

Carbonylchlorobis(organometallphosphin)rhodium(I)-Komplexe

Herbert Schumann* und Manfred Heisler

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 2. September 1977

Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium (**1**) reagiert mit Trimethylsilyl (bzw. -germyl oder -stannyl)-di-*tert*-butylphosphin sowie mit Chlordimethylgermyl-di-*tert*-butylphosphin in Pentan unter Kohlenmonoxidentwicklung zu den quadratisch planaren Komplexen Carbonylchlorobis(organometallphosphin)rhodium(I) (**2**, **3**, **4**, **5**), die in kristallisierter Form isoliert und charakterisiert werden. Die analogen Komplexe mit Bis[trimethylsilyl (bzw. -germyl oder -stannyl)]-*tert*-butylphosphin als Liganden waren dagegen nur noch bei -10°C spektroskopisch nachzuweisen. Tris[trimethylsilyl (bzw. -germyl oder -stannyl)]phosphin reagieren selbst bei -78°C mit **1** unter Spaltung der P–E(IVb)-Bindung.

Carbonylchlorobis(organometalphosphine)rhodium(I) Complexes

Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium (**1**) reacts with Trimethylsilicon (or -germanium, or -tin)-di-*tert*-butylphosphine as well as with chlorodimethylgermyl-di-*tert*-butylphosphine in pentane under evolution of CO yielding square planar complexes of the type carbonylchlorobis(organometal-phosphine)rhodium(I) (**2**, **3**, **4**, **5**), which could be isolated in a crystalline form. The analogous complexes with bis[trimethylsilicon(or-germanium, or -tin)]-*tert*-butylphosphine as ligands could be detected only by spectroscopic methods at -10°C . Tris[trimethylsilicon(or -germanium, or -tin)]phosphine reacts even at -78°C with **1** under splitting of P–E(IVb)-linkages.

Quadratisch planare Rhodium- d^8 -Komplexe des „Vaskatyps“ mit Organophosphinen als Liganden sind schon in großer Zahl dargestellt worden. Sie sind wertvolle Homogenkatalysatoren^{1–5}. Wir berichteten kürzlich über die Darstellung des Komplexes mit dem wohl sperrigsten Phosphin, dem Tri-*tert*-butylphosphin⁶. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an organometallphosphinsubstituierten Übergangsmetallkomplexen war es nun interessant, entsprechende „Vaska-Komplexe“ des Rhodiums zu synthetisieren, in denen Trimethylelement-(IVb)-diorganophosphine, Bis[trimethylelement-(IVb)]-organophosphine und Tris[trimethylelement-(IVb)]phosphine als Liganden gebunden sind, und deren Eignung für die Homogenkatalyse zu untersuchen.

¹) D. Evans, J. A. Osborn und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **11**, 99 (1968).

²) J. A. McCleverty und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **8**, 214 (1966).

³) L. Vallerino, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2287.

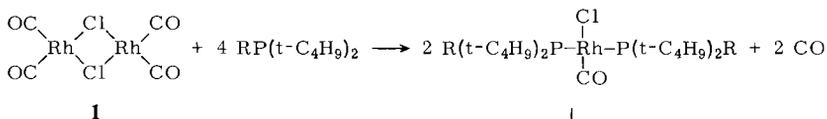
⁴) G. M. Intille, *Inorg. Chem.* **11**, 695 (1972).

⁵) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2796 (1964).

⁶) H. Schumann, M. Heisler und J. Pickardt, *Chem. Ber.* **110**, 1020 (1977).

Darstellung und Eigenschaften

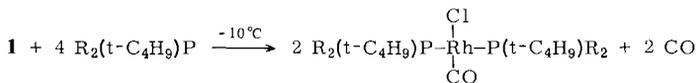
Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium (**1**) reagiert mit stöchiometrischen Mengen Trimethylsilyl(bzw. -germyl oder -stannyl)-di-*tert*-butylphosphin und Chlordimethylgermyl-di-*tert*-butylphosphin in Pentan unter Spaltung der Chlorbrücken und Verdrängung von Kohlenmonoxid zu den erwarteten „Vaska-Komplexen“.



R	
2	(CH ₃) ₃ Si
3	(CH ₃) ₃ Ge
4	(CH ₃) ₃ Sn
5	Cl(CH ₃) ₂ Ge

Die kristallisierten gelben Substanzen können aus Ether umkristallisiert werden und sind im trockenen Zustand bei Raumtemperatur unter Inertgas längere Zeit haltbar. Der Komplex mit Trimethylsilyl-di-*tert*-butylphosphin als Ligand (**2**) wird jedoch im Laufe weniger Tage selbst im kristallinen Zustand merklich dunkler. Seine Darstellung wird zweckmäßigerweise bei 0°C vorgenommen. Bei höheren Temperaturen kommt es, bedingt durch eine merkliche Tendenz zur Abspaltung von Trimethylchlorsilan, zu Schwierigkeiten bei der Isolierung der Substanz aus dem stark mit Zersetzungsprodukten verunreinigten Rohprodukt.

Zur Synthese der entsprechenden Komplexe mit den Liganden Bis[trimethylsilyl (bzw. -germyl oder -stannyl)]-*tert*-butylphosphin in Pentan ist es erforderlich, eine Temperatur von -10°C nicht zu überschreiten. Aus der dunklen Reaktionslösung fällt beim Abkühlen auf -78°C ein gelber Niederschlag, der aber nur vermischt mit schwarzen Verunreinigungen gewonnen werden kann. Eine Reinigung dieser Substanzen durch Umkristallisation oder Waschen gelang nicht. Die an den Rohprodukten ausgeführten spektroskopischen Untersuchungen beweisen aber das Vorliegen der Verbindungen **6**, **7** und **8**.



R	
6	(CH ₃) ₃ Si
7	(CH ₃) ₃ Ge
8	(CH ₃) ₃ Sn

Eine Darstellung der analogen Komplexe mit Tris[trimethylsilyl (bzw. -germyl oder -stannyl)]phosphin als Liganden war selbst bei -78°C nicht möglich. Es kommt spontan unter Kohlenmonoxidentwicklung zur Bildung schwarzer Zersetzungsprodukte.

⁷⁾ Perkin-Elmer 325.

⁸⁾ B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw und R. E. Stainbank, J. Chem. Soc. D **1971**, 1103.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der umkristallisierten Verbindungen 2–5 sowie der unreinen Produkte 6–8 wurden in Nujolsuspension im Bereich von 200–400 cm^{-1} vermessen, der CO-Valenzschwingungsbereich von 2–5 außerdem in Pentanlösung in NaCl-Küvetten⁷⁾ (Tab. 1).

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen der Komplexe $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{R}]_2$ und $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{R}_2]_2$ in Pentan-Lösung. sst = sehr stark, st = stark, Sch = Schulter

R				
2	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	1935 sst,	1946 st,	1950 Sch
3	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	1938 sst,	1947 Sch,	1951 Sch
4	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$		1944 sst	
5	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$	1957 sst,	1961 Sch	
6	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	1935 sst		
7	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	1952 sst		
8	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	1937 sst		

Die sperrigen *tert*-Butylgruppen führen zu einer Rotationsbehinderung um die Rh–P-Bindung, was bei Di-*tert*-butylphosphin-Komplexen drei Rotamere möglich macht⁸⁾. Darauf dürfte die Aufspaltung der CO-Bande im IR-Spektrum der in Pentan gelösten Verbindungen 2, 3 und 5 zurückzuführen sein.

Sämtliche ¹H-NMR-Spektren wurden in benzolischer Lösung (interner Standard) unterschiedlicher Konzentration vermessen (Tab. 2). Zum Vergleich werden die chemischen Verschiebungen der freien Phosphine mit angegeben⁹⁾. Die Spektren zeigen erwartungsgemäß für beide Protonenresonanzen in den Komplexen $[(\text{CH}_3)_3\text{C}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{E}$, E = Si, Ge, Sn] „virtuelle Triplets“^{10–12)}. Die chemischen Verschiebungen der beiden Resonanzlagen zeigen eine leichte Entschirmung der Protonen der Komplexe gegenüber denen der freien Phosphine, und zwar um 0.13–0.30 ppm für die *tert*-Butylprotonen und 0.32–0.61 ppm für die Methylprotonen der $(\text{CH}_3)_3\text{E}(\text{IVb})$ -Gruppen. Wiederholte Messungen zeigen, daß diese Werte außerhalb der Fehlergrenze bei unterschiedlicher Probenkonzentration liegen. Die stärkste Verschiebung tritt im Komplex mit Chlordimethylgermyl-di-*tert*-butylphosphin (5) auf (0.30 und 0.61 ppm).

Die ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe wurden in C₆D₆ unter Protonenkopplung gegen 85proz. H₃PO₄ als externem Standard aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt mit positivem Vorzeichen nach höherem Feld. Zum Vergleich werden die Daten für die freien Organometallphosphine⁹⁾ sowie die für Tri-*tert*-butylphosphin⁶⁾ mit aufgeführt (Tab. 3). Die A₂X-Spinsysteme (¹⁰³Rh, I = $\frac{1}{2}$, Häufigkeit 100%) ergeben in jedem Fall scharfe Dublett-Signale. In allen Fällen kommt es bei der Komplexbildung zu der erwarteten Entschirmung des Phosphors. Die Koordinationsverschiebung der Mono-*tert*-butylphosphinkomplexe 6, 7 und 8 ist dabei deutlich höher als die der Di-

⁹⁾ H. Schumann und W.-W. du Mont, Chem. Ber. **108**, 2261 (1975); Z. Anorg. Allgem. Chem. **418**, 259 (1975); Chem. Ber. **109**, 237 (1976); L. Rösch, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1973.

¹⁰⁾ A. Bright, B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw und R. E. Stainbank, J. Chem. Soc. A **1971**, 1826.

¹¹⁾ C. Masters und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1971**, 3679.

¹²⁾ C. Masters, W. S. McDonald, G. Raper und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. D **1971**, 210.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum von Komplexen RhCl(CO)[P(t-C₄H₉)₂R]₂ und RhCl(CO)[P(t-C₄H₉)R₂]₂. [*N*(1)_{Komplex} = ³*J*(HCCP) + *J*(HCCP) Ligand, *N*(2) = ³*J*(HCEP) + ⁵*J*(HCEP) Ligand, *N*(1) = ³*J*(HCCP) + ³*J*(HCEP) Ligand, *N*(2) = ³*J*(HCCP) + ³*J*(HCEP) Ligand]

Ligand	<i>τ</i> C(CH ₃) ₃ Komplex	<i>τ</i> C(CH ₃) ₃ Ligand	Komplex	<i>τ</i> E(CH ₃) ₃ Ligand	<i>N</i> (1)	³ <i>J</i> (HCCP) Ligand	<i>N</i> (2)	³ <i>J</i> (HCEP) Ligand
2 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Si(CH ₃) ₃	8.43	8.69	9.22	9.68	13.0	11.0	3.4	3.3
3 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Ge(CH ₃) ₃	8.42	8.71	9.09	9.54	13.7	11.0	2.9	2.6
4 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Sn(CH ₃) ₃	8.43	8.64	9.26	9.64	13.9	11.4	1.9	1.4
5 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Ge(CH ₃) ₂ Cl	8.35	8.64	8.50	9.12	14.4	12.1	2.4	2.6
6 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Si(CH ₃) ₃	8.40	8.63	9.31	9.63	14.0	11.6	4.2	4.0
7 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Ge(CH ₃) ₃	8.45	8.63	9.16	9.48	13.9	11.9	3.3	3.3
8 P(t-C ₄ H ₉) ₂ [Sn(CH ₃) ₃] ₂	8.50	8.63	9.29	9.62	14.1	12.2	1.7	1.7

Tab. 3. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten im ³¹P-NMR-Spektrum von Komplexen RhCl(CO)[P(t-C₄H₉)₂R]₂ und RhCl(CO)[P(t-C₄H₉)R₂]₂. (Varian XL 100-15; 40.5 MHz)

Ligand	<i>δ</i> _{Ligand} [ppm]	<i>δ</i> _{Komplex} [ppm]	Koordinations- verschiebung <i>Δ</i> [ppm]	¹ <i>J</i> (RhP) [Hz]	¹ <i>J</i> (SiP) [Hz]
P(t-C ₄ H ₉) ₃	62.5	78.8	16.3	125.4	—
2 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Si(CH ₃) ₃	-3.2	30.5	33.7	110.9	12.0
3 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Ge(CH ₃) ₃	14.3	49.0	34.7	113.2	—
4 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Sn(CH ₃) ₃	20.7	64.8	44.1	109.0	—
5 P(t-C ₄ H ₉) ₂ Ge(CH ₃) ₂ Cl	28.2	63.5	35.3	110.6	—
6 P(t-C ₄ H ₉) ₂ [Si(CH ₃) ₃] ₂	-108.4	-67.2	41.2	97.7	7.2
7 P(t-C ₄ H ₉) ₂ [Ge(CH ₃) ₃] ₂	-82.3	-39.2	43.1	101.4	—
8 P(t-C ₄ H ₉) ₂ [Sn(CH ₃) ₃] ₂	-111.1	-51.2	59.9	94.4	—

tert-butylphosphinverbindungen **2–5**. Bemerkenswert ist die in den Stannylverbindungen weitaus stärkste und beim Tri-*tert*-butylphosphinkomplex schwächste positive Verschiebung. Eine Deutung ist aufgrund der vielen Faktoren, welche Einfluß auf die chemische Verschiebung des Phosphors haben können, nicht möglich. Es sei aber erwähnt, daß beispielsweise bei den entsprechenden Ni-, Cr-, Mo-, W- und Fe-Komplexen die gleichen ausgeprägten Unterschiede in den Koordinationsverschiebungen zwischen Komplexen von Trimethylstannyldi-*tert*-butylphosphin und von Tri-*tert*-butylphosphin zu finden sind¹³⁾.

Di-*tert*-butylalkylphosphin-Vaska-Komplexe lassen Kopplungen $^1J(\text{RhP})$ von etwa 125 Hz erwarten⁸⁾. Der Tri-*tert*-butylphosphinkomplex zeigt den gleichen Wert⁶⁾. Der Ersatz je einer *tert*-Butylgruppe gegen eine $\text{Me}_3\text{E}(\text{IVb})$ -Einheit bewirkt eine Verkleinerung um je 10–15 Hz. Gleiche Tendenzen ergeben sich auch bei P-W-Kopplungen¹⁴⁾. Die an Komplexen $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PR}_3$ gemachte Beobachtung, daß die Kopplungskonstante $^1J(\text{PW})$ bei Trimethylgermylderivaten größer war als beim Trimethylsilylderivat und diese wiederum größer als bei der Trimethylstannylverbindung, konnte bei den Rh-Komplexen wiederholt werden. Im Falle des Dimethylchlorgermyl-di-*tert*-butylphosphinkomplexes **5** ist die Kopplungskonstante $^1J(\text{RhP})$ um 3 Hz kleiner als in der Trimethylgermylverbindung **3**. Auch das stimmt mit den Ergebnissen in Wolframkomplexen überein¹⁵⁾. Während wir bei **2** und **6** die Kopplungen des Phosphors mit ^{29}Si feststellen konnten, gelang es nicht, bei **4** und **8** die Satellitensignale für die Kopplungen $^1J(^{117}\text{Sn}^{31}\text{P})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ aufzufinden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon durchgeführt.

Carbonylchlorobis(organometallphosphin)rhodium(I) (**2**, **3**, **4**, **5**): Eine Lösung von 300 mg (0.77 mmol) $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (**1**) in 10 ml Pentan wird unter Rühren bei Raumtemp. mit der berechneten Menge Phosphin versetzt (3.09 mmol). Bei Verwendung von $\text{Me}_3\text{SiP}(\text{tBu})_2$ ist eine Reaktionstemp. von 0°C nicht zu überschreiten. Nach heftiger Kohlenmonoxidentwicklung bilden sich die Vaska-Komplexe **2–5** als gelbe kristallisierte Substanzen. Nach dem Filtrieren wird zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen, dann im Ölpumpenvak. getrocknet (Ausb. 60–70%). Eine weitere Reinigung ist durch Lösen in Ether und Kristallisieren auf Trockeneis möglich.

2: Zers.-P. 102°C . – IR (Nujol): 1932 Sch, 1928 sst, 1879 s, 1254 Sch, 1248 Sch, 1242 st, 1173 m, 1022 m, 932 s, 890 s, 845 sst, 810 m, 767 s, 752 Sch, 695 s, 674 m, 632 m, 597 s, 580 m, 496 m, 464 m, 431 s, 397 s, 311 cm^{-1} m.

$\text{C}_{23}\text{H}_{54}\text{ClOP}_2\text{RhSi}_2$ (603.2) Ber. C 45.80 H 9.02

Gef. C 45.62 H 9.14 Molmasse 568 (kryoskop. in Benzol)

3: Zers.-P. 146°C . – IR: 1948 Sch, 1936 sst, 1889 s, 1247 s, 1231 m, 1227 Sch, 1172 m, 1050 s, 1020 m, 932 s, 836 sst, 810 m, 770 s, 758 s, 601 m, 581 m, 561 m, 498 s, 486 m, 462 m, 430 s, 397 s, 382 Sch, 321 s, 307 cm^{-1} Sch.

$\text{C}_{23}\text{H}_{54}\text{ClGe}_2\text{OP}_2\text{Rh}$ (692.2) Ber. C 39.91 H 7.86

Gef. C 40.31 H 7.69 Molmasse 659 (kryoskop. in Benzol)

¹³⁾ H.-J. Kroth, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1973.

¹⁴⁾ H. Schumann und H.-J. Kroth, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 768 (1977).

¹⁵⁾ H. Schumann, J. Held, H.-J. Kroth und W.-W. du Mont, Chem. Ber. **109**, 246 (1976).

4: Zers.-P. 168°C. — IR: 1938 sst, 1894 s, 1193 Sch, 1182 Sch, 1170 m, 1018 m, 930 s, 810 m, 774 st, 580 m, 552 s, 536 m, 521 m, 496 m, 476 s, 457 s, 425 s, 304 cm⁻¹ s.

C₂₃H₅₄ClOP₂RhSn₂ (784.4) Ber. C 35.22 H 6.94

Gef. C 35.23 H 7.20 Molmasse 745 (kryoskop. in Benzol)

5: Zers.-P. 188°C. — IR: 1947 sst, 1900 s, 1243 s, 1233 m, 1197 Sch, 1171 m, 1051 s, 1023 m, 1019 Sch, 1008 Sch, 972 s, 935 m, 890 Sch, 831 st, 810 m, 780 Sch, 614 m, 598 Sch, 580 st, 556 s, 497 s, 483 m, 460 m, 430 s, 388 s, 337 st, 303 s, 260 s, 244 cm⁻¹ s.

C₂₁H₄₈Cl₃Ge₂OP₂Rh (733.1) Ber. C 34.41 H 6.60

Gef. C 34.46 H 6.52 Molmasse 735 (kryoskop. in Benzol)

Carbonylchlorobis(organometallphosphin)rhodium(I) (6, 7, 8): Eine Lösung von 200 mg (0.51 mmol) Rh₂(CO)₄Cl₂ (1) in 5 ml Pentan wird auf -10°C gekühlt. Dabei kommt es zum teilweisen Auskristallisieren des eingesetzten Carbonyls, das sich dann nach der Phosphinzugabe (2.06 mmol) wieder auflöst. Unter heftiger Kohlenmonoxidentwicklung entsteht eine dunkle Lösung. Die Probe wird sofort mit Trockeneis gekühlt. Die auskristallisierenden, stark verunreinigten Substanzen werden kalt filtriert und i. Ölpumpenvak. getrocknet.

[298/77]