

SYNTHESE UND ELEKTROPHILIE KATIONISCHER ETHYLENRHODIUM-KOMPLEXE *

HELMUT WERNER*, RAINER FESER und LOTHAR HOFMANN

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

(Eingegangen den 21. März 1985)

Summary

The reaction of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{I}$ with excess $[\text{CPh}_3]\text{BF}_4$ gives the ethylene complex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4](\text{BF}_4)_2$ (VIII) in high yield. By using the partially deuterated compound $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2\text{CD}_3]\text{PF}_6$ as starting material it has been proved that hydride abstraction from the β -carbon atom of the ethyl group occurs. VIII reacts with NEt_3 , PMe_3 , PPr_3^i , PPh_3 and $\text{P}(\text{OMe})_3$ by nucleophilic addition at the ethylene and formation of the β -substituted ethylrhodium complexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Nu}](\text{BF}_4)_2$ (XI–XV). In presence of NaI , compound XV ($\text{Nu} = \text{P}(\text{OMe})_3$) undergoes a Michaelis–Arbuzov-type reaction to form $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]\text{BF}_4$. Reaction of VIII with anionic nucleophiles X^- leads to either nucleophilic addition or olefin displacement or both. The electrophilic behaviour of the monocationic ethylene complex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{OMe})_3]^+$ has also been investigated. The PF_6 salt reacts nearly quantitatively with PMe_3 and $\text{P}(\text{OMe})_3$ to give the compounds $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{Nu})\text{P}(\text{OMe})_3]\text{PF}_6$ (XXIII, XXIVb) whereas the iodide on reaction with $\text{P}(\text{OMe})_3$ produces the neutral complex $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3[\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]\text{P}(\text{OMe})_3$. Attempts to obtain a dinuclear $\text{Rh}(\mu\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Rh}$ bridged compound by addition of the metal base $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ to the ethylene ligand of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{PF}_6$ surprisingly led to complete methyl group transfer and formation of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_3]\text{PF}_6$ and $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{OMe})_3$.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{I}$ mit überschüssigem $[\text{CPh}_3]\text{BF}_4$ ergibt in hoher Ausbeute den Ethylen-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4](\text{BF}_4)_2$ (VIII). Die Verwendung der teilweise deuterierten Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2\text{CD}_3]\text{PF}_6$ als Ausgangsmaterial zeigt, dass die Hydrideliminierung vom β -C-Atom der Ethylgruppe erfolgt. VIII reagiert mit NEt_3 , PMe_3 , PPr_3^i , PPh_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ unter nucleophiler Addition am Ethylen und Bildung der β -substituierten Ethylrhodium-

* Herrn Professor Max Schmidt zu seinem 60. Geburtstag am 13. Oktober 1985 gewidmet.

Komplexe $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4Nu](BF_4)_2$ (XI–XV). In Gegenwart von NaI unterliegt XV ($Nu = P(OMe)_3$) einer Michaelis–Arbuzov-Reaktion und bildet die Verbindung $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4P(O)(OMe)_2]BF_4$. Bei der Umsetzung von VIII mit anionischen Nucleophilen X^- findet entweder eine nucleophile Addition oder eine Verdrängung des Olefins (oder beides) statt. Das elektrophile Verhalten des monokationischen Ethylen-Komplexes $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)P(OMe)_3]^+$ wurde ebenfalls untersucht. Das PF_6^- -Salz reagiert praktisch quantitativ mit PMe_3 und $P(OMe)_3$ unter Bildung der Verbindungen $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4Nu)P(OMe)_3]PF_6$ (XXIII, XXIVb), während das Iodid bei Umsetzung mit $P(OMe)_3$ den Neutralkomplex $C_5H_5RhCH_3[C_2H_4P(O)(OMe)_2]P(OMe)_3$ liefert. Versuche zur Darstellung einer zweikernigen $Rh(\mu-C_2H_4)Rh$ -verbrückten Verbindung durch Addition der Metall-Base $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ an den Ethylenliganden von $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)P(OMe)_3]PF_6$ führen überraschenderweise zu einer vollständigen Methylgruppen-Übertragung und Bildung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2CH_3]PF_6$ und $C_5H_5Rh(C_2H_4)P(OMe)_3$.

Einfache Olefine wie z.B. Ethylen oder Propen sind im allgemeinen einem nucleophilen Angriff nicht zugänglich. Dieses inerte Verhalten ändert sich jedoch, wenn diese Olefine an ein Übergangsmetall koordiniert sind. Sie zeigen dann häufig eine ausgeprägte Elektrophilie und reagieren mit Nucleophilen unter Bildung β -substituierter Alkylmetall-Komplexe [1,2]. Nach MO-Rechnungen von Eisenstein und Hoffmann [3] ist der Reaktivitätswandel weniger auf den Abzug von π -Elektronendichte durch das Metall als vielmehr auf das "Gleiten" des olefinischen Liganden von einer η^2 - in eine η^1 -Koordination zurückzuführen; dadurch soll eine Erniedrigung der Aktivierungsbarriere für den Angriff des Nucleophils eintreten.

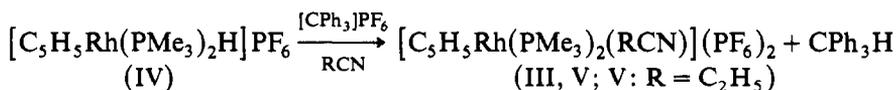
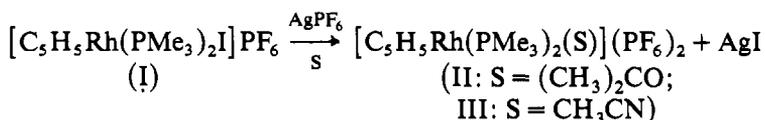
Der Grad der Elektrophilie eines koordinierten Olefins hängt nicht nur von der Art des Metalls und der daran gebundenen Liganden sondern auch von der Oxidationszahl des Zentralatoms und der Ladung des Komplexes ab. Dies zeigt sich z.B. darin, dass der Ethylenligand in der Rhodium(I)-Verbindung $C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4$ nicht, derjenige in dem Rhodium(III)-Komplex $[C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)_2C_2H_4]BF_4$ jedoch sehr bereitwillig mit Trimethylphosphan unter Addition reagiert; dabei wird die Verbindung $[C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)_2C_2H_4PMe_3]BF_4$ gebildet [4]. Noch reaktiver als $[C_5H_5RhC_2H_5(PMe_3)_2C_2H_4]^+$ sollte ein Dikation der Zusammensetzung $[C_5H_5Rh(L)_2C_2H_4]^{2+}$ sein, für das vergleichbare Vertreter zu Beginn der hier diskutierten Untersuchungen nicht existierten. Wir berichten nachfolgend über Syntheseveruche der Komplexe $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4]X_2$ ($X = BF_4, PF_6$) und über Reaktionen des BF_4^- -Salzes mit verschiedenen neutralen und anionischen Nucleophilen. Eine kurze Mitteilung, in der auch die Darstellung der Ruthenium-Verbindung $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2C_2H_4](PF_6)_2$ erwähnt wird, ist bereits erschienen [5].

Synthese und Bildungsmechanismus des Komplexes $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4](BF_4)_2$

In Anlehnung an bekannte Verfahren zur Synthese kationischer Komplexe des Typs $[M(L)_nL']^+$ durch Reaktion der Verbindungen $M(L)_nH$ bzw. $M(L)_nX$ ($X = Cl, Br, I$) mit einem Hydrid- oder Halogenid-Akzeptor [6,7] wurden zunächst die Komplexsalze $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2H]PF_6$ und $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2I]PF_6$ [8] mit $[CPh_3]PF_6$ bzw. $AgPF_6$ umgesetzt. Als Lösungsmittel dienten dabei Aceton, Acetonitril und

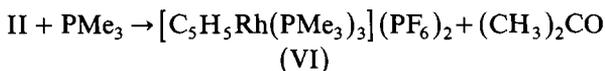
Methylenchlorid, die schwach koordinierende Eigenschaften besitzen, gegen ein Olefin jedoch austauschbar sein sollten. Arbeiten in dieser Richtung am Rhodium hatten bereits Maitlis und Mitarbeiter durchgeführt, die ausgehend von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2]_2$ entsprechende Solvenskomplexe $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{S})_3](\text{PF}_6)_2$ ($\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{CO}, \text{CH}_3\text{CN}$) erhielten und daraus durch Zugabe von Phosphanen oder Phosphiten die PF_6 -Salze der Dikationen $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{L})_3]^{2+}$ isolierten [9].

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{I}]\text{PF}_6$ (I) reagiert mit AgPF_6 in Aceton oder Acetonitril zu den Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{S})](\text{PF}_6)_2$ (II, III). III ist ebenfalls durch Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]\text{PF}_6$ (IV) mit $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ in CH_3CN erhältlich. Eine entsprechende Reaktion von IV mit Tritylhexafluorophosphat in Nitromethan führt nicht zu dem entsprechenden Solvens-Komplex; stattdessen wird bei Verwendung handelsüblichen Nitromethans (das häufig geringe Mengen $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ enthält) die Propionitril-Verbindung V isoliert. Diese entsteht in sehr guter Ausbeute bei Zugabe eines Überschusses an dem Nitril.



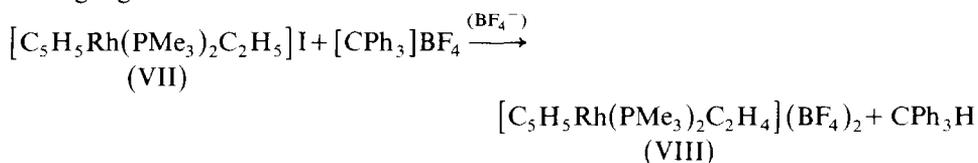
II, III und V sind orangefarbene kristalline Feststoffe, die sich in Nitromethan oder Dimethylsulfoxid gut lösen und in diesen Lösungsmitteln die für einen 1:2-Elektrolyten erwartete Leitfähigkeit zeigen. Im Gegensatz zu V sind die Aceton- und Acetonitril-Komplexe II und III auch unter Inertgas nur eine begrenzte Zeit stabil und zersetzen sich unter Metallabscheidung. Sie reagieren trotz dieser Labilität mit Ethylen in Nitromethan jedoch nicht unter Verdrängung des Solvensliganden. Auch die Versuche, die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4](\text{PF}_6)_2$ durch Einwirkung von $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ auf IV in Methylenchlorid unter C_2H_4 -Atmosphäre zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Es entsteht dabei ein Produktgemisch nicht genau bekannter Zusammensetzung.

Ein Austausch des Acetons in II ist gegen das wesentlich besser koordinierende Trimethylphosphan möglich; der farblose, kurzzeitig luftstabile Halbsandwich-Komplex VI wird in 75% Ausbeute isoliert. Von den $^1\text{H-NMR}$ -Daten (nähere Angaben hierzu für II, III, V und VI siehe Experimentalteil) ist die Tieffeldverschiebung der Signale der C_5H_5 - und PMe_3 -Protonen hervorzuheben, die wahrscheinlich auf die zweifach positive Ladung des Kations zurückzuführen ist.



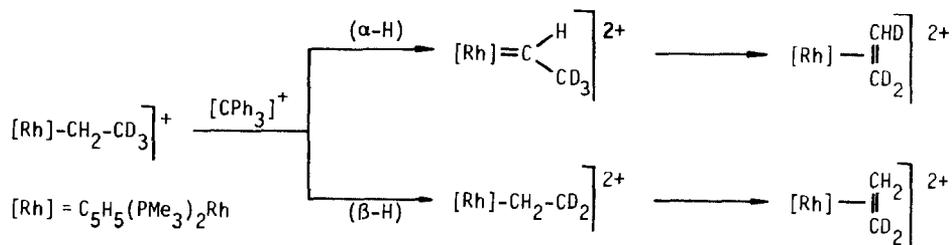
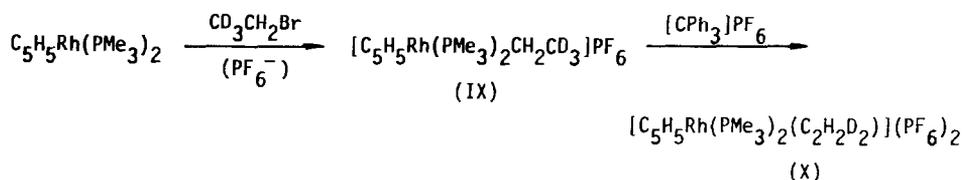
Die Synthese des BF_4 -Salzes des Ethylen-Komplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]^{2+}$ (VIII) gelingt durch Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]\text{I}$ (VII) mit überschüssigem $[\text{CPh}_3]\text{BF}_4$ in Nitromethan. Diese Möglichkeit der intermolekularen Hydrideliminierung aus einer am Metall koordinierten Ethylgruppe ist erstmals von Green et al. angewandt [10] und von uns kürzlich auch zur Synthese dikationischer Olefinruthenium- und -osmium-Verbindungen genutzt worden [5,11]. Die Kristalle von VIII enthalten noch ein Molekül Nitromethan und sind in ihren Eigenschaften den vorher erwähnten Komplexen V und VI sehr ähnlich. Das Auftreten eines

einigen Signals für die C₂H₄-Protonen im Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum deutet auf eine rasche Rotation des Olefins um die Rh-C₂H₄-Bindung unter diesen Bedingungen hin.



Die Abspaltung eines Hydridions aus einer metallgebundenen Ethylgruppe kann prinzipiell sowohl vom β- als auch vom α-C-Atom erfolgen. Im letzteren Fall würde primär ein Carben-Komplex mit der Gruppierung M=CHCH₃ entstehen, der dann zum isomeren Ethylen-Komplex umlagert. Obwohl die bisherige Erfahrung lehrt, dass β-Hydrid-Eliminierungen gegenüber α-Hydrid-Eliminierungen bevorzugt sind [2], machen einige Arbeiten aus jüngster Zeit deutlich [12–14], dass beide Möglichkeiten durchaus miteinander konkurrieren können.

Um bezüglich des Bildungsmechanismus von VIII zu entscheiden, haben wir den partiell deuterierten Ethylrhodium-Komplex IX hergestellt und mit [CPh₃]PF₆ umgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes X zeigt, dass unabhängig von dem bei der Darstellung verwendeten Lösungsmittel (Nitromethan oder Methylchlorid) in jedem Fall das Dikation mit CH₂=CD₂ als Ligand entsteht. Das Integrationsverhältnis der Signale der Cyclopentadienyl- und Ethylen-Protonen beträgt exakt 5/2, wie es nach Schema 1 nur bei Ablauf einer β-Hydrideliminierung zu erwarten ist. Bei einem Angriff des Tritylkations in α-Position müsste sich koordiniertes CHD=CD₂ bilden und damit ein Integrationsverhältnis von 5/1 für die Fünfring- und Olefinprotonen resultieren. Dies trifft jedoch nicht zu. Die ¹H-NMR-Daten von X sind im Experimentalteil angegeben.



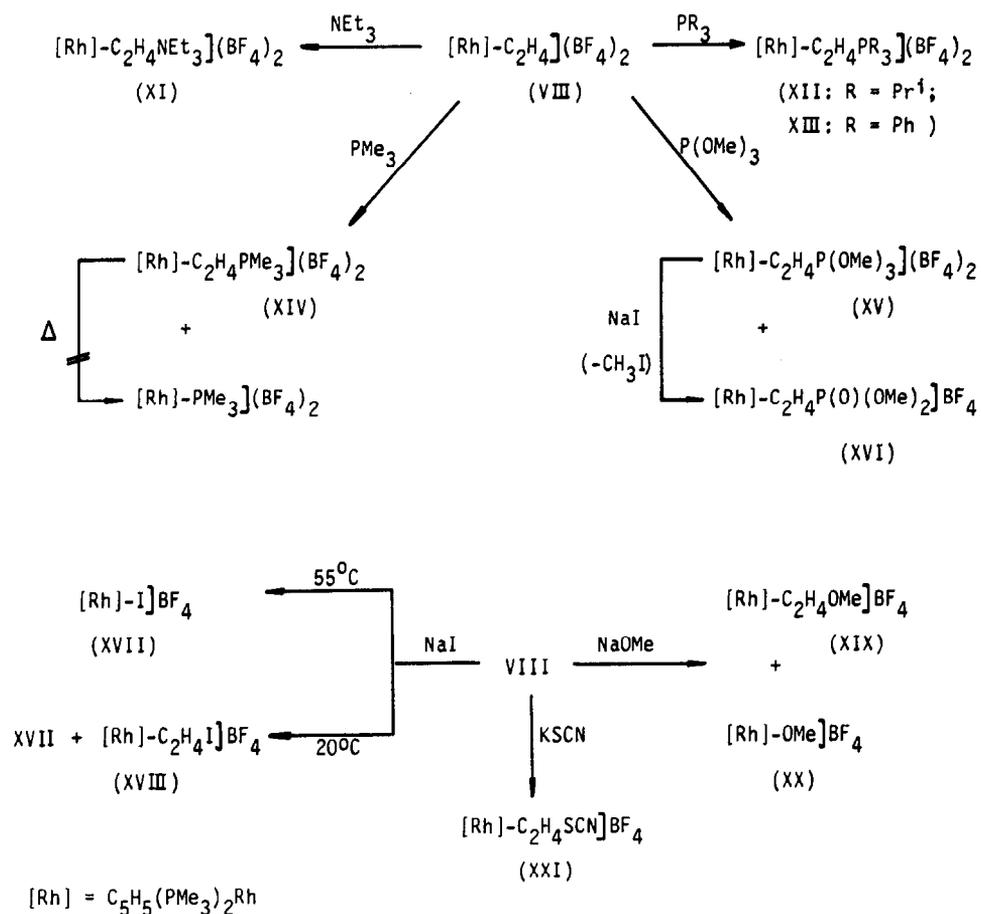
SCHEMA 1

Nucleophile Additionsreaktionen

Die aufgrund der zweifach positiven Ladung des Kations von VIII erwartete hohe Elektrophilie des Ethylens findet sich vollauf bestätigt. Sowohl harte (NEt₃) als auch

weiche Nucleophile (PPr_3 , PPh_3) addieren bei Raumtemperatur rasch und ergeben die farblosen, luftstabilen β -Ammonio- bzw. β -Phosphonioethylrhodium-Komplexe XI–XIII (Schema 2). Mit PMe_3 entsteht ein Produktgemisch, welches zu ca. 90% aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3](\text{BF}_4)_2$ (XIV) und ca. 10% aus der zu VI analogen Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)_2$ besteht. Einstündiges Erwärmen einer Nitromethan-Lösung auf 55°C ändert die Zusammensetzung dieses Gemisches nicht. Im Rahmen einer ähnlichen Untersuchung hatten Cooper und Green gefunden [15], dass der bei der Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ mit PMe_2Ph gebildete Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_2\text{Ph})]\text{PF}_6$ beim Erwärmen auf 70°C zu der Ethylen-ärmeren Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCH}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]\text{PF}_6$ reagiert. Vermutlich ist in XIV die C_2H_4 - PMe_3 -Bindung sehr stabil und daher eine Dissoziation (als Voraussetzung für eine Verdrängung von C_2H_4 durch PMe_3) nicht möglich.

Die Reaktion von VIII mit Trimethylphosphit führt ebenfalls zu einem Produktgemisch (XV und XVI), das nach Zugabe von NaI und Erwärmen auf 50°C praktisch quantitativ den Komplex XVI liefert. Die aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ und $\text{P}(\text{OMe})_3$ zugängliche Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{PMe}_3)-$



SCHEMA 2

TABELLE I

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XI–XVI UND XVIII–XXI IN CD₃NO₂ (¹H: δ in ppm, TMS int.; ³¹P: δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; J und N in Hz)

Komplex	¹ H-NMR		³¹ P-NMR										
	δ(C ₅ H ₅)	δ(C ₅ H ₄)	δ(PMe ₃)	J(RhH)	N	δ(C ₂ H ₄ Nu)	J(PH)	δ(RhP)	J(RhP)	J(PP)	δ(C ₂ H ₄ P)	J(RhP)	J(PP)
XI	5.70(t) ^a	1.7(m) ^b	1.70(dvt)	0.9	10.2	1.17(t) ^d							
		3.3(m) ^c				3.30(q) ^d							
XII	5.70(t) ^a	1.9(m) ^b	1.70(dvt)	0.9	10.0	1.47(dd) ^d	15.0	5.9(dd)	141.5	2.5	39.2(dt)	8.8	2.5
		2.6(m)				2.90(m)							
XIII	5.80(m)	2.0(m)	1.53(dvt)	0.9	10.0	7.83(m)		5.1(dd)	141.4	3.0	18.2(dt)	10.4	3.0
XIV	5.67(m)	1.9(m) ^b	1.70(dvt)	0.9	10.0	1.88(d)	14.0	5.2(dd)	142.3	2.5	22.7(dt)	9.9	2.5
		2.6(m)											
XV	5.62(m)	1.7(m) ^b	1.68(dvt)	0.9	10.4	4.22(d)	11.0						
		2.8(m)											
XVI	5.67(m)	1.9(m) ^b	1.70(dvt)	0.9	10.2	3.77(d)	10.5	6.2(dd)	145.5	1.2	29.0(dt)	8.1	1.2
		2.7(m)											
XVIII	5.67(m)		1.67(dvt)	0.9	9.8								
XIX	5.60(dt) ^f	1.5(m)	1.67(dvt)	0.9	10.0	3.30(s)							
		3.4(m)											
XX	5.67(dt) ^f		1.80(dvt)	0.9	10.0	4.90(dt) ^g	5.0						
XXI	5.67(dt) ^f	1.9(m)	1.70(dvt)	0.9	9.8								
		3.7(m)											

^a J(PH) 1.0 Hz. ^b Das stark aufgespaltene Signal überlappt teilweise mit dem Signal der PMe₃-Protonen. ^c Überlappung mit Signal der NCH₂CH₃-Protonen. ^d J(HH) 7.0 Hz. ^e Signal wegen geringer Konzentration nicht genau lokalisierbar. ^f J(RhH) 0.4 Hz. J(PH) 1.2 Hz. ^g J(RhH) 1.2 Hz. ^h J(RhH) 3.4 Hz.

$P(O)(OMe)_2I$ verhält sich ähnlich wie XV und verliert bereits bei Raumtemperatur sehr rasch Methyljodid [16]. Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel weist darauf hin, dass solche Varianten der Michaelis–Arbuzov-Reaktion offenbar häufig anzutreffen sind [17].

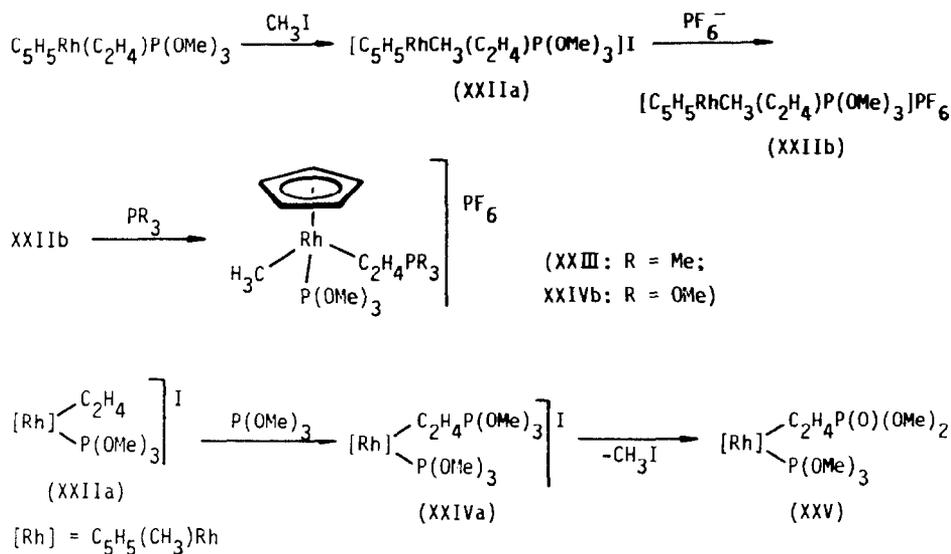
Anionische Nucleophile reagieren ebenfalls mit VIII. Dabei ist der Reaktionsverlauf – zumindest für Iodid und Bromid – von der Temperatur abhängig. Während VIII mit NaI in Methanol bei 55°C quantitativ zu dem Halogenrhodium-Komplex XVII – dem Analogon von I – reagiert, lässt sich nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur nur ein Substanzgemisch isolieren. Nach Aussage des 1H -NMR-Spektrums enthält es neben XVII (und VIII) wahrscheinlich auch die 2-Iodethylrhodium-Verbindung XVIII. Eine Trennung der beiden Komplexsalze durch Umkristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

Die Umsetzung von VIII mit NaBr verläuft wesentlich langsamer als diejenige mit NaI. Nach 5 h Rühren bei 55°C in Methanol liegen neben $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2Br]BF_4$ [8] noch ca. 15% der Ausgangsverbindung vor. Bei Raumtemperatur beträgt der Umsatz nach 3 h nur etwa 5%. Im 1H -NMR-Spektrum beobachtet man neben den Signalen von VIII und $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2Br]BF_4$ ein weiteres Triplett im C_5H_5 -Bereich bei δ 5.56 ($J(PH)$ 0.7 Hz), das möglicherweise dem Komplex $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4Br]^+$ zuzuordnen ist. Der schon früher unternommene Versuch, ein Salz dieses Kations durch oxidative Addition von 1,2- $C_2H_4Br_2$ an $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ herzustellen, hatte unter Freisetzung von Ethylen zu $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2Br]Br$ geführt [8].

Im Gegensatz zu I^- und Br^- greift SCN^- ausschliesslich am Ethylenliganden von VIII an. Das IR-Spektrum des erhaltenen Produktes XXI zeigt eine intensive Bande bei 2140 cm^{-1} , was auf eine Addition des SCN^- -Anions über den Schwefel und nicht über den Stickstoff schliessen lässt. Bei der analogen Reaktion von VIII mit CN^- in Methanol entsteht ein Produktgemisch, das vermutlich die Verbindungen $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4CN]BF_4$ und XIX enthält. Der 2-Methoxyethyl-Komplex XIX entsteht als Hauptprodukt (neben ca. 15% $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2OMe]BF_4$ (XX)) bei Zugabe von NaOMe zu einer Lösung von VIII in Methanol. Versuche zur Trennung der beiden Komplexsalze blieben auch hier ohne Erfolg, so dass sich die Charakterisierung ausschliesslich auf die 1H -NMR-Daten stützt. Sie sind für die Verbindungen XI–XVI, XVIII–XXI (zusammen mit den ^{31}P -NMR-Daten von XII–XIV und XVI) in Tab. 1 zusammengestellt.

Darstellung und elektrophiles Verhalten von $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)P(OMe)_3]PF_6$

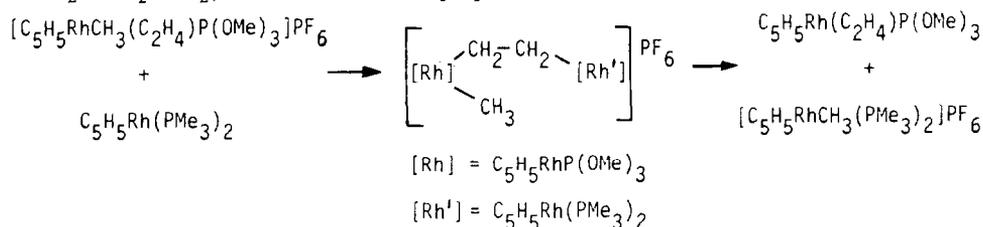
Die im Zusammenhang mit Arbeiten über neuartige Carbenoid- und Ylidorhodium(III)-Komplexe [16] dargestellte Metall-Base $C_5H_5Rh(C_2H_4)P(OMe)_3$ lässt sich mit MeI glatt methylieren und ergibt in guter Ausbeute die Methylrhodium-Verbindung XXIIa. Durch Umfällen mit NH_4PF_6 wird diese in das hellgelbe, luftstabile PF_6^- -Salz XXIIb überführt. Die Elektrophilie des im Kation von XXIIa und XXIIb koordinierten Ethylens zeigt sich exemplarisch an Hand der Umsetzungen mit PMe_3 und $P(OMe)_3$ (Schema 3). Diese verlaufen in Aceton rasch und nahezu quantitativ. Die Eigenschaften der ausgehend von XXIIb erhaltenen Verbindungen XXIII und XXIVb unterscheiden sich nur wenig von denjenigen des Ausgangskomplexes; die Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen gesichert (für 1H - und ^{31}P -NMR-Daten siehe Tab. 2 und 3).



SCHEMA 3

Die Reaktion von XXIIa mit Trimethylphosphit bleibt nicht auf der Stufe des Adduktes XXIVa stehen, sondern verläuft weiter zu dem Neutralkomplex XXV. Der Angriff des Iodids mit nachfolgender Abspaltung von CH_3I findet ausschliesslich an der $\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{OMe})_3$ - und nicht an der $\text{RhP}(\text{OMe})_3$ -Gruppierung statt. Dies deutet auf einen stärkeren Abzug des freien Elektronenpaares des Phosphits durch das Ethylen (verglichen mit dem Metall) hin.

Der Versuch, ausgehend von XXIIb und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ einen Zweikernkomplex mit einer Rh-C₂H₄-Rh-Brücke (jedoch ohne Metall-Metall-Bindung) zu erhalten, führte zu einem überraschenden Resultat. Es bildet sich hierbei quantitativ (laut ¹H-NMR-Spektrum) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{OMe})_3$ und die bekannte Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_3]\text{PF}_6$ [8], d.h. es findet eine Übertragung der Methylgruppe von XXIIb auf das nucleophilere Metallatom von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ statt. Es wäre denkbar, dass der gesuchte Zweikernkomplex dabei als Intermediat auftritt und durch die erzwungene Nähe der Rhodiumatome ein CH_3 -Transfer dann leicht möglich ist. Puddephatt und Mitarbeiter haben über einen ähnlichen Vorgang bei der Einwirkung von Iod auf die Diplatin-Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{Pt}]_2(\mu\text{-dppm})_2$ (dppm = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) kürzlich berichtet [18].



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XXIIb, XXIII, XXIVb UND XXV (Solvens: (CD₃)₂CO für XXIIb, XXIII und XXIVb, C₆D₆ für XXV; δ in ppm, Standard TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(RhH)	J(PH)	δ(C ₂ H ₄) ^a	δ(P(OMe) ₃)	J(PH)	δ(CH ₃)	J(RhH)	J(PH)	δ(CPR ₃)	J(PH)
XXIIb	5.82(dd)	0.5	3.0	3.30(m) 3.70(m)	3.68(d)	12.0	1.10(dd)	2.2	4.0		
XXIII	5.30(dd)	0.5	2.6	1.80(m) 2.45(m)	3.52(d)	11.8	0.23(dd)	2.5	3.0	1.78(d)	14.0
XXIVb	5.30(dd)	0.4	2.5	1.20(m) 2.70(m)	3.50(d)	11.8	0.37(dd)	2.3	3.0	4.05(d)	10.9
XXV	5.16(d)		2.7	1.15(m) 2.30(m)	3.32(d)	11.7	0.75(dd)	3.0	3.0	3.68(d) ^b	10.3

^a AA'BB'-Spektrum. ^b Linienverbreiterung durch Diastereotopie der Methoxygruppen.

TABELLE 3

³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XXIIb, XXIII, XXIVb UND XXV (Solvenzien wie in Tab. 2; δ in ppm, Standard 85% H₃PO₄ ext.; J in Hz)

Komplex	δ(RhP)	J(RhP)	δ(C ₂ H ₄ P)	J(RhP)
XXIIb	124.50(d)	217.3		
XXIII	144.79(d)	275.4	20.55(d)	11.9
XXIVb	144.61(d)	270.9	45.26(d)	14.9
XXV	146.69(d)	274.0	30.33(d)	10.4

[C₅H₅Rh(PMe₃)₂I]PF₆ (I), [C₅H₅Rh(PMe₃)₂H]PF₆ (IV), [C₅H₅Rh(PMe₃)₂C₂H₅]I (VII), C₅H₅Rh(PMe₃)₂, C₅H₅Rh(C₂H₄)P(OMe)₃ [8,16] sowie CD₃CH₂Br [19] erfolgte nach Literaturangaben.

Darstellung von [C₅H₅Rh(PMe₃)₂(ac)](PF₆)₂ (ac = (CH₃)₂CO) (II)

Eine Lösung von 237 mg (0.4 mMol) I in 5 ml Aceton wird mit 106 mg (0.42 mMol) AgPF₆ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das sich ziemlich rasch bildende AgI wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Nach Zugabe von Ether bildet sich ein orangefarbener Feststoff, der abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 178 mg (67%). (Gef.: C, 24.77; H, 4.18; Rh, 14.91. C₁₄H₂₉F₁₂OP₄Rh ber.: C, 25.16; H, 4.37; Rh, 15.40%). Äquivalentleitfähigkeit in CH₃NO₂: Λ 186 cm² Ω⁻¹ Mol⁻¹. IR (Nujol): ν(CO) 1690 cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ(C₅H₅) 6.07(dt), J(RhH) 0.4, J(PH) 1.4 Hz; δ(ac) 2.10(s); δ(PMe₃) 1.87(dvt), J(RhH) 0.8, N 11.0 Hz.

Darstellung von [C₅H₅Rh(PMe₃)₂(CH₃CN)](PF₆)₂ (III)

(a) Ausgehend von 0.4 mMol I und 0.42 mMol AgPF₆ in 5 ml Acetonitril analog wie für II beschrieben. Orangefarbene Kristalle. Ausbeute ca. 70%.

(b) Eine Suspension von 186 mg (0.4 mMol) IV und 234 mg (0.6 mMol) [CPh₃]PF₆ in 5 ml Acetonitril wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst mit 0.2 ml Wasser und danach mit 20 ml Ether versetzt. Es entsteht ein orangefarbener Feststoff, der abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute ca. 75%. (Die Verbindung verliert während des Trocknens bereits Acetonitril und ergibt daher differierende Elementaranalysen). Äquivalentleitfähigkeit in CH₃NO₂: Λ 201 cm² Ω⁻¹ Mol⁻¹. IR (Nujol): ν(CN) 2250 cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ(C₅H₅) 6.07(dt), J(RhH) 0.4, J(PH) 1.4 Hz; δ(CH₃CN) 2.08(s); δ(PMe₃) 1.87(dvt), J(RhH) 0.8. N 10.8 Hz.

Darstellung von [C₅H₅Rh(PMe₃)₂(C₂H₅CN)](PF₆)₂ (V)

Ausgehend von 0.4 mMol IV, 0.6 mMol [CPh₃]PF₆, 0.5 ml Propionitril in 5 ml Nitromethan analog wie für III unter (b) beschrieben. Gelbe Kristalle. Ausbeute 70%. (Gef.: C, 25.98; H, 4.35; N, 1.78; Rh, 15.32. C₁₄H₂₈F₁₂NP₄Rh ber.: C, 25.28; H, 4.24; N, 2.11; Rh, 15.47%). IR (Nujol): ν(CN) 2300 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ(C₅H₅) 6.10(dt), J(RhH) 0.4, J(PH) 1.2 Hz; δ(CH₂CH₃) 3.00(q), J(HH) 7.0 Hz; δ(PMe₃) 1.97(dvt), J(RhH) 0.8, N 11.2 Hz; δ(CH₂CH₃) 1.37(t), J(HH) 7.0 Hz.

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_3](PF_6)_2$ (VI)

Eine Lösung von II, hergestellt aus 0.16 mMol I und 0.18 mMol $AgPF_6$ in 5 ml Aceton wie oben beschrieben, wird mit 0.2 ml (2.0 mMol) PMe_3 versetzt und danach 30 Min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von Ether gefällt. Der farblose Feststoff wird abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 82 mg (75%). (Gef.: C, 24.63; H, 4.92; Rh, 14.46. $C_{14}H_{32}F_{12}P_5Rh$ ber.: C, 24.48; H, 4.70; Rh, 14.99%). Äquivalentleitfähigkeit in CH_3NO_2 : Λ 188 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$. 1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta(C_5H_5)$ 6.13(q), $J(PH)$ 1.0 Hz; $\delta(PMe_3)$ 1.83 (virtuell koppelnd), $J(RhH)$ 0.6 Hz.

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4](BF_4)_2$ (VIII)

Eine Lösung von 0.75 g (1.57 mMol) VII und 1.32 g (4.0 mMol) $[CPh_3]BF_4$ in 5 ml Nitromethan wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 0.3 ml Wasser versetzt und noch einmal 5 Min gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Ether bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Laut Elementaranalyse liegt ein Solvat von VIII mit einem Molekül Nitromethan vor. Ausbeute 0.76 g (83%). (Gef.: C, 28.53; H, 5.13; N, 1.88; Rh, 17.80. $C_{14}H_{30}B_2F_8NO_2P_2Rh$ ber.: C, 28.84; H, 5.19; N, 2.40; Rh, 17.65%). Äquivalentfähigkeit in CH_3NO_2 : Λ 190 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

Das solvatfreie Komplexsalz wird durch Lösen des Solvats in Methanol, 15 Min Rühren der Lösung, Abziehen des Solvens und längerem Trocknen im Hochvakuum erhalten. Ausbeute quantitativ. 1H -NMR (CD_3NO_2): $\delta(C_5H_5)$ 6.33(dt), $J(RhH)$ 0.4, $J(PH)$ 1.0 Hz; $\delta(C_2H_4)$ 4.23("q"), $J(RhH)=J(PH)=2.0$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 2.03(dvt), $J(RhH)$ 0.9, N 10.8 Hz.

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2(CH_2=CD_2)](PF_6)_2$ (X)

Der Komplex $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2CH_2CD_3]PF_6$ wird analog wie VII ausgehend von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$, CD_3CH_2Br und NH_4PF_6 hergestellt und mit einer äquimolaren Menge $[CPh_3]PF_6$ umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt so wie für VIII angegeben. Ausbeute 85%. Charakterisierung durch 1H -NMR (DMSO- d_6): $\delta(C_5H_5)$ 5.54(t), $J(PH)$ 1.2 Hz, 5H; $\delta(CH_2)$ 3.93(br), 2H; $\delta(PMe_3)$ 1.79(dvt), $J(RhH)$ 0.8, N 11.3 Hz, 18H.

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4NEt_3](BF_4)_2$ (XI)

Eine Lösung von 157 mg (0.3 mMol) VIII in 2 ml Nitromethan wird mit einem Überschuss (ca. 0.5 ml) NEt_3 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird danach langsam unter kräftigem Rühren zu 20 ml Ether zugetropft. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Laut Elementaranalyse liegt ein Solvat von XI mit einem Molekül Nitromethan vor. Ausbeute 185 mg (90%). (Gef.: C, 34.29; H, 6.41; N, 3.60. $C_{20}H_{45}B_2F_8N_2O_2P_2Rh$ ber.: C, 35.12; H, 6.63; N, 4.09%).

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4PPr_3^i](BF_4)_2$ (XII)

Ausgehend von 157 mg (0.3 mMol) VIII und einem Überschuss (ca. 0.5 ml) von PPr_3^i in 2 ml Nitromethan analog wie für XI beschrieben. Farblose Kristalle. Ausbeute 143 mg (70%). (Gef.: C, 38.27, H, 6.72; Rh, 14.62. $C_{22}H_{48}B_2F_8P_3Rh$ ber.: C, 38.74; H, 7.09; Rh, 15.09%). Äquivalentleitfähigkeit in CH_3NO_2 : Λ 173 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4PPh_3](BF_4)_2$ (XIII)

Ausgehend von 157 mg (0.3 mMol) VIII und 81 mg (0.31 mMol) PPh_3 in 3 ml Nitromethan analog wie für XI beschrieben. Farblose Kristalle. Ausbeute 158 mg (67%). (Gef.: C, 46.50; H, 5.75; Rh, 13.25. $C_{31}H_{42}B_2F_8P_3Rh$ ber.: C, 47.48; H, 5.40; Rh, 13.12%).

Reaktion von VIII mit Trimethylphosphan

Die Reaktion wird analog, wie für die Darstellung von XII beschrieben, durchgeführt. Nach der Aufarbeitung erhält man einen farblosen Feststoff, der laut 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) aus $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4PMe_3](BF_4)_2$ (XIV) und $[C_5H_5Rh(PMe_3)_3](BF_4)_2$ (vgl. VI) besteht.

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4P(O)(OMe)_2]BF_4$ (XVI)

Eine Lösung von 157 mg (0.3 mMol) VIII in 2 ml Nitromethan wird mit einem Überschuss (ca. 0.5 ml) $P(OMe)_3$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zutropfen dieser Lösung zu 20 ml Ether entsteht ein schmieriger Niederschlag, der in 5 ml Nitromethan gelöst und mit 150 mg (1.0 mMol) NaI 2 h bei 50°C gerührt wird. Die Lösung wird danach filtriert, das Filtrat auf ca. 1 ml eingengt und tropfenweise zu 10 ml Ether zugegeben. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 150 mg (93%). (Gef.: C, 32.48; H, 5.80; P, 17.02. $C_{15}H_{33}BF_4O_3P_3Rh$ ber.: C, 33.12; H, 6.11; P, 17.08%).

Reaktion von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4](BF_4)_2$ (VIII) mit NaX

(a) $X = I$. Eine Lösung von 105 mg (0.2 mMol) VIII in 5 ml Methanol wird mit 60 mg (0.4 mMol) NaI versetzt und 5 h bei 55°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in 1 ml Nitromethan gelöst. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat unter kräftigem Rühren zu 10 ml Ether zugetropft. Es bildet sich ein rotbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute quantitativ. Die Charakterisierung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2I]BF_4$ (XVII) erfolgte durch Vergleich des 1H -NMR-Spektrums mit demjenigen von I [8].

Die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur ergibt nach 1 h ein Produktgemisch, das laut 1H -NMR-Spektrum noch ca. 75% der Ausgangsverbindung VIII sowie ca. 20% XVII und ca. 5% $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4I]BF_4$ (XVIII) enthält. Eine Abtrennung von XVIII ist nicht gelungen.

(b) $X = Br$. Bei analoger Durchführung, wie oben für $X = I$ beschrieben, entsteht nach 5 h Rühren bei 55°C der Komplex $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2Br]BF_4$, der 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert wird [8]. Ausbeute 85%. Daneben liegen noch 15% der Ausgangsverbindung VIII vor. Bei Raumtemperatur beträgt der Umsatz nach 3 h nur ca. 5%. Neben VIII und $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2Br]BF_4$ liegt in dem Substanzgemisch laut 1H -NMR-Spektrum in sehr geringer Menge noch eine weitere Verbindung (möglicherweise $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4Br]BF_4$) vor.

(c) $X = OMe$. Eine Lösung von 105 mg (0.2 mMol) VIII und 27 mg (0.5 mMol) NaOMe in 5 ml Methanol wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für $X = I$ beschrieben. Ausbeute quantitativ. Das 1H -NMR-Spektrum des isolierten gelben Feststoffes zeigt, dass ein Substanzgemisch von ca. 85% $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2C_2H_4OMe]BF_4$ (XIX) und ca. 15% $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2OMe]BF_4$

(XX) vorliegt. Eine Abtrennung von XX durch Umkristallisation oder Chromatographie (Al_2O_3 , Woelm, Aktivitätsstufe III) mit Aceton als Eluierungsmittel ist nicht gelungen. Die Charakterisierung erfolgte durch das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Angabe in Tab. 1) und das ^{13}C -NMR-Spektrum. ^{13}C -NMR von XIX (CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 92.4("q"), $J(\text{RhC}) = J(\text{PC}) = 3.0$ Hz; $\delta(\text{RhCH}_2\text{CH}_2)$ 77.2(t), $J(\text{PC})$ 3.0 Hz; $\delta(\text{OCH}_3)$ 56.7(s); $\delta(\text{PMe}_3)$ 18.8(vt); N 12.0 Hz; $\delta(\text{RhCH}_2\text{CH}_2)$ 7.0(dt), $J(\text{RhC})$ 23.5, $J(\text{PC})$ 8.8 Hz. Für XX werden im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale bei δ 94.4(m) für die C_5H_5 - und bei δ 18.5(vt) für die PMe_3 -Kohlenstoffatome beobachtet.

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SCN}]\text{BF}_4$ (XXI)

Eine Lösung von 105 mg (0.2 mMol) VIII in 5 ml Methanol wird mit 49 mg (0.5 mMol) KSCN versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für die Umsetzung von VIII mit NaI beschrieben. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Nitromethan/Ether erhält man einen orangefarbenen Feststoff, der pro Formeleinheit noch ein Molekül CH_3NO_2 enthält. Ausbeute 60 mg (55%). (Gef.: C, 32.10; H, 5.81; N, 4.32; Rh, 18.12. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RhS}$ ber.: C, 32.51; H, 5.46; N, 5.05; Rh, 18.57%).

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{X}$ (XXIIa: $\text{X} = \text{I}$; XXIIb: $\text{X} = \text{PF}_6$)

Eine Lösung von 320 mg (1.0 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{OMe})_3$ in 3 ml Benzen wird mit 120 μl (2.0 mMol) Methyljodid versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein hellgelber Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute (an XXIIa) 440 mg (95%). Schmp. 92°C (Zers.). (Gef.: C, 28.43; H, 4.47; Rh, 21.28. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{IO}_3\text{PRh}$ ber.: C, 28.59; H, 4.58; Rh, 22.27%).

Zur Überführung in das PF_6 -Salz XXIIb werden 346 mg (0.75 mMol) XXIIa mit einem Überschuss (ca. 200 mg) NH_4PF_6 vermischt, das Gemisch wird in 5 ml Methanol gelöst und die Lösung 10 Min gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Man erhält hellgelbe, luftstabile Kristalle. Ausbeute 300 mg (83%). Die Charakterisierung erfolgt durch das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 2), das demjenigen von XXIIa entspricht. Äquivalentleitfähigkeit in CH_3NO_2 : Λ $84 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{PR}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{PF}_6$ (XXIII: $\text{R} = \text{Me}$; XXIVb: $\text{R} = \text{OMe}$)

Eine Lösung von 96 mg (0.2 mMol) XXIIb in 3 ml Aceton wird mit 31 μl (0.3 mMol) PMe_3 bzw. 35 μl (0.3 mMol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

XXIII: Ausbeute 89 mg (80%). Zers.P. 112°C . (Gef.: C, 30.40; H, 5.75; Rh, 18.90. $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Rh}$ ber.: C, 30.23; H, 5.44; Rh, 18.50%). Äquivalentleitfähigkeit in CH_3NO_2 : Λ $89 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

XXIVb: Ausbeute 109 mg (90%). Zers.P. 41°C . (Gef.: C, 27.20; H, 5.09; Rh, 17.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_3\text{Rh}$ ber.: C, 27.83; H, 4.97, 17.03%). Äquivalentleitfähigkeit in CH_3NO_2 : Λ $83 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3[\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]\text{P}(\text{OMe})_3$ (XXV)

Eine Lösung von 92 mg (0.2 mMol) XXIIa in 2 ml Nitromethan wird mit 35 μl

(0.3 mMol) $P(OMe)_3$ versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 ml Benzen gelöst und die Lösung filtriert. Nach Zugabe von 20 ml Pentan bilden sich orangefarbene Kristalle, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 60 mg (67%). Schmp. $42^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 34.93; H, 5.39; Rh, 22.73. $C_{13}H_{27}O_6P_2Rh$ ber.: C, 35.15; H, 6.13; Rh, 23.17%).

Reaktion von $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)P(OMe)_3]PF_6$ (XXIIb) mit $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$

Eine Lösung von 24 mg (0.05 mMol) XXIIb und 16 mg (0.05 mMol) $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ in 0.5 ml Aceton- d_6 wird in einem NMR-Rohr unter Verwendung eines Ultraschall-Bades kräftig gerührt. Ein nach 30 Min aufgenommenes 1H -NMR-Spektrum zeigt, dass eine vollständige Umsetzung zu den Verbindungen $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2CH_3]PF_6$ [8] und $C_5H_5Rh(C_2H_4)P(OMe)_3$ [16] eingetreten ist.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln und den Firmen BASF AG und DEGUSSA für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis sind wir für NMR-Messungen, Frl. R. Schedl und Frau U. Neumann für die Durchführung von Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 S.G. Davies, M.L.H. Green und D.M.P. Mingos, *Tetrahedron*, 34 (1978) 3047.
- 2 J.P. Collman und L.S. Hegeudus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley Calif., 1980.
- 3 O. Eisenstein und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6149.
- 4 R. Feser und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 193.
- 5 H. Werner, R. Feser und R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) C7.
- 6 W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch. B.*, 33 (1978) 1214.
- 7 H. Werner und R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) C63.
- 8 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834.
- 9 C. White, S.J. Thompson und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 849, 1305.
- 10 M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 58.
- 11 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 12 J.D. Fellmann, R.R. Schrock und D.D. Traficante, *Organometallics*, 1 (1982) 481.
- 13 J.C. Hayes und N.J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5570.
- 14 W.A. Kiel, G.Y. Lin, G.S. Bodner und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4958.
- 15 N.J. Cooper und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1121.
- 16 H. Werner, L. Hofmann, R. Feser und W. Paul, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 317.
- 17 T.B. Brill und S.J. Landon, *Chem. Rev.*, 84 (1984) 577.
- 18 S.S. Ling, R.J. Puddephatt, L. Manojlović-Muir und K.W. Muir, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C11.
- 19 H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 159.