

Notiz / Note

Dimere Bis(trialkylphosphan)rhodiumchloride:
Darstellung und Charakterisierung

Paul Binger*, Josef Haas, Gerald Glaser, Richard Goddard und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

Eingegangen am 6. Mai 1994

Key Words: Rhodium(I) complexes / Trialkylphosphan complexes / Dimerization equilibrium

Dimeric Bis(trialkylphosphan)rhodium Chlorides: Preparation and Characterization

High-yield methods for the preparation of $(\text{PMe}_3)_3\text{RhCl}$ (**2**) and $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**3a**); $i\text{Pr}$ (**3b**), and cyclohexyl (**3c**)]are described. The dimeric nature of **3b** in the solid state has been established by an X-ray analysis.

Die dimeren [Bis(trialkylphosphan)rhodiumchloride] **3** mit Alkyl = Methyl (**3a**)^[1], Isopropyl (**3b**)^[2] und Cyclohexyl (**3c**)^[3] sowie weitere Trimethylphosphan-stabilisierte Rhodiumchloride wie $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ (**2**) oder $[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{RhCl}]$ ^[4] sind zwar seit längerer Zeit bekannt, jedoch sind ihre Darstellungsmethoden oft nicht optimal ausgewählt oder beschrieben. Zusätzlich ist **3b** fälschlicherweise auch im festen Zustand als monomere Spezies angegeben^[2].

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Verhalten von Phosphaalkinen in der Koordinatinsphäre von Rhodium(I)-Komplexen^[5] übernahmen wir weitgehend die Synthesen für **3a–c**^[1–3] und entwickelten eine neue Darstellung für Komplex **2**, die zusammen mit deren spektroskopischen Daten und im Fall von **3b** mit dessen Kristallstrukturanalyse beschrieben werden.

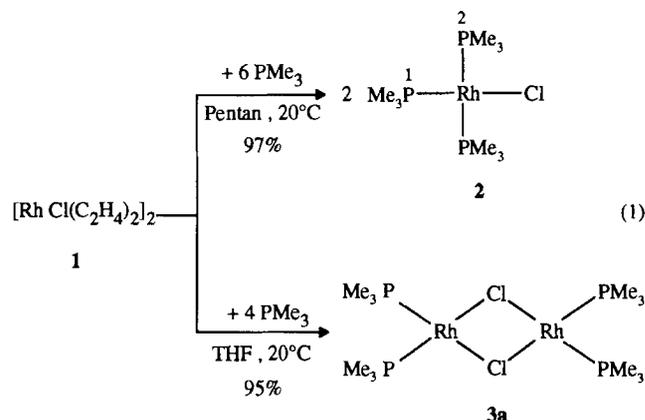
Die (Trimethylphosphan)rhodiumchloride **2** und **3a** sind aus dem dimeren Bis(ethen)rhodiumchlorid (**1**) gut zugänglich (Gl. 1). Um sie in hoher Reinheit und hohen Ausbeuten zu gewinnen, ist es erforderlich, bei genau einzuhaltenden Bedingungen und in einem bestimmten Lösungsmittel zu arbeiten. So gelingt es, den reinen Komplex **2** in 97proz. Ausbeute zu synthetisieren, wenn man den Ethenkomplex **1** mit der berechneten Menge Trimethylphosphan in Pentan bei Raumtemperatur umsetzt. Die Reaktion läuft heterogen ab; weder **1** noch das Produkt **2** ist in Pentan löslich. Unter den gleichen Bedingungen, jedoch in THF als Lösungsmittel, kann man nach Werner^[1] Komplex **1** mit vier Äquivalenten Trimethylphosphan in den dimeren Rhodiumkomplex **3a** in 95proz. Ausbeute umwandeln.

Dagegen liefert die Reaktion zwischen dem dimeren (1,5-Cyclooctadien)rhodiumchlorid und Trimethylphosphan unter sonst gleichen Bedingungen ein Produktgemisch, das neben **2** wahrscheinlich noch $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$ enthält. Auf diesem Weg ist aber mit der doppelten Menge Trimethylphosphan in Benzol der Komplex $[(\text{PMe}_3)_4\text{RhCl}]$ gut darstellbar^[4a].

Komplex **2** wurde bisher durch Phosphan austausch aus Tris(triphenylphosphan)rhodiumchlorid und Trimethylphosphan gewonnen^[4b]. Ein früher beschriebener Weg zu Komplex **2**^[4c] ist offenbar nicht ohne weiteres reproduzierbar^[4b].

Die beiden dimeren Bis(tri-*sek*-alkylphosphan)rhodiumchloride **3b** ($\text{R} = \text{Isopropyl}$)^[2] und **3c** ($\text{R} = \text{Cyclohexyl}$)^[3] sind nach bekannten Verfahren bequem und in hohen Ausbeuten darstellbar

(Gl. 2). **3b** fällt hierbei in Form dunkelvioletter Kristalle an, während **3c** bisher nur als hellvioletes Pulver erhalten werden konnte, das aber, im Gegensatz zu Literaturangaben^[3a], unter Argon bei Raumtemperatur unbeschränkt haltbar ist. Geht man vom Ethenkomplex **1** aus, so werden in beiden Fällen die entsprechenden gelben Ethenkomplexe **5a** und **5b**^[3b] erhalten (Gl. 3).



Die Struktur der dimeren Bis(trialkylphosphan)rhodiumchloride **3a–c** wurde bisher unterschiedlich diskutiert. Während Komplex **3a** einheitlich in fester Form wie auch in Lösung als dimer angesehen wurde^[1] und **3c** in Lösung als Gleichgewichtsgemisch zwischen monomerer und dimerer Form beschrieben wurde^[3b], galt der Bis(triisopropylphosphan)-Komplex **3b** lange Zeit als monomer. Wir konnten nun anhand einer Kristallstrukturanalyse zeigen, daß **3b** im festen Zustand dimer ist.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, sind die beiden $[(i\text{Pr})_3\text{P}]_2\text{RhCl}$ -Hälften über zwei Cl-Brücken miteinander verbunden. Der Gesamtkomplex wird am besten als planare Einheit beschrieben, allerdings sind die Phosphoratome P1 und P2 um $-0.26(1)$ und $0.32(1)$ Å aus der Rh_2Cl_2 -Ebene nach oben und unten herausgedreht. Vergleichbare Strukturen wurden für die Komplexe $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{RhCl}]_2$ ^[6], $[\{\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2\}\text{RhCl}]_2$ ^[7], $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}]_2$ ^[8] und $[(\text{COD})\text{-}(\text{PC}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\})\text{RhCl}]_2$ ^[9] gefunden, die alle planare Rh_2Cl_2 -Vierringe enthalten. Nicht-planare Rh_2Cl_2 -Einheiten werden bei

MHz, CH-entkoppelt): $\delta = 26.5$ (t, $= J_{C,Rh}$ u.o. $J_{C,P} = 9.5$ Hz, CH), 21.3 (s, CH₃). – ³¹P-NMR ([D₈]THF, (C₆D₆) 81 MHz): $\delta = 60.64$ (57.44) (d, $J_{P,Rh} = 197.2$ Hz). – C₃₆H₈₄Cl₂P₄Rh₂ (917.7): ber. C 47.12, H 9.23, Cl 7.73, P 13.50, Rh 22.42; gef. C 47.05, H 9.10, Cl 7.75, P 13.65, Rh 22.36.

Chloro(η^2 -ethen)bis(triisopropylphosphan)rhodium (5a): Zu einer Suspension von 2.20 g (5.56 mmol) **1** in 200 ml Pentan gibt man bei Raumtemp. 6.5 g (40.3 mmol) Triisopropylphosphan wobei die Farbe der Suspension von orange nach leuchtend gelb umschlägt. Nach 0.5stdg. Rühren filtriert man den Feststoff **5a** ab, wäscht ihn mit 20 ml Pentan und trocknet ihn bei 0.5 Torr. Aus der Mutterlauge können nach Einengen auf 100 ml und Kühlen auf -20°C weiterer Komplex **5a** gewonnen werden. Gesamtausbeute an **5a** 5.0 g (93%) mit Zers.-P. 134°C . – MS, m/z (%): kein M⁺; 458 (10) [M – C₂H₄⁺], 161 (63), 188 (55), 76 (100). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.62$ (m, $J_{H,P} = 3.8$, $J_{H,Rh} = 2.2$ Hz, =CH₂), 2.32 (m, $J_{H,H} = 7.2$, $J_{H,P} = 6.2$, CH₃), 1.26 (dt, $J = 6.7/6.2$, CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 38.1$ (¹J_{C,H} = 154, $J_{C,Rh} = 15.2$ Hz, =C), 22.1 (¹J_{C,H} = 127, $1/2 \Sigma J_{C,P} = 5.3$ Hz, CH), 20.4 ($J_{C,H} = 128$ Hz, CH₃). – ³¹P-NMR (C₆D₆, 81 MHz): $\delta = 34.3$ ($J_{P,Rh} = 119.5$ Hz). – C₂₀H₄₆ClP₂Rh (486.9): ber. C 49.34, H 9.52, Cl 7.28, P 12.72, Rh 21.14; gef. C 49.30, H 9.60, Cl 7.18, P 12.72, Rh 21.06.

Bis[chlorobis(tricyclohexylphosphan)rhodium] (3c)^[3b]: Aus 3.35 g (4.68 mmol) **4** und 5.27 g (18.82 mmol) Tricyclohexylphosphan erhält man in 300 ml Toluol nach 1.5stdg. Rühren bei Raumtemp., Abfiltrieren und Trocknen bei 0.5 Torr 6.33 g (97%) **3c** als hellviolett Pulver. – ³¹P-NMR (C₆D₆, 81 MHz): $\delta = 49.4$ (d, $J_{P,Rh} = 192.3$) und 48.2 (d, $J_{P,Rh} = 207.5$ Hz). – C₇₂H₁₅₆Cl₂P₄Rh₂ (1396.4): ber. C 61.76, H 9.44, P 8.87; gef. C 61.76, H 9.22, P 8.52.

Kristallographische Daten für 3b: Formel C₃₆H₈₄Cl₂P₄Rh₂. Molmasse 917.7 g mol⁻¹, Kristallgröße 0.09 × 0.40 × 0.32 mm, Farbe violett, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), Z = 4, a = 24.900(5), b = 14.582(2), c = 12.655(1) Å, $\beta = 101.39(1)^\circ$, V = 4504.3 Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.35 \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 10.04 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$, F(000) = 1936e, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Meßmethode ω -2 θ , Mo-K α -Strahlung, $[\sin(\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70 \text{ Å}^{-1}$, T = -173°C , 8109 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k + l$), 6411 unabhängige Reflexe, davon 5413 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], für 198 verfeinerte Parameter R = 0.070, R_w = 0.099 [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], alle Nichtwasserstoffatome außer C18 (fehlgeordnet, C18A, C18B, isotrop, jeweils mit halber Besetzung) anisotrop verfeinert, H-Atome berechnet, EOF = 4.82, Restelektronendichte = 3.20e Å⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58603, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] H. Werner, R. Feser, *Zeitschr. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 689–693.
- [2] [2a] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834. – [2b] H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407.
- [3] [3a] H. L. M. van Gaal, F. G. Moers, J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, C43–C45. – [3b] H. L. M. van Gaal, F. L. A. Van Den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 237–248.
- [4] (PMe₃)₄RhCl: [4a] H. Werner, R. Feser, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 834–843. – [4b] R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 511–518. – (PMe₃)₃RhCl: [4c] G. M. Intille, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 695–696 (siehe hierzu auch Lit. [4b]).
- [5] [5a] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508. – [5b] P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 90–111.
- [6] J. A. Ibers, R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 495–496; J. A. Ibers, R. G. Snyder, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 923–930; J. C. A. Boeyens, L. Denner, S. W. Orchard, I. Rencken, B. G. Rose, *S. Afr. J. Chem.* **1986**, *39*, 229.
- [7] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, C. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 844–845.
- [8] M. D. Curtis, W. M. Butler, J. Greene, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2928–2931.
- [9] B. D. Murray, H. Hope, J. Hvorslef, P. P. Power, *Organometallics* **1984**, *3*, 657–663.
- [10] M. G. B. Drew, S. M. Nelson, M. Sloan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1484–1489.
- [11] K. A. Klanderman, *Diss. Abstr.* **1965**, *25*, 6253–6254.
- [12] D. C. Cupertino, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 443–449.
- [13] J. J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, A. Maisonnat, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 743–747.
- [14] D. M. T. Chan, T. B. Marder, D. Milstein, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6385–6388. Strukturparameter: T. B. Marder, private Mitteilung.
- [15] [15a] L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1761–1762. – [15b] L. Walz, P. Scheer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1991**, *47*, 640–641.
- [16] P. Doppelt, L. Ricard, V. Weigel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1039–1040.
- [17] P. Hofmann, C. Meier, U. Englert, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 353–365.
- [18] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700–702.
- [19] D. Henneberg, H. Damen, W. Joppek, W. Schmöller, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [20] R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [21] R. Mynott, B. Gabor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [22] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metallorg. Chem.* **1974**, *4*, 149–156.
- [23] R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14–16.
- [24] A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92–95.

[168/94]