

JOM 23639

Ligandeneffekte bei der Synthese der Komplexe $\text{ClRh}(\overline{\text{P O}})(\text{P} \sim \text{O})$, $[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ und $[\text{Rh}(\text{COD})(\overline{\text{P O}})][\text{BPh}_4]$

Ekkehard Lindner, Qinyan Wang, Hermann August Mayer und Armin Bader

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Februar 1993)

Abstract

The behaviour of the rhodium(I) complexes $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COE})_2]_2$ (**1**, COE = cyclooctene) and $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COD})]_2$ (**6**, COD = 1,5-cyclooctadiene) towards a series of ether-phosphines of the type $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (R = ^tBu (**2a**), ⁱPr (**2b**), Cy (**2c**), Ph (**2d**)) was examined. Complex **1** reacts with **2b,c** to give pure $\text{RhCl}(\overline{\text{P O}})(\text{P} \sim \text{O})$ (**4b,c**, $\overline{\text{P O}}$: η^2 -bonded O,P ligand; $\text{P} \sim \text{O}$: η^1 -P-bonded O,P ligand). In contrast, treatment of **1** with **2d** predominantly yields $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2]_2$ (**3d**), which may be photochemically converted into **4d**. In the presence of NaBPh_4 , the reaction of **1** with **2b,c** results in the formation of the bis(chelate) complex $\text{cis-}[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**5b,c**). **5d**, however, is only accessible by Cl^- abstraction from **4d**. Treatment of **6** with **2a-c** and NaBPh_4 affords $[(\text{COD})\text{Rh}(\overline{\text{P O}})][\text{BPh}_4]$ (**7a-c**), whereas **2d** gives $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2][\text{BPh}_4]$ (**8d**).

Zusammenfassung

Das Verhalten der Rhodium(I)-Komplexe $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COE})_2]_2$ (**1**, COE = Cycloocten) und $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COD})]_2$ (**6**, COD = 1,5-Cyclooctadien) gegenüber einer Reihe von Ether-Phosphanen des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (R = ^tBu (**2a**), ⁱPr (**2b**), Cy (**2c**), Ph (**2d**)) wurde untersucht. **1** reagiert mit **2b,c** ausschließlich zu den Komplexen $\text{RhCl}(\overline{\text{P O}})(\text{P} \sim \text{O})$ (**4b,c**, $\overline{\text{P O}}$: η^2 -gebundener O,P-Ligand; $\text{P} \sim \text{O}$: η^1 -P-gebundener O,P-Ligand). Aus **1** und **2d** entsteht dagegen überwiegend $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2]_2$ (**3d**), das sich photochemisch in **4d** überführen läßt. In Gegenwart von NaBPh_4 reagiert **1** mit **2b,c** zu den Bis(chelat)-Komplexen $\text{cis-}[\text{Rh}(\overline{\text{P O}})_2][\text{BPh}_4]$ (**5b,c**). **5d** hingegen ist lediglich aus **4d** durch Cl^- -Abstraktion mittels AgSbF_6 zugänglich. Die Umsetzung von **6** mit **2a-c** und NaBPh_4 ergibt $[(\text{COD})\text{Rh}(\overline{\text{P O}})][\text{BPh}_4]$ (**7a-c**), wohingegen **2d** zu $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{P} \sim \text{O})_2][\text{BPh}_4]$ (**8d**) führt.

1. Einleitung

Die Komplexierungseigenschaften von Phosphanliganden sind bekannterweise stark abhängig vom sterischen Anspruch der Substituenten sowie von der Basizität des betreffenden Phosphoratoms [1,2]. Insbesondere sehr voluminöse Donorfunktionen geben Anlaß zu außergewöhnlichem Verhalten, das von der Ausbildung niedriger Koordinationszahlen bis hin zum vollständigen Verlust der Reaktivität reicht [3,4]. Solche Komplexe mit niedrigen Koordinationszahlen werden durch intramolekulare Solvatisierung mittels bifunktioneller O,P-Liganden stabilisiert [5].

Als Teil umfangreicher Untersuchungen zur Koordinationsschemie von Ether-Phosphanen werden in der vorliegenden Arbeit Ligandeneffekte bei der Synthese einer Reihe von (Ether-phosphan)rhodium(I)-Komplexen behandelt.

2. Resultate und Diskussion

Die Reaktivität von Ether-Phosphanen des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**2a-d**) gegenüber den dimeren Rhodium(I)-Komplexen $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COE})_2]_2$ (**1**) bzw. $[(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{COD})]_2$ (**6**) zeigt eine starke Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphoratom (Schema 1).

Die stark basischen Phosphane **2b,c** führen bei der Umsetzung mit **1** in Aceton zur vollständigen Spaltung der Chloridbrücken und Verdrängung der Olefin-

Correspondence to: Prof. Dr. E. Lindner.

3.1. Di(*t*-butyl)(2-methoxyethyl)phosphan (2a)

Die Darstellung von **2a** erfolgt analog zu bekanntem **2c** [14] aus 11.0 g (75.0 mmol) $t\text{-Bu}_2\text{PH}$, 30 ml (75.0 mmol) einer 2.5 n *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan und 7.05 g (75.0 mmol) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Ausbeute 9.8 g (64%). Sdp. 52–54°C/1.6 mbar. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, ppm, 243 K, 32.39 MHz): δ 20.2 (s). (Gef.: 64.65; H, 12.40; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 204, $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{OP}$ ber.: C, 64.67; H, 12.33%; Molmasse 204.29).

3.2. Di(μ -chloro)tetrakis[diphenyl(2-methoxyethyl)phosphan-*P*]dirhodium(I) (3d) und Chloro-cis-bis[diphenyl(2-methoxyethyl)phosphan-*P*,*P'*,*O'*]rhodium(I) (4d)

Eine Lösung von 72 mg (0.1 mmol) **1** in 10 ml Aceton wird bei 0°C mit 98 mg (0.4 mmol) **2d** versetzt und 10 min gerührt. Es entsteht eine Mischung aus **3d** [7] und **4d**. Zur Gewinnung von reinem **4d** wird das Reaktionsgemisch 1 h in einem Quarz-Schlenkrohr belichtet, das Lösungsmittel entfernt und zurückbleibendes **4d** mit kaltem (–60°C) *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute 46 mg (74%). Zers.-P. 77°C. (Gef.: C, 57.53; H, 6.00; Rh, 16.44; Molmasse massenspektrometr. (FD-MS, 60°C) 627, $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 57.48; H, 5.47; Rh, 16.41%; Molmasse 626.90).

3.3. cis-Bis[diisopropyl(2-methoxyethyl)phosphan-*O,P*]rhodium(I)-tetraphenylborat (5b)

Die Darstellung von **5b** erfolgt analog zu bekanntem **5c** [16] aus 72 mg (0.1 mmol) **1**, 70 mg (0.4 mmol) **2b** und 68 mg (0.2 mmol) NaBPh_4 . Ausbeute 50 mg (64%). Zers.-P. 67°C. (Gef.: C, 63.77; H, 9.00; Rh, 13.07; MS (FD, 60°C) 455 $[\text{Rh}(\text{O},\text{P})_2]^+$). $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{BO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 65.12; H, 8.07; Rh, 13.28%; Molmasse 774.62).

3.4. cis-Bis[diphenyl(2-methoxyethyl)phosphan-*O,P*]rhodium(I)-hexafluoroantimonat (5d)

Zu einer Lösung von 59 mg (0.1 mmol) **4d** in 5 ml THF gibt man unter Rühren bei –40°C eine solche von 35 mg (0.1 mmol) AgSbF_6 in 5 ml THF. Nach 10 min wird ausgefallenes AgCl abfiltriert (P4). **5d** ist sehr instabil und zersetzt sich beim Isolieren. MS (FD, 60°C) 591 $[\text{Rh}(\text{O},\text{P})_2]^+$.

3.5. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe 7a–c

Zu einer Lösung von 49 mg (0.1 mmol) **6** und 68 mg (0.4 mmol) NaBPh_4 in 10 ml Aceton tropft man unter Rühren bei –40°C innerhalb 5 min eine solche von 0.2 mmol **2a–d** in 10 ml Aceton. Nach 3 h fällt man **7a–c** mit 100 ml Diethylether, filtriert (P4), wäscht mit 10 ml Diethylether und trocknet im Vakuum. (η^4 -1,5-Cyclooctadien[di(*t*-butyl)(2-methoxyethyl)phosphan-*O,P*]rhodium(I)-tetraphenylborat (**7a**))

Ausbeute 64 mg (87%). Zers.-P. 108°C. (Gef.: C, 68.93; H, 8.07; Rh, 13.66; MS (FD, 60°C) 415 $[\text{Rh}(\text{O},\text{P}(\text{COD}))^+]$. $\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{BOPRh}$ ber.: C, 70.31; H, 7.82; Rh, 14.01%; Molmasse 734.62).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien[diisopropyl(2-methoxyethyl)phosphan-*O,P*]rhodium(I)-tetraphenylborat (**7b**))

Ausbeute 60 mg (85%). Zers.-P. 104°C (Gef.: C, 68.77; H, 7.36; Rh, 14.34; MS (FD, 60°C) 387 $[\text{Rh}(\text{O},\text{P}(\text{COD}))^+]$. $\text{C}_{41}\text{H}_{53}\text{BOPRh}$ ber.: C, 69.70; H, 7.57; Rh, 14.56%; Molmasse 706.56).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-*O,P*]rhodium(I)-tetraphenylborat (**7c**))

Ausbeute 51 mg (65%). Zers.-P. 87°C. (Gef.: C, 70.53; H, 8.13; Rh, 13.74; MS (FD, 60°C) 467 $[\text{Rh}(\text{O},\text{P}(\text{COD}))^+]$. $\text{C}_{47}\text{H}_{63}\text{BOPRh}$ ber.: C, 71.57; H, 8.05; Rh, 13.05%; Molmasse 788.71).

3.6. (η^4 -1,5-Cyclooctadienbis[diphenyl(2-methoxyethyl)phosphan-*P*]rhodium(I)-tetraphenylborat (8d))

Zu einer Lösung von 50 mg (0.1 mmol) **6** und 68 mg (0.2 mmol) NaBPh_4 in 20 ml Aceton tropft man innerhalb 5 min unter Rühren bei –40°C eine solche von 98 mg (0.4 mmol) **2d** in 10 ml Aceton. Nach 3 h wird von NaCl abfiltriert (P4). Das Filtrat engt man im Vakuum auf 10 ml ein und fällt das Produktgemisch mit 100 ml Diethylether aus. MS (FD, 60°C) 699 $[\text{Rh}(\text{O},\text{P})_2(\text{COD})^+]$.

3.7. IR-, NMR-, Massenspektren und Mikroelementaranalysen

Massenspektren: Finnigan MAT 711 A (modifiziert von Fa. AMD). IR-Spektren: Bruker FT-IR-Spektrometer, Modell IFS 48. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenzen: 32.39 MHz; ext. Standard 1 proz. Phosphorsäure/Aceton- d_6). Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien sind wir der Degussa AG zu Dank verpflichtet. Für ein Promotionsstipendium nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz dankt Q.W. dem Land Baden-Württemberg.

Literatur

- 1 J. Chatt, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 337.
- 2 J.D. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 383 (1990) 59.
- 3 C.E. Jones, B.L. Shaw und B.L. Turtle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 992.

- 4 K. Timmer, D.H.M.W. Thewissen und J.W. Marsman, *Recl. Trav. Chim., Pays-Bas*, 107 (1988) 248.
- 5 A. Bader und E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, 108 (1991) 27.
- 6 E. Lindner, Q.Y. Wang, H.A. Mayer, A. Bader, H. Kühbauch und P. Wegner, *Organometallics*, im Druck.
- 7 H. Werner, A. Hampp und B. Windmüller, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 169.
- 8 E. Lindner, R. Fawzi, H.A. Mayer, K. Eichele und W. Hiller, *Organometallics*, 11 (1992) 1033.
- 9 H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E.M. Peters, L. Walz und H. Georg, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1548.
- 10 T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1286.
- 11 T.T. Derencsényi, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 665.
- 12 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 761.
- 13 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 14 E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 59.
- 15 S. Meyer, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1987.
- 16 E. Lindner, Q.Y. Wang, H.A. Mayer, R. Fawzi und M. Steimann, *Organometallics*, 12 (1993) 1865.
- 17 G. Giordano und R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 218.