

JOM 23639

Ligandeneffekte bei der Synthese der Komplexe $\text{ClRh}(\overline{\text{P O}})(\text{P} \sim \text{O})$, $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ und $[\text{Rh}(\text{COD})(\overline{\text{P O}})][\text{BPh}_4]$

Ekkehard Lindner, Qinyan Wang, Hermann August Mayer und Armin Bader

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Februar 1993)

Abstract

The behaviour of the rhodium(I) complexes $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COE})_2]_2$ (**1**, COE = cyclooctene) and $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COD})]_2$ (**6**, COD = 1,5-cyclooctadiene) towards a series of ether-phosphines of the type $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ($\text{R} = \text{tBu}$ (**2a**), ^iPr (**2b**), Cy (**2c**), Ph (**2d**)) was examined. Complex **1** reacts with **2b,c** to give pure $\text{RhCl}(\overline{\text{P O}})(\text{P} \sim \text{O})$ (**4b,c**, $\overline{\text{P O}}$: η^2 -bonded O,P ligand; $\text{P} \sim \text{O}$: η^1 -P-bonded O,P ligand). In contrast, treatment of **1** with **2d** predominantly yields $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2]_2$ (**3d**), which may be photochemically converted into **4d**. In the presence of NaBPh_4 , the reaction of **1** with **2b,c** results in the formation of the bis(chelate) complex $\text{cis-}[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**5b,c**). **5d**, however, is only accessible by Cl^- abstraction from **4d**. Treatment of **6** with **2a–c** and NaBPh_4 affords $[(\text{COD})\text{Rh}(\overline{\text{P O}})][\text{BPh}_4]$ (**7a–c**), whereas **2d** gives $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2][\text{BPh}_4]$ (**8d**).

Zusammenfassung

Das Verhalten der Rhodium(I)-Komplexe $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COE})_2]_2$ (**1**, COE = Cycloocten) und $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COD})]_2$ (**6**, COD = 1,5-Cyclooctadien) gegenüber einer Reihe von Ether-Phosphanen des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ($\text{R} = \text{tBu}$ (**2a**), ^iPr (**2b**), Cy (**2c**), Ph (**2d**)) wurde untersucht. **1** reagiert mit **2b,c** ausschließlich zu den Komplexen $\text{RhCl}(\overline{\text{P O}})(\text{P} \sim \text{O})$ (**4b,c**, $\overline{\text{P O}}$: η^2 -gebundener O,P-Ligand; $\text{P} \sim \text{O}$: η^1 -P-gebundener O,P-Ligand). Aus **1** und **2d** entsteht dagegen überwiegend $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2]_2$ (**3d**), das sich photochemisch in **4d** überführen läßt. In Gegenwart von NaBPh_4 reagiert **1** mit **2b,c** zu den Bis(chelat)-Komplexen $\text{cis-}[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**5b,c**). **5d** hingegen ist lediglich aus **4d** durch Cl^- -Abstraktion mittels AgSbF_6 zugänglich. Die Umsetzung von **6** mit **2a–c** und NaBPh_4 ergibt $[(\text{COD})\text{Rh}(\overline{\text{P O}})][\text{BPh}_4]$ (**7a–c**), wohingegen **2d** zu $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2][\text{BPh}_4]$ (**8d**) führt.

1. Einleitung

Die Komplexbildungseigenschaften von Phosphanliganden sind bekannterweise stark abhängig vom sterischen Anspruch der Substituenten sowie von der Basizität des betreffenden Phosphoratoms [1,2]. Insbesondere sehr voluminöse Donorfunktionen geben Anlaß zu außergewöhnlichem Verhalten, das von der Ausbildung niedriger Koordinationszahlen bis hin zum vollständigen Verlust der Reaktivität reicht [3,4]. Solche Komplexe mit niedrigen Koordinationszahlen werden durch intramolekulare Solvatisierung mittels bifunktioneller O,P-Liganden stabilisiert [5].

Als Teil umfangreicher Untersuchungen zur Koordinationsschemie von Ether-Phosphanen werden in der vorliegenden Arbeit Ligandeneffekte bei der Synthese einer Reihe von (Ether-phosphan)rhodium(I)-Komplexen behandelt.

2. Resultate und Diskussion

Die Reaktivität von Ether-Phosphanen des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**2a–d**) gegenüber den dimeren Rhodium(I)-Komplexen $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COE})_2]_2$ (**1**) bzw. $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COD})]_2$ (**6**) zeigt eine starke Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphoratom (Schema 1).

Die stark basischen Phosphane **2b,c** führen bei der Umsetzung mit **1** in Aceton zur vollständigen Spaltung der Chloridbrücken und Verdrängung der Olefin-

Correspondence to: Prof. Dr. E. Lindner.

Liganden unter Bildung von $\text{RhCl}(\text{P} \sim \text{O})(\text{P} \sim \text{O})$ (**4b,c**). Verbindungen dieses Typs erlangten kürzlich Bedeutung als intramolekulare Solvens-Komplexe, die sich strukturell vom Wilkinson-Katalysator ableiten [6]. Während **2a** infolge des hohen sterischen Anspruchs der *t*-Butylgruppen nicht mit **1** reagiert, entsteht mit **2d** überwiegend das literaturbekannte Dimer $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2]_2$ (**3d**) [7] im Gemisch mit wenig **4d**. Durch UV-Bestrahlung in Aceton läßt sich **3d** quantitativ in **4d** überführen. Das Auftreten eines ABX-Musters in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **4b-d** beweist die unterschiedliche Koordinationsweise der beiden Ether-Phosphan-Liganden, wobei sich der fünfgliedrige O,P-Chelatring durch eine signifikante Tieffeldverschiebung zu erkennen gibt [8] (vgl. Tab. 1). In Übereinstimmung damit führt der Rh-O-Kontakt zu einer langwelligen Verschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ in den IR Spektren von **4b-d**. Die *cis*-Anordnung der beiden Phosphoratome ergibt sich aus der für Rhodium(I)-Verbindungen typischen $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten von 50.3 Hz [6,9].

Die Reaktion von **1** mit den O,P-Liganden **2b** bzw. **2c** in Gegenwart von NaBPh_4 , ermöglicht den Zugang

TABELLE 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CH_2Cl_2 , -30°C ; chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz) und $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ -Schwingungen (cm^{-1}) in den IR Spektren von **3-8**

Komplex	$^{31}\text{P}^a$		IR ^b $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$
	δ	$^1J(\text{RhP})$ $^2J(\text{PP})$	
3d	37.7	193.6	1103
4d ^c	59.4	190.5	1106
	45.0	208.8	1075
5b	78.0	198.2	1065
5d	56.7	200.2	1067
7a	62.2	139.3	1103
7b	57.0	146.3	1052
7c	47.9	144.8	1055
8d	15.6	140.7	1107

^a In CH_2Cl_2 . ^b In KBr. ^c In THF.

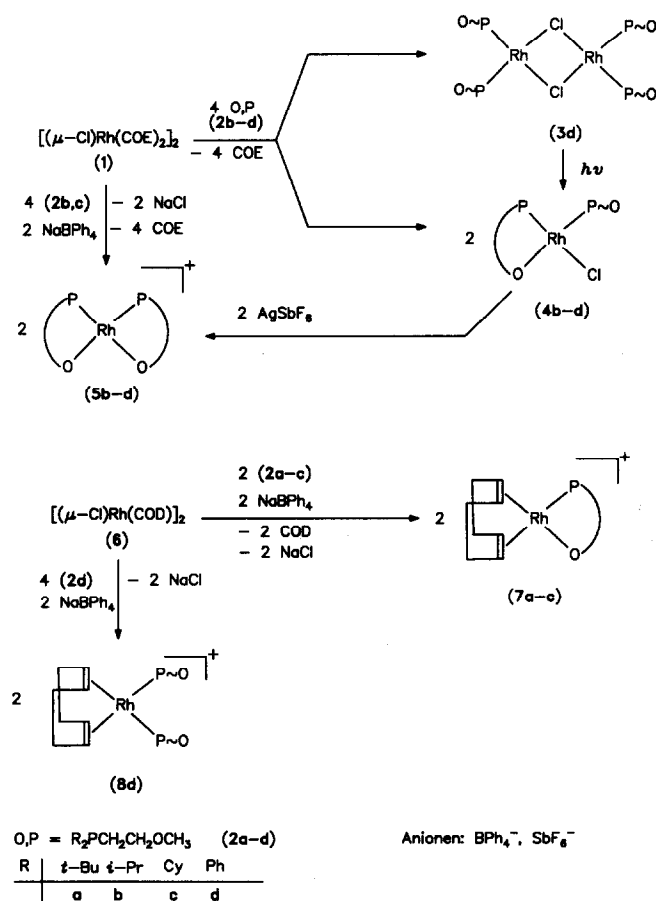
zu den kationischen Komplexen $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2][\text{BPh}_4]$ (**5b,c**). Die Verwendung von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**2d**) hingegen führt trotz des NaBPh_4 -Zusatzes nicht zum erwarteten Bis(chelat)-Komplex **5d**, der jedoch durch Chloridabstraktion von **4d** mit AgSbF_6 erhältlich ist.

Das unterschiedliche Verhalten der Phosphane **2a-d** gegenüber **1** läßt sich mit dem sterischen Anspruch der Substituenten am Phosphor ($\text{Ph} < {}^i\text{Pr} < \text{Cy} < {}^t\text{Bu}$) [10] sowie der Basizität der Liganden ($\text{Ph} < {}^t\text{Bu} < \text{Cy} < {}^i\text{Pr}$) [11] erklären. Dementsprechend verhindern die sperrigen *t*-Butylgruppen in **2a** die Koordination der O,P-Liganden in *cis*-Stellung und somit die Bildung von Komplexen des Typs **3-5** [3]. Im Falle von **2d** erfolgt aufgrund der geringen Basizität des Phosphor-Donors keine vollständige Spaltung der Chloridbrücken in **1**, so daß fast ausschließlich das Dimer **3d** und nur wenig Monomer **4d** entsteht.

Ligandeneffekte wurden auch bei der Umsetzung von $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COD})]_2$ (**6**) mit **2a-d** in Gegenwart von NaBPh_4 beobachtet. Die stärker basischen, jedoch voluminöseren Phosphane **2a-c** bilden die Komplexe **7a-c** [12], die sich selbst in Gegenwart von überschüssigem freiem Liganden nicht zu den entsprechenden Bis(phosphan)-Komplexen **8** umsetzen lassen. Sterisch wenig anspruchsvolles **2d** hingegen reagiert mit **6** unter Bildung von **8d**.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und waren Argon-gesättigt. Die Belichtungsversuche erfolgten unter Verwendung einer UV-Lampe (Fa. Heraeus Original Hanau TQ 150). Die Synthese der Verbindungen **1** [13], **2b-d** [9,14,15], **4b,c** [7,6], **5c** [16] und **6** [17] erfolgte nach Literaturvorschriften.



Schema 1.

3.1. Di(*t*-butyl)(2-methoxyethyl)phosphan (2a)

Die Darstellung von **2a** erfolgt analog zu bekanntem **2c** [14] aus 11.0 g (75.0 mmol) $t\text{-Bu}_2\text{PH}$, 30 ml (75.0 mmol) einer 2.5 n *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan und 7.05 g (75.0 mmol) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Ausbeute 9.8 g (64%). Sdp. 52–54°C/1.6 mbar. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, ppm, 243 K, 32.39 MHz): δ 20.2 (s). (Gef.: 64.65; H, 12.40; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 204, $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{OP}$ ber.: C, 64.67; H, 12.33%; Molmasse 204.29).

3.2. Di(μ -chloro)tetrakis[diphenyl(2-methoxyethyl)phosphan-P]dirhodium(I) (3d) und Chloro-cis-bis[diphenyl(2-methoxyethyl)phosphan-P,P',O']rhodium(I) (4d)

Eine Lösung von 72 mg (0.1 mmol) **1** in 10 ml Aceton wird bei 0°C mit 98 mg (0.4 mmol) **2d** versetzt und 10 min gerührt. Es entsteht eine Mischung aus **3d** [7] und **4d**. Zur Gewinnung von reinem **4d** wird das Reaktionsgemisch 1 h in einem Quarz-Schlenkrohr belichtet, das Lösungsmittel entfernt und zurückbleibendes **4d** mit kaltem (–60°C) *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute 46 mg (74%). Zers.-P. 77°C. (Gef.: C, 57.53; H, 6.00; Rh, 16.44; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 627, $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 57.48; H, 5.47; Rh, 16.41%; Molmasse 626.90).

3.3. cis-Bis[diisopropyl(2-methoxyethyl)phosphan-O,P]rhodium(I)-tetraphenylborat (5b)

Die Darstellung von **5b** erfolgt analog zu bekanntem **5c** [16] aus 72 mg (0.1 mmol) **1**, 70 mg (0.4 mmol) **2b** und 68 mg (0.2 mmol) NaBPh_4 . Ausbeute 50 mg (64%). Zers.-P. 67°C. (Gef.: C, 63.77; H, 9.00; Rh, 13.07; MS (FD, 60°C) 455 $[\text{Rh}(\text{O,P})_2]^+$. $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{BO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 65.12; H, 8.07; Rh, 13.28%; Molmasse 774.62).

3.4. cis-Bis[diphenyl(2-methoxyethyl)phosphan-O,P]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (5d)

Zu einer Lösung von 59 mg (0.1 mmol) **4d** in 5 ml THF gibt man unter Rühren bei –40°C eine solche von 35 mg (0.1 mmol) AgSbF_6 in 5 ml THF. Nach 10 min wird ausgefallenes AgCl abfiltriert (P4). **5d** ist sehr instabil und zersetzt sich beim Isolieren. MS (FD, 60°C) 591 $[\text{Rh}(\text{O,P})_2]^+$.

3.5. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe 7a–c

Zu einer Lösung von 49 mg (0.1 mmol) **6** und 68 mg (0.4 mmol) NaBPh_4 in 10 ml Aceton tropft man unter Rühren bei –40°C innerhalb 5 min eine solche von 0.2 mmol **2a–d** in 10 ml Aceton. Nach 3 h fällt man **7a–c** mit 100 ml Diethylether, filtriert (P4), wäscht mit 10 ml Diethylether und trocknet im Vakuum. (η^4 -1,5-Cyclooctadien[di(*t*-butyl)(2-methoxyethyl)phosphan-O,P]rhodium(I)-tetraphenylborat (**7a**))

Ausbeute 64 mg (87%). Zers.-P. 108°C. (Gef.: C, 68.93; H, 8.07; Rh, 13.66; MS (FD, 60°C) 415 $[\text{Rh}(\text{O,P})(\text{COD})]^+$. $\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{BOPRh}$ ber.: C, 70.31; H, 7.82; Rh, 14.01%; Molmasse 734.62).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien[diisopropyl(2-methoxyethyl)phosphan-O,P]rhodium(I)-tetraphenylborat (**7b**))

Ausbeute 60 mg (85%). Zers.-P. 104°C. (Gef.: C, 68.77; H, 7.36; Rh, 14.34; MS (FD, 60°C) 387 $[\text{Rh}(\text{O,P})(\text{COD})]^+$. $\text{C}_{41}\text{H}_{53}\text{BOPRh}$ ber.: C, 69.70; H, 7.57; Rh, 14.56%; Molmasse 706.56).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-O,P]rhodium(I)-tetraphenylborat (**7c**))

Ausbeute 51 mg (65%). Zers.-P. 87°C. (Gef.: C, 70.53; H, 8.13; Rh, 13.74; MS (FD, 60°C) 467 $[\text{Rh}(\text{O,P})(\text{COD})]^+$. $\text{C}_{47}\text{H}_{63}\text{BOPRh}$ ber.: C, 71.57; H, 8.05; Rh, 13.05%; Molmasse 788.71).

3.6. (η^4 -1,5-Cyclooctadienbis[diphenyl(2-methoxyethyl)phosphan-P]rhodium(I)-tetraphenylborat (8d))

Zu einer Lösung von 50 mg (0.1 mmol) **6** und 68 mg (0.2 mmol) NaBPh_4 in 20 ml Aceton tropft man innerhalb 5 min unter Rühren bei –40°C eine solche von 98 mg (0.4 mmol) **2d** in 10 ml Aceton. Nach 3 h wird von NaCl abfiltriert (P4). Das Filtrat engt man im Vakuum auf 10 ml ein und fällt das Produktgemisch mit 100 ml Diethylether aus. MS (FD, 60°C) 699 $[\text{Rh}(\text{O,P})_2(\text{COD})]^+$.

3.7. IR-, NMR-, Massenspektren und Mikroelementaranalysen

Massenspektren: Finnigan MAT 711 A (modifiziert von Fa. AMD). IR-Spektren: Bruker FT-IR-Spektrometer, Modell IFS 48. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenzen: 32.39 MHz; ext. Standard 1 proz. Phosphorsäure/Aceton- d_6). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien sind wir der Degussa AG zu Dank verpflichtet. Für ein Promotionsstipendium nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz dankt Q.W. dem Land Baden-Württemberg.

Literatur

- 1 J. Chatt, *Coord. Chem. Rev.*, **43** (1982) 337.
- 2 J.D. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, **383** (1990) 59.
- 3 C.E. Jones, B.L. Shaw und B.L. Turtle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 992.

- 4 K. Timmer, D.H.M.W. Thewissen und J.W. Marsman, *Recl. Trav. Chim., Pays-Bas*, 107 (1988) 248.
- 5 A. Bader und E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, 108 (1991) 27.
- 6 E. Lindner, Q.Y. Wang, H.A. Mayer, A. Bader, H. Kühbauch und P. Wegner, *Organometallics*, im Druck.
- 7 H. Werner, A. Hampp und B. Windmüller, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 169.
- 8 E. Lindner, R. Fawzi, H.A. Mayer, K. Eichele und W. Hiller, *Organometallics*, 11 (1992) 1033.
- 9 H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E.M. Peters, L. Walz und H. Georg, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1548.
- 10 T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1286.
- 11 T.T. Derencsényi, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 665.
- 12 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 761.
- 13 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 14 E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 59.
- 15 S. Meyer, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1987.
- 16 E. Lindner, Q.Y. Wang, H.A. Mayer, R. Fawzi und M. Steimann, *Organometallics*, 12 (1993) 1865.
- 17 G. Giordano und R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 218.