

Journal of Organometallic Chemistry, 399 (1990) 189–198
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21203

Reaktive E=C (*p-p*) π -Systeme

XXV *. Isolierung und Molekülstruktur eines ungewöhnlichen Dirhodiumkomplexes: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2\text{Rh}^{\text{III}}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$

Joseph Grobe *, Duc Le Van, Bernt Krebs, Mechtild Dartmann,
*Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm Klemm-Straße 8,
 W-4400 Münster (Deutschland)*

F. Gordon A. Stone und Jürgen Szameitat
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol, Bristol BS 8 1TS (UK)
 (Eingegangen den 11. Juni 1990)

Abstract

Perfluoro-2-phosphapropene $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ (1) reacts with $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ (2) at -78°C in dichloromethane yielding a complicated mixture of products containing F_3CPCF_2 and $\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_5\text{Me}_5)$ units. One of the main products (ca. 40% of the mixture) can be isolated by column chromatography. Composition and structure of this compound 3 have been determined by analytical (C, H) and spectroscopic investigations (IR, MS, ^1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR) as well as by an X-ray diffraction study. The product turns out to be a novel dirhodium complex 3C (structure in Introduction) which is also produced by the reaction of 2 with the *trans*-diphosphetane (F_3CPCF_2)₂ (4) under the conditions mentioned above.

Zusammenfassung

$\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ (2) reagiert mit Perfluor-2-phosphapropen $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ (1) bei -78°C in Dichlormethan zu einem komplizierten Produktgemisch mit F_3CPCF_2 - und $\text{Rh}(\text{CO})(\text{C}_5\text{Me}_5)$ -Baueinheiten. Eines der Hauptprodukte (ca. 40% des Gemisches) läßt sich durch Säulenchromatographie isolieren. Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindung 3 werden durch analytische (C, H) und spektroskopische Untersuchungen (IR, MS, ^1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR) sowie durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Es liegt die Verbindung 3C vor (Strukturformel: Siehe Einleitung), die sich auch durch Umsetzung von 2 mit dem *trans*-Diphosphetan (F_3CPCF_2)₂ (4) unter den oben angegebenen Bedingungen darstellen läßt.

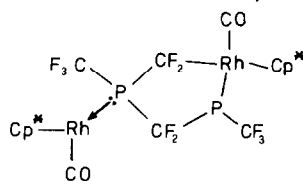
* XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Das Phosphaalkin $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ reagiert mit Metall-Metall-Mehrfachbindungssystemen wie $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ in Analogie zu Alkinen unter Bildung zweikerniger Komplexe mit tetraedranähnlichem Grundgerüst [2,3]. Entsprechende Untersuchungen mit Phosphaalkenen sind bislang nicht bekannt [4*].

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Chemie fluorhaltiger Heteroalkene [5] interessieren wir uns auch für das Verhalten der reaktiven $\text{E}=\text{C}$ ($p-p$) π -Verbindungen gegenüber Komplexen mit (M=M)- bzw. (M \equiv M)-Struktureinheiten. Aus der Palette der verfügbaren Vertreter wurde als Modellsystem zunächst das Perfluor-2-phosphapropen $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ (**1**) gewählt.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Reaktionen der ungesättigten Dirhodiumverbindung $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ (**2**) mit **1** bzw. seinen Kopf/Schwanz-Dimeren *cis/trans*- $(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2$ (**4**) zu.



(3C, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Befunde

1. Umsetzung von $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ (**2**) mit $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ (**1**)

Kondensiert man zu einer Lösung von **2** in Dichlormethan bei -78°C einen Überschuß von **1**, so schlägt die Farbe der Reaktionsmischung augenblicklich von tiefblau nach rotviolett um. Der nach dem Abziehen aller bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile erhaltene Rückstand wird NMR- und IR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren sind kompliziert und liefern außer dem Hinweis auf ein Produktgemisch kaum Anhaltspunkte zur Identität der vorliegenden Verbindungen. Nur aus den ^{19}F -NMR-Spektren ergeben sich Hinweise auf die Bildung von Komplexen mit F_3CPCF_2 -Baueinheiten, angezeigt durch Signale in den für F_3CP - bzw. PCF_2 -Gruppen charakteristischen Bereichen. Durch Säulenchromatographie bei -20°C läßt sich eines der Hauptprodukte des Gemisches in reiner Form isolieren. Es fällt als rotbraune kristalline Verbindung **3** an, die sich mit intensiv violetter Farbe in Dichlormethan löst, in Lösung aber nur begrenzt haltbar ist (1 Tag). Im Massenspektrum tritt als Signal höchster Masse der Peak $m/z = 832$ mit 0,8% relativer Häufigkeit auf, der sich einem Molekülion der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{F}_3\text{CPCF}_2]_2^+$ zuordnen läßt. Weitere charakteristische Bruchstücke (Tab. 1) leiten sich durch CO- und CF_3 -Eliminierung von diesem Ion ab. Die erwartete Zusammensetzung wird durch die C,H-Analysenwerte bestätigt (s. Exp. Teil).

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

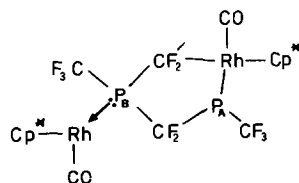
Spektroskopische Charakterisierung des Dirhodium-Komplexes 3

MS ^a	832 (M^+ , 0.8), 804 ($M^+ - \text{CO}$, 9.6), 776 ($M^+ - 2\text{CO}$, 44.6), 707 ($M^+ - 2\text{CO} - \text{CF}_3$, 100.0), 417 ($M^+/2$, 3.1), 238 ($\text{RhC}_5\text{Me}_5^+$, 52.6) und weitere Fragmente.
IR ^b	$\nu(\text{CO})$: 1962.5 (95.6), 2070.5 (100.0).
¹ H-NMR	δ_{H} 1.91 (d, C_5Me_5 , $^2J(\text{RhH})$ 1.8), 1.86 (s, C_5Me_5).
¹⁹ F-NMR ^c	$\delta_{\text{F}}(\text{F}_3\text{CP}_A\text{CF}_2)$: -48.8 (dm, 3F, F_3CP_A , $^2J(\text{PF})$ 66.0, $^3J(\text{RhF})$ 4.0), -87.0 (m, 2F, F_2CP_A); $\delta_{\text{F}}(\text{F}_3\text{CP}_B\text{CF}_2)$: -50.8 (dm, 3F, F_3CP_B , $^2J(\text{PF})$ 60.0, $^3J(\text{RhF})$ 4.0), -88.4 (AB-Spektrum (A-Teil), ddm, F'_A von $\text{F}'_2\text{CP}_B$, $^2J(\text{FF})$ 270.0, $^2J(\text{P}_B\text{F}_A)$ 140.0, $^2J(\text{RhF}_A)$ 15.0), -92.2 (AB-Spektrum (B-Teil), ddm, F'_B von $\text{F}'_2\text{CP}_B$, $^2J(\text{FF})$ 270.0, $^2J(\text{P}_B\text{F}_B)$ 15.0, $^2J(\text{RhF}_B)$ 4.0).
³¹ P{ ¹ H}-NMR ^c	δ_{P} 0.0 (m, br, P_A), 143.0 (m, br, P_B).

^a MS: 70 eV; in Klammern hinter der Massenzahl: Zuordnung zu Fragment und relative Häufigkeit.

^b IR-Parameter in cm^{-1} , Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , in Klammern hinter der Wellenzahl: rel. Intensität.

^c Zuordnung der ¹⁹F-bzw. ³¹P-NMR-Spektren:



³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei -40°C aufgenommen.

Das IR-Spektrum von 3 zeigt im CO-Valenzbereich zwei starke Banden gleicher Intensität bei 1962.5 und 2070.5 cm^{-1} . Die Frequenzdifferenz von 108 cm^{-1} ist nur mit zwei Rh-Zentren unterschiedlicher Koordination vereinbar; es liegt also offensichtlich ein unsymmetrischer Zweikernkomplex vor.

Diese Folgerung wird durch die NMR-spektrometrischen Daten (¹H, ¹⁹F, ³¹P) bestätigt: (i) So enthält das Protonenspektrum zwei Resonanzen gleicher Intensität für die unterschiedlichen C_5Me_5 -Liganden. Eines der beiden Signale ist zu einem Dublett aufgespalten und zeigt dadurch eine stärkere Wechselwirkung mit dem Bindungspartner Rhodium als der zweite Cp^* -Ring.

(ii) Auch das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt jeweils zwei Signalgruppen in den für F_3CP - bzw. PCF_2 -Einheiten typischen Bereichen (Fig. 1). Die Resonanzen bei -48.8 und -50.8 ppm sind gut separiert und lassen sich aufgrund ihrer Intensität und des Aufspaltungsmusters (dm) zwei unterschiedlichen CF_3P -Gruppen zuordnen [$^2J(\text{P}_A\text{F})$ 66.0; $^2J(\text{P}_B\text{F})$ 60.0 Hz]. Dagegen überlagern sich die Absorptionen der P_ACF_2 - und P_BCF_2 -Einheiten, die jeweils ABX-Muster liefern, zu einem komplexen Signal, dem die Kopplungsparameter erst mit Hilfe von ¹⁹F{³¹P}-Entkopplungsexperimenten entnommen werden können. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt keine Temperaturabhängigkeit zwischen -60 und $+28^\circ\text{C}$.

(iii) Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum enthält erwartungsgemäß ebenfalls zwei Signale gleicher Intensität, in deren Breite (ca. 600 Hz) sich eine Vielzahl von Kopplungen andeutet (Fig. 2). Die große Differenz der chemischen Verschiebungen

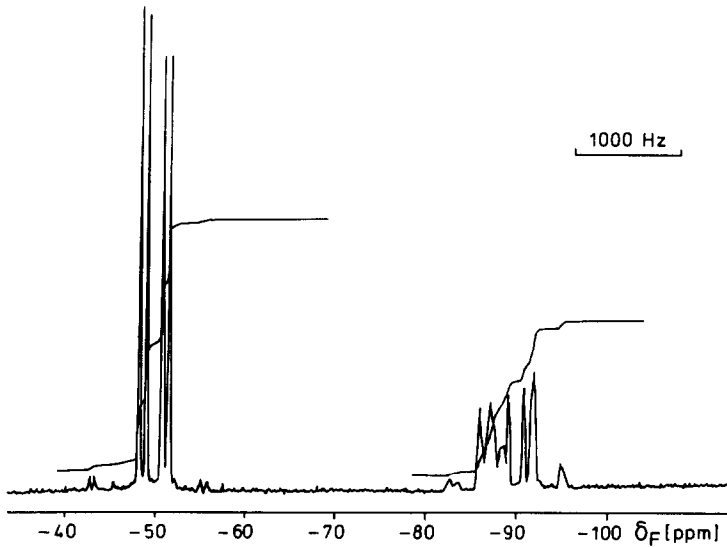


Fig. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von 3.

$\delta_{\text{P}}(\text{P}_{\text{A}})$ 0.0 und $\delta_{\text{P}}(\text{P}_{\text{B}})$ 143.0 ppm ist durch die unterschiedliche Umgebung der beiden Rh-Zentren allein nicht zu deuten; sie ist wahrscheinlich durch sehr verschiedene Bindungssituationen der beiden Phosphorkerne bedingt. Im Vergleich zu den δ_{P} -Werten des $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ (1) (19.0 ppm) und des *trans*-Diphosphetans $(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2$ (4) (89.4 ppm) ist die eine Resonanz von 3 zu tiefem, die andere zu hohem Feld verschoben. Die δ_{P} -Werte für 3 sind nur mit der Vorstellung vereinbar, daß eines der beiden P-Atome—wie üblich—eine η^1 -2e-Donorbindung zu Rhodium ausbildet, während das zweite nur mit einem Elektron zur RhP-Bindung beiträgt,

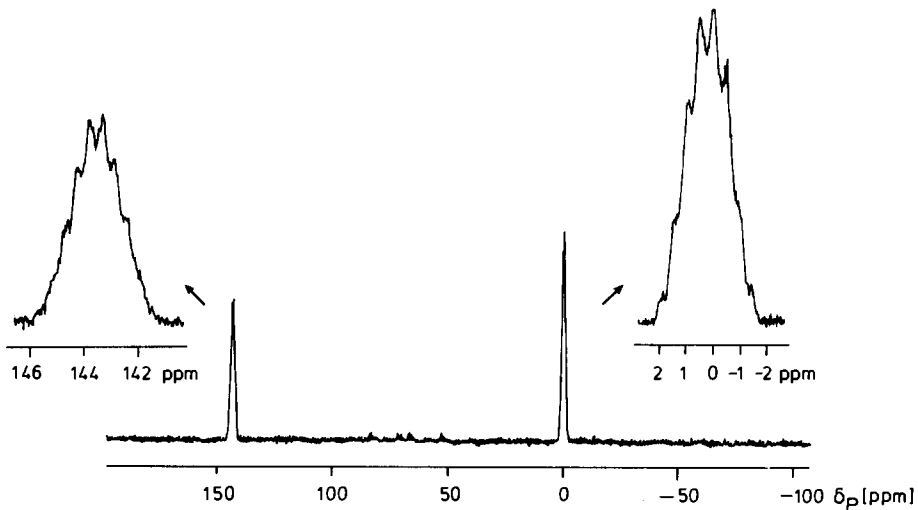
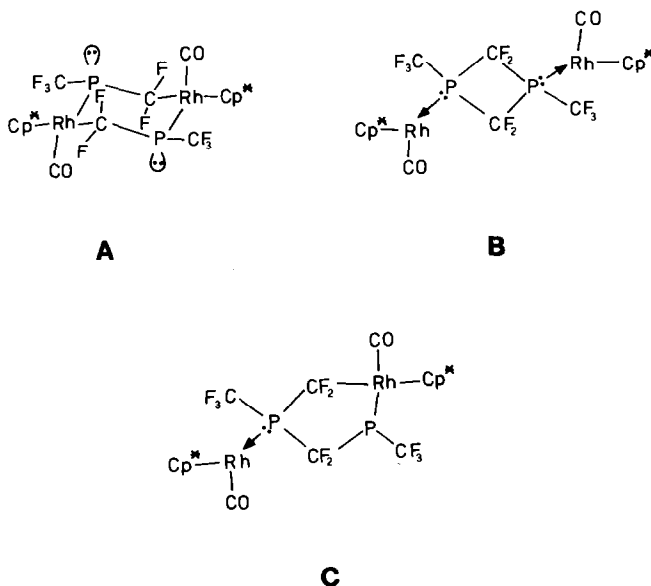


Fig. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum von 3.

das freie Elektronenpaar also nicht zur Bindung nutzt. In Einklang mit dieser Interpretation liegt das ^{19}F -Signal der Tieffeld CF_3P -Gruppe [$\delta_{\text{P}}(\text{P}_\text{B})$ 143.0 ppm] bei höherem Feld als das der anderen. Dies entspricht bisherigen Erfahrungen bei der Koordination von Trifluormethylphosphanen [6] an Übergangsmetalle.

Leider sind die ^{31}P -NMR-Signale, bedingt durch zahlreiche Kopplungen und durch die bei starken Feldern (400 MHz-Gerät) resultierende chemische Verschiebungsanisotropie, sehr breit und schlecht aufgelöst, so daß wertvolle Informationen aus den Kopplungsparametern $^1J(\text{RhP})$ und $J(\text{PP})$ nicht zugänglich sind.

Faßt man die Informationen der analytischen und spektroskopischen Untersuchungen (IR, NMR, MS) in einem Strukturvorschlag für die Verbindung **3** zusammen, so resultiert ein Zweikernkomplex, der sich aus je zwei unterschiedlichen $[\text{F}_3\text{CPCF}_2]$ - und $[\text{Rh}(\text{CO})\text{C}_5\text{Me}_5]$ -Bausteinen zusammensetzt. Da die kristalline Verbindung chromatographisch isoliert wurde, ist das Vorliegen eines Gemisches aus zwei Isomeren wenig wahrscheinlich, jedoch nicht völlig auszuschließen.



Mit den spektroskopischen Ergebnissen wäre z.B. ein 1:1-Gemisch der Zweikernsysteme **A** und **B** vereinbar; **A** würde Anlaß zu der CO-Bande bei 2070.5, **B** zu der bei 1962.5 cm^{-1} geben. Allerdings ist die Sammlung eines 1:1-Gemisches verschiedener Verbindungen in einer säulenchromatographisch gewonnenen Fraktion äußerst unwahrscheinlich. Zieht man eine der beiden Strukturen **A** bzw. **B** in Betracht und fordert zur Erklärung der beobachteten CO-Absorptionen zwei verschiedene Rh-Umgebungen (bei **A** z.B. durch Positionstausch von Cp^* und CO an einem Rh; bei **B** durch Annahme zweier Isomere), so erwartet man bei **A** zwei nahe benachbarte Banden bei 2070, bei **B** zwei Banden bei 1960 cm^{-1} ; die registrierte Frequenzdifferenz $\Delta\nu(\text{CO})$ von 108 cm^{-1} ist damit also nicht in Einklang zu bringen.

Plausibler ist daher die Deutung, daß die isolierte Fraktion aus einer einheitlichen Verbindung besteht, deren Struktur sich durch Zusammenfügen je einer Hälfte von **A** und **B** ergibt. Mit der resultierenden Formel **C** stehen alle spektroskopischen

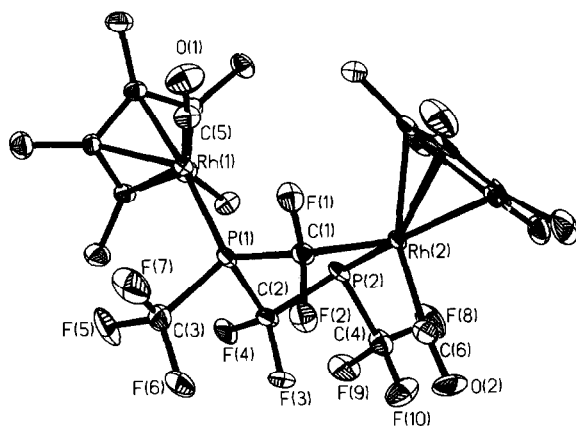


Fig. 3. Molekülstruktur des Komplexes 3.

Daten in Einklang; sie wurde inzwischen durch eine Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen bewiesen (s. Abschn. 2).

2. Röntgenbeugungsanalyse des Komplexes 3

Figur 3 gibt die Molekülstruktur, Fig. 4 die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle wieder. Die Zweikernverbindung enthält, wie in Formel 3C (Abschn. 1) dargestellt, zwei unterschiedlich koordinierte Rhodiumatome, denen formal die Oxidationsstufen +1 und +3 zuzuordnen sind. Das Rhodiumatom Rh(2) fungiert als Baustein in einem Diphospha-rhodacyclopentan-Ring, während Rh(1) mit einem P-Atom des Heterocyclus als η^1 -2e-Donorligand verknüpft ist. Die Bindungsabstände Rh(2)CO(2) [1.894(7)], Rh(2)P(2) [2.349(2)] und Rh(2)C₅Me₅(2) [2.240(5)–2.269(6)] stimmen in guter Näherung mit den Daten für entsprechende literaturbe-

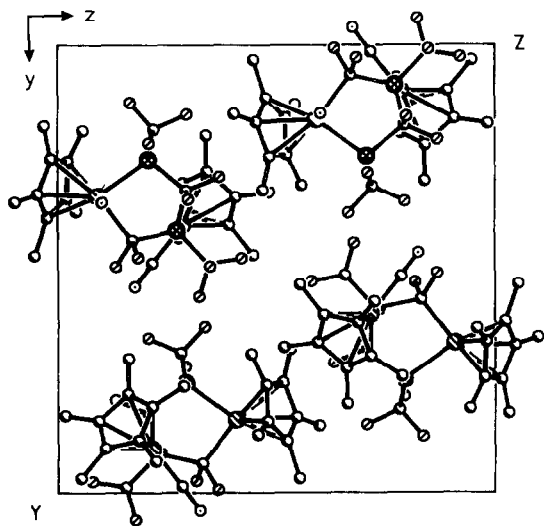


Fig. 4. Projektion der Elementarzelle von 3 auf die yz -Ebene.

Tabelle 2

Ausgewählte interatomare Abstände (Å) und Valenzwinkel (°) von 3

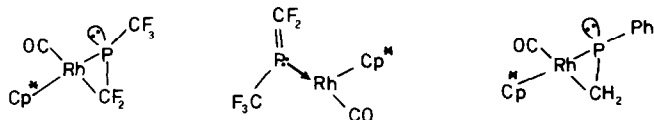
Rh(1)–P(1)	2.196(2)	Rh(2)–P(2)	2.349(2)	F(1)–C(1)F	1.396(7)
Rh(1)–C(1)	2.197(7)	Rh(2)–C(11)	2.249(6)	F(2)–C(1)F	1.405(7)
Rh(1)–C(2)	2.278(7)	Rh(2)–C(12)	2.269(6)	F(3)–C(2)F	1.371(7)
Rh(1)–C(3)	2.317(6)	Rh(2)–C(13)	2.240(5)	F(4)–C(2)F	1.379(7)
Rh(1)–C(4)	2.329(6)	Rh(2)–C(14)	2.250(5)	F(5)–C(3)F	1.333(8)
Rh(1)–C(5)	2.297(6)	Rh(2)–C(15)	2.256(6)	F(6)–C(3)F	1.326(8)
Rh(1)–CO(1)	1.838(6)	Rh(2)–CO(2)	1.894(7)	F(7)–C(3)F	1.333(9)
		Rh(2)–C(1)F	2.097(6)	F(8)–C(4)F	1.343(8)
P(1)–C(1)F	1.874(7)			F(9)–C(4)F	1.340(8)
P(1)–C(2)F	1.882(6)	P(2)–C(2)F	1.864(6)	F(10)–C(4)F	1.349(8)
P(1)–C(3)F	1.908(6)	P(2)–C(4)F	1.892(7)		
O(1)–CO(1)	1.152(8)	O(2)–CO(2)	1.125(8)		
P(1)–Rh(1)–CO(1)	90.8(2)	P(2)–Rh(2)–CO(2)	96.7(2)		
Rh(1)–P(1)–C(1)F	121.5(2)	Rh(2)–P(2)–C(2)F	101.0(2)		
Rh(1)–P(1)–C(2)F	119.1(2)	Rh(2)–P(2)–C(4)F	108.2(2)		
Rh(1)–P(1)–C(3)F	114.0(2)	C(2)F–P(2)–C(4)F	96.5(3)		
C(1)–P(1)–C(2)F	94.1(3)	P(2)–Rh(2)–C(1)F	88.2(2)		
C(1)F–P(1)–C(3)F	103.9(3)	Rh(2)–C(1)F–P(1)	114.8(3)		
C(2)F–P(1)–C(3)F	100.6(3)	P(1)–C(2)F–P(2)	103.4(2)		
Rh(1)–CO(1)–O(1)	173.3(7)	Rh(2)–CO(2)–O(2)	172.6(6)		

kannte Baueinheiten überein [7–8]. Für das Fragment $C_5Me_5(1)Rh(1)CO(1)P(1)$ liegen Vergleichsdaten bisher nicht vor.

Die Beschreibung von 3 als Rh^I-Rh^{III} -Zweikernkomplex erklärt ohne Probleme die Unterschiede in den spektroskopischen Daten der beiden Baueinheiten $C_5Me_5(CO)RhPCF_3CF_2$ und $C_5Me_5(CO)Rh(PCF_3)(CF_2)$. Die wichtigsten Strukturparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt.

3. Umsetzung von $Rh_2(\mu-CO)_2(\eta^5-C_5Me_5)_2$ (2) mit $(F_3CPCF_2)_2$ (4)

Die Klärung der Struktur eines der Hauptprodukte der Reaktion von 2 mit $F_3CP=CF_2$ (1) wirft die Frage nach dem Bildungsweg des Komplexes 3 auf. Dabei sind mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: (a) 1 reagiert mit 2 als "Phosphan" unter Aufspaltung der $Rh=Rh$ -Bindung zu den Einkernkomplexen $Cp^*Rh(CO)[F_3CP=CF_2]$, für die -wie in anderen Beispielen- $\eta^1(P)$ - und/oder $\eta^2(PC)$ -Koordination möglich ist (D und E).

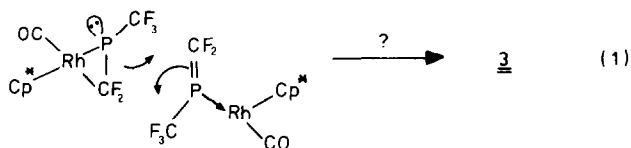


D

E

F

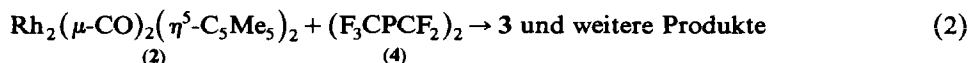
Geht man von einer 1:1-Mischung der Verbindungen D und E aus, so läßt sich 3 aus den beiden Systemen gemäß Gl.1 zusammenfügen.



Für diese Möglichkeit spricht die Tatsache, daß von Werner und Mitarbeitern [9] vor einiger Zeit eine zu **D** analoge Verbindung, das Rhodaphosphiran **F** kristallographisch charakterisiert werden konnte.

(b) **3** bildet sich aus $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ (**2**) und dem Diphosphetan $(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2$ (**4**), der Komplexbildung geht die möglicherweise katalytisch beschleunigte Dimerisierung von **1** voraus.

Um diese Frage zu klären, wurde **2** mit einem Gemisch der *cis/trans*-Dimeren (Molverhältnis 5/95) unter den gleichen Bedingungen wie **1** umgesetzt (-78°C , CH_2Cl_2). Auch hierbei schlägt die blaue Lösungsfarbe des Komplexes spontan nach rotviolett um, ein Befund, der auf einen sehr ähnlichen Reaktionsverlauf hinweist. Die NMR-Spektren des resultierenden Produktgemisches unterscheiden sich nur wenig von denen der Reaktionsmischung aus **2** und **1**. Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß **3** und die weiteren Verbindungen nach Gl. 2 entstehen.



Dieser Formulierung liegt die Annahme zugrunde, daß bei der Umsetzung von **2** mit **1** zunächst eine katalytische Dimerisierung zu **4** erfolgt und dann die Reaktion 2 abläuft. Diese Arbeitshypothese soll in Kürze durch weitere Untersuchungen abgesichert werden.

Experimenteller Teil

Perfluor-2-phosphapropen und seine Dimeren entzündeten sich spontan an der Luft; deshalb werden alle Operationen mit Hilfe einer Vakuum-Apparatur durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel werden vor Gebrauch getrocknet und —frisch unter Stickstoffatmosphäre destilliert—eingesetzt. Die Ausgangsverbindungen $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ (**1**) [10], *cis/trans*- $(\text{F}_3\text{CPCF}_2)_2$ (**4**) [11] und $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ [12] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

NMR-Spektren. JEOL FX 90Q, FX 200, FX 400 (Universität Bristol); Bruker Analytische Messtechnik WH90 (Universität Münster); Lösungsmittel: CD_2Cl_2 ; 270 MHz: ^1H -NMR, relativ zu TMS; 84.66 MHz: ^{19}F -NMR, relativ zu CCl_3F ; 161.92 MHz: ^{31}P -NMR, relativ zu 85% H_3PO_4 .

Massenspektren. CH5-Spektrometer MAT-Finnigan (Universität Münster). Elektronenenergie 70 eV.

IR-Spektren. Nicolet 5ZDX (Universität Bristol), Perkin Elmer Spektrometer 683, Bruker IFS 48 (Universität Münster), KBr-Flüssigkeitszellen; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 .

Umsetzung des Rhodiumkomplexes **2** mit dem Phosphaalken **1**

Zur einer Lösung von 210 mg (0.39 mmol) $\text{Rh}_2(\mu\text{-CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ (**2**) in 10 ml Dichlormethan kondensiert man unter Rühren bei -78°C einen 20 proz. Überschuß

an Perfluor-2-phosphapropen **1**. Die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei spontan von tiefblau nach rotviolett um. Innerhalb von ca. 10 Minuten bringt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und entfernt anschließend das Lösungsmittel und alle flüchtigen Anteile durch Kondensation im Vakuum. Der rotviolette Rückstand wird in ca. 15 ml einer Mischung aus Petrolether/Dichlormethan (4/1) gelöst und bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Beim Eluieren mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch erhält man zunächst eine rasch wandernde gelbe Zone, die laut IR-Spektrum ein Gemisch verschiedener Carbonyl-haltiger Verbindungen enthält und deshalb nicht weiter aufgearbeitet wurde. Bei Erhöhung der Polarität des Laufmittelgemisches (Petrolether/Dichlormethan = 2/3) wird anschließend eine tiefviolette Fraktion eluiert, aus der nach Entfernung des Lösungsmittels rotbraune Mikrokristalle ausfallen. Nach spektroskopischen und Röntgenbeugungs-Untersuchungen handelt es sich um den neuen Komplex **3**. Auf der Säule bleibt schließlich eine rote Zone zurück, die sich nicht mehr eluieren läßt. Aus den ^{19}F -NMR-Spektren ergibt sich, daß **3** bei dieser Umsetzung ca. 40% des gesamten Produktgemisches ausmacht; nach der verlustreichen Aufarbeitung durch säulenchromatographische Trennung beträgt die Reinausbeute allerdings nur 27 mg des Komplexes **3** (8%). Die spektroskopischen Daten sind in Tab. 1, die Strukturparameter in Tab. 2 zusammengefaßt. Gef.: C, 38.4; H, 4.1. $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{F}_{10}\text{P}_2\text{Rh}_2$ (832.27); ber.: C, 37.5; H, 3.6%.

Tabelle 3

Kristalldaten, Details zur Datensammlung und Strukturlösung

Formel	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{F}_{10}\text{P}_2\text{Rh}_2$
Molekulargewicht	832.3
a (Å)	11.118(4)
b (Å)	16.868(4)
c (Å)	17.106(5)
β ($^{\circ}$)	108.09(2)
V (Å ³)	3049.7
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
d_x (g cm ⁻³)	1,82
Temperatur (K)	140
Meßinstrument	Syntex P2 ₁ -Vierkreisdiffraktometer
Strahlung	Mo_α ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphitmonochromator)
Meßgeschwindigkeit, $^{\circ}/\text{min}$ in 2θ	4–20
Meßbereich	θ - 2θ -scan; $4^{\circ} < 2\theta < 54^{\circ}$
Anzahl unabhängiger Reflexe	6132
Anzahl der Reflexe mit $I > 1,96 \sigma(I)$	5620
Anzahl der Variablen	379
$R_1 = \Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o $	0.0511
$R_2 = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o ^2]^{1/2}$	0.0590
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-System) Rh aus E-map, P, O, F, C und H-Atome aus Differenz-Fouriersynthesen
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix) H-Atome isotrop (SHELXTL-System)
Wichtungsschema	$w = [\sigma(F_o)^2 + (0.015 F_o)^2]^{-1/2}$ $\sigma(F_o) = \sigma(I) / (2 \times F_o \times L_p)$

Umsetzung des Komplexes 2 mit den Dimeren (F_3CPCF_2)₂ (4)

In einer Ampulle mit angesetztem NMR-Röhrchen wird eine Lösung von 70 mg (0.13 mmol) $Rh_2(\mu-CO)_2(\eta^5-C_5Me_5)_2$ (2) in 3 ml Dichlormethan (1 ml $CDCl_2$ und 2 ml CH_2Cl_2) vorgelegt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Unter Vakuum werden dann 45 mg (0.15 mmol) der Dimeren 4 [Molverhältnis der *cis/trans*-(F_3CPCF_2)₂: 5/95] einkondensiert. Wie bei der Umsetzung von 2 mit 1 schlägt die Farbe der Reaktionslösung spontan von tiefblau nach rotviolett um. Die unmittelbar anschließende ^{19}F -NMR-Messung der Reaktionslösung bei $-50^\circ C$ liefert ein ähnliches Spektrum wie bei der Umsetzung mit 1. (Anteil von 3 am Produktgemisch laut ^{19}F -NMR: 37%).

Strukturbestimmung von 3

Die Untersuchung erfolgt auf einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer an einem auf 140 K gekühlten Kristall mit graphitmonochromatisierter $Mo-K_\alpha$ -Strahlung (λ 0.71069 Å). Wichtige Abstände und Winkel sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Tabelle 3 gibt die Kristalldaten sowie Details zur Datensammlung und Strukturlösung wieder. Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54732, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise vom Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Literatur und Bemerkung

- 1 XXIV. Mitt.: J. Grobe, D. Le Van, B. Krebs, R. Fröhlich und A. Schiemann, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) C29.
- 2 J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1327; M. Regitz und P. Binger, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1541; G. Becker, *Nova Acta Leopold.*, 59 (1985) 55.
- 3 (a) G. Becker, W.A. Herrmann, W. Kalscher, G. Kriechbaum, C. Pahl, C.T. Wagner und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 501; (b) P.B. Hitchcock, M.J. Maah und J.F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 658.
- 4 Untersuchungen zur Reaktion von Phosphaalkenen mit MM-Mehrfachbindung wurden in [3a] angekündigt. Über erste Beispiele für [2+2]-Cycloadditionen koordinierter Phosphaalkene mit Alkenen bzw. Alkinen wurde vor kurzem berichtet: A. Marinetti und F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 153.
- 5 J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze und J. Szameitat, *Phosphorus Sulfur*, 28 (1986) 239; J. Grobe, M. Hegemann und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 148.
- 6 J. Grobe und D. Le Van, *Z. Anorg Allg. Chem.*, 518 (1984) 36.
- 7 O.J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 738.
- 8 R.P. Hughes, R.T. Carl, R.C. Hemond, D.E. Samkoff und A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 306.
- 9 H. Werner, W. Paul, J. Wolf, M. Steinmetz, R. Zolk, G. Müller, O. Steigemann und J. Riede, *Chem. Ber.*, 112 (1989) 1061.
- 10 J. Grobe und D. Le Van, *Angew. Chem.* 96 (1984) 716.
- 11 B. Steger, H. Oberhammer, J. Grobe und D. Le Van, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3177.
- 12 A. Nutton und P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) C21.