

Journal of Organometallic Chemistry, 385 (1990) C13–C16
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM20693PC

Preliminary communication

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen

LXXI *. Phosfarhodacyclopentane über oxidative Addition einer C–Cl-Bindung an unterkoordinierte Rhodiumkomplexe

Ekkehard Lindner *, Riad Fawzi und Klaus Pohmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 5. Januar 1990)

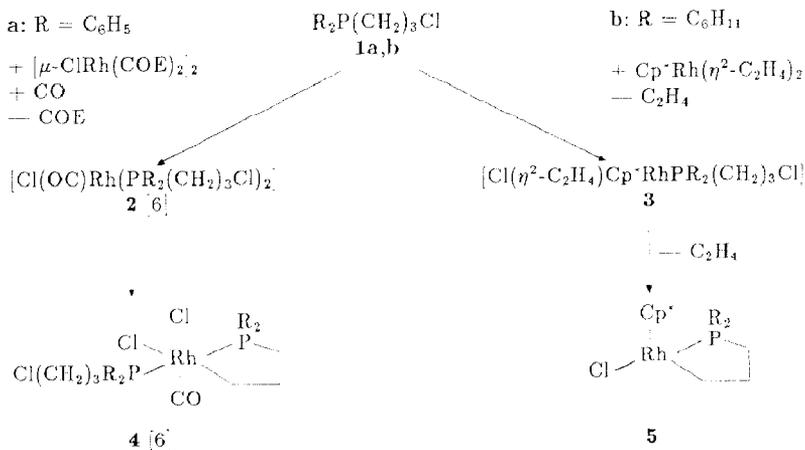
Abstract

The phosfarhodacyclopentane $\text{Cl}_2(\text{OC})\text{LRhPR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**4**) ($\text{L} = \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) is obtained by reaction of $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (**1a**) with $[\mu\text{-ClRh}(\text{COE})_2]_2$ in the presence of carbon monoxide as auxiliary ligand. Reaction of $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (**1b**) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$) with $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) results in the formation of $\text{Cl}(\text{Cp}^*)\text{RhPR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**5**).

Über die Darstellung von Phosfarhodacycloalkanen durch oxidative Addition von C–Cl-Bindungen wurde erstmals von unserer Arbeitsgruppe [2] und von Meek et al. [3] berichtet. Dabei hängt das Reaktionsverhalten sowohl von der freien Drehbarkeit der Rh–P-Bindung [4] wie auch von Basizität und Raumbedarf der Phosphanliganden [5] ab. Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Zusammenhang von chemischer Verschiebung $\delta(^{31}\text{P})$ und Konformation [1] sind wir an einem Zugang zu Phosfarhodacycloalkanen verschiedener Ringgröße interessiert. Da die Aktivierung der C–Cl-Funktion an Rhodiumkomplexen im allgemeinen erst unter energiereicheren Reaktionsbedingungen [6] gelingt, sollten sich unterkoordinierte Metallkomplexe mit basischem Zentralatom als vorteilhaft erweisen.

Bei der Einwirkung des bifunktionellen Phosphanliganden **1a** auf $[\mu\text{-ClRh}(\text{COE})_2]_2$ entsteht in Gegenwart von Kohlenmonoxid oder eines N-Liganden [7] das wenig luftempfindliche, in polaren organischen Solventien gut lösliche Phosfarhodacyclopentan **4** [6] bereits bei 65 °C. Ohne Hilfsliganden bilden sich nur oligomere oder polymere Spezies [7], da die Absättigung der sechsten Koordinationsstelle am Rhodium vermutlich über Chlorbrücken erfolgt. Die

* Für LXX. Mitteilung siehe Lit. 1.



Cp^{*} = η⁵-C₅Me₅
 COE = η²-cyclo-C₈H₁₄

Schema 1

Gesamtreaktion besteht aus den zwei Teilschritten, Substitution und oxidative Addition. Das primär durch Ligandenaustausch entstehende quadratisch-planare Zwischenprodukt **2** lässt sich unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht isolieren, da es sofort zu **4** weiter reagiert.

Die Zusammensetzung von **4** ergibt sich aus dem Felddesorptions-Massenspektrum, das den Molekülionenpeak bei *m/e* 690 zeigt. IR-, FIR- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bestätigen das Vorliegen von **4** [6].

Aus Cp^{*}Rh(η²-C₂H₄)₂ (Cp^{*} = η⁵-C₅Me₅) und dem noch basischeren Phosphanliganden **1b** erhält man den gewünschten Heterocyclus **5**. Vollständige Umsetzung tritt allerdings erst bei höheren Temperaturen in Di-*n*-butylether ein. Bei der Verwendung von **1a** oder CpRh(η²-C₂H₄)₂ als Edukte lassen sich nur uneinheitliche Produkte nachweisen. Auch in diesem Falle gelingt die Isolierung des erwarteten Intermediats **3** nicht. Allerdings beobachtet man im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Toluol) vorübergehend ein Dublett, das aufgrund seiner chemischen Verschiebung (δ 54.1) und Kopplungskonstante (¹J(¹⁰³Rh-³¹P) 127 Hz) auf das Zwischenprodukt **3** zurückzuführen ist [6].

Der in allen organischen Solventien gut lösliche, orangefarbene, fünfgliedrige Ring **5** erweist sich als thermisch und gegenüber Luftsauerstoff stabil (in Lösung jedoch gegen Luft empfindlich). Das Felddesorptions-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei *m/e* 512. Im FIR-Spektrum tritt eine Bande bei 278 cm⁻¹ auf, die der RhCl-Valenzschwingung zugeordnet wird. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂) tritt ein aufgrund der Kopplung von ³¹P mit dem ¹⁰³Rh-Isotop für fünfgliedrige Heterocyclen typisches, stark tieffeldverschobenes [1] Dublett bei δ 71.1 auf.

Die zu **4** und **5** führenden Reaktionen belegen, dass selbst unter günstigen Bedingungen, wie unterkoordiniertem Metall und stark basischem Liganden, ein Zugang zu fünfgliedrigen Phosphorhodycloalkanen nur unter erschwerten Bedingungen möglich ist. Dies spricht dafür, dass oxidative Additionen von längerketten C-Cl-Funktionen im Gegensatz zu Aktivierungen von CH₂Cl₂ [5] oder von

C–H-Funktionen [8] radikalisch ablaufen. Ein Zugang zu höhergliedrigen Heterocyclen ist unter diesen Voraussetzungen wegen vorhergehender intramolekularer Phosphoniumsalzbildung der längerkettigen bifunktionellen Liganden verwehrt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Argonatmosphäre. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, P_4O_{10} , Molekularsieb 400 pm) und Argon-gesättigt.

2a-Carbonyl-2bf-dichloro-2c-[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan]-1,1-diphenyl-1d-phospha-2-rhodacyclopentan (4) [6]. Eine Lösung von 250 mg (0.348 mmol) [μ -ClRh(COE) $_2$] $_2$ [9] und 0.4 ml (1.660 mmol) **1a** [10] in 50 ml Toluol wird 30 min bei 65 °C gerührt. Anschliessend leitet man 5 h durch die bei 65 °C gerührte Reaktionslösung CO. Nach dem Abkühlen auf 20 °C fällt man **4** mit 80 ml n-Hexan aus, filtriert (P4), wäscht den Rückstand mit 10 ml n-Pentan und trocknet ihn anschliessend im Vakuum. Ausbeute 175 mg (73%). Schmp. 209 °C. IR (KBr, cm^{-1}) [6]: 2060 sst (C≡O), 742 m (C–Cl). FIR (Polyethylen, cm^{-1}) [6]: 313 s, 235 m (RhCl $_2$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH $_2$ Cl $_2$, ppm) [6]: δ 46.6 (dd, $^2J(P_{endo.}-P_{exo.})$ 445, $^1J(^{103}Rh-P_{endo.})$ 100 Hz); 14.7 (dd, $^2J(P_{exo.}-P_{endo.})$ 445, $^1J(^{103}Rh-P_{exo.})$ 90 Hz). (Gef.: C, 52.02; H, 4.73; Cl, 14.75; Rh, 14.87%; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{103}Rh und ^{35}Cl) 690. C $_{31}H_{32}Cl_3OP_2Rh$ ber.: C, 52.30; H, 7.36; Cl, 14.94; Rh, 14.45%; Molmasse 691.81).

2-Chlor-2-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-rhodacyclopentan (5). Eine Lösung von 200 mg (0.68 mmol) Cp*Rh(η^2 -C $_2$ H $_4$) $_2$ [11] und 0.4 ml (1.660 mmol) **1b** [2] in 50 ml Toluol wird 3 h bei 140 °C in einem Druckschlenkrohr gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 276 mg (79%). Schmp. 124 °C. FIR (Polyethylen, cm^{-1}): 278 m (Rh–Cl). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH $_2$ Cl $_2$, ppm): δ 71.1 (d, $^1J(^{103}Rh-P)$ 159 Hz). (Gef.: C, 58.79; H, 8.96; Cl, 7.31; Rh, 19.42%; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{103}Rh und ^{35}Cl) 512. C $_{25}H_{43}ClPRh$ ber.: C, 58.54; H, 8.45; Cl, 6.91; Rh, 20.06%; Molmasse 512.95).

Massen-, IR-, FIR- und NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen. Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR- und FIR-Spektren: Beckman IR 12 (5 μ m-Bereich) und Bruker IFS 113c. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (32.491 MHz); ext. Standard 85-proz. H $_3$ PO $_4$ /D $_2$ O. Mikroelementaranalysen: Elementaranalysator Carlo Erba, Modell 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000 (Metallbestimmungen).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft und der Degussa sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, R. Fawzi, H.A. Mayer, K. Eichele und K. Pohmer, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 63.
- 2 E. Lindner, F. Bouachir, R. Fawzi und D. Hübner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 345.
- 3 R.D. Waid und D.W. Meek, *Organometallics*, 2 (1983) 932.
- 4 C.H. Bushweller, C.D. Rithner und D.J. Butcher, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1967.

- 5 M. Huser, M.-T. Younion und J.A. Osborn, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1386.
- 6 E. Lindner, R. Fawzi und H.A. Mayer, *Z. Naturforsch.*, B. 40 (1985) 1333.
- 7 K. Pohmer, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1987.
- 8 A. McCamley, R.N. Perutz, S. Stahl und H. Werner, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1690.
- 9 A. van der Ent, A.L. Onderdclinden und R.A. Schunn, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 10 S.O. Grim und R.C. Barth, *J. Organomet. Chem.*, 94 (1975) 327.
- 11 K. Moseley, J.W. Kang und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 2875.