

Untersuchungen zur Reaktivität der Carboxylatorhodium(I)-Komplexe $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$) gegenüber H_2 , O_2 , CO , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, Ethen und Cyclopentadien

Martin Schäfer, Justin Wolf und Helmut Werner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 30. Oktober 1993)

Abstract

The complexes $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ **2**, CH_3 **3**) smoothly react with CO and C_2H_4 by partial cleavage of the chelating $\text{RCO}_2\text{-Rh}$ bond to give the square-planar 1:1 adducts $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CR})(\text{L})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**4–6**). With O_2 , H_2 and $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, oxidative addition occurs that leads to the formation of the octahedral compounds $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{O}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**7,8**), $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**10, 11**) and $[\text{RhH}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**9**). Compound **2** reacts with C_5H_6 to form the ionic product $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{O}_2\text{CCF}_3$ (**13**) which, after deprotonation with NaH in THF, gives the half-sandwich complex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**14**) in almost quantitative yield.

Zusammenfassung

Die Komplexe $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ **2**, CH_3 **3**) reagieren bereitwillig mit CO und Ethen unter partieller Spaltung der $\text{RCO}_2\text{-Rh}$ -Chelatbindung zu den quadratisch-planaren 1:1-Addukten $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CR})(\text{L})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**4–6**). Mit O_2 , H_2 und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ findet eine oxidative Addition statt, die zur Bildung der oktaedrischen Komplexe $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{O}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**7,8**), $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**10,11**) und $[\text{RhH}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**9**) führt. Die Verbindung **2** reagiert mit C_5H_6 zu dem ionischen Produkt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{O}_2\text{CCF}_3$ (**13**), das nach Deprotonierung mit NaH in THF in nahezu quantitativer Ausbeute den Halbsandwichkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**14**) liefert.

Key words: Phosphorus; Rhodium; Oxidative addition; Half-sandwich type complex

1. Einleitung

Obwohl die außerordentlich hohe Reaktivität des 14-Valenzelektronen-Komplexes $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ schon mehrfach für Additionsreaktionen [1], für C–H-Aktivierungsreaktionen [2] und für Isomerisierungsreaktionen (vor allem für die Umwandlung von Alkinen in Vinylidene) [3] genutzt wurde, ist über die Reaktivität vergleichbarer Bis(triisopropylphosphan)rhodium(I)-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{RhX}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ gegenüber H_2 , O_2 , CO und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sehr wenig bekannt. Wir

haben kürzlich gezeigt [4], daß aus $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und Allyl- bzw. Benzyl-Grignardreagenzien Verbindungen wie z.B. $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ gut zugänglich sind und diese mit Carbonsäuren glatt unter Spaltung der Allyl–Metall- bzw. Benzyl–Metall-Bindung zu den monomeren Komplexen $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ reagieren. Wie erste Versuche mit 1-Alkinen andeuten, läßt sich die chelatartige Bindung des Carboxylatliganden relativ leicht öffnen, so daß z.B. aus $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und Acetylen in sehr guter Ausbeute der Vinyliden-Komplex $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ entsteht [5].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Reaktionen der aus $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) hergestellten

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

Carboxylato-Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ **2**, CH_3 **3**) mit H_2 , O_2 , CO , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, Ethen und Cyclopentadien, die teilweise unter Erhalt, teilweise aber auch unter Öffnung der Chelatbindung zu quadratisch-planaren Rhodium(I)- oder oktaedrischen Rhodium(III)-Komplexen führen.

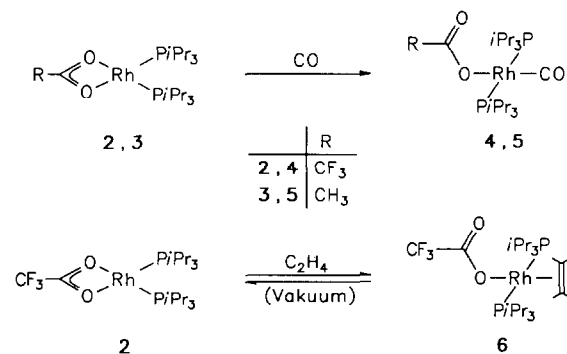
2. Ergebnisse

2.1. Reaktionen mit CO , C_2H_4 und O_2

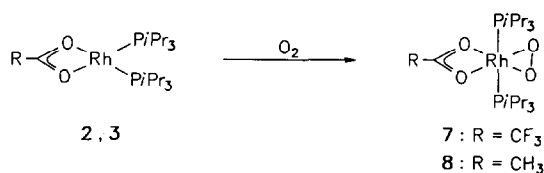
Beim Einleiten von CO in eine Pentan-Lösung von **2** oder **3** zeigt eine spontane Farbänderung von Tiefrot nach Hellgelb, daß eine rasche Reaktion stattfindet. Nach dem Einengen der Lösung und Abkühlen des Konzentrats auf -78°C isoliert man gelbe, kristalline Feststoffe, die wenig luftempfindlich sind und für die die analytischen Daten die Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{-CR})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ **4**, CH_3 **5**) bestätigen. Die Verbindung **5** wurde bereits früher von Ohgomori *et al.* durch schrittweise Umsetzung des Rhodiumclusters $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ mit Essigsäure und $\text{P}i\text{Pr}_3$ dargestellt [6].

Im Unterschied zum Verhalten von **3** gegenüber CO ist bei der Einwirkung von Ethen auf den Acetato-Komplex selbst unter stärkerem Druck und bei höherer Temperatur keine Umsetzung festzustellen. Dagegen reagiert die Trifluoracetato-Verbindung **2** bereits bei Raumtemperatur mit Ethen spontan unter Addition und Öffnung des Chelatrings (Schema 1). Der dabei gebildete Ethen-Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**6**) ist sowohl in Substanz als auch in Lösung deutlich labiler als das entsprechende Chloro-Derivat *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [1a], was auf die sehr leicht erfolgende Abspaltung des Olefinliganden zurückzuführen ist. Bereits beim Anlegen eines Vakuums an eine verdünnte Lösung von **6** in Benzol kann das Ethen vollständig aus der Koordinationssphäre des Metalls entfernt werden.

Der in Schema 1 für die vorher noch nicht beschriebenen Verbindungen **4** und **6** angegebene



Schema 1.



Schema 2.

Strukturvorschlag wird sowohl durch die IR- als auch durch die NMR-spektroskopischen Daten gestützt. Die IR-Spektren zeigen jeweils eine Bande bei 1710 bzw. 1705 cm^{-1} , die der asymmetrischen OCO-Valenzschwingung zuzuordnen ist und in dem für einzähnig koordinierte Trifluoracetato-Liganden typischen Bereich liegt [7]. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man für die Methylprotonen der P-gebundenen Isopropylgruppen nur ein Dublett-von-virtuellen-Tripletts, was ebenso wie das Auftreten nur eines Dubletts in den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren die Äquivalenz sowie die *trans*-Anordnung der Phosphane belegt.

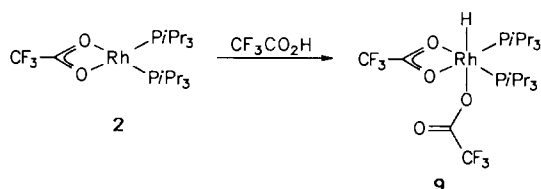
Bemerkenswerterweise reagieren die Komplexe **2** und **3** auch mit Sauerstoff, ohne daß dabei ein Haptizitätswechsel des Carboxylatoliganden stattfindet. Die wie im Fall der Bildung von **4–6** spontan eintretende Umsetzung, die an dem Farbumschlag von Rot nach Gelbgrün gut zu erkennen ist, führt mit einer Ausbeute von 75–80% zu den Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{O}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ **7**, CH_3 **8**), die in Form gelbgrüner, feinkristalliner Feststoffe isoliert werden. Sie zersetzen sich nicht nur in Lösung (Benzol, CH_2Cl_2), sondern auch in Substanz bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden, wobei NMR-spektroskopisch die Bildung von $\text{OP}i\text{Pr}_3$ nachzuweisen ist. Die im Strukturvorschlag (Schema 2) angegebene chelatartige Bindung des Acetato- bzw. Trifluoracetato-Liganden und die "side-on"-Koordination von O_2 wird vor allem durch die IR-Daten bestätigt. Die Bande für die asymmetrische OCO-Valenzschwingung erscheint für **7** (1615 cm^{-1}) und **8** (1540 cm^{-1}) fast an der gleichen Stelle wie in den Spektren der Ausgangskomplexe **2** (1610 cm^{-1}) und **3** (1535 cm^{-1}) [4b] und ist im Vergleich zu **4–6** um ca. 100 cm^{-1} nach kürzeren Wellenzahlen verschoben. Die für die $\tilde{\nu}(\text{O}_2)$ -Schwingung von **7** und **8** erhaltenen Werte sind um $60\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ kleiner als bei den vergleichbaren Disauerstoffrhodium(I)-Verbindungen *trans*- $[\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ [1a], Cy [8]) und liegen mit 930 bzw. 920 cm^{-1} an der oberen Grenze des für $\eta^2\text{-O}_2$ -Liganden typischen Bereichs [9].

2.2. Reaktionen mit Carbonsäuren und H_2

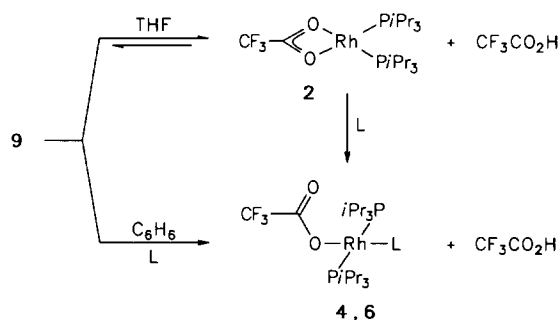
Gegenüber $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und H_2 verhalten sich die Ausgangsverbindungen **2** und **3** ähnlich wie quadratisch-planare Rhodium(I)-Komplexe des Typs *trans*-

$[RhX(L)(PR_3)_2]$. Bei der Einwirkung von CF_3CO_2H auf **2** entsteht quantitativ die Hydridobis(trifluoracetato)-rhodium(III)-Verbindung $[RhH(O_2CCF_3)_2(PiPr_3)_2]$ (**9**), die auch aus **1** und überschüssiger Trifluoressigsäure zugänglich ist. Der Komplex **9** ist ein farbloser, luftstabiler, in Benzol gut löslicher Feststoff, der vermutlich eine oktaedrische Struktur besitzt und einen η^1 - und einen η^2 -gebundenen Carboxylato-Liganden enthält. Für diese Annahme spricht das IR-Spektrum, welches Banden bei 1695 cm^{-1} und 1665 cm^{-1} sowie bei 1645 cm^{-1} und 1625 cm^{-1} zeigt. In Lösung scheint ein rascher Haptizitätswechsel der beiden CF_3CO_2 -Gruppen stattzufinden, was das Auftreten eines verbreiterten und wenig strukturierten Signals im 1H -NMR-Spektrum bei δ 1.03 für die $PCHCH_3$ -Protonen erklären könnte. Im $^1H\{^{31}P\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man zwei gleichintensive Dubletts bei δ 1.08 und 0.98, die darauf hinweisen, daß die Methylgruppen der P-gebundenen Isopropyleinheit diastereotop sind und somit keine Molekülspiegelebene durch die beiden $PiPr_3$ -Liganden existiert. Da die Rh-P-Kopplung des im ^{31}P -NMR-Spektrums von **9** beobachteten, relativ breiten Dubletts mit 134 Hz ähnlich groß wie die des aus $[Rh(\eta^3-2-MeC_3H_4)(PiPr_3)_2]$ und CF_3CO_2H erhaltenen Allyl-Komplexes $[RhH(\eta^3-2-MeC_3H_4)(\eta^1-O_2CCF_3)(PiPr_3)_2]$ ist [4], nehmen wir für **9** die in Schema 3 gezeigte Struktur an. Der Austausch der η^1 - und η^2 -gebundenen Trifluoracetato-Liganden könnte über eine fünffach koordinierte $[RhH(\eta^1-O_2CCF_3)_2(PiPr_3)_2]$ -Zwischenstufe erfolgen, wie es in ähnlicher Weise auch von Cresswell *et al.* im Fall der Verbindungen $[M(\eta^1-O_2CCF_3)(\eta^2-O_2CCF_3)(CO)(PPh_3)_2]$ ($M = Ru, Os$) postuliert worden ist [10].

Der in Substanz bemerkenswert stabile Komplex **9** spaltet in Lösung bereits unter milden Bedingungen die addierte Trifluoressigsäure wieder ab. In einem polaren Solvens wie THF stellt sich bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen **9** und den Ausgangssubstanzen **2** und CF_3CO_2H ein, was sich an der Rotfärbung der Lösung gut erkennen läßt. Bei Umsetzung mit CO und Ethen wird das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der Monocarboxylato-Verbindung verschoben und man erhält in hoher Ausbeute die Komplexe **4** und **6** (Schema 4). Diese entste-



Schema 3.



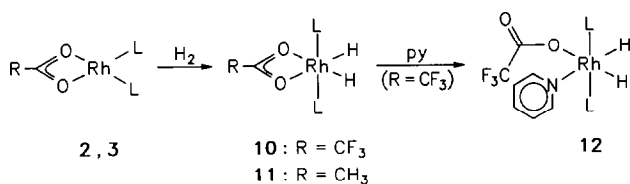
Schema 4.

hen ebenfalls bei der Reaktion von **9** mit CO bzw. C_2H_4 in Benzol, ohne daß es dabei Hinweise auf das Auftreten einer Zwischenstufe gibt.

Ähnlich wie **2** reagiert auch die Acetato-Verbindung **3** sehr rasch mit CF_3CO_2H , wobei allerdings für eine vollständige Umsetzung zwei Äquivalente Säure benötigt werden. Demzufolge handelt es sich bei dem aus Pentan auskristallisierenden Feststoff nicht um die Verbindung $[RhH(O_2CCH_3)(O_2CCF_3)(PiPr_3)_2]$, sondern um den Bis(trifluoracetato)-Komplex **9**. Dieser Befund läßt sich damit erklären, daß das erwartete Produkt mit einem CH_3CO_2 - und einem CF_3CO_2 -Liganden noch wesentlich labiler als **9** ist und unter Abspaltung von CH_3CO_2H zu **2** zerfällt. Diese Verbindung reagiert dann mit einem weiteren Äquivalent CF_3CO_2H zu **9**. Die Annahme über die Labilität der Acetato(trifluoracetato)rhodium(III)-Zwischenstufe wird durch die Beobachtung gestützt, daß selbst mit einem Überschuß an Essigsäure keine Reaktion von **2** und CH_3CO_2H festzustellen ist.

Mit Wasserstoff reagieren die beiden Carboxylato-Komplexe **2** und **3** bereits bei Raumtemperatur, was an der Entfärbung der Reaktionslösung gut zu erkennen ist. Bei gleichen Bedingungen (Pentan, $25^\circ C$) wird für die Umsetzung von **3** allerdings eine etwas längere Reaktionszeit benötigt. Man erhält mit praktisch quantitativer Ausbeute farblose, wenig luftempfindliche Kristalle der Zusammensetzung $[RhH_2(\eta^2-O_2CR)(PiPr_3)_2]$ ($R = CF_3$ **10**, CH_3 **11**), die in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich sind. Die durch die NMR-spektroskopischen Daten (für Einzelheiten siehe Experimentalteil) belegte *trans*-Stellung der Phosphan- und Äquivalenz der Hydridliganden sowie die durch die IR-Spektren angezeigte η^2 -Koordination der Carboxylatogruppe läßt andern in Schema 5 angegebenen Strukturvorschlag für **10** und **11** keinen Zweifel.

Die Chelatbindung des Trifluoracetato-Liganden in **10** ist relativ leicht zu öffnen, so daß bei Zugabe von Pyridin zu einer Lösung von **10** in Pentan innerhalb

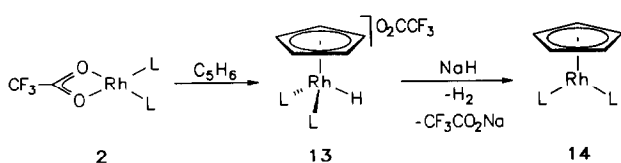


Schema 5.

weniger Minuten der Komplex **12** (siehe Schema 5) entsteht. Er kristallisiert direkt aus der Reaktionslösung aus und kann als farbloser, luftstabiler Feststoff isoliert werden. Die Acetato-Verbindung **11** ist gegenüber Pyridin inert. Die im IR-Spektrum von **12** (in KBr) anhand des Auftretens von zwei Rh–H-Valenzschwingungen zu erkennende Nichtäquivalenz der Hydridliganden läßt sich 1H -NMR-spektroskopisch nicht eindeutig belegen, da im Hochfeldbereich nur ein breites Signal bei $\delta -22.50$ beobachtet wird. Da auch nur ein Resonanzsignal (Dublett-von-virtuellen-Triplets) für die PCHCH₃-Protonen auftritt, nehmen wir an, daß im Rahmen der NMR-Zeitskala ein rascher Positionswechsel des Trifluoroacetato- und des Pyridin-Liganden stattfindet, wodurch die Umgebung der hydridischen Wasserstoffatome und der PiPr₃-Methylgruppen gemittelt wird und nur jeweils ein Signal im 1H -NMR-Spektrum erscheint. Als Zwischenstufe entsteht bei dem Ligandenaustausch wahrscheinlich der Ausgangskomplex **10**, der auch beim wiederholten Eindampfen von Lösungen von **12** in Toluol zurückgebildet wird.

2.3. Synthese des Halbsandwichkomplexes $[C_5H_5Rh(PiPr_3)_2]$ und des Hydrido-Komplexkations $[C_5H_5RhH(PiPr_3)_2]^+$

In Analogie zur Umsetzung von $[RhCl(PiPr_3)_2]$ mit Cyclopentadien, die zu $[C_5H_5RhHCl(PiPr_3)]$ führt [1b], hatten wir erwartet, daß bei Einwirkung von C₅H₆ auf **2** der entsprechende Neutralkomplex $[C_5H_5RhH(\eta^1-O_2CCF_3)(PiPr_3)]$ entsteht. Die spontan ablaufende Reaktion (siehe Schema 6) liefert jedoch die ionisch aufgebaute Verbindung $[C_5H_5RhH(PiPr_3)_2]O_2CCF_3$ (**13**), die in Form gelber, luftstabiler Kristalle mit einer Ausbeute von 87% isoliert wird. Sie löst sich nicht in Benzol oder Pentan, jedoch gut in polaren Solvenzien



Schema 6.

und zeigt in Nitromethan einen Leitfähigkeitswert, der dem eines 1:1-Elektrolyten entspricht. Die 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten sind denen des früher von uns aus $[C_5H_5Rh(C_2H_4)(PiPr_3)]$, HBF₄ und PiPr₃ dargestellten Komplexes $[C_5H_5RhH(PiPr_3)_2]BF_4$ [11] sehr ähnlich und liefern keinen Hinweis auf einen denkbaren Austauschprozeß zwischen dem Trifluoroacetatanion und einem PiPr₃-Liganden. Hinsichtlich des Bildungsmechanismus von **13** nehmen wir an, daß zunächst eine Olefin-Zwischenstufe des Typs $[Rh(\eta^1-O_2CCF_3)(\eta^2-C_5H_6)(PiPr_3)_2]$ entsteht, die nach Verdrängung des Trifluoroacetats und nachfolgender H-Verschiebung vom Fünfring zum Metall das Kation $[C_5H_5RhH(PiPr_3)_2]^+$ liefert.

Durch Deprotonierung mit NaH in THF erhält man aus **13** in sehr guter Ausbeute die neutrale Halbsandwichverbindung $[C_5H_5Rh(PiPr_3)_2]$ (**14**), die ein sterisch überfrachtetes Analogon der von uns sehr eingehend untersuchten Metall-Base $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2]$ [12] ist. Wir hatten schon bei vorherigen Arbeiten versucht [11], den Komplex **14** aus $[C_5H_5RhH(PiPr_3)_2]BF_4$ zu erhalten, diesen dabei jedoch nicht in analysenreiner Form isolieren können. Überraschenderweise ist **14** im Unterschied zu $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2]$ nur wenig luftempfindlich und schmilzt erst bei 108°C. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt anders als im Fall von **13** für die PCHCH₃-Protonen nur ein Signal und bestätigt damit den symmetrischen Aufbau der Verbindung.

3. Fazit

Die im Gegensatz zu $[RhCl(PiPr_3)_2]_n$ auch im Kristall [4b] monomeren Verbindungen $[Rh(\eta^2-O_2CR)(PiPr_3)_2]$ (**2**, **3**) gehen unter meist sehr schonenden Bedingungen mit CO, C₂H₄, O₂, H₂ und CF₃CO₂H Additionsreaktionen ein, bei denen teilweise die Oxidationszahl des Zentralatoms beibehalten, teilweise aber auch um zwei erhöht wird. Vor allem die Chelatbindung des Trifluoroacetatoliganden am Rhodium läßt sich relativ leicht öffnen, was sich nicht nur an der raschen Umsetzung von **2** mit CO und Ethen, sondern auch in der Reaktion von **10** mit Pyridin zeigt. Wie noch im Gang befindliche Untersuchungen erkennen lassen [13], ist dieses Merkmal ebenfalls für die katalytische Aktivität von **2** von entscheidender Bedeutung. Die Labilität der $\eta^2-O_2CCF_3$ -Rh-Bindung in **2** erlaubt darüberhinaus eine einfache, mit hoher Ausbeute verlaufende Zweistufensynthese der Cyclopentadienylverbindung **14**, was die auch von uns vertretene Vermutung widerlegt, daß Halbsandwichkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[C_nH_nM(PR_3)_2]$ mit sehr sperrigen Phosphanliganden wie z.B. PiPr₃, PtBu₃ oder PCy₃ nicht mehr stabil sind.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[Rh(\eta^3-C_3H_5)(PiPr_3)_2]$ (1), $[Rh(\eta^2-O_2CCF_3)(PiPr_3)_2]$ (2) und $[Rh(\eta^2-O_2CCH_3)(PiPr_3)_2]$ (3) wurden nach Literaturangaben [4] hergestellt. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 360 L, Jeol FX90 Q und Bruker AC 200, IR-Spektren mit dem Gerät Perkin-Elmer 1420 aufgenommen. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einem Schott Konduktometer CG 851 mit der Leitfähigkeitsmeßzelle LF 1050 (Zellkonstante 1.0 cm^{-1}) in Nitromethan; die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit DTA bestimmt.

4.1. Darstellung von $trans-[Rh(\eta^1-O_2CCF_3)(CO)(PiPr_3)_2]$ (4)

In eine Lösung von 95 mg (0.18 mmol) 2 in 15 ml Pentan wird bei Raumtemperatur kurzzeitig (ca. 15 s) CO eingeleitet, wobei eine spontane Farbänderung von Tiefrot nach Hellgelb eintritt. Nach dem Einengen der Lösung im Vakuum auf 5 ml und Abkühlen auf -78°C kristallisiert ein gelber, luftstabiler Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 91 mg (90%). (Gef.: C, 44.60; H, 7.66. $C_{21}H_{42}F_3O_3P_2Rh$ ber.: C, 44.69; H, 7.50%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 1952, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{as}}$ 1710 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6H_6): δ 2.17 (m; $PCHCH_3$), 1.19 (dvt; $N = 14.0$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$; $PCHCH_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (36.2 MHz, C_6D_6): δ 48.98 (d; $J(\text{RhP}) = 122.1 \text{ Hz}$).

4.2. Darstellung von $trans-[Rh(\eta^1-O_2CCH_3)(CO)(PiPr_3)_2]$ (5)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von einer Lösung von 48 mg (0.10 mmol) 3 in 10 ml Pentan analog wie für 4 beschrieben. Man isoliert einen gelben, luftstabilen Feststoff. Ausbeute 48 mg (95%); Schmp. 103°C (Zers.). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 1940, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{as}}$ 1620 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6H_6): δ 2.06 (m; $PCHCH_3$), 2.01 (s; O_2CCH_3), 1.25 (dvt; $N = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$; $PCHCH_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (36.2 MHz, C_6D_6): δ 50.22 (d; $J(\text{RhP}) = 129.0 \text{ Hz}$).

4.3. Darstellung von $trans-[Rh(\eta^1-O_2CCF_3)(C_2H_4)(PiPr_3)_2]$ (6)

In eine Lösung von 75 mg (0.14 mmol) 2 in 5 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 30 s Ethen eingeleitet, wobei eine Farbänderung von Tiefrot nach Gelb eintritt. Nach Abkühlen auf -78°C erhält man einen orangefarbenen, mäßig oxidationsempfindlichen Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. (Anmerkung: Aufgrund der Reversibilität der Reak-

tion ist darauf zu achten, daß während der Aufarbeitung der Lösung kein Vakuum angelegt wird). Ausbeute 56 mg (71%); Schmp. 82°C (Zers.). (Gef.: C, 46.86; H, 8.49. $C_{22}H_{46}F_3O_2P_2Rh$ ber.: C, 46.81; H, 8.21%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{as}}$ 1705 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6H_6): δ 2.50 (dt; $J(\text{RhH}) = 2.4$, $J(\text{PH}) = 4.0 \text{ Hz}$; C_2H_4), 1.82 (m; $PCHCH_3$), 1.17 (dvt; $N = 13.0$, $J(\text{HH}) = 6.5 \text{ Hz}$; $PCHCH_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (36.2 MHz, C_6D_6): δ 32.47 (d; $J(\text{RhP}) = 122.1 \text{ Hz}$).

4.4. Darstellung von $[Rh(\eta^2-O_2CCF_3)(O_2)(PiPr_3)_2]$ (7)

In eine Lösung von 54 mg (0.10 mmol) 2 in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 30 s Sauerstoff eingeleitet. Nach dem Einengen der Lösung auf 3 ml und Abkühlen auf -78°C kristallisiert ein gelbgrüner Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 41 mg (73%). (Gef.: C, 42.49; H, 7.68. $C_{20}H_{42}F_3O_4P_2Rh$ ber.: C, 42.26; H, 7.45%). IR (Pentan): $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{as}}$ 1615, $\tilde{\nu}(O_2)$ 930 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6H_6): δ 2.05 (m; $PCHCH_3$), 1.27 (dvt; $N = 13.2$, $J(\text{HH}) = 6.6 \text{ Hz}$; $PCHCH_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (36.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.21$ (d; $J(\text{RhP}) = 99.7 \text{ Hz}$).

4.5. Darstellung von $[Rh(\eta^2-O_2CCH_3)(O_2)(PiPr_3)_2]$ (8)

Die Durchführung erfolgt, ausgehend von 48 mg (0.10 mmol) 3, analog wie für 7 beschrieben. Man isoliert einen gelbgrünen Feststoff. Ausbeute 42 mg (81%). (Gef.: C, 46.57; H, 9.04. $C_{20}H_{45}O_4P_2Rh$ ber.: C, 46.70; H, 8.82%). IR (Pentan): $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{as}}$ 1540, $\tilde{\nu}(O_2)$ 920 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6H_6): δ 2.16 (m; $PCHCH_3$), 1.75 (s; O_2CCH_3), 1.33 (dvt; $N = 13.0$, $J(\text{HH}) = 6.6 \text{ Hz}$; $PCHCH_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (36.2 MHz, C_6D_6): δ 32.95 (d; $J(\text{RhP}) = 104.0 \text{ Hz}$).

4.6. Darstellung von $[RhH(O_2CCF_3)_2(PiPr_3)_2]$ (9)

(a) Eine Lösung von 93 mg (0.20 mmol) 1 in 10 ml THF wird mit 0.89 ml einer 0.45 M Lösung von CF_3CO_2H in Ether versetzt, wobei eine rasche Farbänderung von Gelb nach Rot eintritt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch langsam von Rot nach Hellgelb. Der verbleibende farblose Feststoff wird mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 102 mg (83%).

(b) Eine Lösung von 123 mg (0.23 mmol) 2 in 25 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 0.51 ml einer 0.45 M Lösung von CF_3CO_2H in Ether versetzt, wobei eine spontane Farbänderung von Tiefrot nach Hellgelb eintritt und ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 126 mg (84%); Schmp. 133°C (Zers.). (Gef.: C, 40.46; H, 6.91. $C_{22}H_{43}F_6O_4P_2Rh$ ber.: C, 40.63; H, 6.67%).

IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}(RhH)$ 2155, $\tilde{\nu}(OCO) = 1695, 1665, 1645, 1625\text{ cm}^{-1}$. 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ 1.97 (m; $PCHCH_3$), 1.03 (m; in $^1H\{^{31}P\}$ zwei Dubletts bei 1.08 und 0.98 ppm; $J(HH) = 7.6\text{ Hz}$; $PCHCH_3$), -19.00 (dt; $J(RhH) = 16.7, J(PH) = 26.3\text{ Hz}$; RhH). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ 61.27 (d; br, $J(RhP) = 134.0\text{ Hz}$).

4.7. Umsetzung von $[Rh(\eta^2-O_2CCH_3)(PiPr_3)_2]$ (3) mit CF_3CO_2H

Eine Lösung von 113 mg (0.23 mmol) **3** in 15 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 1.04 ml einer 0.45 M Lösung von CF_3CO_2H in Ether versetzt, wobei eine spontane Farbänderung von Tiefrot nach Hellgelb eintritt und ein farbloser Feststoff ausfällt. Laut 1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum handelt es sich dabei um die Verbindung **9**. Ausbeute 113 mg (74%).

4.8. Darstellung von $[RhH_2(\eta^2-O_2CCF_3)(PiPr_3)_2]$ (10)

Eine Lösung von 150 mg (0.28 mmol) **2** in 10 ml Pentan wird 5 min bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 atm) gerührt. Der nach Entfernen des Solvens im Vakuum verbleibende hellgelbe, ölige Rückstand wird bei $-78^\circ C$ aus wenig Pentan (ca. 1 ml) umkristallisiert. Man erhält farblose, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 130 mg (86%); Schmp. $54^\circ C$. (Gef.: C, 44.27; H, 8.09. $C_{20}H_{44}F_3O_2P_2Rh$ ber.: C, 44.62; H, 7.86%). IR (Pentan): $\tilde{\nu}(RhH)$ 2150, $\tilde{\nu}(OCO)_{as}$ 1625 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ 1.91 (m; $PCHCH_3$), 1.13 (dvt; $N = 12.5, J(HH) = 6.3\text{ Hz}$; $PCHCH_3$), -24.52 (dt; $J(RhH) = 28.5, J(PH) = 14.2\text{ Hz}$; RhH). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ 60.52 (d; dt in off-resonance; $J(RhP) = 114.6\text{ Hz}$).

4.9. Darstellung von $[RhH_2(\eta^2-O_2CCH_3)(PiPr_3)_2]$ (11)

Eine Lösung von 100 mg (0.21 mmol) **3** in 10 ml Pentan wird 20 min bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 atm) gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **10** beschrieben. Man isoliert farblose, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 99 mg (99%); Schmp. $43^\circ C$. (Gef.: C, 49.74; H, 9.75. $C_{20}H_{47}O_2P_2Rh$ ber.: C, 49.59; H, 9.78%). IR (Pentan): $\tilde{\nu}(RhH)$ 2120, $\tilde{\nu}(OCO)_{as}$ 1550 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ 2.02 (m; $PCHCH_3$), 1.95 (s; O_2CCH_3), 1.20 (dvt; $N = 13.0, J(HH) = 6.5\text{ Hz}$; $PCHCH_3$), -23.98 (dt; $J(RhH) = 24.5, J(PH) = 15.0\text{ Hz}$; RhH). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ 61.78 (d; dt in off-resonance; $J(RhP) = 115.8\text{ Hz}$).

4.10. Darstellung von $[RhH_2(\eta^1-O_2CCF_3)(py)(PiPr_3)_2]$ (12)

Eine Lösung von 54 mg (0.10 mmol) **10** in 5 ml Pentan wird mit 0.10 ml (1.2 mmol) Pyridin versetzt

und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 43 mg (70%); Schmp. $102^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 48.20; H, 8.14; N, 2.24. $C_{25}H_{49}F_3NO_2P_2Rh$ ber.: C, 48.63; H, 8.00; N 2.27%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(RhH)$ 2120, 2090, $\tilde{\nu}(OCO)_{as}$ 1675 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ 8.86 (m; 2 H, ortho-H von C_5H_5N), 6.70 (m; 3H, meta- und para-H von C_5H_5N), 2.01 (m; $PCHCH_3$), 1.10 (dvt; $N = 13.4, J(HH) = 6.8\text{ Hz}$; $PCHCH_3$), -22.50 (m; br; RhH). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ 57.39 (d; $J(RhP) = 110.2\text{ Hz}$).

4.11. Darstellung von $[C_5H_5RhH(PiPr_3)_2]O_2CCF_3$ (13)

Eine Lösung von 229 mg (0.43 mmol) **2** in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 53 μ l (0.64 mmol) Cyclopentadien versetzt, wobei sich ein gelber, luftstabiler Feststoff bildet. Dieser wird von der überstehenden farblosen Lösung abfiltriert, zunächst mit 5 ml Ether, dann mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 225 mg (87%); Zers. $P. 130^\circ C$. Äquivalentleitfähigkeit: Λ $79.0\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 50.01; H, 8.38. $C_{25}H_{48}O_2F_3P_2Rh$ ber.: C, 49.84; H, 8.03%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(RhH)$ 2080, $\tilde{\nu}(OCO)_{as}$ 1690 cm^{-1} . 1H -NMR (200 MHz, $[D_6]Aceton$): δ 5.85 (s, br; C_5H_5), 2.35 (m; $PCHCH_3$), 1.36 und 1.34 (beides dd; $J(PH) = 14.2, J(HH) = 7.3\text{ Hz}$; $PCHCH_3$), -12.64 (dt; $J(RhH) = 15.4, J(PH) = 31.3\text{ Hz}$; RhH). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, $[D_6]Aceton$): δ 66.87 (d; dd in off-resonance; $J(RhP) = 142.1\text{ Hz}$).

4.12. Darstellung von $[C_5H_5Rh(PiPr_3)_2]$ (14)

Eine Lösung von 121 mg (0.20 mmol) **11** in 10 ml THF wird mit ca. 50 mg (2 mmol) NaH versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne eingengt. Man erhält einen braunen Feststoff, der aus 2 ml Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute 81 mg (82%); Schmp. $108^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 56.80; H, 9.85. $C_{23}H_{47}P_2Rh$ ber.: C, 56.55; H, 9.70%). 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ 5.27 (dt; $J(RhH) = 0.7, J(PH) = 0.7\text{ Hz}$; C_5H_5), 1.83 (m; $PCHCH_3$), 1.17 (dd; $J(PH) = 12.2, J(HH) = 6.8\text{ Hz}$; $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ 68.08 (d; $J(RhP) = 224.2\text{ Hz}$).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für großzügig gewährte Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau M.L. Schäfer für NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen, Frau R.

Schedl für DTA-Messungen und vor allem Frau A. Burger für engagierte Mitarbeit.

Literatur

- (a) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828; (b) H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395; (c) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 327; (d) H. Werner, O. Schippel, J. Wolf und M. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, 417 (1991) 149.
- (a) T. Dirnberger und H. Werner, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2007; (b) K.-C. Shih und A.S. Goldman, *Organometallics*, 12 (1993) 3390.
- (a) F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406; (b) H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 722; (c) H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1438; (d) H. Werner, T. Rappert und J. Wolf, *Isr. J. Chem.*, 30 (1990) 377; (e) D. Schneider und H. Werner, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 710; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 700; (f) T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Organometallics*, 11 (1992) 4156; (g) H. Werner und T. Rappert, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 669; (h) T. Rappert, O. Nürnberg und H. Werner, *Organometallics*, 12 (1993) 1359.
- (a) M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1341; (b) H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg und J. Wolf, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 27.
- M. Schäfer, *Dissertation*, Universität Würzburg, in 1994.
- Y. Ohgomori, S. Yoshida und Y. Watanabe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2969.
- (a) S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1912; (b) G.B. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227; (c) D.A. Tocher, R.O. Gould, T.A. Stephenson, M.A. Bennett, J.P. Ennett, T.W. Matheson, L. Sawyer und V.K. Shah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1571.
- H.L.M. van Gaal und F.L.A. van den Bekerom, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 237.
- L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 175.
- C.J. Creswell, A. Dobson, D.S. Moore und S.D. Robinson, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2055.
- R. Feser und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 193.
- Überblick: H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- U. Möhring, *Dissertation*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.