

YLID-KOMPLEXE VON METALLEN: EINKERNIGE RHODIUM(I)-VERBINDUNGEN *

H. SCHMIDBAUR *, G. BLASCHKE, H.J. FÜLLER und H.P. SCHERM

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. Juni 1978)

Summary

Treatment of the phosphorus ylides $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ and $(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ with $[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{RhCl}]_2$ (I) gives the mononuclear organometallic compounds $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}(\text{CH}_2)_2\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (II) and $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_2)_5$. The olefinic ligand in II can be substituted by CO and $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ with formation of the corresponding bis(carbonyl) and bis(trimethylphosphine) complexes, respectively. With methylphosphonium methylide an insoluble yellow material is obtained, which is probably a polymeric species. The double ylide $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$ and I give a particularly stable chelate ylide complex $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}[\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}$. The reaction syntheses follow the transylidation scheme with precipitation of equimolar amounts of phosphonium salts as by-products.

Zusammenfassung

Die Phosphor-Ylide $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ wandeln $[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{RhCl}]_2$ (I) in die einkernigen metallorganischen Verbindungen $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}(\text{CH}_2)_2\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (II) und $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_2)_5$. Der olefinische Ligand in II kann durch CO und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ substituiert werden, wobei die entsprechenden Bis-carbonyl- bzw. Bis-trimethylphosphin-Komplexe entstehen. Mit Methylphosphonium-methylid wird ein unlösliches gelbes Material erhalten, das vermutlich ein Polymeres darstellt. Das Doppel-Ylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}_2$ und I ergeben einen besonders stabilen Ylid-chelat-Komplex $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}[\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}$. Die Synthesereaktionen folgen dem Umylidierungsschema unter Ausfällung äquimolarer Mengen der Phosphoniumsalze.

Einleitung

Ylid-Komplexe sind als neuer Typ metallorganischer Verbindungen von grossem aktuellem Interesse und werden wegen ihrer potentiellen Aktivität als

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

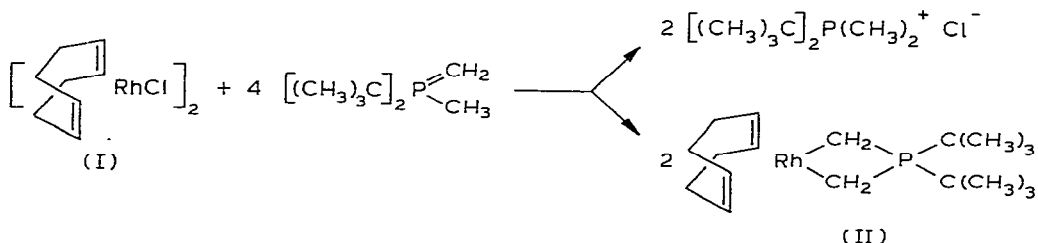
homogene oder heterogene Katalysatoren intensiv untersucht [1]. Es lag in diesem Zusammenhang besonders nahe, auch Verbindungen des Rhodiums in die Arbeiten miteinzubeziehen und eine erste wichtige Publikation aus der jüngsten Zeit zeigt, dass tatsächlich Ansätze vorhanden sind [2].

Die genannte Veröffentlichung lässt erkennen, dass mit dem einfachsten Glied der homologen Reihe der Phosphor-ylide, Trimethylphosphonium-methylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$, teilweise komplizierte Oligomeren-Gleichgewichte beobachtet werden. Die erhaltenen Verbindungen der Formel $[\text{L}_2\text{Rh}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_n$ mit $n = 1$ oder 2 und $\text{L}_2 = (\text{CO})_2$ oder 1,5-Cyclooctadien enthalten chelatisierende und brückenbildende Ylid-Strukturelemente, wie sie für viele analoge Komplexe charakteristisch sind [1].

Wir haben nun versucht, durch gezielte Veränderung der Substituenten des Onium-Zentrums die monomere Form so zu begünstigen, dass sie als alleinige Strukturvariante dominiert. Zu diesem Zweck konnte auf die sterisch besonders anspruchsvolle Gruppe der *t*-Butylphosphonium-ylide [3] sowie auf cyclische Homologe [4,5] zurückgegriffen werden, die sich auch bei anderen Zentralatomen als vorteilhaft erwiesen hatten [6]. Auch ein Beispiel aus der Reihe der Doppelylide [7] erbrachte geeignete Resultate.

Ergebnisse

1. *Di-t-butyl-phosphonium-bis-methylid-Komplexe (II–IV)*. Benzolische Lösungen von dimerem 1,5-Cyclooctadien-rhodium(I)-chlorid (I) [8] reagieren mit Di-*t*-butyl-methylphosphium-methylid nach dem bekannten Umylidierungsschema unter Abscheidung von Di-*t*-butyl-dimethylphosphonium-chlorid zum orangegelben, kristallinen Komplex II, der leicht in über 80% Ausbeute erhältlich ist.

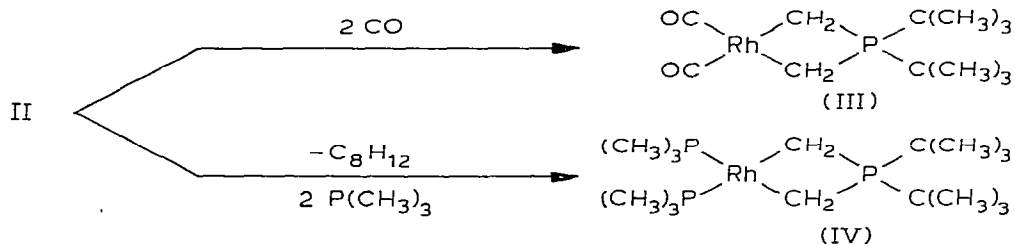


Diese Verbindung ist in nichtprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich und zeigt einfaches Formelgewicht. Seine NMR-spektroskopischen Daten sind ebenfalls nur mit der angegebenen monomeren Form vereinbar.

So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 für die beiden $\text{Rh}-\text{CH}_2-\text{P}$ -Brücken eine *dd*-Aufspaltung erster Ordnung, die die Gegenwart nur eines Phosphor- und eines Rhodium-Kerns nachweist. Im $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment erlischt die $^2J(\text{PCH})$ -Kopplung, so dass nur die Dublettaufspaltung mit $^2J(\text{RhCH})$ zurückbleibt. Gleiches gilt entsprechend für das *dd*-Signal dieser CH_2 -Gruppen im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, in dem $^1J(\text{PC})$ und $^1J(\text{RhC})$ die Multiplizität bestimmen. Schliesslich entnimmt man dem $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -Spektrum ein 1/1-Dublettsignal mit $^2J(\text{RhP})$ 25.6 Hz.

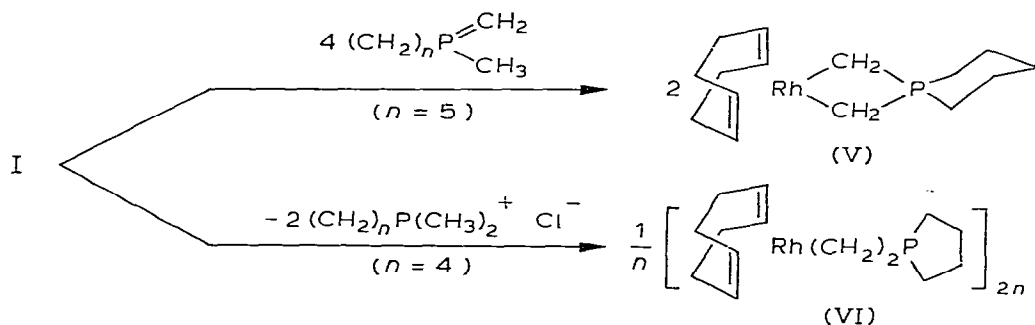
Bei diesen spektroskopischen Studien ergaben sich keine Hinweise auf die Existenz von Oligomeren, auch wenn durch Variation der Temperatur versucht

wurde, die Gleichgewichtslage zu beeinflussen. Auch die Substitution von 1,5-C₈H₁₂ durch Kohlenmonoxid oder Trimethylphosphin änderte nichts an der klaren Bevorzugung der Vierringchelate-Struktur. Diese Derivate entstehen beim Einleiten von CO-Gas in benzolische Lösungen bzw. beim Eintragen von überschüssigem (CH₃)₃P. Im ersteren Fall, d.h. bei der Bildung von III, tritt rasch ein Farbwechsel von Orange nach Grün ein und in der Lösung ist freies Dien nachweisbar. Der Phosphinkomplex IV ist rostrot gefärbt.



Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der beiden Verbindungen III und IV bestätigt die angegebene Struktur. Die IR-Spektren lassen die Präsenz der neuen Liganden CO und P(CH₃)₃ erkennen.

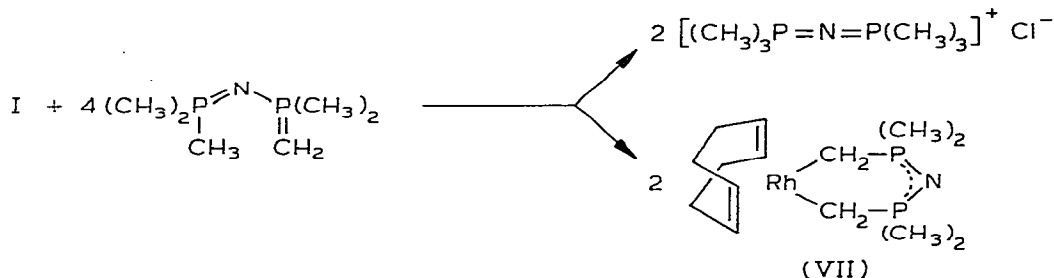
2. *Phosphoranium- und Phospholanium-bis-methylid-Komplexe (V, VI)*. Die Integrierung des Phosphoniumzentrums in ein sechs- oder fünfgliedriges Ringssystem beeinflusst die Ligandnatur von Yliden zum Teil erheblich und sollte Alternativen zur Monomerstruktur in II–IV eröffnen. Die Umsetzung von [C₈H₁₂RhCl]₂ mit (CH₂)₅P(CH₃)CH₂ ergab jedoch überraschend ebenfalls unter Umylidierung einen Komplex, der praktisch ausschliesslich als Monomeres auftritt. Lediglich das Phospholaniumylid zeigte insofern Abweichungen, als hier ein unlösliches, offenbar polymeres Material erhalten wurde.



Wieder zeigen die NMR-Spektren von V eine dd-Aufspaltung für die CH₂-Resonanzen, was die monomere Natur ebenso beweist wie das Auftreten des Moleküls im Massenspektrum, das als Ion höchster Masse und Intensität registriert wird. Das ebenfalls tiefgelb gefärbte VI war in keinem organischen Solvens ohne Zersetzung in Lösung zu bringen. Die analytische Zusammensetzung ist jedoch gesichert.

3. *Der Nitrido-bis-dimethylphosphonium-methylid-Komplex (VII)*. Das sich vom Doppelylid (CH₃)₃P=N–P(CH₃)₂=CH₂ ableitende Dicarbanion hat sich schon mehrfach als hervorragend stabilisierender Ligand erwiesen [7,9]. Es

verwundert nicht, dass es auch mit Rh^{I} eine besonders beständige einkernige Koordinationsverbindung bildet.



Der Komplex VII ist nur wenig luftempfindlich und im Vakuum unzersetzt sublimierbar. Die spektroskopischen Daten lassen keinen Zweifel an der vorgeschlagenen Konstitution. Der aus den scharfen, in der Lage in keiner Weise ungewöhnlichen Signalen der NMR-Spektren herleitbare Diamagnetismus deutet hier und auch bei II–VI eine planar-quadratische Ligandenanordnung an. Die Geometrie des Metall-Heterocyclus in VII wurde bereits an zwei Beispielen mit röntgenographischen Methoden genau bestimmt [9,10]. In beiden Fällen handelt es sich um die ebenfalls d^8 -konfigurierten Metalle Ni^{II} und Au^{III} , so dass echte Analogien vorliegen. Die Ylide erweisen sich dort wie auch beim Rhodium als ausserordentlich fest gebundene Liganden, die nach dem Ablauf von Verdrängungsreaktionen an niederwertigen Metallen nur noch von den reinen Alkyl-anionen übertroffen werden.

Experimentelles

Ausgangsmaterialien: $[\text{1,5-C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$ (I) ist käuflich. Die verwendeten Ylide und $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ wurden nach bereits publizierten Vorschriften hergestellt [3–5,7,11].

*1,5-Cyclooctadien-rhodium(I)-[di-*t*-butyl-phosphonium-bis-methylid] (II).* 0.5 g (1 mmol) des $[\text{1,5-C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$ werden in 20 ml Benzol gelöst, 0.76 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ (4.4 mmol) in 5 ml Benzol zugetropft und die Reaktionsmischung bei 20°C verschlossen 24 h gerührt. Dann wird vom farblosen Niederschlag des $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)^+\text{Cl}^-$ abfiltriert und aus dem Filtrat der Komplex durch Kristallisation aus Toluol gewonnen. Orangegelbe, oxydationempfindliche Nadeln, Schmp. 390.2 K (DSC), Ausb. 0.60 g (78%). Das Phosphoniumsalz kann durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert werden [3]. Gef.: C, 56.59; H, 8.66. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{PRh}$ (384.35) ber.: C, 56.25; H, 8.91%. IR (Nujol) *: $\nu(\text{RhC})$ 492, 585, $\nu(\text{PC})$ 813. ^1H -NMR (Benzol): $\delta(\text{CH}_2\text{P})$ -0.68 , dd, 4H; $^2J(\text{RhH})$ 1.95, $^2J(\text{PH})$ 3.7. $\delta(\text{CH}_3)$ 1.00, d, 18H; $^3J(\text{PH})$ 11.5. $\delta(\text{C}_8\text{H}_{12})$ 1.77–2.64, m, 8H und 4.40, m, 4H. ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2)$ -26.86 , dd; $^1J(\text{RhC})$ 19.53, $^1J(\text{PC})$ 41.5. $\delta(\text{CH}_3)$ 26.92, s. $\delta(\text{PCC})$ 34.79, d; $^1J(\text{PC})$ 24.41. $\delta(\text{C}_8\text{H}_{12})$ 31.66, s, und 78.49, d; $^1J(\text{RhC})$ 9.76. ^{31}P -NMR (Benzol- d_6): $\delta(\text{P})$ 68.7, d; $^2J(\text{RhP})$ 25.6.

* IR ν , cm^{-1} ; NMR δ , ppm; J , Hz.

*Dicarbonylrhodium(I)-[di-*t*-butyl-phosphonium-bis-methylid] (III)*. 0.17 g I (0.44 mmol) werden in 5 ml Benzol aufgenommen und die Lösung 12 h unter CO-Atmosphäre gerührt. Die orangefarbene Lösung schlägt in 1 h nach grün um. Durch Kristallisation aus Toluol erhält man 0.13 g III (89%) in Form gelbgrüner Nadeln, Schmp. 397.2 K (DSC), Zers. ab 390 K. In der Reaktionsmischung findet man freies 1,5-C₈H₁₂ (¹H-NMR). Gef.: C, 43.39; H, 6.68. C₁₂H₂₂PO₂Rh (332.19) ber.: C, 44.17; H, 7.25. IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2040, 1964. $\nu(\text{PC})$ 812. $\nu(\text{RhC})$ 580, 502. ¹H-NMR (Benzol): $\delta(\text{CH}_2)$ -0.53, dd, 4H; ²*J*(RhH) 1.9, ²*J*(PH) 4.9. $\delta(\text{CH}_3)$ 0.99, d, 18H; ³*J*(PH) 13.1. {³¹P}: d, s. ³¹P-NMR (Benzol-*d*₆): $\delta(\text{P})$ 85.6, d; ²*J*(RhP) 25.6.

*Bis-trimethylphosphin-rhodium(I)-[di-*t*-butyl-phosphonium-bis-methylid] (IV)*. 0.21 g I (0.55 mmol) werden in 4 ml Benzol mit 0.15 g (CH₃)₃P (2 mmol) bei 20°C 12 h gerührt. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort braunrot. Kristallisation aus Toluol ergibt 0.16 g des Produkts (80%) in Form rostroter Nadeln vom Schmp. 409.2 K (DSC). Gef.: C, 51.92; H, 10.89. C₁₆H₄₀PRh (366.38) ber.: C, 52.45; H, 11.00%. IR (Nujol): $\nu(\text{RhC})$ 586, 490. $\nu(\text{RhP})$ 390, 374, $\nu(\text{PC})$ 812. ¹H-NMR (Benzol): $\delta(\text{CH}_2)$ -0.54, "dd", 4H; ²*J*(PH) 4.1, ²*J*(RhH) 1.7. $\delta(\text{CH}_3\text{P})$ 1.30, "d", 18H. $\delta(\text{CH}_3\text{C})$ 1.20, d, 18H, ³*J*(PH) 12.4. (Bei $\delta(\text{CH}_2)$ und $\delta(\text{CH}_3\text{P})$ durch starke Virtualekopplung nur angenäherte Werte.) ³¹P-NMR (Benzol-*d*₆): $\delta(\text{PC})$ 67.8, d, 1P; ²*J*(RhP) 21.4. $\delta(\text{PRh})$ -10.6, d, 2P; ¹*J*(RhP) 152.5.

1,5-Cyclooctadien-rhodium(I)-[phosphorinanium-bis-methylid] (V). Wie für II beschrieben entstehen aus 0.49 g I (1 mmol) und 0.54 g (CH₂)₅P(CH₃)CH₂ (4.14 mmol) in 20 ml Benzol unter Orangefärbung in 24 h 0.33 (CH₂)₅P(CH₃)₂⁺Cl⁻ (99%) und 0.68 g V (100%) in Form gelboranger Nadeln. Schmp. 433 K, in fester Form kaum luftempfindlich, in toluolischer Lösung unter Grünfärbung leicht oxydierbar. Aufschlammungen in Wasser zeigen kaum Zersetzung. Zers. ab 440 K (DSC). Gef.: C, 53.13; H, 7.59. C₁₅H₂₆PRh (340.25) ber.: C, 52.95; H, 7.70%. MS (70 eV, 373 K): *m/e* 340, *M*⁺, 100%. IR (KBr): $\nu(\text{RhC})$ 478. $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 3001. ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta(\text{CH}_2\text{Rh})$ 0.72, dd, 4H; ²*J*(RhH) 2.2, ²*J*(PH) 15.0. $\delta((\text{CH}_2)_5)$ 2.92-0.92, m, 10H. $\delta(\text{C}_8\text{H}_{12})$ 4.05, s, 4H und 1.70, m, 8H. {³¹P}: d, m, s, m. ³¹P-NMR (w.o.): $\delta(\text{P})$ 29.4, s, br. Frisch bereitete Lösungen zeigen anfangs geringe Anteile einer weiteren Verbindung, vermutlich des Dimeren, an.

1,5-Cyclooctadien-rhodium(I)-[phospholanium-bis-methylid] (VI). Wie für II beschrieben entstehen aus 0.49 g I (1 mmol) und 0.50 g (CH₂)₄P(CH₃)CH₂ (4.3 mmol) in 24 h bei 20°C 280 mg (CH₂)₄P(CH₃)₂⁺Cl⁻ (92%) und durch Einengen des Filtrats, Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. quantitativ VI als gelbes Pulver. Unlöslich in Benzol, Toluol; Zersetzung in CHCl₃; kaum luftempfindlich, Schmp. 440 K (Zers., DSC). Gef.: C, 51.91; H, 7.40. C₁₄H₂₄PRh (326.23) ber.: C, 51.55; H, 7.41%. IR (KBr): $\nu(\text{RhC})$ 478, $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 3002.

1,5-Cyclooctadien-rhodium(I)-[nitrido-bis-dimethylphosphonium-methylid] (VII). Wie für II beschrieben werden 0.45 g I (0.9 mmol) in 70 ml Benzol bei 20°C mit 0.60 g (CH₃)₃PNP(CH₃)₂CH₂ (3.6 mmol) 24 h zur Reaktion gebracht, wobei ein Niederschlag von [(CH₃)₃P]₂N⁺Cl⁻ und 0.60 g des gelben VII entstehen (88%). Schmp. 429 K (Zers.), Subl. 388 K/10⁻² Torr. Gef.: C, 45.25; H, 7.89. C₁₄H₂₈NP₂Rh (374.9) ber.: C, 44.85; H, 7.53%. MS: *m/e* 375, *M*⁺, 20%; 360, *M*⁺ - CH₃, 100%. IR (Nujol): $\nu(\text{RhC})$ 529, 413, 380 (Zuordnung schwierig).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_2\text{P})$ 0.60, dd, 4H; $^2\text{J}(\text{RhH})$ 2.9, $^2\text{J}(\text{PH})$ 11.0. $\delta(\text{CH}_3)$ 1.23, "d", 12H; $^2\text{J}(\text{PH})$ 11.8. $\delta(\text{C}_8\text{H}_{12})$ 2.25, m, 8H und 4.20, m, 4H. $\{^{31}\text{P}\}$: d, s, m, m.

Dank

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62; *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 19.
- 2 R.A. Gray and L.R. Anderson, *Inorg. Chem.*, 16 (1978) 9187.
- 3 H. Schmidbaur, G. Blaschke und F.H. Köhler, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 757.
- 4 H. Schmidbaur und H.P. Scherm, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1576.
- 5 H. Schmidbaur, H.P. Scherm, U. Schubert und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 764.
- 6 H. Schmidbaur und H.P. Scherm, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 797.
- 7 H. Schmidbaur und H.J. Füller, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3528.
- 8 J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.
- 9 H. Schmidbaur, H.J. Füller, V. Bejenke, A. Franck und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3536.
- 10 C. Krüger, J.C. Sekutowski, H.J. Füller, O. Gasser und H. Schmidbaur, *Isr. J. Chem.*, 15 (1976/77) 149.
- 11 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 4 (1974) 149.