

ALKINYLVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN

XXXX *. PLANARE RHODIUM(I)-KOMPLEXE DES TYP *trans*-[Rh(C≡CC₆H₄C≡CH)(CO)(PR'₃)₂]

R. NAST * und A. BEYER

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
 Martin-Luther-King-Platz 6, 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Februar 1980)

Summary

The preparation and properties of the diamagnetic rhodium(I) complexes [Rh(C≡CR)(CO)(PR'₃)₂] (R = *o*-C₆H₄C≡CH, *p*-C₆H₄C≡CH; R' = C₆H₅, *p*-C₆H₄F) are described. The constitution and the *trans*-planar structure of these compounds containing monovalent anions of 1,2- and 1,4-diethynylbenzene, respectively, as ligands are confirmed by their IR, ¹H and ³¹P NMR spectra.

Zusammenfassung

Darstellung und Eigenschaften der diamagnetischen Rhodium(I)-Komplexe [Rh(C≡CR)(CO)(PR'₃)₂] (R = *o*-C₆H₄C≡CH, *p*-C₆H₄C≡CH; R' = C₆H₅, *p*-C₆H₄F) werden beschrieben. Die Konstitution und *trans*-planare Struktur dieser Verbindungen, die einwertige Anionen von 1,2- bzw. 1,4-Diethinylbenzol als Liganden enthalten, werden durch ihre IR-, ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren bestätigt.

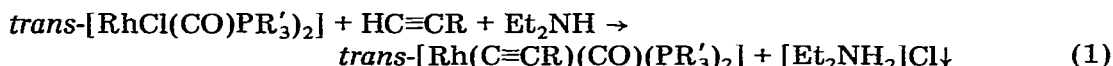
Vor einigen Jahren wurden die ersten Rhodium(I)-Alkynylkomplexe des Typs *trans*-[Rh(C≡CR)(CO)(PPh₃)₂] (R = CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉ [2], C₆H₅(Ph) [3]) dargestellt. Im Folgenden wird die Isolierung und Charakterisierung analoger Komplexe beschrieben, die einwertige Anionen der terminalen Dialkine 1,2- und 1,4-Diethinylbenzol als Liganden enthalten und nach einem einfachen Verfahren leicht zugänglich sind.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Diese entstehen in ca. 60%iger Ausbeute durch Umsetzung von *trans*-Chloro-carbonyl-bis(triarylphosphin)rhodium(I) in Benzol bzw. Toluol mit den Dial-

* XXXIX. Mitteil. s. Lit. 1.

kinen nach Gl. 1, wobei zu deren Deprotonierung Diethylamin (Et_2NH) zugesetzt wird.



(Ia: $\text{R} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$; Ib: $\text{R} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}$, $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$; IIa: $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$; IIb: $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}$, $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$)

Die diamagnetischen, braunen, nicht unzersetzt schmelzbaren Komplexe sind monomer in CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Benzol und Toluol leicht löslich, wenig löslich in Ethanol und Ether und praktisch unlöslich in Wasser sowie Petrolether. Im festen und besonders im gelösten Zustand sind sie, selbst unter N_2 aufbewahrt, nicht unbegrenzt haltbar und nach einiger Zeit nurmehr teilweise in den genannten Solventien löslich.

IR- und kernspektroskopische Untersuchungen

Die aufgrund des Darstellungsverfahrens zu erwartende Konstitution der Verbindungen wird durch deren IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestätigt. Die IR-Spektren der festen Komplexe enthalten, abgesehen von den gelöschten $\nu(\text{RhCl})$ -Frequenzen um 310 cm^{-1} , in wenig veränderter Lage alle charakteristischen Banden ihrer Ausgangsprodukte (Tabelle 1). Die Existenz terminaler Ethinylgruppen in Ia–IIb ergibt sich zweifelsfrei sowohl aus den beobachteten IR-aktiven $\nu(\text{HC}\equiv)$ -Schwingungen um 3300 cm^{-1} als auch aus den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen ihrer Ethinylprotonen um 2.8 ppm (Tabelle 2).

Die *trans*-planare Anordnung der Liganden in den Komplexen gibt sich in deren $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren durch das Auftreten nur je eines Resonanzsignals zu erkennen, das durch P–Rh-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ist (Tabelle 3). Wie ein Vergleich der Tabellenwerte zeigt, bewirkt die Substitution der Chloro-

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-AKTIVE SCHWINGUNGEN a (cm^{-1}) DER KOMPLEXE UND IHRER AUSGANGSPRODUKTE IN KBr/CsI

Verbindung	$\nu(\text{H-C}\equiv)$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{CO})$
Ia	3310 m	2110 m 2025 s	1965 sst(br)
Ib	3300 m	2098 s 2030 ss	1973 m(br)
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ (fl) [4]	3290 sst	2105 m 2080 (sch)	—
$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	—	—	1985 sst(br)
$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3)_2]$	—	—	1973 m(br)
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ [5]	3270 sst	2100 ss	—
IIa	3290 m	2100 s(br) 2030 (sch)	1975 sst(br)
IIb	3310 m	2100 ss(br) 2030 s	1980 sst(br)

a sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (sch) = Schulter, (br) = verbreitert, fl = flüssig.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$ (ppm) VON Ia–Iib^a UND DER DIALKINE^b (Interner Standard TMS = 0)

Verbindung	H _{ar} ^c	H _{≡CH} ^d
Ia	7.45	2.78
Ib	7.40	2.80
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (C ₂ H) ₂ [4]	7.33	3.21
<i>p</i> -C ₆ H ₄ (C ₂ H) ₂ [6]	7.57	3.10
IIa	7.45	2.80
IIb	7.50	2.60

^a In CDCl₃. ^b In CCl₄. ^c Multipletts. ^d Singletts.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^{31}\text{P})$ (ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh})$ (Hz) VON *trans*-[Rh(C≡CR)(CO)(PR'₃)₂] UND *trans*-[RhCl(CO)(PR'₃)₂] IN CHCl₃ (Externer Standard 85%ige H₃PO₄ = 0)

Komplex		³¹ P ^a	<i>J</i>
R	R'		
Ia <i>o</i> -C ₆ H ₄ C ₂ H	Ph	32.5	129.4
Ib <i>o</i> -C ₆ H ₄ C ₂ H	<i>p</i> -C ₆ H ₄ F	30.1	139.1
IIa <i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₂ H	Ph	32.8	129.7
IIb <i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₂ H	<i>p</i> -C ₆ H ₄ F	30.5	139.8
[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂]		29.1 [7]	124.0 [7]
[RhCl(CO)(P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ F) ₃) ₂]		26.8	130.0

^a Bezüglich des positiven Vorzeichens der δ -Werte s. [1].

liganden in [RhCl(CO)(PR'₃)₂] durch die Dialkinylliganden eine verstärkte Entschirmung der P-Kerne. Dieser Effekt, der in den *p*-Ethinylphenylethynylkomplexen (Typ II) ein wenig grösser ist als in den *o*-Verbindungen (Typ I), lässt auf eine verstärkte dative Bindung $\text{P} \xrightarrow{\pi} \text{Rh}$ schliessen. Die Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh})$, vor allem von Ib und IIb, sind deutlich grösser, die δ -Werte aber kleiner als im Typ a. Die im Vergleich zu den Chlorokomplexen bei allen Verbindungen zu beobachtende Erhöhung von *J* ist bei den fluorierten Komplexen b besonders gross (9–10 Hz), die Entschirmung der P-Kerne in Typ b aber kleiner als im Typ a. Diese Befunde sprechen für eine gewisse Rückbindung $\text{Rh} \xrightarrow{\pi} \text{P}$ in Ib und IIb und damit für ein wachsendes π -Akzeptorvermögen des Phosphins in Richtung R' = Ph < R' = *p*-C₆H₄F, auch in den Chlorokomplexen [8].

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter anaeroben Bedingungen in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt, die Ausgangsverbindungen *trans*-[RhCl(CO)(PR'₃)₂] nach Literaturangaben [9] erhalten. Zur Analyse wurden die Komplexe zunächst mit HNO₃ (65%), dann mit HClO₄ (70%) aufgeschlossen und Rh nach

Literaturangaben [10] bestimmt. Alle Molmassenwerte wurden dampfdruckosmometrisch in CHCl_3 (37°C) erhalten. IR-Spektren wurden mit dem Perkin—Elmer-Gitter-Spektrometer 325, ^1H -NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrometer WH90 der Bruker Physik AG bei 90 MHz und ^{31}P -NMR-Spektren mit dem gleichen Gerät nach dem Puls-Fourier-Transform-Verfahren bei 36.44 MHz aufgenommen.

trans-[Rh($\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H-o}$)(CO)(P(C_6H_5) $_3$) $_2$] (Ia). Zu einer mit 10 ml Et_2NH versetzten Lösung von 280 mg (0.41 mmol) *trans*-[RhCl(CO)(PPh $_3$) $_2$] in 25 ml Benzol wird ein Gemisch von 68.52 mg (0.54 mmol) *o*-Diethinylbenzol (“H $_2$ ODB”) und 10 ml Et_2NH getropft und 12 Stunden gerührt. Nach Filtration des ausgeschiedenen Diethylammoniumchlorids wird im Vakuum zur Trockenheit eingedampft, der rotbraune ölige Rückstand im 5 ml Benzol gelöst und hieraus hellbraunes pulvriges Ia mit 50 ml Ethanol gefällt. Dieses wird nach Filtration 2 mal mit je 3 ml Ethanol gewaschen und 3 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute 210 mg (65%). (Gef.: C, 72.07; H, 4.51; P, 7.8; Rh, 13.1. Mol.-Gew., 808. $\text{C}_{47}\text{H}_{35}\text{OP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 72.31; H, 4.52; P, 7.93; Rh, 13.18%. Mol.-Gew., 780.6.)

trans-[Rh($\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H-o}$)(CO)(P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$) $_3$) $_2$] (Ib). 270 mg (0.34 mMol) *trans*-[RhCl(CO)(P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$) $_3$) $_2$] und 48.94 mg (0.39 mMol) H $_2$ ODB werden analog Ia umgesetzt, der ölige Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst und hieraus braunes Ib durch Zugabe von 50 ml *n*-Hexan gefällt. Der 2 mal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschene Komplex wird wie Ia getrocknet. Ausbeute 153 mg (50%). (Gef.: C, 63.40; H, 3.51; P, 6.1; Rh, 10.7. Mol.-Gew., 906. $\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{OF}_6\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 63.52; H, 3.29; P, 6.97; Rh, 11.58%. Mol.-Gew., 888.5.)

trans-[Rh($\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H-p}$)(CO)(P(C_6H_5) $_3$) $_2$] (IIa). Zu einer mit 10 ml Et_2NH versetzten Lösung von 117 mg (0.17 mMol) [RhCl(CO)(PPh $_3$) $_2$] in 25 ml Toluol wird eine Lösung von 46 mg (0.36 mMol) *p*-Diethinylbenzol (“H $_2$ PDB”) in 10 ml Et_2NH gegeben. Nach 12 stündigem Rühren und Filtration des ausgeschiedenen [Et_2NH_2]Cl wird das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur verdampft und der rotbraune ölige Rückstand in 5 ml Toluol gelöst. Hieraus wird der Komplex mit 50 ml Ethanol gefällt, 3 mal mit je 5 ml Ethanol gewaschen und IIa nach 3 stündigem Trocknen im Vakuum als hellbraunes Pulver erhalten. Ausbeute 85 mg (64%). (Gef.: C, 72.59; H, 4.51; P, 7.7; Rh, 12.8. Mol.-Gew., 810. $\text{C}_{47}\text{H}_{35}\text{OP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 72.31; H, 4.52; P, 7.93; Rh, 13.18%. Mol.-Gew., 780.6.)

trans-[Rh($\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H-p}$)(CO)(P(*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$) $_3$) $_2$] (IIb). Zu einer mit 20 ml Et_2NH versetzten Lösung von 736 mg (0.92 mMol) [RhCl(CO)(P(*p*- C_6H_4) $_3$) $_2$] in 50 ml Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 121 mg (0.96 mMol) H $_2$ PDB in 10 ml Et_2NH gegeben und wie bei IIa weiterverfahren. Der ölige Rückstand wird in 5 ml Toluol gelöst, hieraus braunes IIb mit 50 ml *n*-Hexan gefällt, 2 mal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschen und wie IIa getrocknet. Ausbeute 620 mg (76%). (Gef.: C, 62.79; H, 3.41; P, 6.2. Mol.-Gew., 879. $\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{OF}_6\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 63.52; H, 3.29; P, 6.97%. Mol.-Gew., 888.5.)

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie (“Fonds der Chemischen Industrie”) unterstützt.

Literatur

- 1 R. Nast und A. Beyer, *J. Organometal. Chem.*, **194** (1980) 125.
- 2 C.K. Brown, D. Georgiu und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3120.
- 3 B. Cetinkaya, M.F. Lappert, J. McMeeking und D. Palmer, *J. Organometal. Chem.*, **34** (1972) C37.
- 4 R. Nast und H. Grouhi, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 3552.
- 5 R. Nast und J. Moritz, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2822.
- 6 R. Nast und H. Grouhi, *J. Organometal. Chem.*, **182** (1979) 197.
- 7 T.H. Brown und P.J. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2359.
- 8 Cl. Rüger, A. Mehlhorn und Kl. Schwetlick, *Z. Chem.*, **14** (1974) 196.
- 9 D. Evans, J. Osborne und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **11** (1968) 99.
- 10 G.H. Ayres, B.L. Tuffly und J.S. Forrester, *Anal. Chem.*, **27** (1955) 1742.