

BASISCHE METALLE

XXXVII*. ZUR REAKTIVITÄT DER ETHYLEN(HYDRIDO)RHODIUM-KOMPLEXE $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PPr_3]X$ GEGENÜBER NUCLEOPHILEN: INSERTION VERSUS SUBSTITUTION

RAINER FESER und HELMUT WERNER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Januar 1982)

Summary

The complex $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$ (I) reacts with NaF and NaCN by deprotonation to give $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ but with NaCl, NaBr and NaI the ethylrhodium compounds $C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)X$ (II–IV) are obtained. The reactions of I with CO and PPr^i_3 yield the BF_4 salts of the cations $[C_5H_5RhH(CO)PMe_3]^+$ and $[C_5H_5RhH(PPr^i_3)PMe_3]^+$ (V, VI), respectively, from which the uncharged complexes $C_5H_5Rh(CO)PMe_3$ (VII) and $C_5H_5Rh(PPr^i_3)PMe_3$ (VIII) are prepared. The carbonyl compound VII is also accessible either from $C_5H_5Rh(CO)_2$ and PMe_3 or from $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ and CO. The reaction of I with ethylene leads to the BF_4 salt of the cation $[C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)C_2H_4]^+$ (X) which on treatment with PMe_3 forms the complex $[C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)C_2H_4PMe_3]BF_4$ (XI). The compound $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PPr^i_3]BF_4$ (XII) reacts with NaI by insertion to yield $C_5H_5RhC_2H_5(PPr^i_3)I$ (XIII) whereas with PPr^i_3 the salt $[C_5H_5RhH(PPr^i_3)_2]BF_4$ (XIV) is produced. The bis(triisopropylphosphine) complex $C_5H_5Rh(PPr^i_3)_2$ (XVI) is obtained from XIV and NaH.

Zusammenfassung

Der Komplex $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$ (I) reagiert mit NaF und NaCN unter Deprotonierung zu $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$, mit NaCl, NaBr und NaI dagegen unter Insertion zu den Ethylrhodium-Verbindungen $C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)X$ (II–IV). Die Reaktionen von I mit CO und PPr^i_3 ergeben die BF_4 -Salze der Kationen $[C_5H_5RhH(CO)PMe_3]^+$ bzw. $[C_5H_5RhH(PPr^i_3)PMe_3]^+$ (V, VI), aus denen mit NaH die Neutralkomplexe $C_5H_5Rh(CO)PMe_3$ (VII) und C_5H_5Rh-

* Für XXXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

(PPr^i_3) PMe_3 (VIII) entstehen. Die Carbonylverbindung VII ist auch aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ und PMe_3 sowie aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ und CO erhältlich. Der Komplex I bildet mit Ethylen das BF_4 -Salz des Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (X), das mit PMe_3 zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3]\text{BF}_4$ (XI) reagiert. Bei der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPr}^i_3]\text{BF}_4$ (XII) mit NaI entsteht unter Insertion die Neutralverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{PPr}^i_3)\text{I}$ (XIII), während sich mit PPr^i_3 das Salz $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{PPr}^i_3)_2]\text{BF}_4$ (XIV) bildet. Aus XIV und NaH ist der Bis(triisopropylphosphin)-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)_2$ (XVI) erhältlich.

Im Gegensatz zu Alkyl(olefin)metall-Komplexen besitzen Hydrido(olefin)metall-Komplexe im allgemeinen die Fähigkeit, bei Einwirkung eines Nucleophils unter Insertion des Olefins in die $\text{M}-\text{H}$ -Bindung (oder, mechanistisch wahrscheinlich zutreffender, unter Wanderung des Hydridliganden an ein Kohlenstoffatom des Olefins) zu entsprechenden Alkyl-Metallverbindungen zu reagieren. Ausgehend von Ethylen-Komplexen sind so häufig sehr leicht Ethyl-Metallverbindungen zugänglich [2–5].

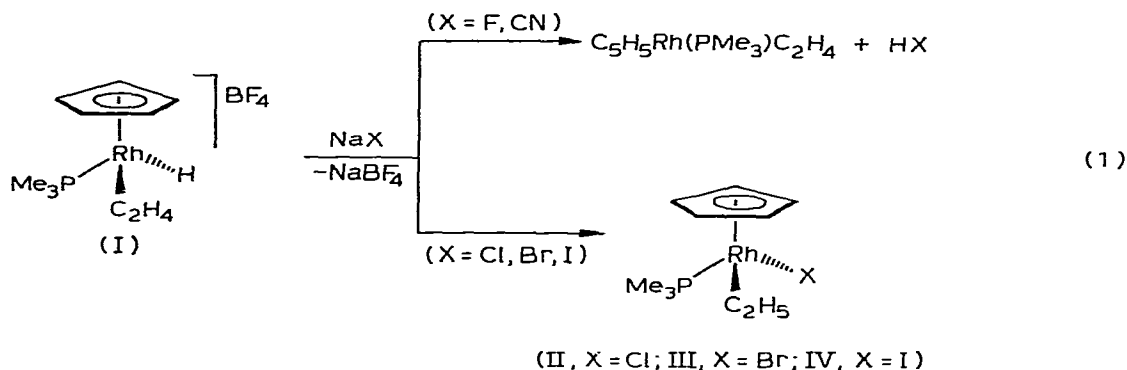
Nachdem wir in der vorangehenden Publikation gezeigt hatten [1], dass bei der Protonierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ stabile Komplexkationen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$ gebildet werden und dass diese in Lösung im Gleichgewicht mit den entsprechenden Ethyl-Tautomeren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{PR}_3)]^+$ stehen, interessierte uns die Frage, ob in Gegenwart geeigneter Lewis-Basen diese Ethylrhodium-Verbindungen abgefangen und isoliert werden können. Daneben war jedoch auch noch eine andere Reaktionsmöglichkeit in Betracht zu ziehen. Da in den Ethylen(hydrido)metall-Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$ das Rhodium in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, sollte die π -Akzeptorbindung, d.h. die "Rückbindung" vom Metall zum Olefin, nur schwach ausgeprägt und die Bindung $\text{Rh}-\text{C}_2\text{H}_4$ insgesamt recht labil sein. Es war also damit zu rechnen, dass bei den Umsetzungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$ mit neutralen Lewis-Basen L auch Hydridometall-Kationen der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{L})\text{PR}_3]^+$ entstehen, die wiederum als Ausgangsverbindungen für bisher noch nicht bekannte Cyclopentadienylrhodium(I)-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{L})\text{PR}_3$ dienen könnten.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Ergebnisse der Reaktionen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^i$) mit anionischen und neutralen Lewis-Basen, die Synthese von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)\text{PMe}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)_2$ sowie die Protonierung und Methylierung der Bis(phosphin)-rhodium(I)-Verbindungen.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Reaktionen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]\text{BF}_4$ (I) mit Natriumhalogeniden und Natriumcyanid sind in Gl. 1 zusammengefasst.

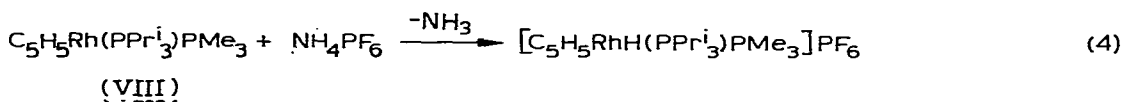
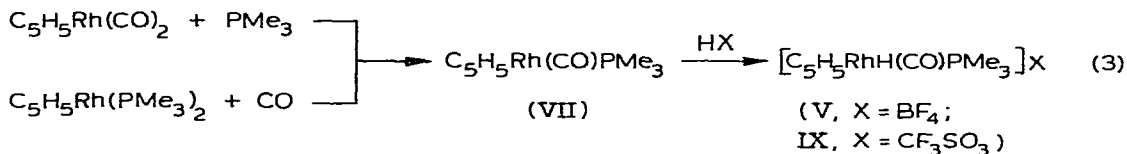
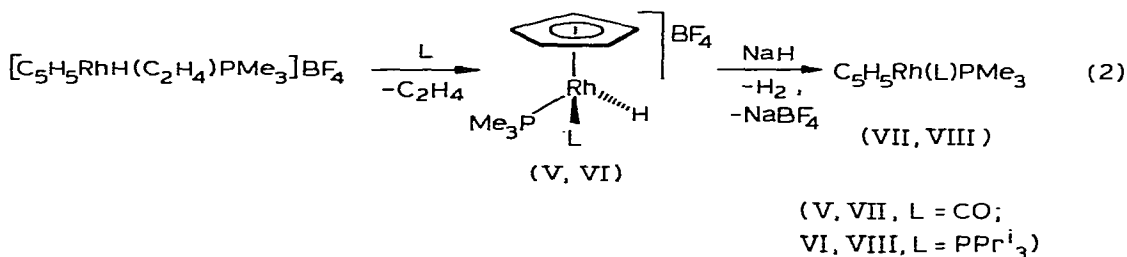
Während für die Synthese von IV THF als Lösungsmittel verwendet werden konnte, mussten die Umsetzungen mit NaCl , NaBr , NaCN und NaF wegen der geringen Löslichkeit dieser Salze in THF und anderen organischen Solvenzien in Wasser durchgeführt werden. Das Cyanidion und das Fluoridion sind in Wasser stark basisch, jedoch wenig nucleophil, so dass sie mit der schwachen



Säure $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$ ausschliesslich unter Deprotonierung reagieren. Ein mit II strukturell vergleichbarer Komplex, $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$, ist NMR-spektroskopisch als Produkt der Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit HCl (in CHCl_3 bei -60°C) identifiziert worden; er zersetzt sich bereits ab -10°C [6].

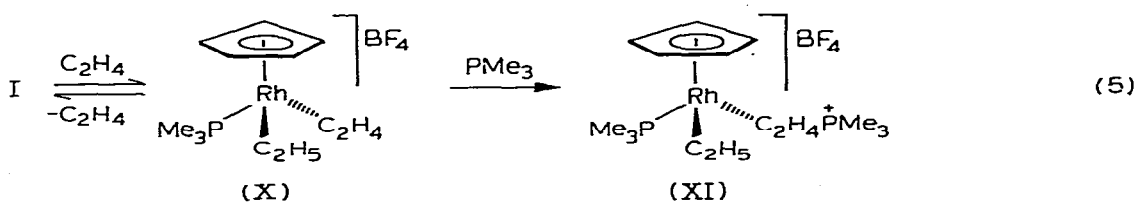
Kohlenmonoxid und Triisopropylphosphin substituieren das koordinierte Ethylen in I und liefern die entsprechenden Hydridometall-Komplexe. CO reagiert dabei deutlich rascher, was vermutlich auf sterische Einflüsse, d.h. die unterschiedliche Grösse der beiden Moleküle CO und PPr^i_3 , zurückzuführen ist. Die Reaktivität von I gegenüber Kohlenmonoxid unterscheidet sich damit deutlich von der des Bis(phosphin)hydrido-Komplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ [7], der bei der Einwirkung von CO unter Eliminierung von Cyclopentadien $[\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ [8] bildet.

Salze der Hydridometall-Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{L})\text{PMe}_3]^+$ sind auch durch Protonierung der entsprechenden Neutralverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{L})\text{PMe}_3$ mit NH_4PF_6 ($\text{L} = \text{PPr}^i_3$) bzw. HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($\text{L} = \text{CO}$) zugänglich. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}$ -



(CO)PMe₃ (VII) kann sowohl aus C₅H₅Rh(CO)₂ und PMe₃ als auch durch Umsetzung von C₅H₅Rh(PMe₃)₂ mit CO dargestellt werden, während die Synthese von C₅H₅Rh(PPrⁱ₃)PMe₃ am vorteilhaftesten durch Deprotonierung von VI mit NaH gelingt. Auch V reagiert mit NaH quantitativ zu der Carbonylverbindung VII. Eine bei der Umsetzung von VI mit NaH denkbare Bildung des Dihydrido-Komplexes C₅H₅RhH₂(PPrⁱ₃) (den wir kürzlich auf einem anderen Weg erhalten haben [9]) wird nicht beobachtet.

Bei der Umsetzung von I mit Ethylen wird wie bei den Reaktionen von I mit NaX (X = Cl, Br, I) unter Addition des Nucleophils eine Ethylrhodium-Verbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung [C₅H₅RhC₂H₅(PMe₃)C₂H₄]BF₄ (X) gebildet. Die in Form hellbrauner Kristalle erhaltene Substanz ist sowohl in Lösung (z.B. CH₃NO₂) als auch in fester Form nur kurze Zeit stabil. Die von einer mehrere Tage unter N₂ aufbewahrten Probe ermittelten Analysenwerte deuten auf das Vorliegen von [C₅H₅RhH(C₂H₄)PMe₃]BF₄ (I) hin. Die Dissoziation von X in I und C₂H₄ ist auch in Lösung (CD₃NO₂) NMR-spektroskopisch nachweisbar. Für diesen Vorgang (und damit für die Reversibilität der Ethylenaddition an I) spricht ausserdem, dass bei der Reaktion von X mit CO der Carbonylhydrido-Komplex V und nicht die bemerkenswert stabile Carbonyl-ethyl-Verbindung [C₅H₅RhC₂H₅(PMe₃)CO]BF₄ [10] entsteht.



Die Zusammensetzung von X wird eindeutig durch das ¹H-NMR-Spektrum gestützt (siehe Tab. 1), das im wesentlichen dem der gut charakterisierten, analogen Verbindung [C₅H₅RhCH₃(PMe₃)C₂H₄]PF₆ [1] entspricht. Als Beleg für die angegebene Formel ist weiterhin zu werten, dass X mit PMe₃ zu dem β-Phosphonioethyl-Komplex [C₅H₅RhC₂H₅(PMe₃)C₂H₄PMe₃]BF₄ (XI), d.h. einem Derivat der bisher nicht bekannten Verbindung C₅H₅Rh(C₂H₅)₂PMe₃, reagiert (Gl. 5).

Der Triisopropylphosphin-Komplex [C₅H₅RhH(C₂H₄)PPrⁱ₃]BF₄ (XII) ist gegenüber Nucleophilen inerte als die Trimethylphosphin-Verbindung I. Mit NaI entsteht zwar ebenfalls in glatter Reaktion der Ethyl-Komplex C₅H₅RhC₂H₅(PPrⁱ₃)I (XIII), der NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (siehe Tab. 1), doch gelingt es nicht mehr, durch Umsetzung mit Ethylen die zu X analoge Verbindung [C₅H₅RhC₂H₅(PPrⁱ₃)C₂H₄]BF₄ zu erhalten. Der grosse Raumbedarf des koordinierten Triisopropylphosphins könnte hierfür verantwortlich sein.

Mit sterischen Einflüssen dürfte es auch zusammenhängen, dass XII wesentlich langsamer als I mit PPrⁱ₃ reagiert; nach Abschluss der Reaktion isoliert man hierbei den Bis(triisopropylphosphin)hydrido-Komplex [C₅H₅RhH(PPrⁱ₃)₂]BF₄ (XIV). Führt man die Umsetzung von XII mit PPrⁱ₃ im NMR-Rohr durch, so zeigt sich, dass nach der Zugabe des Phosphins zunächst eine rasche Deprotonierung zu C₅H₅Rh(PPrⁱ₃)C₂H₄ [1] erfolgt. Erst langsam entsteht dann XIV. Für die Optimierung der Ausbeute an XIV ist es daher zu empfehlen, bei reduzier-

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II-IV, X, XI, XIII UND XVII-XIX

(δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	Solvens	C ₅ H ₅		PR ₃		R ^h -Alkyl		
		δ	J(RhH)	J(PH)	δ	J(RhH)	J(PH)	δ
II	C ₆ H ₆	4,88 (dd)	0,4	1,4	1,15 (dd)	0,9	10,8	1,62 (t) ^a
III	C ₆ H ₆	4,90 (dd)	0,4	1,4	1,15 (dd)	0,9	10,8	1,62 (t) ^a
IV	C ₆ D ₆	5,07 (dd)	0,6	1,5	1,37 (dd)	0,8	10,5	1,80 (t) ^a
X	CD ₃ NO ₂	5,70 (dd)	0,6	1,0	1,60 (dd)	0,9	10,9	b,c
XI	CD ₃ NO ₂	5,17 (m)	0,4	1,6	1,37 (dd)	0,8	10,0	b,d
XIII	C ₆ H ₆	5,17 (dd)	0,4	1,6	0,94 (dd) ^e 1,17 (dd) ^e 2,44 (m)		11,0/ 11,0/ 11,0/	1,87 (t) ^a
XVII	(CD ₃) ₂ SO	5,67 (t)		1,4	1,70 (dd) ^f 1,30 (dd) ^h 2,20 (m) ^h	0,9	10,0 14,0/	0,00 (ddd) ⁱ
XVIII	CD ₃ NO ₂	5,80 (dt)	0,4	1,6	1,30 (dd) 2,70 (m)		14,0/	j
XIX	C ₆ D ₆	5,14 (dd)	0,4	1,6	0,97 (dd) ^e 1,14 (dd) ^c 2,30 (m)		13,0/ 13,0/	1,57 (dd) ^k

^a Nur der triplettartige A₃-Teil des A₃B₂-Spektrums ist angegeben; das Signal der Methylenprotonen verschwindet wegen zahlreicher Kopplungen im Rauschen der Grundlinie. ^b Signale der Ethylprotonen sind teilweise durch das PMe₃-Signal verdeckt und daher nicht eindeutig lokalisierbar. ^c Signal der C₂H₄-Protonen bei δ 3,47 (m). ^d Signal der C₂H₄PMe₃-Protonen bei δ 2,40 (m) und der C₂H₄PMe₃-Protonen bei δ 1,77 (d); J(PH) 13,6 Hz. ^e Diastereotopie Methylgruppen ergeben 2 Signale. ^f J(HH) 7,0 Hz. ^g Signal der PMe₃-Protonen. ^h Signale der PPrⁱ-3-Protonen. ⁱ J(RhH) 2,5 Hz; J(PH) zu PMe₃ 5,5 Hz; J(PH) zu PPrⁱ-3 3,5 Hz. ^j Signal verdeckt vom Signal der PPrⁱ-3-Protonen. ^k J(RhH) 2,6 Hz; J(PH) 4,8 Hz.

TABELLE 2
¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VI-IX UND XIV-XVI (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	Solvens	C ₅ H ₅		PMe ₃		PPri ₃		R _h H					
		δ	$J(\text{RrH})$	$J(\text{PH})$	δ	$J(\text{RrH})$	$J(\text{PH})$	δ	$J(\text{RrH})$	$J(\text{PH})$			
VI	CD ₃ NO ₂	5.70 (m)			1.67 (dd)	1.0	10.8	1.32 (dd) ^a 1.35 (dd) ^a 2.23 (m)	14.0 14.0	7.0 7.0	-12.8 (ddd)	18	25 32
VII	C ₆ D ₆	5.39 (dd)	0.7	0.4	1.15 (dd)	1.4	10.0						
VIII	C ₆ D ₆	5.47 (dt)	0.3	0.7	1.30 (dd)	1.1	8.0	1.17 (dd) 1.70 (m)	12.0	7.0			
IX	CD ₃ NO ₂	5.97 (dd)	0.4	1.4	1.90 (dd)	1.0	9.0						
XIV	CD ₃ NO ₂	5.83 (m)						1.40 (dd) 2.27 (sep)	14.0	7.0 7.0	-12.6 (dt)	16	32
XV	CD ₃ NO ₂	6.07 (d)		1.0				1.37 (dd) 2.50 (m)	16.0	7.0	-10.3 (t)	18	18
XVI	C ₆ D ₆	5.37 (q)	0.6	0.6				1.20 (dd) 1.84 (m)	12.0	7.0			

^a Diastereotope Methylgruppen ergeben 2 Signale.

L erwartungsgemäss mehrere Wege offen stehen. Neben der Insertion kann eine Substitution des Olefins eintreten und schliesslich ist mit starken Basen oder sehr sperrigen Nucleophilen auch eine Deprotonierung möglich. Eine ebenfalls denkbare Addition von L an das koordinierte Olefin lässt sich im Gegensatz zu den Reaktionen der Alkyl(olefin)rhodium-Komplexe $[C_5H_5RhR(C_2H_4)PMe_3]^+$ (R = Me, Et) nicht nachweisen. Die Insertion wird vor allem bei der Einwirkung von Halogeniden beobachtet, während CO und Phosphine offensichtlich die Substitution begünstigen.

Eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs, wenn auch in etwas unterschiedlicher Art zu der hier festgestellten, wird auch bei Umsetzungen einiger anderer kationischer Ethylen(hydrido)metall-Komplexe mit Nucleophilen gefunden. $[(C_5H_5)_2MoH(C_2H_4)]^+$ reagiert mit CO glatt unter C_2H_4 -Substitution, während mit Phosphinen Insertion und Bildung der Kationen $[(C_5H_5)_2MoC_2H_5(PR_3)]^+$ eintritt [3]. Bemerkenswerterweise setzt sich auch der zu $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]^+$ strukturanaloge Halbsandwich-Komplex $[C_6H_6RuH(C_2H_4)PMe_3]^+$ mit PMe_3 zu der Ethylverbindung $[C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)_2]^+$ um [12]. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Reaktion des Osmium-Homologen $[C_6H_6OsH(C_2H_4)PMe_3]^+$ mit Trimethylphosphin ein Gemisch von $[C_6H_6OsC_2H_5(PMe_3)_2]^+$ und $[C_6H_6OsH(PMe_3)C_2H_4PMe_3]^+$ [13].

Aus diesen Beispielen wird ersichtlich, dass es schwierig ist, allgemeine Regeln für den Verlauf der Umsetzungen von Ethylen(hydrido)metall-Komplexen mit Nucleophilen aufzustellen und dass es dazu noch weiterer Erkenntnisse über den Einfluss elektronischer und sterischer Faktoren auf diese Reaktionen bedarf.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen I, XII [1], $C_5H_5Rh(CO)_2$ [14] und $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ [7] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Für die spektroskopischen Messungen dienten die folgenden Geräte: Varian T 60 und XL 100 für 1H -NMR; Perkin-Elmer 457 für IR; MAT CH 7 (70 eV) für MS.

Reaktionen von $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$ (I) mit NaX ($X = F, CN$). Eine Lösung von 105 mg (0.3 mMol) I in 2 ml Wasser wird mit einem Überschuss NaX ($X = F, CN$) 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum wird der verbleibende Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösung filtriert und zur Trockne gebracht. Das erhaltene Produkt wird NMR-spektroskopisch [1] als $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ identifiziert.

Darstellung von $C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)Cl$ (II) und $C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)Br$ (III). Eine Lösung von 105 mg (0.3 mMol) I in 2 ml Wasser wird mit einem Überschuss NaX ($X = Cl, Br$) 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum wird der verbleibende Rückstand mit 10 ml Ether extrahiert, die Etherlösung filtriert und im Vakuum auf etwa 1 ml eingeeengt. Nach Zugabe von Pentan bilden sich rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 40–45%.

II: (Gef.: C, 38.20; H, 6.02; Cl, 12.12. $C_{10}H_{19}ClPRh$ ber.: C, 38.92; H, 6.21; Cl, 11.49%).

III: (Gef.: C, 33.46; H, 5.18; Br, 22.87. $C_{10}H_{19}BrPRh$ ber.: C, 34.02; H, 5.42; Br, 22.61%).

Darstellung von $C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)I$ (IV). Eine Lösung von 175 mg (0.5 mMol) I in 10 ml THF wird mit einem Überschuss (ca. 3 mMol) NaI 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird, wie für II, III beschrieben, aufgearbeitet. Rotbraune Kristalle. Ausbeute 120 mg (60%). (Gef.: C, 29.72; H, 4.87; Rh, 25.37. $C_{10}H_{19}IPRh$ ber.: C, 30.02; H, 4.79; Rh, 25.72%).

Die Darstellung des Komplexes $C_5H_5RhC_2H_5(PPr^i_3)I$ (XIII), ausgehend von XII und NaI, erfolgt analog. Da die Reaktion nur mit einer kleinen Menge (ca. 25 mg) an Ausgangsverbindung durchgeführt wurde, wurde das Produkt nur NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Tab. 1).

Reaktionen von $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PR_3]BF_4$ (I, XII) mit CO. In eine Lösung von 0.1 mMol von I bzw. XII in 1 ml CD_3NO_2 , die sich in einem NMR-Rohr befindet, wird mittels einer Kapillare CO eingeleitet. Nach 15 Min. lässt sich die Bildung von Ethylen und der entsprechenden Hydridverbindung $[C_5H_5RhH(CO)PR_3]BF_4$ NMR-spektroskopisch nachweisen. Nach 90 Min. liegt für I als Ausgangssubstanz ausschliesslich der Carbonylhydrido-Komplex $[C_5H_5RhH(CO)PMe_3]BF_4$ (V) vor. Seine Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem Spektrum der aus $C_5H_5Rh(CO)PMe_3$ hergestellten Probe. Im Fall von XII als Ausgangssubstanz wird nach 15 Min. ein Spektrum beobachtet, in dem nicht nur die Signale von $[C_5H_5RhH(CO)PPr^i_3]BF_4$ (XV) sondern im Bereich der PPr^i_3 -Protonen noch weitere Signale auftreten, die nicht zugeordnet werden können.

Darstellung von $[C_5H_5RhH(PPr^i_3)PMe_3]BF_4$ (VI). Eine Lösung von 350 mg (1 mMol) I in 3 ml Nitromethan wird in einem abgeschlossenen Schlenkrohr mit einem Überschuss an PPr^i_3 (ca. 0.5 ml) 6 Std. bei Raumtemperatur und 20 Torr gerührt. Nach dem Druckausgleich mit N_2 werden 25 ml Ether zugegeben, der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und kurz auf der Fritte getrocknet. Der Filtrerrückstand wird danach mit 2 ml Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es resultiert ein nahezu farbloser Feststoff. Ausbeute 328 mg (68%). (Gef.: C, 40.86; H, 7.21; Rh, 21.22. $C_{17}H_{36}BF_4P_2Rh$ ber.: C, 41.49; H, 7.37; Rh, 20.91%).

Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_3)CO$ (VII). (a) aus $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$. In eine Lösung von 660 mg (2.06 mMol) $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ in 15 ml Ether wird mittels einer Kapillare 1 Std. CO eingeleitet. Nach Entfernen des Solvens wird der verbleibende Rückstand mit 20 ml Pentan gerührt und die Lösung filtriert. Nach Einengen auf etwa die Hälfte des Volumens und Abkühlen auf $-78^\circ C$ kristallisiert ein gelber Feststoff. Ausbeute 433 mg (77%).

(b) aus $C_5H_5Rh(CO)_2$. Eine Lösung von 225 mg (1 mMol) $C_5H_5Rh(CO)_2$ und 0.5 ml (5 mMol) PMe_3 in 10 ml Ether wird 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Isolierung von VII erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausbeute 240 mg (88%). Smp. $47^\circ C$. IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1925 cm^{-1} . (Gef.: C, 39.20; H, 5.16; Rh, 37.25. $C_9H_{14}OPRh$ ber.: C, 39.73; H, 5.18; Rh, 37.82%).

Darstellung von $[C_5H_5RhH(CO)PMe_3]BF_4$ (V) aus VII. Zu einer Lösung von 143 mg (0.53 mMol) VII in 5 ml Ether wird unter Rühren solange ein Gemisch aus 4 Teilen Propionsäureanhydrid und 1 Teil 50%ige HBF_4 getropft, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Die erhaltenen blassrosa-farbenen Kristalle

werden filtriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 179 mg (80%). (Gef.: C, 29.63; H, 4.06. $C_9H_{15}OBF_4PRh$ ber.: C, 30.04; H, 4.20%).

Darstellung von $[C_5H_5RhH(CO)PMe_3]CF_3SO_3$ (IX). Zu einer Lösung von 138 mg (0.51 mMol) VII in 5 ml Ether wird unter Rühren solange CF_3SO_3H getropft, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für V beschrieben. Ausbeute 189 mg (88%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1970 cm^{-1} . (Gef.: C, 28.30; H, 3.66; Rh, 23.90. $C_{10}H_{15}O_4F_3PRhS$ ber.: C, 28.45; H, 3.58; Rh, 24.37%). Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 88 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

Darstellung von $[C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)C_2H_4]BF_4$ (X). In eine Lösung von 139 mg (0.39 mMol) I in 2 ml Nitromethan wird mittels einer Kapillare 4 Std. Ethylen eingeleitet. Nach Zugabe von 20 ml Ether fällt ein hellbrauner Feststoff aus, der filtriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum bei 0°C einige Minuten getrocknet wird. Die Substanz spaltet auch in fester Form langsam Ethylen ab, so dass keine korrekten Analysenwerte erhalten werden konnten. Die Charakterisierung von X erfolgte daher NMR-spektroskopisch (siehe Tab. 1) und durch die Umsetzung mit PMe_3 .

Analog zur Reaktion von I wurde auch XII mit Ethylen umgesetzt. Nach 2-stdg. Einleiten in eine Nitromethanlösung von XII lag die Ausgangssubstanz noch unverändert vor.

Darstellung von $[C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)C_2H_4PMe_3]BF_4$ (XI). Eine Lösung von 195 mg (0.5 mMol) X in 3 ml Nitromethan wird mit 1 ml (10 mMol) PMe_3 versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein fast farbloser Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 212 mg (90%). (Gef.: C, 38.14; H, 6.83. $C_{15}H_{32}BF_4P_2Rh$ ber.: C, 38.82; H, 6.95%).

Darstellung von $[C_5H_5RhH(PPr^i_3)_2]BF_4$ (XIV). Die Darstellung erfolgt ausgehend von XII analog wie für VI beschrieben. Ausbeute 66%. (Gef.: C, 47.32; H, 8.44; Rh, 17.75. $C_{23}H_{48}BF_4P_2Rh$ ber.: C, 47.94; H, 8.39; Rh, 17.86%).

Wird die Reaktion nicht in einem abgeschlossenen Schlenkrohr sondern in einem NMR-Rohr durchgeführt, so sind sofort nach Zugabe von PPr^i_3 zu der Lösung von XII im NMR-Spektrum mit hoher Intensität die Signale von $C_5H_5Rh(PPr^i_3)C_2H_4$ [1] zu beobachten. Nach 20 Min. beträgt laut NMR-Spektrum das Verhältnis XII/XIV ca. 50/50.

Darstellung von $C_5H_5Rh(PPr^i_3)PR_3$ (VIII, XVI). Eine Lösung von 0.5 mMol des Hydridokomplexes $[C_5H_5RhH(PPr^i_3)PR_3]BF_4$ (VI, XIV) in 10 ml THF wird mit einem Überschuss (ca. 2 mMol) NaH 15 Min. gerührt. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und die Lösung filtriert. Die Pentanlösung wird im Vakuum bis auf etwa 1 ml eingengt und auf -78°C gekühlt. Es kristallisieren rotbraune Feststoffe. Ausbeute 55 bzw. 60%.

$C_5H_5Rh(PPr^i_3)PMe_3$ (VIII): (Gef.: C, 50.33; H, 8.60; Rh, 25.54. $C_{17}H_{35}P_2Rh$ ber.: C, 50.50; H, 8.72; Rh, 25.45%).

$C_5H_5Rh(PPr^i_3)_2$ (XVI): Smp. 75°C. (Gef.: C, 56.06; H, 9.42; Rh, 20.30. $C_{23}H_{47}P_2Rh$ ber.: C, 56.55; H, 9.70; Rh, 21.07%).

Reaktionen von $C_5H_5Rh(PPr^i_3)PR_3$ (VIII, XVI) mit NH_4PF_6 . Zu einer Lösung von 0.5 mMol VIII bzw. XVI in 4 ml Methanol gibt man einen Überschuss (ca. 2 mMol) NH_4PF_6 . Der rasch entstehende Niederschlag wird filtriert

und im Vakuum getrocknet. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und erneutem Trocknen wird aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Man erhält kurzzeitig luftstabile, nahezu farblose Kristalle. Ausbeute 70 bzw. 65%. Die Charakterisierung der Salze $[C_5H_5RhH(PPr^i_3)PR_3]PF_6$ erfolgte durch Vergleich der NMR-Spektren mit denen von $[C_5H_5RhH(PPr^i_3)PR_3]BF_4$ (VI, XIV).

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_3(PPr^i_3)PMe_3]PF_6$ (XVII). Zu einer Lösung von 120 mg (0.3 mMol) VIII in 5 ml Ether gibt man einen Überschuss (ca. 1 mMol) Methyljodid. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der filtriert und im Hochvakuum getrocknet wird. Er wird danach in 3 ml Methanol gelöst und mit einem Überschuss NH_4PF_6 versetzt. Der rasch entstehende Niederschlag wird filtriert, im Hochvakuum getrocknet und danach mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach erneutem Trocknen wird aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Man erhält farblose, luftstabile Kristalle. Ausbeute 125 mg (74%). (Gef.: C, 37.89; H, 6.62; Rh, 17.77. $C_{18}H_{38}F_6P_3Rh$ ber.: C, 38.31; H, 6.74; Rh, 18.23%).

Reaktion von $C_5H_5Rh(PPr^i_3)_2$ (XVI) mit Methyljodid. Eine Lösung von 72 mg (0.15 mMol) XVI in 5 ml Ether wird mit einem Überschuss (ca. 1 mMol) Methyljodid 40 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird filtriert, getrocknet und NMR-spektroskopisch als Gemisch von $[C_5H_5RhCH_3(PPr^i_3)_2]I$ (XVIII) und $[PMePr^i_3]I$ identifiziert. Eine vollständige Trennung dieser Salze ist nicht gelungen. Das Filtrat wird im Hochvakuum zur Trockne gebracht. Der verbleibende rotbraune Feststoff (ca. 15 mg) ist laut NMR-Spektrum die Neutralverbindung $C_5H_5RhCH_3(PPr^i_3)I$ (XIX).

Massenspektren

II: m/e (I_r) 308 (2; M^+), 279 (13; $M^+ - C_2H_5$), 272 (20; $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4^+$), 244 (100; $C_5H_5RhPMe_3^+$), 203 (3; $C_5H_5RhCl^+$), 168 (50; $C_5H_5Rh^+$).

IV: m/e (I_r) 400 (8; M^+), 371 (81; $M^+ - C_2H_5$), 295 (37; $C_5H_5RhI^+$), 272 (5; $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4^+$), 244 (53; $C_5H_5RhPMe_3^+$), 168 (100; $C_5H_5Rh^+$).

VII: m/e (I_r) 272 (52; M^+), 244 (100; $M^+ - CO$), 168 (54; $C_5H_5Rh^+$).

VIII: m/e (I_r) 404 (44; M^+), 328 (31; $M^+ - PMe_3$), 244 (100; $M^+ - PPr^i_3$), 168 (37; $C_5H_5Rh^+$).

XVI: m/e (I_r) 488 (7; M^+), 328 (100; $M^+ - PPr^i_3$), 168 (44; $C_5H_5Rh^+$).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung mit Sachmitteln, den Firmen BASF AG und Degussa für wertvolle Chemikalienspenden, Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen sowie Fr. R. Schedl, Frau E. Ullrich und Frau M. Rothenburger für die Ausführung von Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Werner und R. Feser, *J. Organometal. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 2 J. Chatt, R.S. Coffey, A. Gough und D.T. Thompson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 190; H.C. Clark und H. Kurosawa, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1275; A.J. Deeming, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1848.

- 3 F.W.S. Benfield und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1324.
- 4 K.R. Grundy und W.R. Roper, *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) 255.
- 5 J.C. Hayes, G.D.N. Pearson und N.J. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4648.
- 6 R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4717.
- 7 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834.
- 8 H. Werner und R. Feser, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 689.
- 9 H. Werner und J. Wolf, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 309; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) im Druck.
- 10 B. Heiser, *Diplomarbeit Univ. Würzburg*, 1980.
- 11 T. Yoshida, D.L. Thorn, T. Okano, S. Otsuka und J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6451.
- 12 H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) C63.
- 13 H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) C7.
- 14 E.O. Fischer und K. Bittler, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 225.