

Reaktionen der Azido- und Isocyanatorhodium(I)-Komplexe *trans*-(Ph₃P)₂Rh(CO)X mit dem Nitrosyl-Kation in Gegenwart von Alkoholen¹⁾

Wolfgang Beck* und Konrad v. Werner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

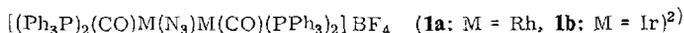
Eingegangen am 20. November 1972

Die planaren Rhodium-Komplexe *trans*-(Ph₃P)₂Rh(CO)X (X = N₃, NCO) reagieren mit NOBF₄ in Gegenwart von Methanol und Äthanol bei 5° zu den Alkoxy-carbonyl-Verbindungen [(Ph₃P)₂Rh(NO)(CO₂R)(ROH)]BF₄ (**3**). Mit Äthanol und NO⁺ bildet sich bei 40° der Dinitrosyl-Komplex [(Ph₃P)₂Rh(NO)₂]BF₄ (**4**). **3a** (R = Me) liefert mit Aceton [(Ph₃P)₂Rh(NO)(CO₂Me)(Me₂CO)]BF₄ (**6**). Mit dem Azid-Ion setzen sich **3a** und **4** zu den 5fach koordinierten Komplexen (Ph₃P)₂Rh(NO)(CO₂Me)N₃ (**7**) und (Ph₃P)₂Rh(NO)₂N₃ (**8**) um. Die IR- und ¹H-NMR-Daten werden mitgeteilt.

Reactions of the Azido and Isocyanato-Rhodium(I) Complexes *trans*-(Ph₃P)₂Rh(CO)X with the Nitrosyl Cation in the Presence of Alcohols¹⁾

The planar complexes *trans*-(Ph₃P)₂Rh(CO)X (X = N₃, NCO) react with NOBF₄ in the presence of methanol and ethanol at 5° to give alkoxy-carbonyl compounds [(Ph₃P)₂Rh(NO)(CO₂R)(ROH)]BF₄ (**3**). With ethanol and NO⁺ at 40° the dinitrosyl complex [(Ph₃P)₂Rh(NO)₂]BF₄ (**4**) is obtained. Reaction of **3a** (R = Me) with acetone affords [(Ph₃P)₂Rh(NO)(CO₂Me)(Me₂CO)]BF₄ (**6**), reactions of **3a** and **4** with NaN₃ yield the five coordinated complexes (Ph₃P)₂Rh(NO)(CO₂Me)N₃ (**7**) and (Ph₃P)₂Rh(NO)₂N₃ (**8**). ¹H-n.m.r. and i.r. spectra are reported.

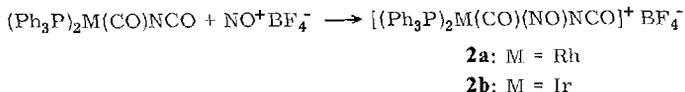
Die Umsetzung der Azido-Rhodium- und -Iridium(I)-Komplexe *trans*-(Ph₃P)₂M(CO)N₃ mit Nitrosyltetrafluorborat in Benzol/Isopropylalkohol (bei 20°) führt zu den azidverbrückten Verbindungen



Entsprechend entsteht durch Reaktion von (Ph₃P)₂Pd(NCO)₂ mit NO⁺ unter Oxidation und Eliminierung eines Isocyanat-Liganden pro Metall das Kation [(Ph₃P)₂Pd(NCO)₂Pd(PPh₃)₂]²⁺ mit Isocyanatbrücken²⁾. In Fortführung dieser Arbeiten untersuchten wir das Verhalten der planaren Isocyanato-Rhodium- und -Iridium-Komplexe (Ph₃P)₂M(CO)NCO mit dem Nitrosylkation. Diese Reaktionen verlaufen unter oxidativer Addition von NO⁺ und Bildung der 5fach koordinierten Kationen:

¹⁾ XLI. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XL. Mitteil.: K. v. Werner und W. Beck, Chem. Ber. **105**, 3947 (1972).

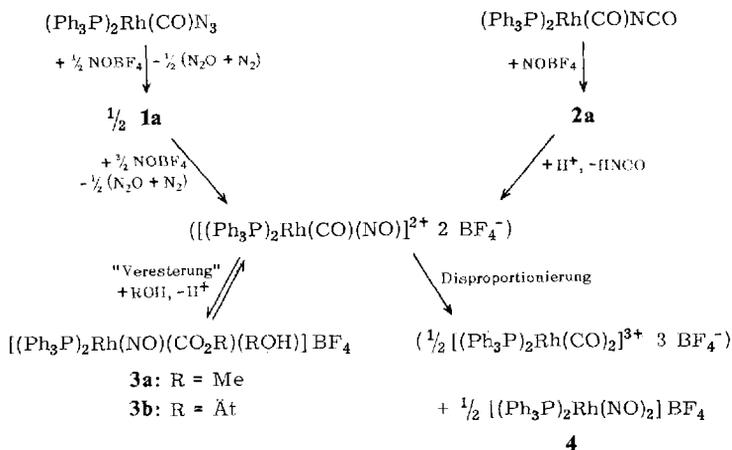
²⁾ K. v. Werner und W. Beck, Chem. Ber. **105**, 3209 (1972).



Die Addition von NO⁺ an die Chloro-Verbindung (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl wurde erstmals von *Ibers* beschrieben³⁾. **2a** und **2b** besitzen sicher die gleiche Struktur wie [(Ph₃P)₂Ir(CO)(NO)Cl]⁺, das nach röntgenographischen Untersuchungen eine gewinkelte IrNO-Gruppe (∠IrNO = 124°) aufweist³⁾. Der NO-Ligand fungiert hier als Lewis-Säure (NO⁺).

Überraschenderweise liefert die Umsetzung von (Ph₃P)₂Rh(CO)X (X = N₃, NCO) mit NOBF₄ in Gegenwart von *Methanol* und *Äthanol* andere Produkte. Mit Methanol bildet sich bei 5–40° ausschließlich der Methoxycarbonyl-Komplex [(Ph₃P)₂Rh(NO)(CO₂Me)(MeOH)]BF₄ (**3a**). Die Reaktion mit Äthanol zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit: bei 5° entsteht das entsprechende Äthoxycarbonyl-Derivat (**3b**), bei 40° dagegen die tief farbige Dinitrosyl-Verbindung [(Ph₃P)₂Rh(NO)₂]BF₄ (**4**). Mit dem weniger reaktionsfähigen Isopropylalkohol erhält man bei 45° ebenfalls **4**, bei 20° entsteht jedoch **1a** (aus (Ph₃P)₂Rh(CO)N₃)²⁾, bzw. **2a** (aus (Ph₃P)₂Rh(CO)NCO). **2a** und **1a** liefern mit NOBF₄ dieselben Produkte wie (Ph₃P)₂Rh(CO)X (X = N₃, NCO) unter sonst gleichen Bedingungen und Ausbeuten.

Damit bietet sich zur Deutung des Reaktionsgeschehens folgendes Schema an:



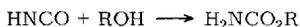
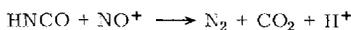
Die zur Eliminierung des Isocyanats aus **2a** benötigten Protonen werden durch Reaktion des Nitrosylkations mit Alkohol⁴⁾ geliefert:



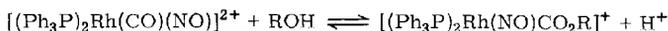
³⁾ D. J. Hodgson, N. C. Payne, J. A. McGinnety, R. G. Pearson und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4486 (1968).

⁴⁾ F. Seel, Z. Anorg. Allg. Chem. **261**, 75 (1950).

Die entstehende Isocyansäure kann anschließend mit überschüssigem NO^+ oder Alkohol reagieren:



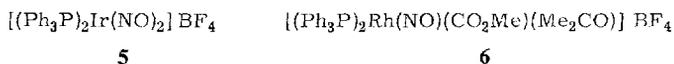
Das als gemeinsame Zwischenstufe postulierte Kation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NO})]^{2+}$ weist gegenüber der stabilen Neutralverbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{NO})$ ein Zwei-elektronen-Defizit auf, welches den nucleophilen Angriff eines genügend reaktiven Alkohols am Carbonyl-Kohlenstoffatom erleichtern kann:



Die Reversibilität der Reaktion wird dadurch bewiesen, daß bei Zugabe von HBF_4 zu Lösungen von **3** rasche Disproportionierung unter Bildung von **4** erfolgt. So färbt sich eine Lösung von **3a** in Deuterioaceton mit HBF_4 augenblicklich dunkel (Bildung von **4**), während sich die gleichzeitige Abspaltung von Methanol NMR-spektroskopisch verfolgen läßt. In Methanol erfordert dagegen die vollständige Umsetzung mehrere Minuten bei höherer Protonenkonzentration.

Die Kinetik einer ähnlichen, reversiblen Addition von Alkoholen an *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]^+$ wurde von Halpern bestimmt⁵⁾. Die Reaktion verläuft nach 1. Ordnung bezüglich der ROH-Konzentration, wobei die Geschwindigkeit in der Reihe $\text{R} = \text{Me} > \text{Ät} \gg \text{iso-C}_3\text{H}_7$ abnimmt. Auch bei den hier untersuchten Reaktionen wird eine Abstufung der Reaktivität der Alkohole in dieser Reihenfolge beobachtet.

Die Iridium-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCO}$ reagiert erheblich langsamer mit NO^+ und Alkoholen. Als einziges definiertes Produkt wurde der Dinitrosyl-Komplex **5** isoliert. Im entsprechenden Perchlorat-Salz⁶⁾ treten zwei schwach gewinkelte IrNO -Gruppen auf; das Koordinationspolyeder stellt einen Übergang von planarer zu tetraedrischer Struktur dar.



Die aus Alkoholen erhaltenen dunkelgrünen Kristalle der Alkoxy-carbonyl-Rhodiumkomplexe **3a** und **3b** enthalten ein Molekül ROH pro Formeleinheit. Der Alkohol läßt sich leicht gegen Aceton austauschen, wobei die acetonhaltige Verbindung **6** isoliert werden kann. **3a**, **3b** und **6** entsprechen in ihrem Bautyp der Verbindung **2a**, wenn man CO durch Alkohol oder Aceton substituiert. Die starke Verschiebung der νNO -Schwingung in **6** gegenüber **3a** und **3b** zeigt eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen dem koordinierten Keton und dem Nitrosyl-Liganden an (vgl. Tab. 1).

Nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **3a**, **3b** und **6** verbleiben Alkohol oder Aceton auch in CDCl_3 -Lösung in der Koordinationssphäre des Metalls; die entsprechenden Alkylsignale sind um 0.4–0.6 ppm gegenüber den freien Solvensmolekülen nach höherem Feld verschoben (vgl. Tab. 2).

⁵⁾ J. E. Byrd und J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1634 (1971).

⁶⁾ D. M. P. Mingos und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **9**, 1105 (1970).

Tab. 1. IR-Absorptionen [cm⁻¹] der Nitrosyl-Komplexe (in Nujol)

Verbindung	ν CO	ν NO	ν >C=O	
2a	2095.5 st	1726.5 sst	—	ν_{as} NCO 2216 sst
2b ^{a)}	2075 st	1685.5 sst	—	ν_{as} NCO 2234 sst
3a	—	1718.5 sst	1663 st	ν OH 3375 m, breit
3b	—	1713 sst	1658 st	ν OH 3370 m, breit
6	—	1679 sst	1663.5; 1650 st	—
4	—	1765 m; 1716 sst	—	—
5	—	1755.5 m; 1698 sst	—	—
7	—	1615 st	1644 st	ν_{as} N ₃ 2039.5 sst
8	—	1620 sst; 1540 st	—	ν_{as} N ₃ 2036 sst

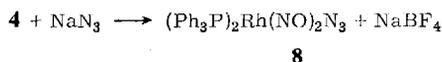
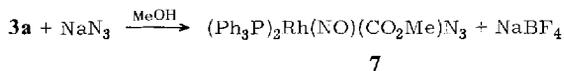
a) Vgl. [(Ph₃P)₂Ir(CO)(NO)Cl]⁺BF₄⁻ ³⁾: ν CO 2050 sst, ν NO 1680 sst.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Alkoxy-carbonyl-Rhodiumkomplexe (in CDCl₃, τ -Werte mit TMS als internem Standard)

Verbindung	Freies Solvens		
	OH	CH ₂	CH ₃
3a			7.38
	6.06		7.18
3b		7.07	9.42
	6.33	6.90	9.18
6			7.30
			8.32
7			7.56
			8.78

Bei den hier untersuchten Reaktionen wird mit Alkoholen stets nur ein Angriff am koordinierten Kohlenmonoxid und nicht am Nitrosyl-Liganden beobachtet. Reaktionen am koordinierten NO sind jedoch bekannt, wie z. B. die Umsetzung von [Fe(CN)₅(NO)]²⁻ mit OH⁻, die zur Nitroverbindung führt ⁷⁾. Vor kurzem wurde auch ein nucleophiler Angriff von Alkoxid-Ionen an der Nitrosylgruppe von [IrCl₃(NO)(PPh₃)₂]⁺ beschrieben, wobei Alkylnitrit-Komplexe entstehen ⁸⁾.

Wegen der relativ hohen Oxidationsstufe des Zentralmetalls zeigen die Kationen in **3** und **4** keine Neigung zur Anlagerung weiterer Lewis-acider Liganden; so tritt mit Kohlenmonoxid bei Normaldruck keine Reaktion ein. Dagegen werden nucleophile Anionen rasch addiert, z. B.



Ein nucleophiler Angriff des Azid-Ions erfolgt nur dann am NO-Liganden, wenn dieser wie in [Ru(bipy)₂(NO)Cl]²⁺ überwiegend NO⁺-Charakter aufweist ⁹⁾.

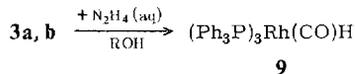
⁷⁾ J. Masek und H. Wendt, Inorg. Chim. Acta **3**, 455 (1969), und dort zit. Lit.

⁸⁾ C. A. Reed und W. R. Roper, J.C.S. Dalton **1972**, 1243.

⁹⁾ F. J. Miller und T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1294 (1971).

7 und 8 sind sicher keine salzartig aufgebauten Verbindungen sondern 5fach koordinierte Komplexe. Beim Übergang von 3a nach 7, bzw. von 4 nach 8 verschieben sich die NO-Frequenzen um 100 bzw. 160 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen, d. h. in den Neutralverbindungen 7 und 8 werden zunehmend Elektronen in die anti-bindenden Orbitale der NO-Gruppen übertragen. Für 8 resultiert nur dann eine 18er Schale des Zentralmetalls, wenn man die Verbindung als $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{NO}^+)(\text{NO}^-)\text{N}_3$ formuliert.

Die Umsetzung der Alkoxy-carbonyl-Verbindungen 3a und 3b mit Hydrazinhydrat führt in Alkoholen zum bekannten¹⁰⁾ Hydridocarbonyl-Komplex 9:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in trockenen Lösungsmitteln in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer 325, die der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian A 60-Gerät. — Analysen und Schmp. sind in Tab. 3 aufgeführt.

Carbonylisocyanatonitrosylbis(triphenylphosphin)rhodium- und -iridium-tetrafluorborat (2a und 2b): Zur Lösung von 0.5 mmol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ (Rh: 349 mg, Ir: 393 mg) in Benzol gibt man unter Rühren 3 ml Nitromethan sowie 88 mg (0.75 mmol) NOBF_4 . Nach 20 min wird bis zur Trübung Pentan zugesetzt und das Reaktionsgemisch einige h bei 0° stehengelassen. Die anfallenden Kristalle (2a dunkelgrün, 2b auberginefarben) werden abfiltriert, mit einigen ml Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 80%.

(Methanol)(methoxycarbonyl)nitrosylbis(triphenylphosphin)rhodium-tetrafluorborat (3a): Eine bei 35° Badtemperatur noch etwas Bodenkörper enthaltende Lösung von 698 mg (1 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$ in Benzol wird auf Zugabe von 4 ml Methanol homogen. Unter Rühren versetzt man mit 175 mg (1.5 mmol) NOBF_4 . Die auftretende Gasentwicklung klingt während der nächsten 8 min ab, wobei sich die Lösung prächtig grün färbt. Man fügt Pentan hinzu und läßt zunächst 1 h bei 20° , später 24 h bei 5° stehen. Schöne, dunkelgrüne Kristalle von 3a, im festen Zustand luftstabil, Ausb. 90%.

(Äthanol)(äthoxycarbonyl)nitrosylbis(triphenylphosphin)rhodium-tetrafluorborat (3b): Gegenüber der Darstellung von 3a sind folgende Änderungen zu berücksichtigen: 10 ml Äthanol, 5° Badtemperatur, Reaktionsdauer 40 min, Ausb. 86%. — 3a und 3b entstehen unter den genannten Bedingungen, jedoch etwas weniger rein, auch mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$.

Der koordinierte Alkohol in 3a und 3b wird auch nach mehrtägigem Trocknen i. Hochvak. nicht abgegeben, läßt sich jedoch durch rasches Umfällen aus Aceton/Äther durch Aceton austauschen (Bildung von 6).

Dinitrosylbis(triphenylphosphin)rhodium- und -iridium-tetrafluorborat (4 und 5)

a) Aus 0.5 mmol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{NCO}$ (M = Rh, Ir), 5 ml Isopropylalkohol und Benzol stellt man eine bei 45° Badtemperatur gesättigte Lösung her und gibt 117 mg (1 mmol) NOBF_4 unter Rühren zu. Nach 20 min läßt man allmählich abkühlen und über Nacht bei 5°

¹⁰⁾ D. Ebans, G. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1958, 2660.

stehen. Filtrieren und Trocknen ergibt nahezu schwarze Kristalle mit tiefvioletterm Oberflächenglanz. Ausb. 40–46%.

b) **4**: Eine gesättigte Lösung von **3a** oder **3b** in CH₂Cl₂ oder CHCl₃ färbt sich innerhalb einiger h schwarzbraun, während **4** auskristallisiert. Bei Zugabe von HBF₄ zu Lösungen von **3a** oder **3b** ist die Reaktion schon nach 5 min beendet. Beim Einengen der Mutterlauge fällt ein farbloses Salz aus, das neben PPh₃ und CO sehr viel BF₄⁻ enthält.

Azido(methoxycarbonyl)nitrosyl- und Azidodinitrosylbis(triphenylphosphin)rhodium (7 und 8): 0.25 mmol **3a** (209 mg) bzw. **4** (194 mg) werden in 20 ml Methanol mit 20 mg (0.3 mmol) fein gepulvertem NaN₃ versetzt. Der nach 10 min Rühren entstandene Niederschlag wird abfiltriert und aus Aceton/Äther umkristallisiert. Gelbbraune (**7**) bzw. rotbraune (**8**) Nadelchen, Ausb. ca. 50%.

Carbonylhydridotris(triphenylphosphin)rhodium(I) (9): Eine Lösung von 500 mg (0.58 mmol) **3a** in 40 ml Methanol oder Äthanol wird unter Rühren mit 100 mg PPh₃ und 2 ml 85proz. Hydrazinhydrat versetzt. Sofort Farbumschlag nach Orange. Man rührt noch 1 h und läßt über Nacht stehen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit 5 ml Äthanol gewaschen und getrocknet. Aus Benzol/Pentan gelbe Kristalle, Ausb. 45%.

Tab. 3. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen*)

Summenformel	Mol.-Masse	Analyse			Schmp. (Zers.)	Molare Leitfähigkeit ^{a)} [cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹]	
		C	H	N			
2a [RhC ₃₈ H ₃₀ N ₂ O ₃ P ₂]BF ₄	814.3	Ber.	56.05	3.71	3.44	153–154°	127
		Gef.	55.68	3.73	3.25		
2b [IrC ₃₈ H ₃₀ N ₂ O ₃ P ₂]BF ₄	903.6	Ber.	50.51	3.35	3.10	178–179°	136
		Gef.	50.68	3.46	3.07		
3a [RhC ₃₉ H ₃₇ NO ₄ P ₂]BF ₄ ^{b)}	835.4	Ber.	56.05	4.46	1.68	170–172°	134
		Gef.	55.93	4.47	1.82		
3b [RhC ₄₁ H ₄₁ NO ₄ P ₂]BF ₄	863.5	Ber.	57.03	4.86	1.63	175°	—
		Gef.	55.69	4.68	1.71		
6 [RhC ₄₁ H ₃₉ NO ₄ P ₂]BF ₄	861.5	Ber.	57.17	4.56	1.63	140–142°	—
		Gef.	56.93	4.63	1.76		
4 [RhC ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₂ P ₂]BF ₄ ^{d)}	774.1	Ber.	55.86	3.88	3.62	156–158°	129
		Gef.	54.72	4.03	3.58		
5 [IrC ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₂ P ₂]BF ₄	863.4	Ber.	50.07	3.47	3.24	231°	114
		Gef.	49.73	3.38	3.41		
7 RhC ₃₈ H ₃₃ N ₄ O ₃ P ₂	758.6	Ber.	60.17	4.39	7.39	118–122°	19
		Gef.	59.21	4.56	7.01		
8 RhC ₃₆ H ₃₀ N ₅ O ₂ P ₂	729.5	Ber.	59.27	4.15	9.60	100–105°	—
		Gef.	58.97	4.29	9.23		
9 RhC ₅₅ H ₄₆ OP ₃	918.8	Ber.	71.90	5.05	—	110°	—
		Gef.	70.99	5.05	—		

^{a)} In Aceton, 20°C.

^{b)} Ber./Gef.: F 9.09/9.26; P 7.41/7.77; Rh 12.29/12.37.

^{c)} Gef. in CHCl₃.

^{d)} Ber./Gef.: F 9.81/9.39; P 8.03/8.04; Rh 13.29/14.20.

*) Die um ca. 1% zu tiefen C-Werte bei den Verbindungen **3b**, **4**, **7** und **9** sind wohl darauf zurückzuführen, daß beim Umkristallisieren Triphenylphosphin abgespalten wird.

[418/72]