

Notiz über die Decarbonylierung von Acetyl- und (Trifluoracetyl)-diphenylphosphin mit $\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Cl}$

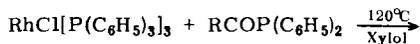
Ekkehard Lindner* und Antonios Thasitis

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

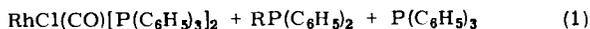
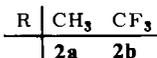
Eingegangen am 20. Februar 1974

Über die Darstellung und Eigenschaften von $\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁾ und $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^{2–6)} wurde bereits eingehend berichtet. $\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gibt beim Erhitzen unter Luftabschluß kein CO ab und $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ sowie $\text{C}_2\text{F}_5\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gehen erst bei 170 bzw. 190°C unter Decarbonylierung in $\text{CF}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ über²⁾. Infolge der hohen Temperaturen treten allerdings immer Zersetzungsreaktionen ein, weshalb die Ausbeuten nur 10 bis 40% betragen. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, lag es nahe, als Decarbonylierungsreagenz $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ ⁷⁾ zu verwenden. CO-Abspaltungsreaktionen von $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ ⁸⁾ mit Aldehyden^{9–12)}, Carbonsäurehalogeniden^{11–15)}, Benzoesäureanhydriden¹⁶⁾ und α, α' -Bis-(acetylen)ketonen¹⁷⁾ sind schon seit längerer Zeit bekannt.

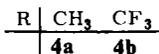
Erhitzt man äquimolare Mengen **1** mit **2a** bzw. **2b** in Xylol, so beobachtet man nach mehrstündiger Reaktionszeit nahezu quantitativen Umsatz unter Bildung von **3** + **4a** bzw. **b**.



1



3



1) K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).

2) E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. **22B**, 675 (1967); Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).

3) E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. **103**, 1364 (1970).

4) E. Lindner, H.-D. Ebert und A. Haag, Chem. Ber. **103**, 1872 (1970).

5) E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. **104**, 3121 (1971).

6) E. Lindner und H.-D. Ebert, Angew. Chem. **83**, 587 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 565 (1971).

7) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1966**, 1711.

8) J. Tsuji und K. Ohno, Synthesis **1969**, 157.

9) J. Tsuji und K. Ohno, Tetrahedron Lett. **1965**, 3969; **1967**, 2173.

10) J. Blum, E. Oppenheimer und E. D. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2338 (1967).

11) M. C. Baird, C. J. Nyman und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 348.

12) K. Ohno und J. Tsuji, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 99 (1968).

13) J. Blum, Tetrahedron Lett. **1966**, 1605.

14) M. C. Baird, D. N. Lawson, J. T. Mague, J. A. Osborn und G. Wilkinson, Chem. Commun. **1966**, 129.

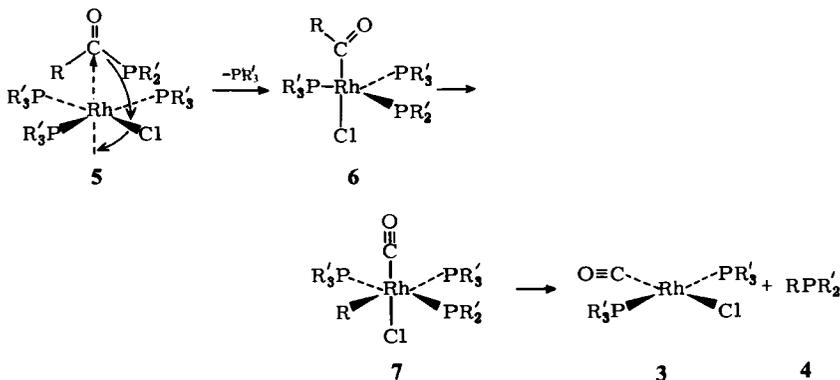
15) J. Blum, H. Rosenman und E. D. Bergmann, J. Org. Chem. **33**, 1928 (1968).

16) J. Blum und Z. Lipshes, J. Org. Chem. **34**, 3076 (1969).

17) A. Segnitz, Dissertation, Univ. Tübingen 1971.

Das gemäß Gl. (1) beschriebene Verfahren zur Darstellung der Phosphine **4a, b**^{2,18)} ist dem bisher bekannten²⁾ wegen der viel milderen Bedingungen und besseren Ausbeuten überlegen. **4a, b** wurden massen- und IR-spektroskopisch²⁾ identifiziert (Molekülpeak von **4a**: $m/e = 200$, $T = 210^\circ\text{C}$; **4b**: $m/e = 254$, $T = 110^\circ\text{C}$; Elektronenenergie 70 eV).

Der Mechanismus der Reaktion (1) dürfte demjenigen der Decarbonylierung von Säurehalogeniden an die Seite zu stellen sein^{12,19)}. Zunächst greift **2a, b** elektrophil am d_{z^2} -Orbital des Rhodiums(I) an. Unter Abspaltung von PR'_3 ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) und Oxidation von Rh^{I} zu Rh^{III} geht **5** in den fünffach koordinierten Komplex **6** über. In einer Art *Wagner-Meerwein-Umagerung*²⁰⁾ erfolgt nun Wanderung des Restes R ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) unter Bildung der sechsfach



koordinierten Rhodium-Verbindung **7**, wobei R in *cis*-Stellung zu PR'_2 steht. Im abschließenden Reaktionsschritt spaltet sich RPR'_2 ab, wobei **7** unter Reduktion in den quadratisch planaren Rh^{III} -Komplex **3** übergeht, in dem sich die CO-Gruppe in *trans*-Stellung zum Cl-Atom befindet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen müssen sämtliche Untersuchungen in getrockneter N_2 -Atmosphäre durchgeführt werden. Alle verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. — IR-Spektren: Beckman-IR 12-Doppelstrahl-Gitterspektrometer; Massenspektren: Varian MAT, Modell CH-4B; ^1H -NMR-Spektrum: Varian A-60A bei 38°C und 500 Hz.

Darstellung von 4a, b: Zur Lösung von $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (**1**) in Xylol gibt man unter Rühren bei 120°C äquimolare Mengen $\text{CH}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**2a**) bzw. $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**2b**). Nach mehreren h fällt beim Abkühlen der Lösung gelbes $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (**3**) aus (Ausb. fast quantit., Identifizierung IR-spektroskopisch). Die Lösung wird eingeeengt, filtriert (**G3**) und der Rückstand unter Stickstoff destilliert.

18) L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, Chem. Ber. **92**, 2088 (1959).

19) M. G. Baird, J. T. Mague, J. A. Osborn und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1967**, 1347.

20) D. J. Cram und G. S. Hammond, Organic Chemistry, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York 1964.

21) H. H. Sisler und S. R. Jain, Inorg. Chem. **7**, 104 (1968).

a) *Methyldiphenylphosphin* (**4a**): Einwaage 2.62 g (9.28 mmol) **2a** und 10.62 g (9.28 mmol) **1** in 100 ml Xylol. Reaktionszeit 16 h. Ausb. ca. 80%. Sdp. 108–110°C/0.15 Torr (Lit.¹⁸) 160°C/15 Torr). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.2 (d, CH₃) (Lit.²¹) 8.58, d, CH₃).

C₁₃H₁₃P (200.2) Ber. C 77.59 H 7.01 P 15.46 Gef. C 78.13 H 6.84 P 15.23

b) *Diphenyltrifluormethylphosphin* (**4b**): Einwaage 2.20 g (7.21 mmol) **2b** und 6.55 g (7.21 mmol) **1** in 100 ml Xylol. Reaktionszeit 6 h. Ausb. ca. 78%. Sdp. 105°C/10⁻³ Torr (Lit.²) 105°C/10⁻³ Torr). — IR (Film): 452 s (Lit.²) 458 s) ν₃[P(C₆H₅)₂]; 508 s (508 s), 522 m (524 m) γ[P(C₆H₅)₂]; 549 st (550 st), 571 m (572 m) ν(P—C_{aliphatic}); 695 st (695 st) ν₂[P(C₆H₅)₂] + Φ (C—C)²²); 1120 sst (1115 sst), 1260 sst (1264 sst) cm⁻¹ ν(CF₃).

C₁₃H₁₀F₃P (254.2) Ber. C 61.42 H 3.94 F 22.44 P 12.20
Gef. C 61.02 H 3.81 F 22.50 P 12.32

²²) Φ (C—C) = out of plane-Ringdeformationsschwingung.

[65/74]