

Zweikernige Rhodiumkomplexe mit Chlor und Organophosphan- bzw. -arsan-Liganden in der Brücke

Herbert Schumann* und Manfred Heisler

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 18. April 1978

Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (1) reagiert mit Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan (2) unter Bildung von Dicarbonyl- μ -chloro- μ -di-*tert*-butylphosphanbis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (3) und mit Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)arsan (4) zum entsprechenden di-*tert*-butylarsan-verbrückten Komplex 5. Die Konstitution dieser und einiger weiterer neuer zweifach verbrückter Dirhodiumkomplexe wird durch IR- und NMR-Spektren belegt.

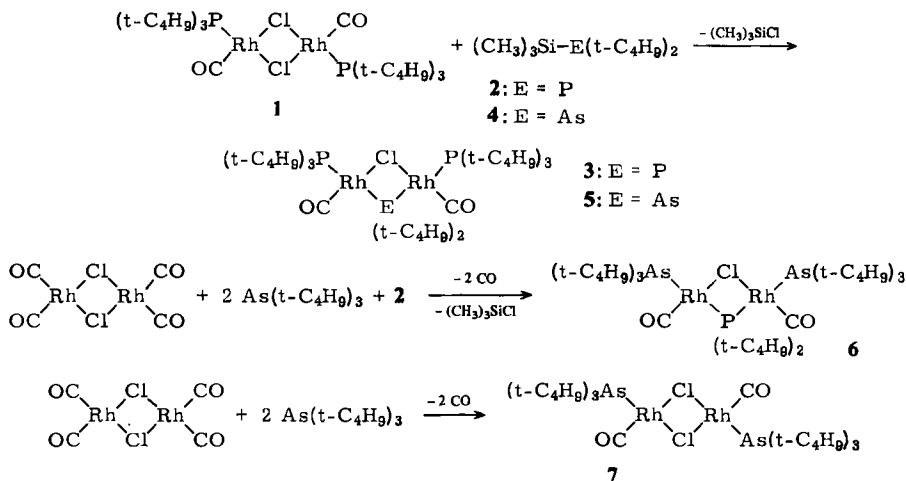
Dinuclear Rhodium Complexes Containing Chlorine and Organophosphanes or -arsanes as Bridging Ligands

Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*tert*-butylphosphane)dirhodium (1) reacts with di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphane (2) to form dicarbonyl- μ -chloro- μ -di-*tert*-butylphosphanebis(tri-*tert*-butylphosphane)dirhodium (3) and with di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)arsane (4) yielding the corresponding di-*tert*-butylarsane-bridged complex 5. The structure of these and some other new double bridged dirhodium complexes is proved by IR and NMR spectra.

Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium reagiert mit tertiären Phosphanen wie z.B. mit Tri-*tert*-butylphosphan unter Abspaltung von Kohlenmonoxid, Spaltung der beiden Chlorbrücken und Bildung von Carbonylchlorobis(tri-*tert*-butylphosphan)rhodium(I)¹⁾. Derartige Vaska-Komplexe konnten auch mit Organoelement(IV)-phosphanen als Liganden dargestellt werden²⁾. Beim Versuch, durch Umsetzung von Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (1) mit Organosilylphosphanen in entsprechender Reaktion Vaska-Komplexe mit zwei unterschiedlichen Phosphanliganden zu synthetisieren, erhielten wir jedoch andere Produkte.

So reagiert 1 mit Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan (2) in Pentan nicht unter Kohlenmonoxid-Entwicklung, sondern, wie das NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan und Bildung von gelben Kristallen. Deren in benzolischer Lösung aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum³⁾ zeigt im Erwartungsbereich für Trimethylsilylprotonen kein Signal, dagegen aber zwei Dubletts im Flächenverhältnis 3:1 bei $\tau = 8.43$ und 7.96 mit Kopplungskonstanten ³J(HP) von 11.4 bzw. 13.3 Hz. In CH₂Cl₂ erscheint die schwächere Resonanz bei $\tau = 8.46$, während das stärkere Dublett nur sehr wenig nach $\tau = 8.55$ verschoben wird. Im IR-Spektrum werden zwei CO-Valenzschwingungsbanden bei 1946 und 1933 cm^{-1} (in Pentanlösung)

gefunden. Für Trimethylsilylreste finden sich dagegen auch hier keine Banden. Gemeinsam mit den Elementaranalysen sprechen diese Befunde für die Bildung von Dicarboxyl- μ -chloro- μ -di-*tert*-butylphosphanbis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (3).



Analog erhält man durch Umsetzung von **1** mit Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)arsan (**4**) den entsprechenden Komplex **5** mit einer Di-*tert*-butylarsan-Einheit als Brücke und durch Reaktion von Tetracarboxyl- μ -dichlorodirhodium mit Tri-*tert*-butylarsan und **2** in einer Eintopfreaktion den di-*tert*-butylphosphan-verbrückten Komplex **6**. Aus dem Verlauf der Synthese von Dicarboxyl- μ -dichlorobis(tri-*tert*-butylarsan)dirhodium (**7**) aus Tetracarboxyl- μ -dichlorodirhodium und Tri-*tert*-butylarsan, die erst nach längerem Rückflußkochen in Pentan zu nennenswerten Ausbeuten führt, kann abgeleitet werden, daß bei der Darstellung von **6** im ersten Schritt der Austausch einer Cl-Brücke in $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ erfolgt, bevor die beiden CO-Gruppen von Tri-*tert*-butylarsan verdrängt werden.

Die Kernresonanz- und IR-Spektren von **5**, **6** und **7** stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution und bestätigen damit auch diejenige von **3**. So findet man im ^1H -NMR-Spektrum von **5** und **6** in benzolischer Lösung ebenfalls bei $\tau = 8.45$ (**5**) bzw. 8.46 (**6**) und $\tau = 7.96$ (**5**) bzw. 7.96 (**6**) je zwei Signale im Flächenverhältnis 3:1, die in CH_2Cl_2 nach 8.53 (**5**) bzw. 8.50 (**6**) und 8.43 (**5**) bzw. 8.39 (**6**) verschoben werden. Bei **5** liegt jedoch nur das stärkere Signal der außen stehenden Tri-*tert*-butylphosphan-Gruppen als Dublett mit $^3J(\text{HP}) = 11.6 \text{ Hz}$ in Benzol und 12.0 Hz in CH_2Cl_2 vor, während bei **6** nur das schwache Signal der Di-*tert*-butylphosphan-Brückenprotonen aufgespalten ist. Die Kopplungskonstante beträgt hier $^3J(\text{HP}) = 13.6 \text{ Hz}$ in Benzol und 13.7 Hz in CH_2Cl_2 . Das Spektrum von **7** zeigt in Benzol nur ein Singulett bei $\tau = 8.47$ (Tab. 1).

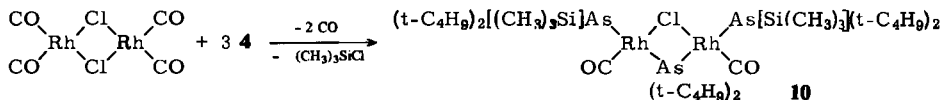
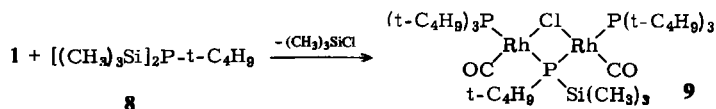
Im ^{31}P -NMR-Spektrum⁴⁾ von **3** konnte wegen der zu geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln kein befriedigendes Spektrum erzielt werden. Bei der vorgeschlagenen Struktur der Verbindung ist zudem ein Spektrum höherer Ordnung zu erwarten; im günstigsten Fall ein A_2MX - und ein AM_2X -Spinsystem, und damit sehr viele schwache Linien. Das protonenentkoppelte Spektrum von **5** zeigt dagegen ein scharfes Dublett bei

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum der Komplexe 3, 5, 6, 7, 9, 10 (Lösungsmittel Benzol bzw. CH_2Cl_2 bei den in Klammern gesetzten Werten)

Verbindung	τ t-C ₄ H ₉ (Brücke)	$^3J(\text{HP})$ [Hz]	τ t-C ₄ H ₉ (endständig)	$^3J(\text{HP})$ [Hz]
3	7.96 (8.46)	13.3 (13.4)	8.43 (8.55)	11.4 (11.4)
5	7.96 (8.43)	—	8.45 (8.53)	11.6 (12.0)
6	7.96 (8.39)	13.6 (13.7)	8.46 (8.50)	—
7	—	—	8.47	—
9	8.08 (8.48) (C—C) 9.06 (9.58) (C—Si)	13.8 (14.2) 4.8 (5.0)	8.50 (8.56)	11.8 (12.0)
10	7.99 (8.43)	—	8.42 (8.53) (C—C) 9.48 (9.56) (C—Si)	—

81 ppm mit $^1J(\text{PRh}) = 125.9$ Hz, wie es für ein an Rh koordiniertes Tri-*tert*-butylphosphan zu erwarten ist^{1, 2, 5, 6}), während 6 ein Triplett bei 8.0 ppm mit $^1J(\text{PRh}) = 111.4$ Hz für den in der Brücke zwischen zwei Rhodium-Atomen liegenden Phosphor registriert.

Auch *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan (8) spaltet nur eine Chlorbrücke in 1 unter Bildung von gelbem Dicarboxyl- μ -chloro- μ -*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphanbis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (9), einer unter Inertgas stabilen Verbindung mit einer Organosilylphosphan-Einheit und einem Chloratom als Brücken im gleichen Molekül. Bei der Umsetzung von Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium mit Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)arsan (4) kommt es sowohl zu einem Ligandenaustausch von endständigen CO-Gruppen gegen 4, als auch zum Austausch eines verbrückenden Chloratoms unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan.



Das gelbe kristalline Dicarboxyl- μ -chloro- μ -di-*tert*-butylarsanbis[di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)arsan]dirhodium (10), das nur sehr schwer in reiner Form zu isolieren ist, zeigt in Pentanlösung zwei starke CO-Valenzschwingungsbanden bei 1943 und 1934 cm^{-1} , die ebenso wie das ^1H -NMR-Spektrum (3 Singulets $\tau = 7.99$, 8.42 und 9.48 im Flächenverhältnis 1:2:1) und die Elementaranalysen die vorgeschlagene Konstitution stützen. Das ^1H -NMR-Spektrum von 9 zeigt in Benzol und Methylenchlorid die erwarteten drei Dubletts im Verhältnis 1:6:1, wobei die Kopplungskonstante $J(\text{HP})$ für den Brückenliganden stark aufgeweitet ist. Daß die Komplexe 9 und 10, wie auch 3, 5 und 6 im Gegen-

satz zu **1** und **7** *cis*-Konfiguration besitzen, kann sowohl aus den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren, als auch aus dem IR-Spektrum geschlossen werden, das in allen Fällen zwei CO-Valenzschwingungen gleicher Intensität zeigt ⁷⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon ausgeführt.

Dicarbonyl- μ -chloro- μ -di-tert-butylphosphanbis(tri-tert-butylphosphan)dirhodium (3): Eine Lösung von 0.30 g (0.77 mmol) Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium in 10 ml Pentan wird unter Rühren mit 0.30 g (1.48 mmol) Tri-tert-butylphosphan versetzt und 10 min unter Rückfluß erhitzt. Zu der dabei gebildeten Lösung von Dicarbonyl- μ -dichloro-bis(tri-tert-butylphosphan)dirhodium (**1**) werden nach dem Abkühlen 0.17 g (0.8 mmol) Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphan (**2**) in 5 ml Pentan getropft. Die Lösung färbt sich im Verlauf von 1 h dunkel. Dabei fallen gelbe Kristalle aus, die über eine Umkehrfritte abgesaugt, zweimal mit je 3 ml Pentan gewaschen und anschließend aus THF/Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 0.43 g (65%). Schmp. 135°C (Zers.).

IR (Nujol): 1938 sst (CO), 1925 sst (CO), 1885 s (^{13}CO), 1260 s, 1172 m, 1020 m, 932 m, 810 m, 596 Sch, 587 m, 568 m, 506 m, 480 m, 466 m, 433 s; (Pentan): 1946 sst (CO), 1933 sst cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{ClO}_2\text{P}_3\text{Rh}_2$ (847.2) Ber. C 48.21 H 8.57 Cl 4.19 Gef. C 48.02 H 8.70 Cl 4.67

Dicarbonyl- μ -chloro- μ -di-tert-butylarsanbis(tri-tert-butylphosphan)dirhodium (5): Nach Versuchsführung wie bei **3** mit 0.25 g (0.95 mmol) Di-tert-butyl(trimethylsilyl)arsan (**4**) fällt **5** bereits nach 5 min aus und wird analog aufgearbeitet. Ausb. 0.27 g (40%). Schmp. 90°C (Zers.).

IR (Nujol): 1938 sst (CO), 1926 sst (CO), 1883 s (^{13}CO), 1260 s, 1170 Sch, 1162 m, 1020 m, 1016 Sch, 930 m, 807 m, 593 m, 569 m, 556 Sch, 550 m, 504 m, 479 s, 400 s, 319 s; (Pentan): 1946 sst (CO), 1933 sst cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{AsClO}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ (891.1) Ber. C 45.83 H 8.14 Cl 3.98 Gef. C 45.47 H 8.49 Cl 4.15

Dicarbonyl- μ -chloro- μ -di-tert-butylphosphanbis(tri-tert-butylarsan)dirhodium (6): Eine Lösung von 0.42 g (1.08 mmol) Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium in 20 ml Pentan wird mit 0.5 g (2.04 mmol) Tri-tert-butylarsan versetzt. Dabei färbt sich unter CO-Entwicklung die rote Lösung zunehmend schwarz. Nach sofort anschließender Zugabe von 0.27 g (1.24 mmol) **2** entsteht erneut CO. Nach 2 h fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert und zweimal mit je 3 ml Pentan gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 0.48 g (48%). Schmp. 161°C (Zers.).

IR (Nujol): 1939 sst (CO), 1930 sst (CO), 1888 s (^{13}CO), 1250 s, 1167 Sch, 1160 m, 1018 m, 1010 Sch, 931 m, 843 m, 835 Sch, 810 m, 805 Sch, 590 m, 569 m, 554 m, 470 m, 460 Sch, 432 m, 407 s, 333 s; (Pentan): 1948 sst (CO), 1936 sst cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{As}_2\text{ClO}_2\text{PRh}_2$ (935.0) Ber. C 43.68 H 7.76 Cl 3.79 Gef. C 43.62 H 7.70 Cl 4.62

Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-tert-butylarsan)dirhodium (7): Analog werden 300 mg (0.77 mmol) Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium in 10 ml Pentan mit 380 mg (1.54 mmol) Tri-tert-butylarsan versetzt. Erst nach 7 h Kochen unter Rückfluß entsteht eine nennenswerte Menge eines orangefarbenen Niederschlages, der nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemp. filtriert, 5 mal mit je 2 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.33 g (52%). Schmp. 162°C (Zers.).

IR (Nujol): 1959 sst (CO), 1948 Sch (CO), 1911 s (^{13}CO), 1167 Sch, 1158 m, 1018 s, 934 s, 802 s, 588 s, 525 s; (Pentan): 1967 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Rh}_2$ (825.3) Ber. C 37.84 H 6.60 Gef. C 37.48 H 6.60

Dicarbonyl- μ -chloro- μ -tert-butyl(trimethylsilyl)phosphanbis/tri-tert-butylphosphan/dirhodium (**9**): Analog werden 300 mg (0.77 mmol) Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium in 10 ml Pentan mit 300 mg (1.48 mmol) Tri-tert-butylphosphan versetzt. Nach 10 min Rückflußkochen und Abkühlen auf 0°C erfolgt Zugabe von 0.20 g (0.85 mmol) **8**. Unter Dunkelfärbung der Reaktionsmischung bilden sich nach 30 min gelbe Kristalle, die kalt filtriert und zweimal mit je 3 ml Pentan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 0.26 g (40%). Schmp. 80°C (Zers.).

IR (Nujol): 1940 sst (CO), 1930 sst (CO), 1888 s (^{13}CO), 1251 s, 1242 m, 1172 st, 1021 m, 931 m, 842 st, 810 m, 697 s, 681 s, 632 m, 594 m, 569 m, 558 m, 503 m, 478 m, 432 s, 300 s; (Pentan): 1947 st (CO), 1936 cm^{-1} st (CO).

$\text{C}_{33}\text{H}_{72}\text{ClO}_2\text{P}_3\text{Rh}_2\text{Si}$ (863.2) Ber. C 45.92 H 8.41 Cl 4.11 Gef. C 45.56 H 8.40 Cl 3.48

Dicarbonyl- μ -chloro- μ -di-tert-butylarsanis/di-tert-butyl(trimethylsilyl)arsan/dirhodium (**10**): Analog aus 220 mg (0.57 mmol) $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ und 800 mg (3 mmol) **4** in 6 ml Pentan. Nach 15 min bei Raumtemp. wird filtriert. Aus der klaren Lösung kristallisiert **10** im Verlauf von ca. 4 h. Die Kristalle werden filtriert, 4mal mit je 2 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.17 g (30%). Schmp. 122°C (Zers.).

IR (Nujol): 1935 sst (CO), 1925 sst (CO), 1882 s (^{13}CO), 1264 s, 1250 m, 1164 st, 1018 m, 1010 Sch, 934 s, 842 st, 808 m, 697 s, 683 m, 628 m, 566 Sch, 559 st, 497 s, 418 Sch, 403 m, 353 s, 324 m, 299 s, 258 s; (Pentan): 1952 Sch (CO), 1947 Sch (CO), 1943 st (CO), 1934 cm^{-1} st (CO).

$\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{As}_3\text{ClO}_2\text{Rh}_2\text{Si}_2$ (1011.1) Ber. C 38.01 H 7.18 Cl 3.51 Gef. C 37.39 H 6.92 Cl 3.43

Literatur

- ¹⁾ H. Schumann, M. Heisler und J. Pickardt, Chem. Ber. **110**, 1020 (1977).
- ²⁾ H. Schumann und M. Heisler, Chem. Ber. **111**, 1839 (1978).
- ³⁾ Varian XL 100-15, 100 MHz.
- ⁴⁾ Varian XL 100-15, 40.5 MHz in THF- C_6D_6 .
- ⁵⁾ H. Schumann und M. Heisler, J. Organomet. Chem. **153**, 327 (1978).
- ⁶⁾ C. Masters und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1971**, 3679.
- ⁷⁾ R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. **94**, 241 (1975).

[160/78]