

Preliminary communication

BILDUNG UND REAKTIVITÄT KATIONISCHER RHODIUMMETHYL-TRIMETHYLPHOSPHIT-KOMPLEXE; EINE WEITERE METALL-ORGANISCHE VARIANTE DER MICHAELIS–ARBUZOV-REAKTION

H. NEUKOMM und H. WERNER*

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 22. Januar 1976)

Summary

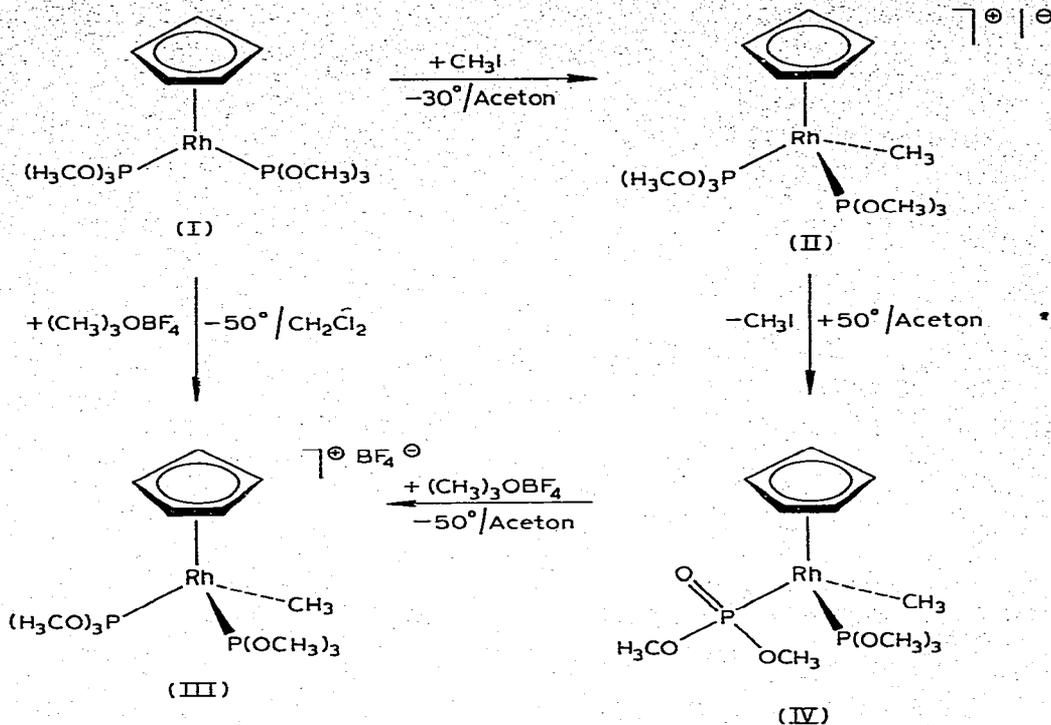
$C_5H_5Rh[P(OCH_3)_3]_2$ (I) reacts with CH_3I and $(CH_3)_3OBF_4$ at low temperatures to give $[C_5H_5RhCH_3\{P(OCH_3)_3\}_2]X$ (II: $X = I$; III: $X = BF_4$). Elimination of CH_3I from II yields the phosphonate complex $C_5H_5RhCH_3[P(OCH_3)_3]-[P(O)(OCH_3)_2]$ (IV) which reacts with $(CH_3)_3OBF_4$ to give III.

Die Metallcarbonylverbindungen $Fe(CO)_5$ und $C_5H_5Co(CO)_2$ zeigen in mehrfacher Hinsicht, z.B. bei Substitutionsreaktionen mit Lewis-Basen L, ein ähnliches chemisches Verhalten. Ein entsprechender Sachverhalt gilt auch für die analogen Trimethylphosphit-Komplexe $Fe[P(OCH_3)_3]_5$ [1] und $C_5H_5Co[P(OCH_3)_3]_2$ [2]. Diese sind zwar in Gegenwart von Lewis-Basen relativ substitutionsinert, reagieren jedoch bereitwillig mit Lewis-Säuren wie z.B. H^+ oder CH_3^+ zu $[RFe\{P(OCH_3)_3\}_5]^+$ [1] bzw. $[RCo\{P(OCH_3)_3\}_2C_5H_5]^+$ [3] ($R = H, CH_3$).

Bei Untersuchungen zur Reaktivität von $C_5H_5Rh[P(OCH_3)_3]_2$ [4] haben wir jetzt eine interessante Folge von Additions- und Eliminierungsreaktionen beobachtet, welche die schon mehrfach nachgewiesene Fähigkeit von Trialkylphosphit-Metallkomplexen, als Alkylgruppendonatoren zu wirken, nachhaltig unterstreichen. $C_5H_5Rh[P(OCH_3)_3]_2$ (I) reagiert mit Methyljodid bei $-30^\circ C$ in Aceton zu dem salzartigen Komplex II (Schema 1), in dem die Koordinationszahl des Metalls gegenüber der Ausgangsverbindung I um eins erhöht ist. Die aus Aceton/Aether erhaltenen farblosen Nadeln sind nur wenig luftempfindlich und in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Alkohol gut löslich. Der Strukturvorschlag für II wird durch das 1H -NMR-Spektrum bestätigt. Für die Protonen der an Rhodium gebundenen Methylgruppe findet man ein Dublett von Triplets, das nach ^{31}P -Entkopplung ein scharfes Dublett ($J(RhH)$ 2.4 Hz) ergibt. Das

* Korrespondenzautor; neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-87 Würzburg (Deutschland)

SCHEMA 1



Signal der Methylphosphitprotonen von II zeigt die gleiche Multiplettstruktur wie dasjenige von I, ist jedoch, wie für einen kationischen Komplex zu erwarten, nach tieferem Feld verschoben. Eine ähnliche Verschiebung beobachtet man auch für das Cyclopentadienylprotonensignal; sie dürfte auf die schwächere Donorwirkung des positiv geladenen Metalls in II zurückzuführen sein.

Eine Methylierung des Rhodiums erfolgt auch bei der Reaktion von I mit $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$. Aus der Lösung in Methylenechlorid gelingt durch Zugabe von Aether die Fällung farbloser, luftstabiler Kristalle III, deren NMR-Daten mit denjenigen von II weitgehend übereinstimmen (siehe Tab. 1). Die Rhodium—Methyl-Bindung in II und III ist gegenüber einer Dissoziation unter Rückbildung von I erstaunlich stabil. Dies dokumentiert sich auch nachdrücklich in der Synthese von IV aus II. Im Gegensatz zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (siehe Gl. 1) [5] reagiert II beim Erwärmen nicht unter Spaltung einer Rh— $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Bindung zu dem Neutralkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]\text{I}$ (Gl. 2), sondern unter Eliminierung von Methyljodid zu IV (Schema 1). Die Ausbeute ist quantitativ.



Der Phosphonat-Komplex IV, der ein Isomeres von I ist, bildet sehr niedrig schmelzende hellgelbe Kristalle, die sowohl in polaren als auch in unpolaren organischen Solvenzien gut löslich sind und die mit $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ erwartungsgemäss zu III reagieren. Die Werte der chemischen Verschiebung und der

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN I–IV (siehe Schema 1), IN ACETON-*d*₆ (chemische Verschiebung δ in ppm. relativ zu int. TMS, *J* in Hz)

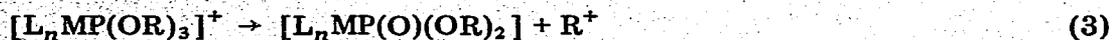
Verbindung	C ₅ H ₅		POCH ₃		RhCH ₃		
	δ	³ <i>J</i> (HCRhP)	² <i>J</i> (HCRh)	δ	δ	³ <i>J</i> (HCRhP)	² <i>J</i> (HCRh)
I	5.2 d x t ^a	1.2	0.6	3.42 m ^b			
II	5.85 t	3.0	< 0.6 ^a	3.8 m ^b	0.85 d x t	3.6	2.4
III	5.85 t	3.0	< 0.6 ^a	3.75 m ^b	0.9 d x t	3.6	2.4
IV	5.35 t	3.0	< 0.6 ^a	3.65 d ^c 3.45 d ^d	0.75 d x t	2.85	1.8

^aNur bei starker Spreizung zu beobachten. ^bVirtuelles Triplett, Signalbreite 16.5 Hz. ^cSignal der P(OCH₃)₃-Protonen; ³*J*(HCOP) 10.5 Hz. ^dSignal der P(O)(OCH₃)₂-Protonen; ³*J*(HCOP) 12.0 Hz.

Kopplungskonstanten der OCH₃-Protonensignale der Phosphit- und der Phosphonat-Liganden von IV stimmen sehr gut mit denjenigen der analogen Komplexe C₅H₅M[P(OCH₃)₃][P(O)(OCH₃)₂] (M = Ni, Pd) [6] überein.

Die Bildung von IV aus II ist ein weiteres, sehr charakteristisches Beispiel einer metallorganischen Variante der Michaelis–Arbuzov-Reaktion [7].

Komplexgebundene Phosphitgruppen verhalten sich, insbesondere in Komplexationen, ganz analog wie die aus P(OR)₃ und R'X erhaltenen Species [R'P(OR)₃]⁺ (R = Alkyl) und reagieren unter Eliminierung von R⁺ (als RX) zu an Metall gebundenen Phosphonatliganden (Gl. 3).



Wie wir kürzlich gezeigt haben [8], wird ein solcher Reaktionsverlauf auch bei der Bildung von C₅H₅Ni[P(OR)₃][P(O)(OR)₂] aus C₅H₅Ni[P(OR)₃]X und P(OR)₃ (R = CH₃, C₂H₅; X = Cl, Br, I) befolgt.

Dank

Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Literatur

- 1 E.L. Muettertius und J.W. Rathke, Chem. Commun., (1974) 850.
- 2 V. Harder, J. Müller und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 1.
- 3 H. Neukomm, Dissertation Univ. Zürich, 1976.
- 4 H. Neukomm und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 57 (1974) 1067.
- 5 Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 393.
- 6 V. Harder und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 56 (1973) 1620; J. Clemens und H. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 R.G. Harvey und E.R. De Sombre in Topics in Phosphorous Chemistry, Vol. 1, Wiley, New York, 1964, S. 57.
- 8 J. Clemens, H. Neukomm und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 57 (1974) 2000.