

Synthese eines heteroatomstabilisierten Rhodiumcarbenkomplexes durch Reaktion von $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ mit (Butadien)zirconocen

Gerhard Erker^a, Rainer Lecht^a, Yi-Hung Tsay^b und Carl Krüger^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 26. Mai 1987

Synthesis of a Heteroatom-Stabilized Rhodiumcarbene Complex by Reaction of $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ with (Butadiene)zirconocene

(η^4 -Butadiene)zirconocene reacts at room temperature in toluene with $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ to give the metallacyclic [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{OC}=\text{})\text{Rh}(\text{CO})\text{Cp}$]rhodium carbene complex **5**. The structure of **5** was determined by X-ray analysis. The Rh-carbene unit $\text{Cp}(\text{CO})\text{Rh}=\text{C}(\text{R})\text{OM}$ is almost planar, featuring the $-\text{O}[\text{Zr}]$ and Cp groups in a *Z* orientation at the $\text{Rh}=\text{C}$ moiety [$\delta\text{Rh}-\text{C}(\text{carbene}) = 1.925(3)\text{\AA}$].

Carbenkomplexe des Rhodiums spielen vermutlich eine wichtige Rolle bei einer Reihe metallkatalysierter Synthesen organischer Verbindungen. Sie werden als Zwischenstufen bei vielen Cyclopropanierungsreaktionen diskutiert und treten möglicherweise als Intermediate bei Olefin-Metathesen aber auch bei Hydrosilylierungsreaktionen auf¹. Deshalb ist die gezielte Darstellung von Rhodiumcarbenkomplexen von Interesse.

Anders als bei den meisten Übergangsmetallen der rechten Seite des Periodensystems fanden Varianten von E. O. Fischers Reaktionssequenz zur $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O} \rightarrow \text{M}=\text{CR}(\text{OR}')$ -Umwandlung² praktisch keine Anwendung bei der Synthese von Carbenkomplexen des Rhodiums³. Neben einigen speziellen Beispielen⁴ wurde die Mehrzahl der bisher beschriebenen heteroatomstabilisierten Rh-Carbenkomplexe nach zwei von Lappert et al. eingeführten Verfahren synthetisiert⁵, nämlich der Umsetzung von geeigneten neutralen L_nRh -Fragmenten mit elektronenreichen Olefinen ($\text{R}_2\text{N}_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$) und der Reaktion nucleophiler L_nRh -Anionen mit Chlormethylenammonium-Kationen (Vilsmeier-Salze $\text{R}_2\text{N}=\text{CHCl}^+\text{Cl}^-$). Wir beschreiben hier die Synthese eines Rh-Carbenkomplexes durch Umwandlung eines Rhodiumcarbonyls.

Kürzlich haben wir eine Methode zur Darstellung von Carbenkomplexen aus Metallcarbonylen vorgestellt, die bereits in einigen Fällen Fischers Verfahren vorteilhaft ergänzt hat⁶. Dabei wird ein *in situ* generierter sehr reaktiver (η^2 -Alken)komplex eines oxophilen „frühen“ Übergangsmetallkomplexfragmente mit $1, \text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$ umgesetzt.

Durch Verknüpfung des π -gebundenen Olefinliganden mit dem Carbonylkohlenstoff des Metalcarbonyls (möglicherweise im Zuge einer konzertierten elektrocyclischen Ringschlußreaktion) wird ein metallacyclischer Metallocycarbonylkomplex gebildet. Als sehr vorteilhaft hat sich dabei die Verwendung des Reagenzes (η^2 -Butadien)zirconocen (**3**) erwiesen, das durch schnelle Gleichgewichtseinstellung aus dem stabilen (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen (**1**) bei Raumtemperatur bequem für präparative Reaktionen zur Verfügung steht⁷.

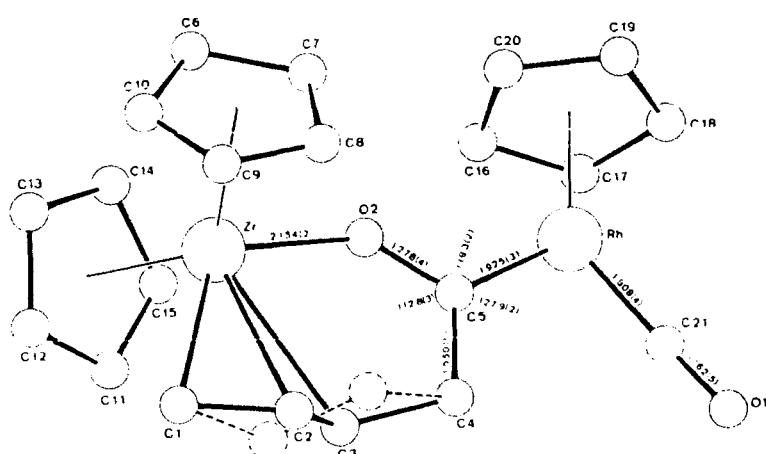
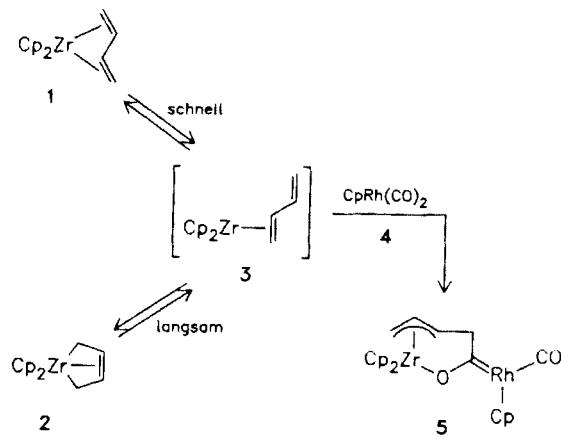


Abb. 1. Kristall-Strukturanalyse von **5**. Molekülgeometrie im Kristall und ausgewählte Bindungsabstände und Winkel. Die Zr-Allyl-Gruppierung ist bezüglich der Positionen von C(2) und C(3) fehlgeordnet (75:25)

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)rhodium (**4**) wurde mit einer äquimolaren Menge des (*s-trans*-/*s-cis*- η^4 -Butadien)zirconocen-Gleichgewichtsgemisches (**1**, **2**; 45:55) bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt. Wie schon bei anderen Beispielen beobachtet⁹, reagiert zunächst fast ausschließlich das (*s-trans*-Dien)metallocen-Isomer **1** ab. Durch die im Vergleich langsamere Umlagerung zum (*s-trans*-C₄H₆)-ZrCp₂-Isomer wird jedoch auch der (*s-cis*-Dien)MCp₂-Anteil des Reagenz ausgenutzt. Nach 2.5 h ist die Reaktion beendet. Nach üblicher Aufarbeitung wird der kristalline Zirconoxyrhodiumcarbenkomplex **5** isoliert.

Der Carbenkomplex **5** wurde durch eine Kristall-Strukturanalyse charakterisiert. Das Zirconiumzentrum in **5** ist pseudotetraedrisch koordiniert. An die gewinkelte Metalloceneinheit mit üblichen Strukturparametern ist ein verzerrter substituierter π -Allylligand koordiniert. Dieser zeigt eine Fehlordnung bezüglich der relativen Orientierung der η^3 -Allyleinheit zu den beiden chemisch verschiedenen η -Cyclopentadienylliganden, wie sie häufig bei zweikernigen (π -Allyl)zirconoxycarbenkomplexen dieses Typs beobachtet wurde⁶. Das trigonal-planare Carbenzentrum C(5) ist durch eine relativ kurze Bindung mit dem Sauerstoff O(2) verbunden. Bemerkenswert kurz ist der Bindungsabstand des Carbenkohlenstoffs C(5) zum Rh-Zentrum. Mit 1.925(3) Å weist **5** die unseres Wissens kürzeste bisher bekannte Rh—C-Bindung für einen Rhodiumcarbenkomplex auf⁸. Die Metallcarbeneinheit in **5** besitzt angenähert die für ein Heteroolefinsystem erwartete Geometrie. Die die formale Rh=C-Bindung umgebenden vier Gruppierungen O(2), C(4), C(21) und D(3) [Schwerpunkt des Cp-Ringes C(16)—C(20)] sind nahezu koplanar angeordnet [max. Abweichung von der Planarität: -0.09 Å für C(4)]. Das im Kristall als Fehlordnung vorliegende geometrische Isomer ist durch Z-Stellung der Substituenten Cp [C(16)—C(20)] und O(2)—[Zr] an der Rh=C(5)-Einheit charakterisiert.

Auch in Lösung finden wir nur ein Isomer des Zirconoxy-carbenkomplexes des Rhodiumcarbonyls⁹⁾. Es handelt sich bei 5 um ein Beispiel für eine sehr stabile Verbindung dieses Typs von Metalloxycarbenkomplexen. Anders als z. B. bei den analogen Cobaltcarbenkomplexen⁶⁾ kann hier keine Gleichgewichtseinstellung mit den Ausgangsmaterialien (η^4 -Butadien)zirconocen und $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ mehr festgestellt werden. Deshalb könnte sich 5 möglicherweise zum Einsatz in Reaktionen eignen, bei denen die Beteiligung von Carbenkomplexen des Rhodiums als Katalysatoren vermutet wird.

G. E. dankt der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Förderung. Prof. H. Bönnemann sind wir für die Überlassung einer Probe des Rhodiumcarbonyls zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Darstellung des (Butadien)zirconocen-Reagenzes siehe Lit. ^{7c)}.

(η -Cyclopentadienyl)carbonyl/zirconocenoxyl(1,3- η^3 -butadienyl)-carben]rhodium (**5**): Zu einer Lösung von 1.2 g (4.5 mmol) (η^4 -Butadien)zirconocen in 130 ml Toluol gibt man innerhalb von 10 min über einen dünnen Teflonheber tropfenweise eine Lösung von 1.2 g (5.4 mmol) $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ in 5 ml Toluol. Es wird 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend von einer geringen Menge eines nicht identifizierten braunschwarzen Niederschlags filtriert. Einengen i. Vak. bis zur Trübung und Abkühlen auf -30°C liefert den Carbenkomplex **5** als feinkristallinen gelbbraunen Feststoff (1.0 g, 46%), Schmp. 139°C . – IR ([D_6]Benzol): 1940 cm^{-1} (CO). – $400\text{-MHz}^1\text{H-NMR}$ ([D_6]Benzol, Zuordnung entsprechend Abb. 1): $\delta = 5.40, 5.32$ (Cp_2Zr), 5.53 [CpRh , $J(\text{Rh},\text{H}) =$

0.6 Hz], 1.64 (1s-H), 1.58 (1a-H), 4.99 (2-H), 4.59 (3-H), 3.80, 2.45 (4,4'-H); Kopplungskonstanten [Hz] des C_4H_6 -Fragments:
 $^2J(H,H) = 4.0$ (1s-H, 1a-H), 16.0 (4-H, 4'-H); $^3J(H,H) = 7.7$ (1s-H, 2-H), 14.4 (1a-H, 2-H), 16.0 (2-H, 3-H), 10.5 (3-H, 4'-H), 4.9 (3-H, 4-H); $^4J(H,H) = 1.4$ (1a-H, 3-H). — 75.5-MHz- ^{13}C -NMR ([D₆]-Benzol, Zuordnung entsprechend Abb. 1, Kopplungskonstanten in Hz): $\delta = 108.8, 108.4$ [$^1J(C,H) = 174/173$, Cp₂Zr], 88.4 [CpRh, $^1J(C,H) = 172$, $J(Rh,C) = 2.9$], 44.0 [C(1), $^1J(C,H) = 150$], 126.9 [C(2), $^1J(C,H) = 144$], 111.0 [C(3), $^1J(C,H) = 142$], 67.2 [C(4), $^1J(C,H) = 131$, $J(Rh,C) = 7.0$], 300.8 [Carben-C, $J(Rh,C) = 58.2$], 197.3 [CO, $J(Rh,C) = 104.3$].

C₂₁H₂₁O₂RhZr (499.5) Ber. C 50.49 H 4.24
Gef. C 50.86 H 4.63

Kristall-Strukturanalyse von 5: $C_{21}H_{21}O_2RhZr$, Molmasse 499.5, geeignete Kristalle aus Toluol, Kristallgröße $0.43 \times 0.47 \times 0.25$ mm, monoklin, $P2_1/c$, $a = 7.976(2)$, $b = 15.919(3)$, $c = 15.226(5)$ Å, $\beta = 98.21(2)^\circ$, $V = 1913.6$ Å 3 , $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.73$ gm $^{-3}$, $\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 13.95$ cm $^{-1}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer.

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente Temperatursaktoren U_{eq} (Å²) für 5

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
Rh	0.0832(1)	0.0448(1)	0.3418(1)	0.040
Zr	0.3247(1)	0.3032(1)	0.4868(1)	0.038
O1	-0.2560(4)	0.0719(2)	0.2373(3)	0.118
O2	0.2346(3)	0.1864(1)	0.4260(2)	0.052
C1	0.1795(5)	0.4355(2)	0.4483(3)	0.074
C2	0.0586(5)	0.3743(3)	0.4148(3)	0.053
C3	0.0783(6)	0.3182(3)	0.3522(3)	0.053
C4	-0.0100(4)	0.2357(2)	0.3350(2)	0.053
C5	0.1071(4)	0.1622(2)	0.3714(2)	0.041
C6	0.4153(7)	0.2545(7)	0.6408(4)	0.145
C7	0.2584(9)	0.2118(3)	0.6109(3)	0.090
C8	0.1342(6)	0.2689(4)	0.6004(3)	0.090
C9	0.202(1)	0.3433(4)	0.6243(4)	0.124
C10	0.3655(9)	0.3379(5)	0.6476(3)	0.113
C11	0.5018(5)	0.3430(4)	0.3656(3)	0.087
C12	0.5573(5)	0.3921(3)	0.4377(3)	0.080
.C13	0.6312(5)	0.3402(4)	0.5058(3)	0.085
C14	0.6173(5)	0.2576(3)	0.4735(4)	0.088
C15	0.5383(6)	0.2607(4)	0.3868(4)	0.093
C16	0.3517(5)	-0.0061(3)	0.3614(5)	0.090
C17	0.2577(5)	-0.0619(3)	0.3018(3)	0.072
C18	0.1354(5)	-0.0983(2)	0.3467(2)	0.057
C19	0.1573(6)	-0.0693(2)	0.4336(3)	0.066
C20	0.2881(6)	-0.0120(3)	0.4427(3)	0.077
C21	-0.1228(5)	0.0630(2)	0.2782(3)	0.068
C2A	0.1118	0.3793	0.3789	0.060
C3A	0.0178	0.3127	0.3949	0.060

tometer, Meßmethode $\Omega - 2\Theta$, $\sin \Theta / \lambda_{\max} = 0.7008$, 5885 gemessene Reflexe ($\pm h, +k, +l$), 5690 unabhängige Reflexe, davon 4413 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur (min. 0.882, max. 1.144), 226 verfeinerte Parameter, $R = 0.031$, $R_w = 0.037$. Positionen der Nicht-H-Atome durch Schweratommethode gefunden (C2, C3 fehlgeordnet 75/25), 16H-Atome von 21 aus Differenz-Fourieranalyse gefunden; Rest berechnet, aber nicht verfeinert*)

CAS-Registry-Nummern

1: 83780-93-2 / 2: 83780-95-4 / 4: 12192-97-1 / 5: 109530-91-8

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52471, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) ^{1a)} Übersicht: N. Petiniot, A. F. Noels, A. J. Anciaux, A. J. Hubert, P. Teyssie, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* **3** (1979) 421. — ^{1b)} M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **3** (1984) 53; M. P. Doyle, W. H. Tamblyn, V. Bagheri, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5094; A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petiniot, P. Teyssie, *ibid.* **45** (1980) 695. — ^{1c)} A. Demonceau, A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teyssie, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 945; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 688. — ^{1d)} A. J. Anciaux, A. Demonceau, A. F. Noels, A. J. Hubert, R. Warin, P. Teyssie, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 873. — ^{1e)} D. J. Cardin, M. J. Doyle, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 927. — ^{1f)} J. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **137** (1977) 293.
- 2) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **76** (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 580.
- 3) Ausnahme: P. T. Barger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **3** (1984) 278; vgl. auch: U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2171.
- 4) H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk, P. Thometzek, *Chem. Ber.* **118** (1985) 261; D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5870; H. C. Clark, K. J. Reimer, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2133; P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 760; P. R. Branson, R. A. Cable, M. Green, M. K. Lloyd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 364; P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagihara, *ibid.* **1972**, 993.
- 5) ^{5a)} M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pye, P. Terreros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2355; siehe auch: D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* **4** (1985) 1485, und Lit. ^{8a)}. — ^{5b)} M. F. Lappert, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 274; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 65, siehe auch Lit. ^{8b)}.
- 6) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7649; G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 584; G. Erker, T. Mühlenernd, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* **5** (1986) 402; G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) 45; G. Erker, U. Dorf, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* **6** (1987) 680; G. Erker, R. Lecht, R. Schlund, K. Angermann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **99** (1987) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 666; G. Erker, R. Lecht, C. Krüger, R. Schlund, H. Bönnemann, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C 75; G. Erker, R. Lecht, J. L. Petersen, H. Bönnemann, *Organometallics*, im Druck. Siehe auch: K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1145.
- 7) ^{7a)} G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1. — ^{7b)} H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1** (1982) 388. — ^{7c)} C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **4** (1985) 215; G. Erker, T. Mühlenernd, A. Rufinska, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 507.
- 8) ^{8a)} M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494; A. W. Coleman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. K. Maskell, J. H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) 173; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, J. Silvestre, R. Hoffmann, *Organometallics* **5** (1986) 1733. — ^{8b)} P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 68; B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, K. Turner, *ibid.* **1974**, 1591. — ^{8c)} M. Cowie, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 552; K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ishii, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2118.
- 9) Die M=C-Rotationsbarriere eines Rh-Carbenkomplexes wurde bestimmt: M. J. Doyle, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 679.

[165/87]