

Preliminary communication

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON $[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$: ADDITIONS- UND INSERTIONSREAKTIONEN VON SAUERSTOFF UND SEINEN HOMOLOGEN AN DIE Rh_2P_2 -EINHEIT

B. KLINGERT und H. WERNER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. März 1983)

Summary

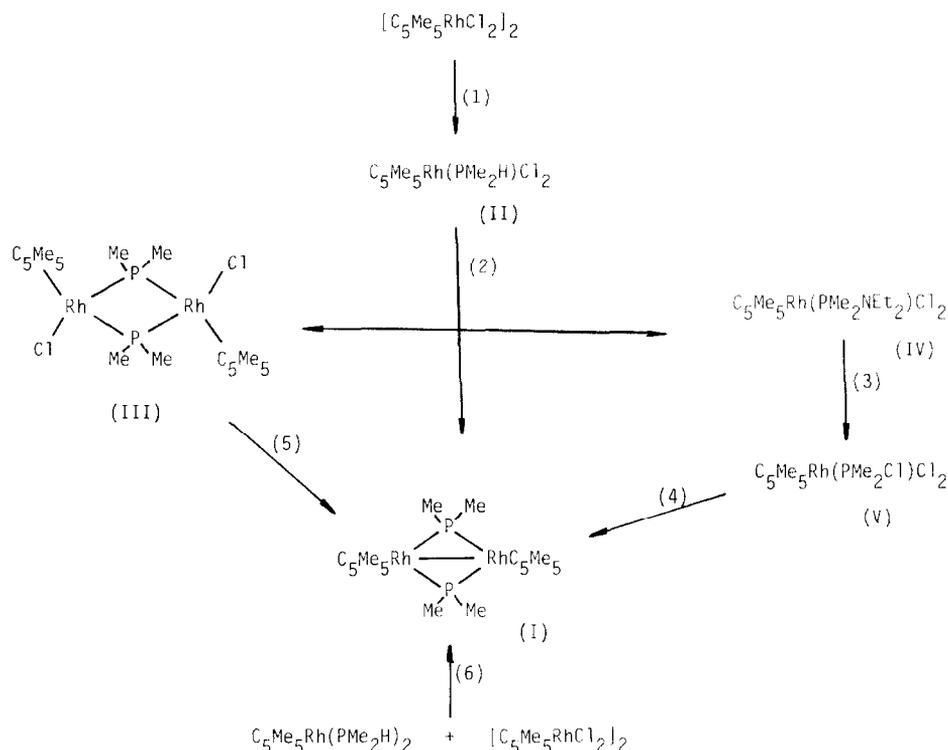
$[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$ (I) has been prepared from $[C_5Me_5RhCl_2]_2$ via $C_5Me_5Rh(PMe_2H)Cl_2$ (II) as intermediate. Complex I reacts with oxygen and its congeners E_n ($E = O, S, Se, Te$) to form three different types of products (VII—XI) which originate from addition of E to the Rh—Rh or insertion of E into one or two of the Rh—P bonds. Protonation of I with CF_3CO_2H/NH_4PF_6 yields $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-H)(\mu-PMe_2)]PF_6$ (VI). The synthesis of $[C_5Me_5Rh(\mu-PPh_2)]_2$ (XIII) is also described.

Phosphidoverbrückte Zweikernkomplexe sind im allgemeinen wesentlich resistenter gegenüber einer Aufspaltung in einkernige Folgeprodukte als entsprechende CO-verbrückte Verbindungen [1]. Es lassen sich daher an ihnen auch besser Additionsreaktionen elektrophiler und nucleophiler Substrate an die beiden Metallzentren studieren.

Wir hatten kürzlich gezeigt, dass der Cobaltkomplex $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$, der aus Cobaltocen und PMe_2H in hohen Ausbeuten zugänglich ist, sowohl mit Brönsted-Säuren HX [2] als auch mit Schwefel, Selen, Tellur und SO_2 [3] unter Addition des Elektrophils an die Metall—Metall-Bindung reagiert. Im Anschluss daran unternommene Versuche zur Darstellung des analogen Rhodiumkomplexes $[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$ (I) hatten zunächst zu keinem Erfolg geführt [4]. Die gewählten Ausgangsverbindungen $[C_5Me_5Rh(CO)]_2(\mu-P_2Me_4)$ [5], $C_5Me_5Rh(CO)PMe_2H$ und $C_5Me_5(PMe_2H)Rh(\mu-CO)_2RhC_5Me_5$ [6] erwiesen sich bei Thermolyseversuchen als erstaunlich inert und ergaben nicht das gewünschte Produkt.

Die Synthese von I ist uns jetzt ausgehend von $[C_5Me_5RhCl_2]_2$ [7] gelungen (siehe Schema 1). Der erste Schritt, die Spaltung der Chloridbrücken durch

Dimethylphosphan, erfolgt mit praktisch quantitativer Ausbeute. Der Komplex II bildet ebenso wie die Verbindungen I, IV und V rote, luftstabile Kristalle, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert ist (Tab. 3).



SCHEMA 1. (1): PMe_2H , Aceton, $25^\circ C$, 2 h; (2): NEt_2H , THF, $25^\circ C$, 3 h; (3): HCl , Benzol, $25^\circ C$, 3 h; (4): Na/Hg , Et_2O , $25^\circ C$, 2 h; (5): Na/Hg , Et_2O , $25^\circ C$, 3 h; (6): $C_5Me_5Rh(PMe_2H)_2 + MeLi$ in Et_2O bei $-78^\circ C$, nach Erwärmen auf $25^\circ C$ Zugabe von $[C_5Me_5RhCl_2]_2$, 3 h Rühren bei $25^\circ C$.

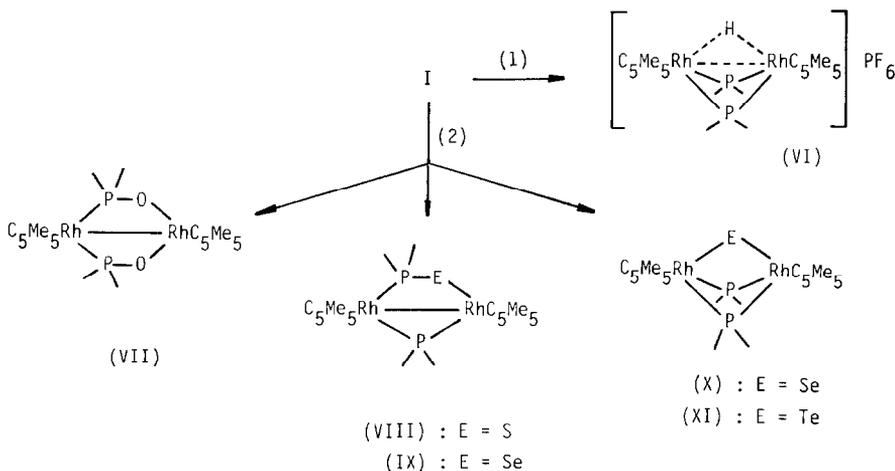
Die Reaktion von II mit Diethylamin liefert ein Produktgemisch von I, III und IV, aus dem der Komplex I durch Extraktion mit Pentan und Chromatographie an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.stufe V) abgetrennt wird. Die Reinigung von I kann durch Umkristallisation aus Pentan oder durch Sublimation ($100^\circ C$, 10^{-4} Torr) erfolgen; die Ausbeute (bezogen auf II) beträgt 25–30%. Der in Pentan nicht lösliche Rückstand des Produktgemisches wird in Aceton gelöst und ebenfalls an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Aceton eluiert man zunächst den (Diethylamino)dimethylphosphan-Komplex IV (Ausbeute 10–15%) und anschliessend mit Methanol sowie CH_2Cl_2 die zweikernige, dimethylphosphido-verbrückte Verbindung III (orange-farbene, luftstabile Kristalle; Ausbeute 10%).

Eine erhebliche Steigerung der Gesamtausbeute an I (ausgehend von II) ist durch Umwandlung sowohl von III als auch von IV in I möglich. Der Komplex IV muss dazu zuerst durch Umsetzung mit HCl -Gas in V überführt werden, was nahezu quantitativ gelingt. Zur Reduktion von V (und auch von III) zu I hat sich Natriumamalgam bewährt. Eine Alternative zur Darstellung von I aus $[C_5Me_5RhCl_2]_2$ über II als Zwischenstufe besteht darin, den Zweikernkomplex

mit $C_5Me_5Rh(PMe_2H)_2$ [8] und einer Base wie z.B. Methyllithium umzusetzen. Bei dieser Komproportionierung wird aus einer Rhodium(I)- und einer Rhodium(III)- eine Rhodium(II)-Verbindung erzeugt.

Die Nucleophilie von I wird durch die Protonierung sowie durch die Reaktionen mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur belegt. Bei der Umsetzung mit CF_3CO_2H (siehe Schema 2) entsteht zunächst ein öliges Produkt, das mit NH_4PF_6 in das gut kristallisierende Hexafluorophosphat VI umgefällt wird (rote, luftstabile Kristalle; Ausbeute 74%). VI ist in polaren Solvenzien wie z.B. Nitromethan gut löslich und zeigt darin die für einen 1/1-Elektrolyten zu erwartende Leitfähigkeit.

Mit den Chalcogenen reagiert der Komplex I unter ähnlichen Bedingungen wie die Cobaltverbindung $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ [3]. Überraschend ist, dass (1) die Konfiguration des erhaltenen Produkts entscheidend von der Art des Chalcogens abhängt, (2) nicht nur eine Addition an die Metall-Metall-Bindung sondern auch eine Insertion in eine (bzw. zwei) der Rh-P-Bindungen stattfindet, und (3) auch mit Sauerstoff (und nicht nur mit Schwefel, Selen und Tellur wie im Fall der Cobaltverbindung) eine Reaktion unter Erhalt des Zweikerngerüsts beobachtet wird. Der unsymmetrische Aufbau von VII (vergleichbar dem des kürzlich von Kläui et al. beschriebenen Kations $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-OP(OMe)_2)_3]^+$ [9]) verdient besondere Beachtung.



SCHEMA 2. (1): (a) CF_3CO_2H , C_6H_6 , $25^\circ C$; (b) NH_4PF_6 , EtOH; (2): (a) E = O: C_6H_6 , $25^\circ C$, 45 min; (b) E = S: C_6H_6 , $25^\circ C$, 1.5 min; (c) E = Se: C_6H_6 , $80^\circ C$, 1.5 h; (d) E = Te: C_6H_6 , $70^\circ C$, 20 h.

Für die in Schema 1 und 2 angegebenen Strukturvorschläge sind in erster Linie die 1H - und ^{31}P -NMR-Daten massgebend (siehe Tab. 1 und 2). Aus den 1H -NMR-Spektren von I, X und XI geht hervor, dass die CH_3 -Protonen der verbrückenden Phosphidogruppen magnetisch nicht äquivalent sind, d.h. der Rh_2P_2 -Vierring nicht planar ist. Für den Komplex $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ ist dies durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen [2]. Im Gegensatz zu dem Spektrum von I zeigt dasjenige von III nur ein Signal für die PMe_2 -Protonen, was für eine symmetrische Molekülstruktur mit planarer Rh_2P_2 -Einheit und *trans*-ständigen C_5Me_5 - und Cl-Liganden spricht.

TABELLE 1

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II, IV, V UND XII (II, V UND XII IN CDCl₃, IV IN C₆D₆)

Komplex	$\delta(C_5Me_5)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$\delta(PR_2X)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$J(RhH)$ (Hz)	$\delta(PR_2X)$ (ppm)	$J(RhP)$ (Hz)
II	1.75(d)	4.0	1.65(ddd) ^a	12.6	0.8	-15.48(d)	142.9
IV	1.46(d)	3.7	1.75(dd) ^b	10.6	0.5	79.35(d)	150.3
V	1.70(dd) ^c	4.9	2.15(dd)	9.0	0.5	111.84(d)	163.8
XII	1.55(d)	3.9	7.60(m) ^d			13.46(d)	141.4

^a $J(HH)$ 5.9 Hz; das Signal des PH-Protons verschwindet im Untergrundrauschen. ^b $\delta(NCH_2)$ 2.95(dq), $J(HH)$ 7.0 Hz, $J(PH)$ 10.0 Hz; $\delta(CH_2CH_3)$ 1.00(t), $J(HH)$ 7.0 Hz. ^c $J(RhH)$ 0.3 Hz. ^dSignal des PH-Protons verschwindet im Untergrundrauschen.

TABELLE 2

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I, III, VI–XI UND XIII (VI IN CD₃NO₂, XIII IN CDCl₃, SONST IN C₆D₆)

Komplex	$\delta(C_5Me_5)$ (ppm)	$J(PH)$ (Hz)	$\delta(PR_2)$ (ppm)	$J(RhH)$ (Hz)	N (Hz)	$\delta(PR_2)$ (ppm)	$J(PP)$ (Hz)	$J(RhP)$ (Hz)	$\delta(EPR_2)$ (ppm)	$J(RhP)$ (Hz)
I	2.10(tvt) ^a	1.7	1.45(tvt)	1.0	10.8	70.75(t)	142.9			
			1.65(vt)		11.6					
III	1.67(t)	2.8	1.97(tvt)	0.7	12.5	-95.70(t)		95.3		
VI ^b	2.10(t)	2.5	1.60(vt)		14.0	49.05(t)		98.2		
VII	1.67(s)	2.2	1.48(vt)		8.8				75.30	156.6
			1.95(dt) ^c	1.72(vt)	9.6				(dd)	2.2
VIII	1.95(m) ^d	2.2	1.40—			118.25(dt)	19.4	150.4	9.37	160.8
			2.20(m)						(ddd)	6.0
IX	1.93(ddd) ^c	1.4	1.60—			118.12(ddd)	14.9	148.1	-15.61	165.2
			2.8	2.50(m)					152.6	(ddd)
X	2.00(dd) ^c	1.9								
			1.90(t)	2.6	1.50(tvt)	1.0	9.0	-84.53(t)		97.6
XI	1.93(t)	2.6	2.10(tvt)	1.0	11.6					
			1.46(vt)		9.0	-96.53(t)		96.8		
XIII	1.75(tvt) ^a	1.7	2.15(vt)		11.6					
			7.0(m)			111.02(t)		142.9		

^a N (= $^3J(RhH) + ^4J(RhH)$) 0.6 Hz. ^b $\delta(Rh_2H)$ 17.1(tt), $J(RhH)$ 22.0, $J(PH)$ 34.0 Hz. ^c $J(RhH)$ 0.5 Hz.

^dMultiplett durch Überlagerung der beiden C₅Me₅-Signale.

Die unterschiedliche Koordination der Rhodiumatome in VII (dem sicher ungewöhnlichsten Komplex aller aus I und Chalcogenen erhaltenen Produkte) wird zum einen durch das Auftreten von 2 Signalen für die C₅Me₅-Protonen im ¹H-NMR- und zum anderen durch die zwei sehr stark unterschiedlichen RhP-Kopplungen des Signals im ³¹P-NMR-Spektrum belegt. Auch das ¹H-NMR-Spektrum von IX zeigt 2 Signale für die Fünfringprotonen, von denen nur eines eine Kopplung zu zwei ³¹P-Kernen (mit verschieden grosser Kopplungskonstante) aufweist. Im ¹H-NMR-Spektrum von VIII überlagern sich die Signale der beiden Pentamethylcyclopentadienylliganden wegen nahezu gleicher chemischer Verschiebung und ergeben daher ein Multiplett.

Die δ -Werte der ³¹P-NMR-Signale der Verbindungen I, VIII und IX liegen in dem Bereich (allgemein: 50–300 ppm), der von verschiedenen Autoren [1,10] als charakteristisch für phosphidoverbrückte Zwei- und Mehrkern-Komplexe mit Metall–Metall-Bindung angesehen wird. Unter Berücksichtigung einer Rh–Rh-Bindung erreichen die Metallatome in den angeführten Verbindungen I, VIII und IX eine 18-Elektronen-Konfiguration. Die chemischen Verschiebungen der

^{31}P -NMR-Signale von III, X und XI lassen im Unterschied zu I, VIII und IX auf keine Metall–Metall-Wechselwirkung schliessen; in diesem Fall wird allgemein ein δ -Wert von -200 bis 50 ppm erwartet [10]. Bemerkenswert ist, dass das ^{31}P -NMR-Signal des Kations von VI bei δ 49.05 ppm, d.h. gerade an der Grenze der beiden Bereiche, beobachtet wird. Die Annahme einer (RhHRh)-Dreizentrenbindung erscheint hier wie auch bei dem analogen Cobaltkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Co})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)_2]^+$ [2] als sehr plausibel.

Das in Schema 1 skizzierte Syntheseprinzip für Zweikernverbindungen des Typs $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-PR}_2)]_2$ ist auch auf $\text{R} = \text{Ph}$ anwendbar. Die Reaktion von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2]_2$ mit PPh_2H führt, unter gleichen Bedingungen, wie für $\text{R} = \text{Me}$ beschrieben, in mehr als 90% Ausbeute zu dem Komplex XII, der mit Diethylamin in Aceton zu XIII reagiert. Ausser dieser roten, luftstabilen Verbindung entsteht noch ein weiteres Reaktionsprodukt, mit dessen Strukturaufklärung wir zur Zeit beschäftigt sind*.

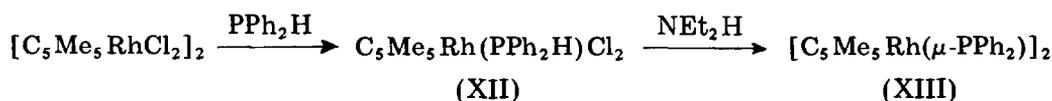


TABELLE 3

ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE I–XIII

Komplex	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysenwerte (Gef. (ber.) (%))			Massenspektren m/e (I_{rel})
			C	H	Rh	
I	150 (Zers.)	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Rh}_2$ (598.4)	47.89 (48.18)	6.82 (7.08)	34.02 (34.40)	598 (100%; M^+), 583 (71; $M^+ - \text{CH}_3$), 373 (3; $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}^+$)
II	185 (371.1)	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{PRh}$ (669.3)	38.42 (38.84)	5.93 (5.98)	27.33 (27.73)	370 (16%; M^+), 334 (26; $M^+ - \text{HCl}$), 273 (100; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}^+$)
III	240 (zers.)	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ (669.3)	43.26 (43.07)	6.24 (6.33)	30.31 (30.75)	668 (2%; M^+), 598 (100; $M^+ - 2\text{Cl}$), 572 (59; $M^+ - \text{PMe}_2\text{Cl}$)
IV	190 (442.2)	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NPRh}$ (442.2)	43.33 (43.46) ^c	7.15 (7.07)	22.98 (23.27)	441 (29%; M^+), 308 (52; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-RhCl}_2^+$), 273 (100; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}^+$)
V	182 (405.5)	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{PRh}$ (405.5)	35.59 (35.54)	5.28 (5.22)	25.09 (25.37)	404 (11%; M^+), 308 (30; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-RhCl}_2^+$), 273 (100; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}^+$)
VI ^a	250 (Zers.)	$\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}_2$ (744.3)	38.53 (38.73)	5.51 (5.82)	27.83 (27.65)	
VII ^b	215 (Zers.)	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ (630.4)	45.36 (45.73)	6.80 (6.72)	32.41 (32.65)	630 (100%; M^+), 614 (8; $M^+ - \text{O}$), 552 (10; $M^+ - \text{HP}(\text{O})\text{Me}_2$), 495 (13; $M^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$)
VIII	130 (Zers.)	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Rh}_2\text{S}$ (630.4)	45.63 (45.73)	6.85 (6.72)	32.54 (32.65)	630 (59%; M^+), 569 (100; $M^+ - \text{PMe}_2$), 331 (34; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhPMe}_2\text{S}^+$)
IX	220 (Zers.)	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Rh}_2\text{Se}$ (677.3)	42.14 (42.56)	6.40 (6.25)	30.29 (30.39)	678 (58%; M^+), 617 (100; $M^+ - \text{PMe}_2$), 379 (13; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhPMe}_2\text{Se}^+$)
X	>300 (Zers.)	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Rh}_2\text{Se}$ (677.3)	42.31 (42.56)	6.39 (6.25)	30.25 (30.39)	678 (48%; M^+), 617 (100; $M^+ - \text{PMe}_2$), 379 (10; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhPMe}_2\text{Se}^+$)
XI	>300 (Zers.)	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Rh}_2\text{Te}$ (726.0)	39.83 (39.71)	5.78 (5.83)	28.13 (28.35)	728 (71%; M^+), 667 (100; $M^+ - \text{PMe}_2$), 429 (4; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhPMe}_2\text{Te}^+$)
XII	>250	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{PRh}$ (495.2)	53.47 (53.36)	5.61 (5.29)	21.06 (20.78)	
XIII	200 (Zers.)	$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{Rh}_2$ (846.6)	62.08 (62.42)	5.96 (5.95)	24.02 (24.31)	846 (100%; M^+), 711 (5; $M^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$), 423 (18; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhPPh}_2^+$)

^a $\Lambda(\text{CH}_3\text{NO}_2)$ 84 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. ^b IR (KBr): $\nu(\text{PO})$ 990 cm^{-1} . ^c N gef.: 2.84; ber.: 3.17%.

*Anmerkung bei der Korrektur. Nach spektroskopischen und analytischen Daten handelt es sich dabei um $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}]_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PPh}_2)$.

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Firmen BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis danken wir für NMR-Messungen, Frau Dr. G. Lange für Massenspektren, Frau U. Neumann für die Durchführung von Elementaranalysen und Herrn Th. Schuhmann für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 M.J. Breen, M.R. Duttera, G.L. Geoffroy, G.C. Novotnak, D.A. Roberts, P.M. Shulman und G.R. Steinmetz, *Organometallics*, 1 (1982) 1008; H.C. Foley, W.C. Finch, C.G. Pierpont und G.L. Geoffroy, *ibid.*, 1 (1982) 1379; J.L. Petersen und R.P. Stewart jr., *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 186, und *zit. Lit.*
- 2 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 158; H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L.F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, *Organometallics*, im Druck.
- 3 W. Hofmann und H. Werner, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1014; H. Werner, W. Hofmann, M. Nadvornik und B. Klingert, *Manuskript in Vorbereitung.*
- 4 B. Klingert, *Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1980.*
- 5 H. Werner und B. Klingert, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 395.
- 6 H. Werner und B. Klingert, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 365.
- 7 B.L. Booth, R.N. Haszeldine und M. Hill, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1299; J.W. Kang, K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5970.
- 8 B. Klingert und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) im Druck.
- 9 W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach und E. Buchholz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1922.
- 10 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229; R.G. Finke, G. Gaughan, C. Pierpont und M.E. Cass, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1394; R. Regragni und P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C 12; D.W. Meek, P.E. Kreter und G.G. Christoph, *ibid.*, 231 (1982) C 53.