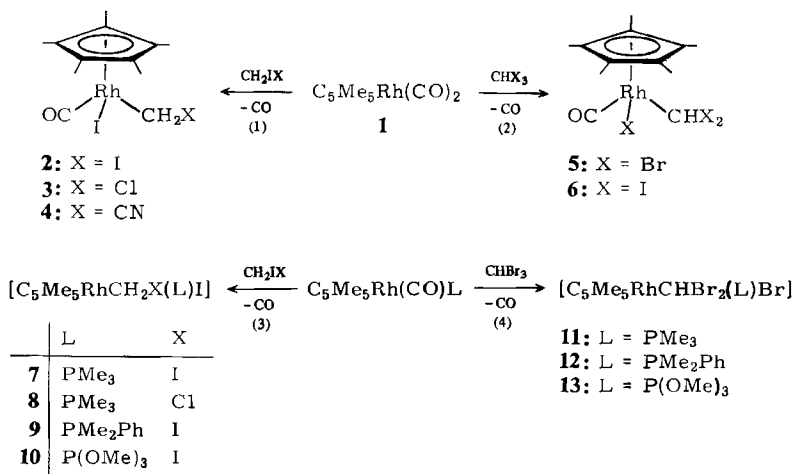
Von den Cyclopentadienylrhodium(I)-Komplexen des Typs C_5H_5RhLL' reagieren $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ und $C_5H_5Rh(CO)PMe_3$, nicht jedoch $C_5H_5Rh(CO)_2$ mit CH_2I_2 unter oxidativer Addition bzw. oxidativer Substitution^{2–4)}. Im Fall der Dicarbonylverbindung ist die Metall-Basizität offensichtlich zu gering, so daß auch eine Protonierung zu einem Hydridometall-Kation $[C_5H_5RhH(CO)_2]^+$ nicht gelingt⁵⁾. Bei Ersatz des C_5H_5 - durch den C_5Me_5 -Liganden sollte die Elektronendichte am Rhodium zunehmen und sich damit auch die Möglichkeit zur Addition eines Elektrophils eröffnen. Dies ist tatsächlich der Fall. Wie Kang und Maitlis gezeigt haben⁶⁾, reagiert $C_5Me_5Rh(CO)_2$ (**1**) bereitwillig mit Methyljodid, wobei über die vermutete Primärstufe $[C_5Me_5RhCH_3(CO)_2]I$ die Neutralverbindung $[C_5Me_5RhCOCH_3(CO)I]$ entsteht.

Die vorliegende Arbeit ist der Frage gewidmet, wie sich **1** gegenüber Di- und Trihalogenmethanen verhält und ob durch nachfolgende Substitution der erwarteten Produkte Ylidrhodium-Komplexe zugänglich sind. Eine kurze Mitteilung über einige der Resultate ist bereits erschienen⁷⁾.

Synthese von Carbenoid-Komplexen mit Rh – CH₂X- und Rh – CHX₂-Bindungen

Die Dicarboxylverbindung **1** reagiert bereits bei Raumtemperatur mit CH₂I₂, CH₂ICl und CH₂ICN. Im Gegensatz zu der Umsetzung mit CH₃I⁶⁾ wird dabei eine CO-Gruppe verdrängt, und es bilden sich die Carbenoid-Komplexe **2–4**. Bei diesen handelt es sich um orangerote, wenig luftempfindliche Feststoffe, die mit Ausnahme gesättigter Kohlenwasserstoffe in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.

Gegenüber CH₂Br₂ und CMe₂Br₂ ist die Verbindung **1** inert. Obwohl sich die Bindungsenergien C – I und C – Br nur um 67 kJ/mol unterscheiden⁸⁾, liegt der Dicarboxyl-Komplex selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit Dibrommethan bzw. 2,2-Dibrompropan in Ether/Pentan (1 : 1) unverändert vor. Er setzt sich dagegen bereitwillig mit Bromoform und Iodoform um. Mit CHBr₃ entsteht nahezu quantitativ die gelbbraune, kristalline Dibrommethyl-Verbindung **5**. Die Reaktion von **1** mit CHI₃ ergibt einen violetten Feststoff, der laut ¹H-NMR-Spektrum ein 1 : 1-Gemisch von [C₅Me₅RhCHI₂(CO)I] (**6**) und [C₅Me₅Rh(CO)I₂]⁹⁾ ist. Auch bei Variation des Lösungsmittels und Erniedrigung der Reaktionstemperatur ändert sich dieses Ergebnis nicht. Versuche, das Gemisch säulenchromatographisch zu trennen, hatten lediglich Zersetzung der beiden Komponenten zur Folge.



Die im Vergleich zu **1** noch nucleophileren Halbsandwich-Verbindungen C₅Me₅Rh(CO)L (L = PMe₃, PMe₂Ph, P(OMe)₃) reagieren erwartungsgemäß sehr rasch mit CH₂I₂ bzw. CH₂ICl. Nach Gl. (3) bilden sich die Komplexe **7–10**, die in Form orangeroter bis dunkelroter, luftempfindlicher Kristalle isoliert werden. Unter N₂ bzw. Ar sind sie unterhalb 10 °C über Wochen stabil. Ein im NMR-Rohr ausgeführtes Experiment zeigt, daß **7** auch aus C₅Me₅Rh(C₂H₄)PMe₃¹⁰⁾ und CH₂I₂ bei Raumtemperatur in C₆D₆ erhältlich ist. Durch Reaktion von C₅Me₅Rh(CO)L mit CHBr₃ entstehen die Verbindungen **11–13**, von denen diejenige mit L = PMe₂Ph (**12**) bisher stets als Öl anfiel und noch nicht analysenrein isoliert werden konnte. Auch im Fall der Komplexe **11** und **13** gestalt

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe 2 – 14, in C_6D_6 (^1H : δ in ppm, int. TMS; ^{31}P : δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz)

Komplex	δ	C_3Me_5 J_{RhH}	J_{PH}	δ	$\text{PR}_3/\text{P}(\text{OR})_3$ J_{RhH}	J_{PH}	δ	CH_2/CH J_{RhH}	J_{PH}	J_{HH}	δ	$\text{PR}_3/\text{P}(\text{OR})_3$ J_{RhP}
2	1.54 (d)	0.4					2.89 (dd)	3.6		5.2		
							4.63 (dd)	1.2		5.2		
3	1.59 (d)	0.4					3.99 (dd)	1.8		5.6		
							5.38 (dd)	4.2		5.6		
4	1.61 (s) ^{a)}						1.60 (m) ^{a)}					
							2.54 (dd)	2.7		13.9		
5	1.40 (d)	0.3					6.83 (d)	1.5				
6	1.75 (d)	0.5					5.73 (br, s)					
7	1.63 (dd)	0.4	2.8	1.47 (dd)	0.8	10.4	3.62 (ddd)	3.7	2.0	5.8	2.96 (d)	153.3
							3.90 (ddd)	1.0	7.0	5.8		
8	1.69 (dd)	0.3	2.8	1.46 (dd)	0.9	10.5	4.53 (ddd)	4.4	1.4	6.6	3.49 (d)	156.3
							4.93 (ddd)	1.7	8.6	6.6		
9 ^{b)}	1.77 (dd)	0.3	2.9	1.77 (dd) ^{e)}	1.0	5.0	2.35 (ddd)	0.2	0.8	2.8	8.11 (d)	152.5
				1.89 (dd) ^{e)}	1.0	5.0	3.62 (ddd)	1.4	5.6	2.8		
10	1.70 (dd)	0.4	4.4	3.60 (d)		11.0	3.70 (dd) ^{d)}	2.0		5.6	128.08 (d)	248.6
							4.30 (ddd)	1.2	6.6	5.6		
11 ^{e)}	1.77 (d)		3.4	1.57 (dd)	0.8	11.6	2.00 (dd)	0.7	5.6			
12	1.37 (dd)	0.4	3.2	1.53 (dd) ^{f)}	1.0	4.0	6.67 (dd)	1.0	7.6		7.54 (d)	153.3
				1.40 (dd) ^{f)}	1.0	4.0						
13	1.56 (d)		4.7	3.44 (d)		10.9	6.76 (dd)	1.1	8.8		125.30 (d)	245.6
14 ^{g)}	1.65 (dd)	0.5	2.2	1.36 (dd)	0.9	10.4	4.17 (ddd)	4.8	0.3	3.1	5.51 (d)	163.7
							4.72 (ddd)	2.1	7.7	3.1		

a) Signale teilweise überlagert, daher Kopplungskonstanten nicht zu bestimmen. – b) In $[\text{D}_2]\text{Aceton}$. – c) 2 Signale für diastereotopie CH_3 -Gruppen; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.52 (m, 2H) und 8.03 (m, 3H). – d) J_{PH} nicht auflösbar, da teilweise von Signal der $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Protonen überlagert. – e) In $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$. – f) 2 Signale für diastereotopie CH_3 -Gruppen; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.50 (m). – g) $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.12 (s).

tete sich die Reindarstellung schwierig*). Es gilt allgemein, daß die Komplexe mit der Ligandeneinheit $\text{Rh}-\text{CHX}_2$ in Lösung *labiler* als die Halogenmethylrhodium-Verbindungen sind und dabei u. a. zu $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{L})\text{X}_2]$ reagieren. Ob dabei ein Carben CHX auftritt, läßt sich nicht entscheiden; die Versuche, ein solches Teilchen durch Cyclohexen oder Methylvinylether abzufangen, führten zu keinem Erfolg.

Die NMR-Daten der im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellten $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}$ -Komplexe **2**–**13** sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Die ^1H -NMR-Spektren der Monohalogenmethyl-Verbindungen zeigen für die diastereotopen Protonen der CH_2X -Gruppe 2 Signale, die sich nicht nur in ihrer chemischen Verschiebung, sondern auch in ihren PH- und RhH-Kopplungskonstanten deutlich unterscheiden. Wie früher schon diskutiert¹¹⁾, weist dieser Befund in Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Stanley* und *Baird*¹²⁾ auf eine Einschränkung der freien Drehbarkeit um die $\text{Rh}-\text{C}$ -Bindung hin. Charakteristisch für die Dihalogenmethyl-Verbindungen ist die im ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** beobachtete starke Tieffeldverschiebung des Signals des CHBr_2 -Kohlenstoffatoms (δ 34.63), das um mehr als 23 bzw. 14 ppm gegenüber dem Signal von freiem Bromoform bzw. freiem Dibrommethan verschoben ist^{13,14)}. Der Einfluß des elektronenreichen Metalls kommt hier zur Geltung.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **2**, **5** und **7**, in C_6D_6 (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	δ C_5Me_5	J_{RhC}	δ C_5Me_5	δ CH_2/CH	J_{RhC}	δ CO	J_{RhC}
2	104.57 (br, s)		9.52 (s)	22.80 (d)	35.9	188.50 (d)	80.5
5	106.29 (d)	4.6	9.13 (s)	34.63 (d)	36.4	186.78 (d)	73.7
7	127.93 (dd) ^{a)}	3.7	9.55 (d) ^{b)}	6.77 (dd) ^{c)}	35.3	^{d)}	

^{a)} $J_{\text{PC}} = 24.3$ Hz. – ^{b)} $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz. – ^{c)} $J_{\text{PC}} = 16.9$ Hz. – ^{d)} $\delta(\text{PCH}_3)$ 15.69 (d), $J_{\text{PC}} = 32.4$ Hz.

Reaktionen mit Nucleophilen

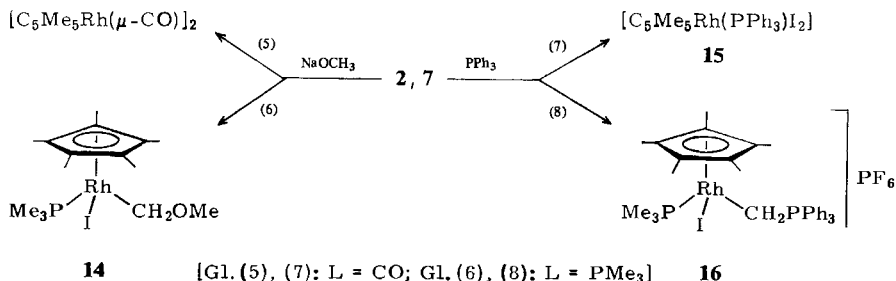
Die bereits früher von uns beschriebenen Iodmethyl-Verbindungen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)_2]\text{X}^{2,4)}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})]\text{X}^{4)}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}]^{3,11)}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]^{4)}$ enthalten ausnahmslos eine labile $\text{C}-\text{I}$ -Bindung und reagieren sowohl mit anionischen als auch mit neutralen Nucleophilen zu entsprechenden Carbenoid- bzw. Ylidorhodium(III)-Komplexen. Um zu prüfen, ob auch die nach Gl. (1) und (3) dargestellten Verbindungen sich ähnlich verhalten, wurden beispielhaft die Komplexe **2** und **7** mit NaOMe , PMe_3 und PPh_3 umgesetzt.

Überraschenderweise nehmen die Reaktionen von **2** und von **7** mit NaOMe einen völlig unterschiedlichen Verlauf (Schema 1). Während **7** analog wie die entsprechende $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}$ -Verbindung¹¹⁾ mit Natriummethoxid unter Substitution zu **14** reagiert, bildet sich bei der Einwirkung von NaOMe auf **2** der Zweikernkomplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$. Auch bei der Umsetzung von **2** mit NaOH in $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$ unter Phasentransfer-Katalyse (analog wie für die Isomerisierung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}]$ zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)]$ -

*) Es ist hier ähnlich wie bei der Cyclopentadienyl-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCHBr}_2(\text{PMe}_3)\text{Br}^{11)}$ zu empfehlen, nur den in Lösung schwimmenden Anteil des Produkts abzutrennen und auf die Aufarbeitung des an der Gefäßwand haftenden Anteils zu verzichten.

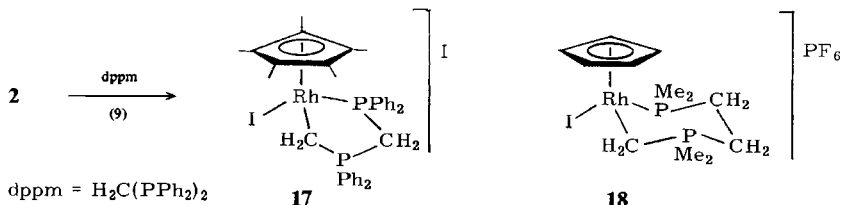
I_2]^{3,11)} beschrieben) entsteht als einziges isolierbares Produkt $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$. Offensichtlich bewirkt die Anwesenheit einer starken Base die Spaltung sowohl der Rh-CH₂I- als auch der Rh-I-Bindung, so daß das verbleibende $C_5Me_5Rh(CO)$ -Fragment sich unter Dimerisierung stabilisiert.

Schema 1



Die Umsetzung von **2** mit einer äquimolaren Menge PMe₃ führt zu einem Ligandenaustausch und zur Bildung von **7**. Mit einem Überschuß an Trimethylphosphan entsteht aus **2** ein Produktgemisch, das vermutlich den zu $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)I]I$ analogen (Pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-Komplex enthält. Eine Trennung oder eine genaue Charakterisierung der einzelnen Komponenten des Gemisches gelang jedoch nicht. Bei der Reaktion von **2** mit PPh₃ bildet sich sowohl in Benzol als auch in Nitromethan die Dihalogenometallverbindung **15**, die bereits von Maitlis und Mitarbb. aus $[C_5Me_5RhI_2]$ und Triphenylphosphan synthetisiert wurde⁹⁾. Über den Verbleib der CH₂-Gruppe ist (auch bei NMR-spektroskopischer Kontrolle des Reaktionsverlaufs) keine Aussage möglich. Bei der Einwirkung von CH₂I₂ auf $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PPh_3$ ¹⁵⁾ entsteht ebenfalls **15** als einziges C_5Me_5Rh -haltiges Reaktionsprodukt. Aus **7** und PPh₃ erhält man erwartungsgemäß den salzartigen Ylid-Komplex $[C_5Me_5Rh(CH_2PPh_3)(PMe_3)I]I$, der nach Umfällen mit NH₄PF₆ als PF₆-Salz **16** isoliert wird. Die orangefarbenen Kristalle sind nur wenig luftempfindlich und in polaren organischen Solvenzien wie Nitromethan oder Aceton gut löslich.

Einen interessanten Verlauf nimmt die Reaktion von **2** mit Bis(diphenylphosphino)methan (dppm). Hierbei erfolgt die Verdrängung der CO-Gruppe und die Substitution des C-gebundenen Iodids. Es entsteht ein hellroter, wenig luftempfindlicher Feststoff **17**, der nur in CH₂Cl₂ und DMSO gut löslich ist. Elementaranalysen, Leitfähigkeitswert und spektroskopische Daten stützen den in Gl. (9) angegebenen Strukturvorschlag. Charakteristisch ist vor allem die unterschiedliche Aufspaltung der beiden Signale



im ^{31}P -NMR-Spektrum, von denen das eine (von der RhPPh_2 -Gruppe) eine Rh-P-Kopplung von 144.4 Hz, das andere (von der $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_2$ -Gruppe) eine solche von nur 4.5 Hz besitzt. Die Verbindung **17** kann dem Metallaheterocyclus **18** an die Seite gestellt werden, der aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{dmpe})]\text{PF}_6$ ($\text{dmpe} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$) durch basenkatalysierte Isomerisierung erhältlich ist¹⁶⁾. Für **18** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor¹⁷⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln, dem *Fonds der Chemischen Industrie* zusätzlich für ein Doktoranden-Stipendium (für W. P.). Frau Dr. G. Lange sind wir für Massenspektren, Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl für Elementaranalysen sowie Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.-P. Kneis für NMR-Messungen zu aufrichtigem Dank verbunden. Die Firmen BASF und DEGUSSA unterstützten die durchgeführten Arbeiten durch wertvolle Chemikalienspenden, wofür wir ebenfalls sehr herzlich danken.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ (**1**)⁶⁾, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, PMe_2Ph , $\text{P}(\text{OMe})_3$)^{18,19)} und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPh}_3$ ¹⁵⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian T 60, EM 360, XL 100 und Bruker WH 90. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan. – Analytische Daten der dargestellten Komplexe s. Tab. 3.

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{X}(\text{CO})\text{I}]$ (2**–**4**):** Eine Lösung von 133.2 mg (0.45 mmol) **1** in 3 ml Pentan/1 ml Ether wird mit 0.1 ml CH_2IX ($\text{X} = \text{I}$: 1.24 mmol; $\text{X} = \text{Cl}$: 1.37 mmol; $\text{X} = \text{CN}$: 1.38 mmol) versetzt. Nach 1–2 h Rühren bei Raumtemp. bildet sich unter CO-Entwicklung ein orangefarbener Niederschlag, der filtriert und solange mit Pentan gewaschen wird, bis die Waschlösung farblos abläuft. Ausb. 156 mg (65%) für **2**; 86 mg (43%) für **3**; 160 mg (82%) für **4**. – **2**: Schmp. 106°C (Zers.). – **3**: Schmp. 139°C (Zers.). MS: m/e , bez. auf ^{35}Cl (I_r) = 442 (2%; M^+), 414 (1; $\text{M}^+ - \text{CO}$), 393 (18; $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$), 365 (100; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhI}^+$), 237 (61; $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{Rh}^+$). – **4**: Schmp. 113°C (Zers.). MS: m/e (I_r) = 433 (1%; M^+), 405 (12; $\text{M}^+ - \text{CO}$), 393 (2; $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CN}$), 365 (100; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhI}^+$), 306 (23; $\text{M}^+ - \text{I}$), 278 (74; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{CN}^+$), 237 (86; $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{Rh}^+$).

Reaktion von **1 mit CHX_3 ($\text{X} = \text{Br}$, I):** Zu einer Lösung von 112.0 mg (0.38 mmol) **1** in 10 ml Pentan werden 0.35 ml (4.0 mmol) CHBr_3 bzw. 157.5 mg (0.40 mmol) CHI_3 gegeben. Es bildet sich sofort ein feinkristalliner Niederschlag, der filtriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Während $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCHBr}_2(\text{CO})\text{Br}]$ (**5**) in analysenreiner Form erhalten wird, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts von **1** und CHI_3 das Vorliegen eines Gemisches von ca. 60% $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{CO})\text{I}]$ (**6**) und ca. 40% $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_2]$. Der Versuch einer säulenchromatographischen Trennung (Al_2O_3 , Akt.-Stufe IV, C_6H_6) hatte nur Zersetzung zur Folge. Ausb. an **5**: 156 mg (79%). Schmp. 43°C (Zers.).

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{X}(\text{PMe}_3)\text{I}]$ (7**, **8**):** Eine Lösung von 116.0 mg (0.34 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_3$ in 3 ml Ether wird tropfenweise mit 0.1 ml (1.24 mmol) CH_2I_2 bzw. 0.1 ml (1.37 mmol) $\text{CH}_2\text{I}\text{Cl}$ versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. fast vollständig entfernt und 3 ml Pentan zugegeben. Nach Abkühlen auf -78°C bilden sich rote Kristalle, die filtriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 141 mg (70%) für **7** bzw. 123 mg (74%) für **8**. – **7**: Schmp. 98°C (Zers.). MS: m/e

(I_r) = 582 (1%; M^+), 492 (10; $C_5Me_5RhI_2^+$), 455 (70; $M^+ - I$), 441 (80; $M^+ - CH_2I$), 365 (100; $C_5Me_5RhI^+$), 314 (1; $C_5Me_5Rh(PMe_3)^+$), 237 (42; $C_5Me_4CH_2Rh^+$). – 8: Schmp. 148°C (Zers.). MS: m/e , bez. auf ^{35}Cl (I_r) = 490 (3%; M^+), 441 (100; $M^+ - CH_2Cl$), 365 (99; $C_5Me_5RhI^+$), 237 (30; $C_5Me_4CH_2Rh^+$).

Tab. 3. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

		Summenformel (Molmasse)	Analysen		
			C	H	Rh
2	(Carbonyl)(iodmethyl)iido(pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)	$C_{12}H_{17}I_2ORh$ (534.0)	Ber. 26.99 Gef. 27.49	3.21 3.48	19.27 19.83
3	(Carbonyl)(chlormethyl)iido(pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)	$C_{12}H_{17}ClIORh$ (442.5)	Ber. 32.57 Gef. 32.83	3.87 3.81	23.26 22.58
4	(Carbonyl)(cyanmethyl)iido(pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)	$C_{13}H_{17}INORh$ (433.1)	Ber. 36.05 Gef. 36.22	3.96 4.08	23.76 ^{a)} 23.87
5	Bromo(carbonyl)(dibrommethyl)(pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)	$C_{12}H_{16}Br_3ORh$ (518.9)	Ber. 27.78 Gef. 28.35	3.11 3.32	19.83 19.88
7	(Iodmethyl)iido(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium(III)	$C_{14}H_{26}I_2PRh$ (582.1)	Ber. 28.89 Gef. 28.75	4.50 4.74	17.68 17.13
8	(Chlormethyl)iido(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium(III)	$C_{14}H_{26}ClIPRh$ (490.6)	Ber. 34.28 Gef. 34.75	5.34 5.45	20.98 20.49
9	(Dimethylphenylphosphan)(iodmethyl)iido(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)	$C_{19}H_{28}I_2PRh$ (644.1)	Ber. 35.43 Gef. 35.36	4.38 4.13	15.98 16.08
10	(Iodmethyl)iido(trimethylphosphit)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)	$C_{14}H_{26}I_2O_3PRh$ (630.0)	Ber. 26.69 Gef. 27.01	4.16 4.27	16.33 16.72
11	Bromo(dibrommethyl)(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium(III)	$C_{14}H_{25}Br_3PRh$ (567.0)	Ber. 29.66 Gef. 30.00	4.44 4.30	18.15 17.93
13	Bromo(dibrommethyl)(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphit)rhodium(III)	$C_{14}H_{25}Br_3O_3PRh$ (615.0)	Ber. 27.34 Gef. 28.09	4.10 4.38	16.73 16.40
14	Iodo(methoxymethyl)(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhodium(III)	$C_{15}H_{29}IOPRh$ (486.1)	Ber. 37.10 Gef. 37.64	6.01 6.26	21.17 20.72
16	Iodo(pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-[(triphenylphosphonio)methyl]-rhodium(III)-hexafluorophosphat	$C_{32}H_{41}F_6IP_3Rh$ (862.4)	Ber. 44.57 Gef. 44.42	4.79 4.99	11.93 11.69
17	[[[(Diphenylphosphino)methyl]-diphenylphosphonio- P^+ methyl]-iodo(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-iodid	$C_{36}H_{39}I_2P_2Rh$ (890.4)	Ber. 48.56 Gef. 48.87	4.42 4.35	11.56 11.26

a) N: Ber. 3.23; Gef. 3.17.

Darstellung von $[C_5Me_5RhCH_2I(PMe_2Ph)I]$ (9): Eine Lösung von 25.7 mg (0.06 mmol) $C_5Me_5Rh(CO)PMe_2Ph$ in 2 ml Ether wird mit 50 μ l (0.62 mmol) CH_2I_2 versetzt und 5 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein rotbrauner, öliges Rück-

stand, der aus Aceton/Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 30 mg (73%). Schmp. 58°C (Zers.). – MS: m/e (I_r) = 644 (1%; M^+), 503 (43; $M^+ - CH_2I$), 492 (30; $C_5Me_5RhI_2^+$), 376 (2; $C_5Me_5Rh(PMe_2Ph)^+$), 365 (100; $C_5Me_5RhI^+$), 237 (52; $C_5Me_4CH_2Rh^+$).

Darstellung von $[C_5Me_5RhCH_2I(P(OMe)_3)I]$ (10): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 190.3 mg (0.49 mmol) $C_5Me_5Rh(CO)P(OMe)_3$ und 0.1 ml (1.24 mmol) CH_2I_2 , analog wie für 7, 8 beschrieben. Ausb. 127 mg (41%). Schmp. 105°C (Zers.). – MS: m/e (I_r) = 630 (1%; M^+), 503 (70; $M^+ - I$), 492 (21; $C_5Me_5RhI_2^+$), 489 (63; $M^+ - CH_2I$), 365 (99; $C_5Me_5RhI^+$), 362 (7; $C_5Me_5RhP(OMe)_3^+$), 237 (100; $C_5Me_4CH_2Rh^+$).

Darstellung der Komplexe $[C_5Me_5RhCHBr_2(L)Br]$ (11–13): Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 0.27 mmol $C_5Me_5Rh(CO)L$ ($L = PMe_3$: 91.9 mg; $L = PMe_2Ph$: 109.2 mg; $L = P(OMe)_3$: 105.3 mg) in 6 ml Pentan wird tropfenweise mit 0.2 ml (2.29 mmol) $CHBr_3$ versetzt. Für $L = PMe_3$ wird nach 5 min Rühren der gebildete gelbe Niederschlag filtriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Für $L = PMe_2Ph$ und $P(OMe)_3$ wird nach 15 min Rühren das Solvens und überschüssiges $CHBr_3$ i. Hochvak. entfernt. Im ersteren Fall verbleibt ein hellbraunes Öl, das laut 1H -NMR-Spektrum neben $[C_5Me_5RhCHBr_2(PMe_2Ph)Br]$ (12) noch $[C_5Me_5Rh(PMe_2Ph)Br_2]$ enthält. Eine chromatographische Trennung (Al_2O_3 , Akt.-Stufe IV, C_6H_6) mißlang. Für $L = P(OMe)_3$ verbleibt ein orangeroter Feststoff, der mit wenig Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 130 mg (85%) für 11 bzw. 116 mg (70%) für 13. – 11: Schmp. 133°C (Zers.). MS: m/e , bez. auf ^{81}Br (I_r) = 489 (1%; $M^+ - Br$), 476 (2; $M^+ - CHBr$), 395 (52; $M^+ - CHBr_2$), 319 (87; $C_5Me_5RhBr^+$), 237 (100; $C_5Me_4CH_2Rh^+$). – 13: Schmp. 122°C (Zers.). MS: m/e , bez. auf ^{81}Br (I_r) = 618 (1%; M^+), 537 (2; $M^+ - Br$), 443 (29; $M^+ - CHBr_2$), 400 (7; $C_5Me_5RhBr_2^+$), 319 (100; $C_5Me_5RhBr^+$), 237 (89; $C_5Me_4CH_2Rh^+$).

Reaktion von 2 mit NaOH: Eine Lösung von 74.5 mg (0.14 mmol) 2 in 3 ml Benzol wird mit einer Lösung von 160 mg (4.0 mmol) NaOH in 2 ml Wasser versetzt. Nach Zugabe einer kleinen Menge $[NEt_3(CH_2Ph)]Cl$ (TEBA) wird das Zweiphasensystem 15 h kräftig gerührt. Da die beiden Phasen sich schlecht trennen, wird das Benzol i. Hochvak. abgezogen und die verbleibende wäßrige Lösung mit CH_2Cl_2 extrahiert. Der CH_2Cl_2 -Extrakt wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und danach i. Vak. zur Trockene gebracht. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan (20°C... – 78°C) erhält man dunkelblaue Kristalle, die 1H -NMR- und IR-spektroskopisch als $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$ ²⁰⁾ identifiziert werden. Ausb. 26 mg (70%).

Reaktion von 2 mit NaOMe: Eine Suspension von 130.0 mg (0.24 mmol) 2 in 5 ml Methanol wird mit einem Überschuß an frisch hergestelltem NaOMe (ca. 0.8 mmol) versetzt. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und die Pentan-Extrakte i. Vak. zur Trockne gebracht. Es verbleiben dunkelblaue Kristalle von $[C_5Me_5Rh(\mu-CO)]_2$. Ausb. 48 mg (75%).

Darstellung von $[C_5Me_5RhCH_2OMe(PMe_3)I]$ (14): Eine Lösung von 120.0 mg (0.21 mmol) 7 in 5 ml Methanol wird mit einem Überschuß von NaOMe (ca. 1 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 15 ml Ether extrahiert, die Lösung filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt. Beim Abkühlen auf – 78°C bilden sich rotbraune Kristalle, die filtriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 82 mg (80%). Schmp. 152°C. – MS: m/e (I_r) = 486 (29%; M^+), 441 (100; $M^+ - CH_2OMe$), 365 (99; $C_5Me_5RhI^+$), 238 (34; $C_5Me_5Rh^+$).

Darstellung von $[C_5Me_5Rh(PPh_3)I_2]$ (15): a) Eine Lösung von 89.6 mg (0.17 mmol) 2 und 44.0 mg (0.17 mmol) PPh_3 in 3 ml Benzol wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Es entsteht ein dunkelvioletter Niederschlag, der filtriert, mit Benzol und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 71 mg (56%).

b) Zu einer Lösung von 105.7 mg (0.20 mmol) $C_5Me_5Rh(C_2H_4)PPh_3$ in 4 ml Ether werden 0.1 ml (1.24 mmol) CH_2I_2 getropft. Nach 15 min Rühren wird der gebildete Niederschlag filtriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Charakterisierung erfolgt durch das 1H -NMR-Spektrum und das Massenspektrum⁹⁾. Ausb. 106 mg (70%).

Darstellung von $[C_5Me_5Rh(CH_2PPh_3)(PMe_3)IPF_6]$ (16): Eine Lösung von 120.0 mg (0.21 mmol) **7** in 3 ml Benzol wird mit 54.1 mg (0.21 mmol) PPh_3 versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein orangeroter Niederschlag, der filtriert, mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Der Niederschlag wird danach in 3 ml Methanol gelöst und die Lösung mit 100 mg (0.61 mmol) NH_4PF_6 versetzt. Der nach kurzem Rühren ausfallende gelbe Feststoff wird filtriert, mit wenig Methanol und N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 127 mg (70%). Zers.-P. 168 °C (DTA). – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 50 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – 1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 1.63$ (dd), $J_{RhH} = 0.6$, $J_{PH} = 10.6$ Hz, PMe_3 ; 1.70 (dd), $J_{RhH} = 0.4$, $J_{PH} = 3.6$ Hz, C_5Me_5 ; 2.70 (m), CH_2 ; 7.86 (m), C_6H_5 . – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 5.12$ (dd), $J_{RhP} = 137.0$, $J_{PP} = 4.5$ Hz, PMe_3 ; 34.69 (dd), $J_{RhP} = 3.0$, $J_{PP} = 4.5$ Hz, PPh_3 .

Reaktion von **2 mit PMe_3 :** Eine Lösung von 115.2 mg (0.22 mmol) **2** in 3 ml Benzol wird mit 21.9 μ l (0.22 mmol) PMe_3 versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Laut 1H -NMR-Spektrum liegt neben wenig **2** ausschließlich $[C_5Me_5RhCH_2I(PMe_3)]$ (**7**) vor.

Darstellung von $[C_5Me_5RhCH_2PPh_3CH_2PPh_3(I)]I$ (17): Eine Lösung von 111.0 mg (0.21 mmol) **2** in 5 ml Benzol wird mit 79.9 mg (0.21 mmol) $dppm$ versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete orangerote Niederschlag wird filtriert, mit Benzol und Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausb. 87 mg (47%). Zers.-P. 117 °C. – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 63 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – 1H -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 1.57$ (d), $J_{PH} = 3.4$ Hz, C_5Me_5 ; 1.80 (t), $J_{PH} = 4.2$ Hz, PCH_2P ; 2.74 (m), $RhCH_2P$; 7.77 (m), C_6H_5 . – ^{31}P -NMR ($[D_6]Dimethylsulfoxid$): $\delta = 47.14$ (dd), $J_{RhP} = 4.5$, $J_{PP} = 47.6$ Hz, $RhCH_2P$; 52.26 (dd), $J_{RhP} = 144.4$, $J_{PP} = 47.6$ Hz, RhP .

- 1) LV. Mitteil.: H. Werner, L. Hofmann, M. L. Ziegler und Th. Zahn, Organometallics, im Druck.
- 2) R. Feser und H. Werner, Angew. Chem. **92**, 960 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 940 (1980).
- 3) H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, J. Organomet. Chem. **219**, C29 (1981).
- 4) H. Werner, L. Hofmann, R. Feser und W. Paul, J. Organomet. Chem. **281**, 317 (1985).
- 5) H. Werner, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).
- 6) J. W. Kang und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **26**, 393 (1971).
- 7) H. Werner und W. Paul, J. Organomet. Chem. **236**, C71 (1982).
- 8) H. R. Christen, Grundlagen der Organischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Sauerländer-Diesterweg-Salle, Aarau-Frankfurt/Main 1977.
- 9) J. W. Kang, K. Moseley und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5970 (1969).
- 10) B. Klingert und H. Werner, Chem. Ber. **116**, 1450 (1983).
- 11) H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk und P. Thometzek, Chem. Ber. **118**, 261 (1985).
- 12) K. Stanley und M. C. Baird, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4292 (1975).
- 13) W. M. Litchman und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1400 (1968).
- 14) E. Brei\maier und W. Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopy, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 15) P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Martinelli, M. Benetti und S. Pucci, J. Organomet. Chem. **165**, 253 (1979).
- 16) H. Werner, L. Hofmann und W. Paul, J. Organomet. Chem. **236**, C65 (1982).
- 17) U. Schubert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18) H. Werner und B. Klingert, J. Organomet. Chem. **218**, 395 (1981).
- 19) H. Werner und B. Klingert, J. Organomet. Chem. **233**, 365 (1982).
- 20) A. Nutton und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **166**, C21 (1979).

[251/84]