

ÜBER EINIGE NEUE RHODIUM-KOMPLEXE MIT TRI-*t*-BUTYLPHOSPHIN

H. SCHUMANN * und M. HEISLER

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

(Eingegangen den 23. Januar 1978)

Summary

Carbonylchlorobis(tri-*t*-butylphosphine)rhodium reacts with NaBH₄ in methanol with formation of dicarbonyl- μ -dicarbonylbis(tri-*t*-butylphosphine)-dirhodium, which can also be prepared starting from Rh₄(CO)₁₂ or from tetracarbonyl- μ -dimethoxydirhodium in the reaction with tri-*t*-butylphosphine. RhCl₃ · 3 H₂O and tri-*t*-butylphosphine react in methanol yielding RhH₂Cl(P-*t*-Bu₃)₂, and in the same solvent in CO atmosphere with formation of dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*t*-butylphosphine)dirhodium and dicarbonyl- μ -chloro- μ -di-*t*-butylphosphinebis(tri-*t*-butylphosphine)dirhodium.

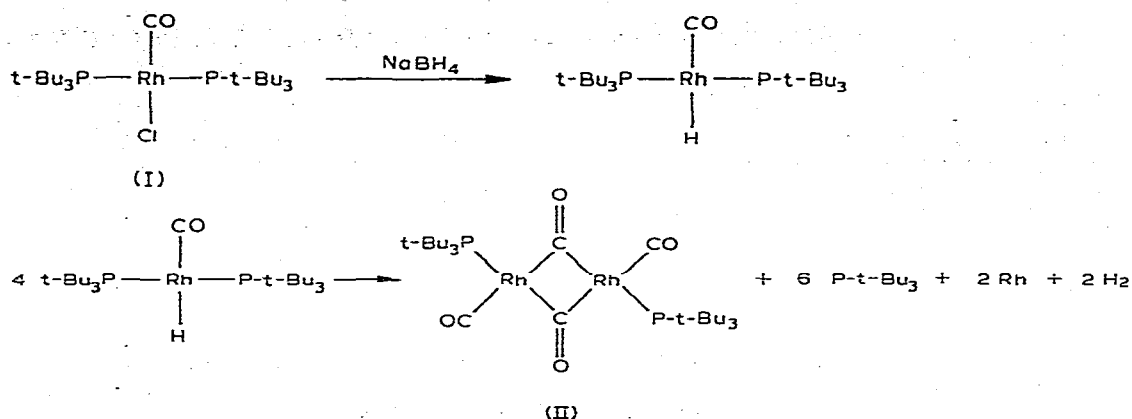
Zusammenfassung

Carbonylchlorobis(tri-*t*-butylphosphin)rhodium reagiert mit NaBH₄ in Methanol unter Bildung von Dicarbonyl- μ -dicarbonylbis(tri-*t*-butylphosphin)-dirhodium, das auch ausgehend von Rh₄(CO)₁₂ oder von Tetracarbonyl- μ -dimethoxydirhodium bei der Umsetzung mit Tri-*t*-butylphosphin dargestellt werden kann. RhCl₃ · 3 H₂O und Tri-*t*-butylphosphin reagieren in Methanol zu RhH₂Cl(P-*t*-Bu₃)₂ und im gleichen Lösungsmittel in CO-Atmosphäre unter Bildung von Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*t*-butylphosphin)dirhodium und Dicarbonyl- μ -di-*t*-butylphosphinbis(tri-*t*-butylphosphin)dirhodium.

RhH(CO)[P(C₆H₅)₃]₃ ist ein wertvoller Katalysator für Hydrierungsreaktionen von Olefinen [1]. Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von RhCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₂ mit NaBH₄ in Äthanol in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphin [2]. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Rhodium-Komplexen mit sperrigen Liganden, wie Tri-*t*-butylphosphin war die Möglichkeit zur Synthese und das Studium der katalytischen Aktivität eines analogen Komplexes mit diesem Liganden von Interesse.

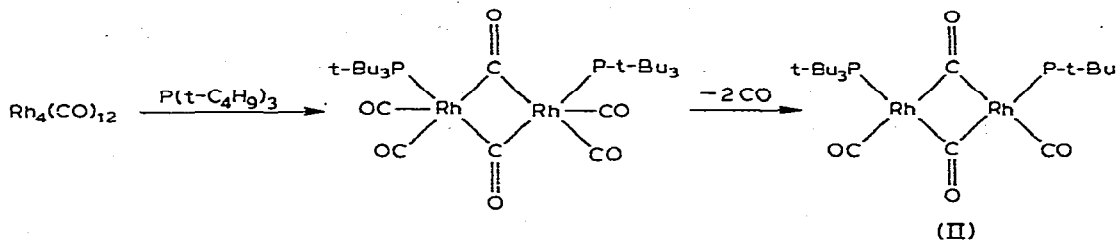
Carbonylchlorobis(tri-*t*-butylphosphin)rhodium (I), dargestellt aus Tetracarbonyl- μ -dichlorodirhodium und Tri-*t*-butylphosphin [3], reagiert in Diäthyläther mit NaBH₄ nach Zutropfen von Methanol unter Wasserstoffentwicklung.

Aus der dabei gebildeten schwarzen Reaktionslösung kristallisieren nach dem Abtrennen von Verunreinigungen rote Kristalle, die aufgrund spektroskopischer Befunde als Dicarboxyl- μ -dicarboxylbis(tri-*t*-butylphosphin)dirhodium (II) identifiziert werden können. In erster Stufe bildet sich hierbei Carbonylhydridobis(tri-*t*-butylphosphin)rhodium, das sofort unter Bildung von II, Tri-*t*-butylphosphin, Rhodium und Wasserstoff zerfällt.



Für diesen Reaktionsablauf spricht u.a., dass das aus $\text{RhH}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ erhältliche $\text{RhH}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ebenfalls unter Abspaltung von H_2 zu $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\}_2$ dimerisiert [2,4–6]. Der gegenüber Triphenylphosphin grössere Raumbedarf von Tri-*t*-butylphosphin verhindert aber in unserem Fall die Bildung von $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2\}_2$ und führt unter teilweiser Zersetzung und Abspaltung von Tri-*t*-butylphosphin zu II.

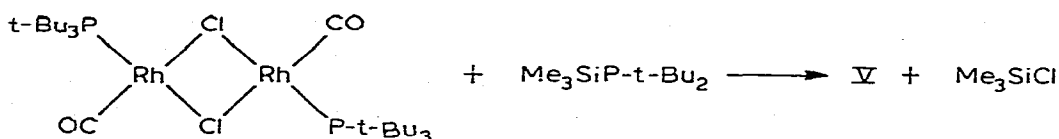
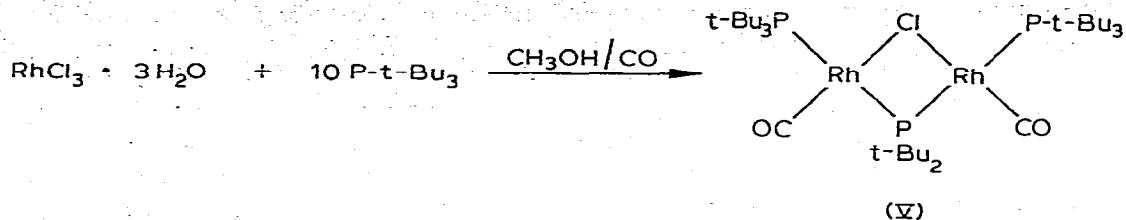
II entsteht auch bei der Reaktion zwischen $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und Tri-*t*-butylphosphin in Pentan über die Zwischenstufe einer gelben, nicht unzersetzbar isolierbaren Substanz, die im IR-Spektrum eine breite CO-Valenzschwingungsbande bei 1940 bis 1960 cm^{-1} zeigt und bei der es sich in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [7] um $\{\text{Rh}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ handeln sollte. Bei ihrem quantitativen Zerfall entsteht unter Abspaltung von CO rotes II.



Ausserdem entsteht II bei der Umsetzung von Tetracarboxyl- μ -dimethoxydirhodium mit Tri-*t*-butylphosphin in Pentan. Diese überraschende Reaktion findet ihre Parallele in der Zersetzung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{OCH}_3]_2$ in CO-Atmosphäre, was zur Bildung von $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ führt [8]. Hiermit ist ebenfalls eine Abspaltung von CH_3O -Liganden verbunden.

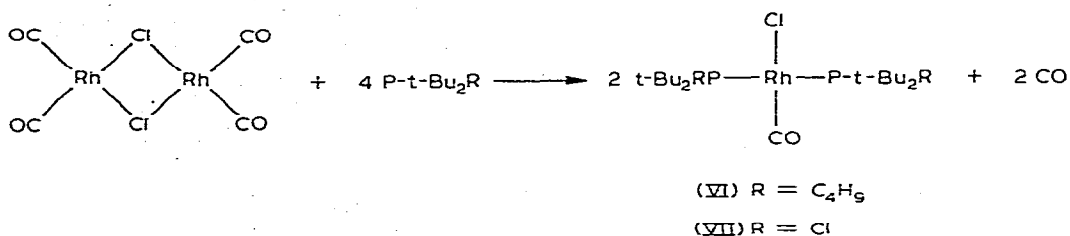
Für die Struktur von II als zweikernigem, über CO verbrücktem Rhodium-Komplex mit *cis*-Konfiguration spricht das IR-Spektrum, in dem zwei nahezu gleichstarke Banden bei 1980 und 1939 cm^{-1} für die endständigen CO-Gruppen und eine starke und eine mittelstarke Bande bei 1781 bzw. 1796 cm^{-1} für die

Wird bei der Umsetzung von $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit Tri-*t*-butylphosphin unter CO-Atmosphäre das Verhältnis Phosphin/Rh auf 10/1 erhöht, so entsteht in 75% Ausbeute Dicarboxyl- μ -chloro- μ -di-*t*-butylphosphino-bis(tri-*t*-butylphosphin)-dirrhodium (V), eine interessante neue Verbindung, die auch aus der Reaktion zwischen IV und Trimethylsilyl-di-*t*-butylphosphin gewonnen werden kann [13].



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von V erscheinen zwei Dubletts im Flächenverhältnis 3/1 bei τ 8.43 mit $^3J(\text{HP})$ 11.4 Hz und τ 7.96 mit $^3J(\text{HP})$ 13.3 Hz in Benzol, was im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur steht. Im IR-Spektrum werden zwei starke Absorptionen bei 1946 und 1933 cm^{-1} (Pentanlösung) für die CO-Valenzschwingungen gefunden.

Tetracarboxyl- μ -dichlorodirrhodium reagiert mit stöchiometrischen Mengen *n*-Butyl-di-*t*-Butylphosphin und Di-*t*-butylchlorphosphin in Pentan unter Spaltung der Chlorbrücken und Verdrängung von Kohlenmonoxyd glatt zu den erwarteten Vaska-Komplexen VI und VII.



Die kristallinen gelben Substanzen zersetzen sich bei 145°C (VI) bzw. 212°C (VII). Während VI im IR-Spektrum in Pentan nur eine CO-Valenzschwingungsbande bei 1944 cm^{-1} zeigt, werden bei VII eine mittelstarke Bande bei 1978 und eine starke Absorption bei 2000 cm^{-1} gefunden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen in Benzol "virtuelle Triplets" [11,14,15] für die *t*-Butylgruppen bei τ 8.38 mit N 12.2 Hz für VI und τ 8.46 mit N 15.8 für VII. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum erscheinen Dubletts bei 53.1 ppm mit $^1J(\text{RhP})$ 120.9 Hz für VI und bei 161.0 ppm mit $^1J(\text{RhP})$ 143.4 Hz für VII.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon durchgeführt. Die IR-Spektren wurden in Pentanlösung oder in Nujol-Suspension

an einem Perkin—Elmer Spektrophotometer 325 aufgenommen, die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren an einem Varian DP 60 (60 MHz) bzw. XL 100 (40.5 MHz) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bzw. Benzol als Lösungsmittel

*Dicarbonyl- μ -dicarbonylbis(tri-*t*-butylphosphin)dirhodium (II).* (a) Zu einer Lösung von 200 mg (0.52 mmol) $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ in 20 ml Äther wird 1.0 g (5 mmol) P-*t*-Bu₃ gegeben. Dabei kommt es unter CO-Entwicklung zur Bildung von I. Nach Beendigung der CO-Entwicklung werden 0.3 g fein gepulvertes NaBH_4 in fester Form zugegeben. Eine sichtbare Reaktion ist nicht feststellbar. Beim Zutropfen von 3 ml Methanol färbt sich das Reaktionsgemisch unter Wasserstoffentwicklung schwarz. Nach kurzem Kochen (20 min) werden die ausgefallenen Zersetzungsprodukte heiss abfiltriert, das dunkelrote Filtrat wird auf etwa 5 bis 10 ml eingengt und auf $+5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach 24 h wird kalt dekantiert, der gebildete rote Niederschlag 3 mal mit jeweils 2 ml Pentan gewaschen und im Vacuum getrocknet.

(b) Zu einer Lösung von 0.3 g (0.4 mmol) $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ in Pentan werden bei Raumtemperatur 0.38 g (1.9 mmol) P-*t*-Bu₃ gegeben. Es kommt zu keiner merklichen CO-Entwicklung. In der Art einer Fällungsreaktion bildet sich eine gelbe Substanz. Diese wird nach dem Isolieren (zweimaliges Waschen mit je 2 ml Pentan) im Argonstrom getrocknet. Dabei wechselt die Farbe der Substanz von gelb auf rot. Die schwach rote Mutterlauge wird zur Kühlung auf Trockeneis gegeben. An der Kolbenwand bilden sich schöne rote Kristalle, welche durch Dekantieren, rasches Abspülen mit Pentan und anschliessendes Trocknen im Vacuum isoliert werden.

(c) Zu einer Lösung von 0.1 g (0.25 mmol) $\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\text{OCH}_3)_2$ in 5 ml Pentan werden bei Raumtemperatur 0.2 g (1 mmol) P-*t*-Bu₃ gegeben. Es kommt zu keiner CO-Entwicklung. Die gelbe Lösung färbt sich dunkelrot. Nach einer Stunde Rühren wird die Lösung auf $+5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das nach einiger Zeit gebildete rote Produkt (II) kann filtriert und mit 2 ml Pentan gewaschen werden.

Zers.-P.: 182°C . Analysen: Gef.: C, 46.51; H, 7.80. $\text{C}_{23}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$ ber.: C, 46.55; H, 7.53%. IR-Spektrum (Nujolsuspension, in cm^{-1}): 1980st, 1939st, 1796m, 1781st, 1260s, 1170m, 1022m, 931m, 809m, 590m, 578s, 560m, 498m, 488(Sch), 385s. In Pentan: 1995st, 1961st, 1820(Sch), 1809m.

*Chlorodihydrobis(tri-*t*-butylphosphin)rhodium (III):* (a) 0.2 g (0.76 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden in 1 ml Wasser und 14 ml Isopropanol gelöst, mit 1.0 g (5 mmol) P-*t*-Bu₃ versetzt und 3 h unter rückfluss erhitzt. Die schwarze Reaktionslösung wird auf etwa 3 bis 5 ml eingengt. Selbst durch kühlen kann dann ausser einem schwarzen Belag an der Kolbenwand keine Substanzbildung erreicht werden. Daraufhin wird das Lösungsmittel unter leichtem Erwärmen im Vacuum vollständig abgezogen und eine Probe des schwarzen Rückstandes in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ zur ^1H - und ^{31}P -NMR-Kontrolle suspendiert. Durch Extraktion der schwarzen Substanz mit CH_2Cl_2 , Filtrieren, Zufügen von Methanol und anschliessendes Aufbewahren bei $+5^\circ\text{C}$ kann der Hydridkomplex III in geringer Menge als schwarze, kristalline Substanz gewonnen werden.

(b) 0.25 g (0.95 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 0.85 g (4.2 mmol) P-*t*-Bu₃ versetzt. Die Lösung wird daraufhin dunkel, bleibt jedoch klar. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur kann der mattgrüne Hydridkomplex III durch Filtrieren und Trocknen im Vacuum isoliert werden. Die Rohausbeute beträgt 30 bis 40%. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ergibt eine analysenreine Substanz.

Zers.-P.: 142°C. Analysen: Gef.: C, 52.73; H, 10.31; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 574. $C_{25}H_{33}ClP_2Rh$ ber.: C, 52.89; H, 10.36%; Mol-Masse, 545.03. IR-Spektrum (in Nujol, in cm^{-1}): 2224m, 2204m, 1260s, 1197s, 1171m, 1160(Sch), 1020m, 1014(Sch) 930m, 809m, 780m, 765m, 637m, 600m, 594(Sch), 568s, 501m, 480m, 265m.

*Dicarbonyl- μ -dichlorobis(tri-*t*-butylphosphin)dirhodium (IV)*, 0.50 g (1.9 mmol) $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$ werden in 20 ml Methanol gelöst, mit 1.0 g (5 mmol) P-*t*-Bu₃ versetzt und anschliessend unter CO-Atmosphäre am Rückfluss erhitzt. Die anfangs schwarze Lösung klart innerhalb von 1 h auf. Dabei kann zwischenzeitig ein orangefarbener Niederschlag gebildet werden, der sich aber wieder auflöst. Durch Kühlen oder teilweises Abziehen des Lösungsmittels der nach etwa 6 h erhaltenen gelben Reaktionslösung kann eine Kristallisation erreicht werden. Das Lösungsmittel wird vollständig im Vacuum abgesaugt und das zurückbleibende Öl spektroskopisch untersucht. Anschliessend wird das Öl in 20 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 0.4 g (2 mmol) P-*t*-Bu₃ und weiterem Erhitzen unter Rückfluss wird die gelbe Lösung dunkler. Innerhalb von 12 h bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, welcher nach der Filtration, zweimaligem Waschen mit wenig Methanol und Trocknung im Vacuum als IV identifiziert wird.

Zers.-P.: 145°C $\nu(CO)$: 1960st, 1918s; 1H -NMR: τ 8.40, $^3J(HP)$ 12.5 Hz, ^{31}P -NMR: δ 106 ppm [3].

*Dicarbonyl- μ -chloro- μ -*t*-butylphosphino-bis(tri-*t*-butylphosphin)dirhodium (V)*. Eine Lösung von 0.25 g (1 mmol) $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$ in 20 ml Methanol wird mit 2.0 g (10 mmol) P-*t*-Bu₃ versetzt und unter CO-Atmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Die nach 24 h gebildete gelbe Substanz wird filtriert, drei mal mit je 3 ml Methanol gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Verbindung ist mit Spuren einer roten Substanz verunreinigt. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Methanol kann die gelbe Verbindung rein erhalten werden.

Zers.-P.: 135°C. Analysen: Gef.: C, 47.21; H, 8.90. $C_{34}H_{72}ClO_2P_3Rh_2$ ber.: C, 48.21; H, 8.57%.

*Carbonylchlorobis(butyl-di-*t*-butylphosphin)rhodium (VI) und Carbonylchlorobis(di-*t*-butylchlorophosphin)rhodium (VII)*. Eine Lösung von 300 mg (0.77 mmol) $Rh_2(CO)_2Cl_2$ in 10 ml Pentan wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit der berechneten Menge Phosphin versetzt (3.09 mmol). Nach heftiger CO-Entwicklung bilden sich die Vaskomplexe VI und VII in Form gelber, kristalliner Substanzen. Nach dem Filtrieren erfolgt zweimaliges Waschen mit je 2 ml Pentan, dann die Trocknung im Vacuum (Ausbeute: 60 bis 70%). Eine weitere Reinigung ist durch Lösen in Äther und Kristallisieren auf Trockeneis möglich.

VI: Zers.-P.: 145°C. Analysen: Gef.: C, 52.63; H, 10.01; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 545. $C_{25}H_{31}ClO_2P_2Rh$ ber.: C, 52.59; H, 9.53%; Mol-Masse, 571.0.

VII: Zers.-P.: 212°C. Analysen: Gef.: C, 39.08; H, 6.64; Mol-Masse, (kryosk. in Benzol), 538. $C_{17}H_{30}Cl_3OP_2Rh$ ber.: C, 38.69; H, 6.88%; Mol.-Masse, 527.71.

Dank

Dem Fonds der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 W. Strohmeier, *Top. Curr. Chem.*, **25** (1972) 71.
- 2 D. Evans, G. Yagupsky und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 2660.
- 3 H. Schumann, M. Heisler und J. Fickardt, *Chem. Ber.*, **100** (1977) 2320.
- 4 G. Yagupsky und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 723.
- 5 G. Yagupsky, C.K. Brown und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 1392.
- 6 W. Strohmeier und G. Csontos, *J. Organometal. Chem.*, **67** (1974) C27.
- 7 R. Whyman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1375.
- 8 G. Giordano, S. Martinego, D. Strumolo und P. Chini, *Gaz. Chim. Ital.*, **105** (1975) 613.
- 9 B.L. Booth, M.J. Else, R. Fields und R.N. Haszeldine, *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) 119.
- 10 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 184/197.
- 11 C. Masters und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 3619.
- 12 D. Forster, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2556.
- 13 H. Schumann und M. Heisler, in Vorbereitung.
- 14 C. Masters, W.S. McDonald, G. Rasper und B.L. Shaw, *Chem. Commun.*, (1971) 210.
- 15 A. Bright, B.E. Mann, C. Masters, B.L. Shaw und R.E. Stainbank, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 1826.