



ELSEVIER

Journal of Organometallic Chemistry 485 (1995) 135–140

Journal
of Organometallic
Chemistry

Molekül- und Kristallstruktur von μ -Hydroxy-cyclooctadien(1,5)-rhodium(I)-Dimer bei 173 K. Zur Reaktion von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ mit $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Ti}(\text{IV})(\text{CH}_3)_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{II})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$

Detlef Selent^{a,*}, Matthias Ramm^b^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Rudower Chaussee 5, Haus 2.2, 12484 Berlin, Deutschland^b Institut für Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustraße 6, 14195 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 23. März 1994

Abstract

$[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ was found to crystallize monoclinically, space group $C2/c$, with $a = 31.687(3)$ Å, $b = 12.216(2)$ Å, $c = 22.414(2)$ Å, $\beta = 135.006(7)^\circ$ at 173 K and $Z = 8$. In solid state, the asymmetric unit contains two molecules which are bonded via one intermolecular hydrogen bond. Two such dimers interact by two additional hydrogen bonds, giving a tetramer. In contrast to former results found with $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, there is no reaction observed between $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ and $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$. Reacting it with $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$, the hydroxo rhodium complex gives rise to a complex ligand distribution, reaction and formation of $\text{CpRh}(\text{COD-1,5})$ and $\text{CpRh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$.

Zusammenfassung

Kristalle des $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ sind monoklin, Raumgruppe $C2/c$, mit $a = 31.687(3)$ Å, $b = 12.216(2)$ Å, $c = 22.414(2)$ Å, $\beta = 135.006(7)^\circ$ bei 173 K und $Z = 8$. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Moleküle vor, die über eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft sind. Zwei dieser Dimere bilden über zwei weitere Wasserstoffbrücken ein Tetramer. Das $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ reagiert im Gegensatz zur Umsetzung mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ nicht mit $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$; mit dem Ti(II)-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ wird eine komplexe Ligandenmetathese unter Bildung von $\text{CpRh}(\text{COD-1,5})$ und $\text{CpRh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ beobachtet.

Keywords: Rhodium; X-ray analysis; Hydrogen bonding; Titanium

1. Einleitung

Molekulare heterometallische Komplexe mit Fragmenten des Typs $[(\text{-O})_n\text{-RhL}_2]$ werden als Modelle für Oberflächenverbindungen des Rh(I) an oxidischen Trägern angesehen. Die Darstellbarkeit entsprechender Verbindungen ist u.a. durch die Synthesen von Komplexen des Typs $[(\text{Ph}_3\text{Si-O})\text{RhL}_2]_2$ belegt, Anwendungen in der Katalyse wurden beschrieben [1]. Aus struktureller Sicht interessieren vorzugsweise die Parameter der Einheit M-O-Rh als Baustein der Grenzfläche zwischen der Trägerkomponente und dem

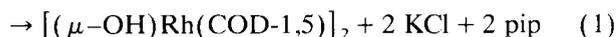
potentiell katalytisch aktiven Metall. Aus Vergleichsgründen ist dabei die Bestimmung von Parametern der Rhodium(I)-Sauerstoff-Bindung in dimeren homometallischen Komplexen relevant, insbesondere, weil das für anionenverbrückte Neutralkomplexe des Rh(I) typische Strukturmerkmal einer viergliedrigen zyklischen Einheit $-\text{X-Rh-X}'\text{-Rh}'-$ mit Faltung beider Koordinationsebenen um die $\text{X-X}'$ -Achse auch in sauerstoffverbrückten heterometallischen Rh(I)-Verbindungen gefunden wird. Wir stellen hier die Ergebnisse einer Tieftemperatur-Röntgenkristallstrukturanalyse des μ -Hydroxy-cyclooctadien(1,5)-rhodium(I)-Dimer vor, und berichten über weitere Untersuchungen zur Darstellbarkeit von oxoverbrückten Rhodium-Titan-Komplexen, ausgehend von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$.

* Corresponding author.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Röntgenkristallstrukturanalyse von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$

Nach unseren Erfahrungen kann die bekannte Synthese des als Ausgangsstoff für die o.g. Umsetzungen verwendeten $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$ aus $[\text{ClRh}(\text{COD-1,5})_2]$ und KOH [2] zu einem noch chloridhaltigen Produkt führen. Hohe Ausbeuten an analysenreinem Hydroxokomplex lassen sich dagegen zuverlässig unter Schutzgas nach folgender Gl. (1) über das in Aceton gut lösliche $[\text{ClRh}(\text{Piperidin})(\text{COD-1,5})]$ darstellen:



Das Produkt fällt in Form feiner hellgelber Kriställchen an, die im IR-Spektrum zwei bei 3548 cm^{-1} und 3588 cm^{-1} liegende Banden für OH-Valenzschwingungen zeigen.

Die Strukturanalyse ergibt das Vorliegen von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen **1** bzw. **2**, und bestätigt erwartungsgemäß die Verbrückung der Einheiten $[(\text{OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]$ durch Hydroxoliganden mit Ausbildung einer quadratisch planaren Koordination am Rh(I). Im Gegensatz zu einer Bestimmung bei Raumtemperatur [3] konnten anhand des bei 173 K erhaltenen Datensatzes die Hydroxoprotonen direkt lokalisiert werden. **1** und **2** sind über eine Wasserstoffbrücke mit folgenden Parametern gebunden: $\text{O2} \dots \text{O21} = 2.891(4) \text{ \AA}$, $\text{H20} \dots \text{O21} = 2.12(7) \text{ \AA}$; $\angle \text{O2-H20} \dots \text{O21} = 155(7)^\circ$, vgl. Abb. 1. Zwei dieser

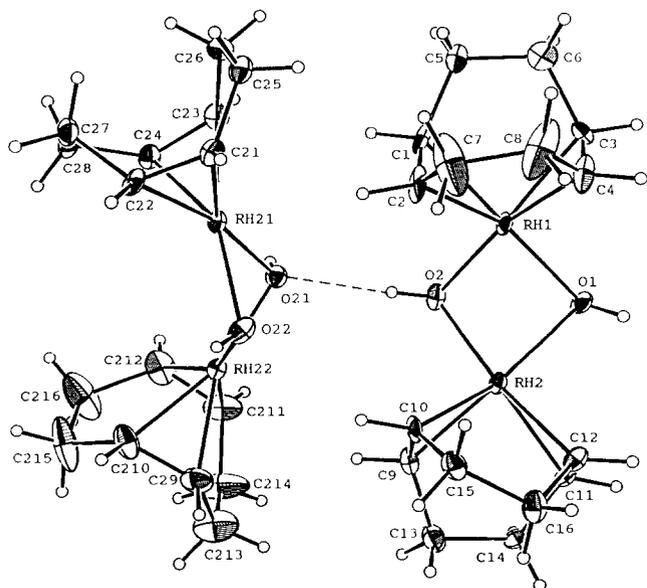


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung (50%-Ellipsoide) der asymmetrischen Einheit des $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$.

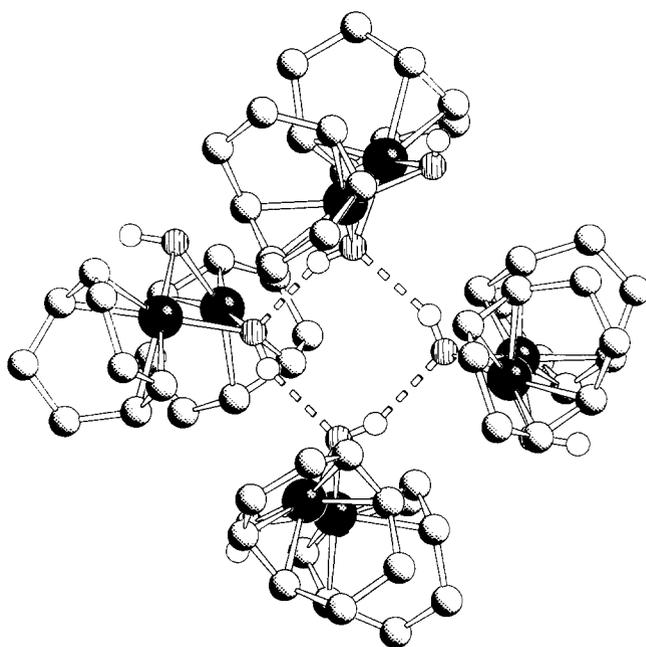


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung [4] des wasserstoffverbrückten Tetramers von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$.

asymmetrischen Einheiten sind über zwei weitere Wasserstoffbrücken verknüpft. Diese werden über nur eine, gleichzeitig als Protonendonator und -akzeptor wirkende Hydroxogruppe des Komplexes realisiert. Die zweite OH-Gruppe verbleibt in einer reinen $\mu_2(\text{Rh}, \text{Rh}')$ -Anordnung. Als Struktureinheit resultiert ein Tetramer des $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$ mit einer auf die Brückenbindungen bezogenen zyklischen Anordnung und alternierenden Molekülen **1** und **2**.

Die Struktur des Tetramers mit dem Blick senkrecht zur gebildeten, nahezu planaren Anordnung der Wasserstoffbrücken zeigt Abb. 2. Die das Tetramer bildenden Wasserstoffbrücken werden charakterisiert durch: $\text{O21} \dots \text{O2}^* = 2.894(4) \text{ \AA}$, $\angle \text{O21-H21O} \dots \text{O2}^* = 157(5)^\circ$ ($^* = (x, -y, z + 1.5)$). Abb. 3 zeigt einen Ausschnitt aus der Molekülpackung. Zu Angaben der Kristallstrukturdaten, Meßbedingungen und Verfeinerungsmodus siehe Tabelle 1 und Tabelle 3. geben ausgewählte Bindungsparameter bzw. die Atomkoordinaten und isotropen äquivalenten Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome wieder. (Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400386, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.) Das $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$ zeigt die typische Faltung der Koordinationsebenen anionenverbrückter 14-Elektronenfragmente des Rhodium(I) entlang der X-X'-Achse, wobei sich die gefundenen Diederwinkel der Moleküle **1** und **2** mit $124.21(16)^\circ$ bzw. $123.95(13)^\circ$ kaum unter-

Tabelle 1
Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Rh}_2$
$M_{(\text{ber.})}$	455,958
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a (Å)	31.687(3)
b (Å)	12.216(2)
c (Å)	22.414(2)
β (°C)	135.006(7)
V (Å ³)	6134(2)
Z	8
D_x (g cm ⁻³)	1.976
μ (cm ⁻¹)	178.1
Kristallgröße (mm ³)	0.12 × 0.13 × 0.14
Strahlung [λ (Å)]	Cu-K α (1.54184)
θ -Bereich (°)	1.5, 70
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}$	0, 38
$k_{\text{min}}, k_{\text{max}}$	0, 14
$l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-27, 27
Gesamtzahl der Reflexe	5971
Symmetrieunabhängige Reflexe	4868 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]
Strukturlösung	direkte Methoden
Anzahl der verfeinerten Parameter	378
Wichtungsschema	$w = 1/\sigma(F)^2$
R (R_w)	0.035 (0.052)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1.106

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$

Abstände:			
Molekül 1		Molekül 2	
RH1-O1	2.082(4)	RH21-O21	2.063(3)
RH1-O2	2.053(5)	RH21-O22	2.096(5)
RH1-C1	2.088(7)	RH21-C21	2.090(6)
RH1-C2	2.077(4)	RH21-C22	2.111(4)
RH1-C3	2.076(6)	RH21-C23	2.111(6)
RH1-C4	2.104(8)	RH21-C24	2.078(7)
RH2-O1	2.100(4)	RH22-O21	2.048(4)
RH2-O2	2.064(5)	RH22-O22	2.088(4)
RH2-C9	2.096(6)	RH22-C29	2.078(7)
RH2-C10	2.085(4)	RH22-C210	2.091(5)
RH2-C11	2.078(6)	RH22-C211	2.093(6)
RH2-C12	2.108(7)	RH22-C212	2.063(8)
C1-C2	1.40(1)	C21-C22	1.400(8)
C3-C4	1.399(9)	C23-C24	1.420(8)
C9-C10	1.400(8)	C29-C210	1.409(9)
C11-C12	1.394(8)	C211-C212	1.398(9)
Winkel:			
O1-RH1-O2	76.9(2)	O21-RH21-O22	76.2(1)
O1-RH2-O2	76.3(2)	O21-RH22-O22	76.7(1)
RH1-O1-RH2	86.9(1)	RH21-O21-RH22	88.82(8)
RH1-O2-RH2	88.7(2)	RH21-O22-RH22	86.9(2)

2.2. Zur Reaktion des $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$ mit $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ und Titan(II)-Komplexen

Wir untersuchen Reaktionen des $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$ zur Bildung heterometallischer Komplexe, in denen das Rh(I) über Oxobrücken mit dem elektronenarmen d-Element verknüpft ist. Im Rahmen der Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$ konnte so erstmals als Produkt einer Protolysereaktion an der Ti- CH_3 -Bindung ein entsprechender Rhodium-Titan-Komplex $\{(\mu^3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD-1,5})_4][\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\}$ isoliert werden, während mit $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ Methanabspaltung und Alkylierung des Rh(I) unter Bildung von $[\text{CpRh}(\text{COD-1,5})]$ erfolgt [5]. Die letztgenannte Reaktionsfolge schließt die Synthese eines heterometallischen Komplexes aus den gewählten Reaktionspartnern aus.

scheiden. Wichtige Bindungsparameter des Komplexes sind in Tabelle 4 denen von Rhodiumkomplexen mit anderen sauerstoffhaltigen Brückenliganden gegenübergestellt. Interessant ist z.B. ein Vergleich der in den Beispielen gegebenen Distanzen $\text{Rh} \dots \text{O}$ von 2.037 Å bis 2.106 Å mit der für das $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$ gefundenen Differenzierung zwischen 2.053 Å für die Bindung des Rhodium zu den wasserstoffverbrückten und 2.096 Å zu nicht wasserstoffverbrückten OH-Gruppen. Hier ergibt sich ein hoher Stellenwert von Wechselwirkungen, die die Kristallstruktur bestimmen, für Strukturparameter im molekularen Bereich.

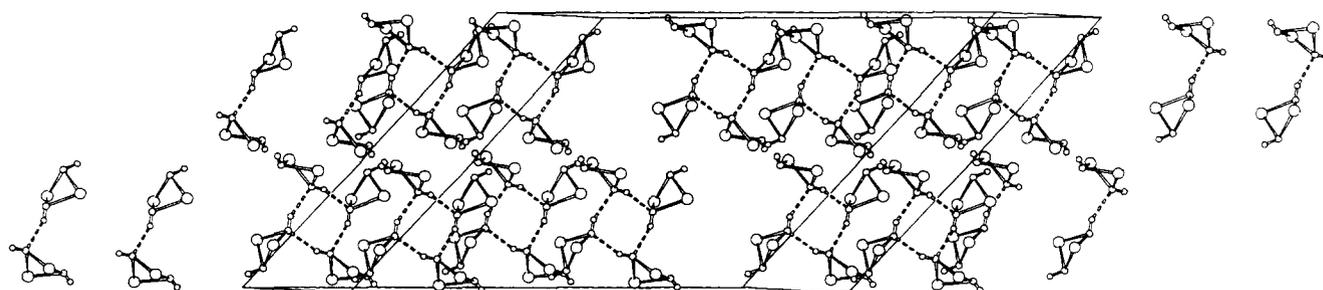


Abb. 3. Details der Molekülpackung des $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$, dargestellt sind die durch Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linien) gebildeten Tetrameren ohne Cyclooctadienliganden.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$

Atom	x	y	z	$B_{\text{äq.}} (\text{\AA}^2)$
RH1	0.05617(1)	0.02131(4)	0.67574(2)	0.985(8)
RH2	0.06556(1)	-0.20945(4)	0.66097(2)	0.966(8)
RH21	0.15458(1)	-0.04056(4)	0.97016(2)	0.950(8)
RH22	0.13043(1)	-0.27128(4)	0.93659(2)	0.984(8)
O1	0.0138(1)	-0.0824(4)	0.5730(2)	1.40(8)
O2	0.0415(1)	-0.1177(4)	0.7104(2)	1.38(8)
O21	0.0812(1)	-0.1326(4)	0.8726(2)	1.23(8)
O22	0.1908(1)	-0.1669(4)	0.9543(2)	1.44(8)
C1	0.0778(2)	0.1218(6)	0.7696(3)	2.3(1)
C2	0.1294(2)	0.0735(6)	0.7982(3)	2.3(1)
C3	0.0376(2)	0.1708(5)	0.6172(3)	1.8(1)
C4	0.0909(2)	0.1302(6)	0.6464(3)	2.2(1)
C5	0.0624(3)	0.2420(7)	0.7436(3)	4.5(2)
C6	0.0344(3)	0.2656(7)	0.6583(3)	3.2(2)
C7	0.1747(3)	0.1291(8)	0.8039(4)	4.8(2)
C8	0.1520(2)	0.1705(8)	0.7243(3)	4.2(2)
C9	0.1036(2)	-0.3410(5)	0.7455(2)	1.3(1)
C10	0.1477(2)	-0.2645(5)	0.7750(2)	1.3(1)
C11	0.0487(2)	-0.3301(5)	0.5809(2)	1.3(1)
C12	0.0983(2)	-0.2701(5)	0.6119(2)	1.3(1)
C13	0.0950(2)	-0.4500(6)	0.7072(3)	1.8(1)
C14	0.0499(2)	-0.4435(5)	0.6097(2)	1.2(1)
C15	0.1912(2)	-0.2728(6)	0.7668(3)	1.6(1)
C16	0.1619(2)	-0.3150(6)	0.6804(3)	1.7(1)
C21	0.2180(2)	0.0811(5)	1.0165(2)	1.4(1)
C22	0.2364(2)	0.0206(5)	1.0847(2)	1.4(1)
C23	0.1076(2)	0.0920(5)	0.9612(2)	1.4(1)
C24	0.1232(2)	0.0136(5)	1.0209(2)	1.4(1)
C25	0.1902(2)	0.1941(5)	0.9904(3)	1.5(1)
C26	0.1378(2)	0.2003(5)	0.9830(3)	1.6(1)
C27	0.2314(2)	0.0658(6)	1.1433(2)	1.6(1)
C28	0.1746(2)	0.0244(6)	1.1160(2)	1.7(1)
C29	0.1706(2)	-0.4208(6)	0.9582(3)	2.1(1)
C210	0.1942(2)	-0.3785(6)	1.0354(3)	2.1(1)
C211	0.0581(2)	-0.3724(6)	0.8860(3)	2.2(1)
C212	0.0815(2)	-0.3226(7)	0.9605(3)	2.4(1)
C213	0.1257(2)	-0.5141(7)	0.9107(4)	3.4(2)
C214	0.0688(2)	-0.4918(7)	0.8817(5)	4.4(2)
C215	0.1781(2)	-0.4210(8)	1.0801(3)	3.9(2)
C216	0.1212(2)	-0.3785(8)	1.0458(3)	4.7(2)

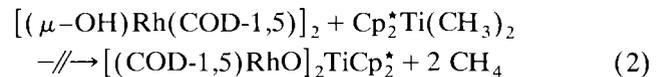
Aufgrund der stabileren η^5 -Koordination der Cp^* -Reste im permethylierten Titanocendimethyl sollte eine entsprechende Alkylierung des Rhodium ausbleiben. Setzt man äquimolare Mengen des Hydroxo-Rhodi-

Tabelle 4

Strukturparameter des Metall-Sauerstoffgerüsts in sauerstoffverbrückten Rhodium(I)-Komplexen

Komplex	Rh-O (\AA)	Rh-Rh (\AA)	Rh1-O-Rh2 (°)	Rh1-O1-O2/ Rh2-O1-O2 (°)	Lit.
$(\mu\text{-OSiPh}_3)_2[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$	2.06	2.92	-	126.5	[1]
$(\mu_3\text{-O})_4[\text{Rh}(\text{COD-1,5})_4][\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$	2.076(6)	2.791(1)	84.4	124.6	[5]
$(\mu\text{-OBF}_3)(\mu\text{-dppm})_2[\text{Rh}(\text{CO})_2]$	2.066(4)	3.111(2)	98.6	-	[6]
	2.037(4)				
$(\mu\text{-OH})_2[\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$	2.053(5)	2.8772(7)	86.9	124.2; 123.9	d.A.
	2.096(5)	2.8766(6)	88.8		

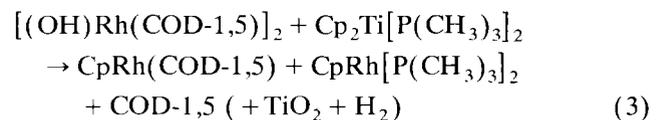
um-Komplexes mit $[\eta^5\text{-(CH}_3)_5\text{C}_5]_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ in THF oder Toluol um, wird diese Annahme auch bei Anwendung von Temperaturen bis zu 90°C bestätigt. Im Verlauf mehrerer Stunden ist trotz Dunklerfärbung der orangebraunen Reaktionslösung protonenspektroskopisch keine signifikante Reaktion, wie z.B. nach Gl. (2), zu beobachten.



Verantwortlich könnten in diesem Fall die hohen sterischen Anforderungen für eine Protolyse sein, wenn keine effektive Konzentration an mobilen Protonen durch Dissoziation des Rhodiumkomplexes vorliegt.

Für die Darstellung eines oxoverbrückten Titan-Rhodium-Komplexes kommen auch Ti(II)-Komplexe als Edukte in Betracht. Insbesondere das substitutionslabile $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ wird als gut geeignete Quelle für Synthesen anderer, das Titanocenfragment enthaltender Komplexe beschrieben [7]; der auf diesem Weg zugängliche Ethylenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$ reagiert mit Wasser als Protonenquelle selektiv unter Oxidation des Ti(II) zum homometallischen Zweikernderivat $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$ [8].

Wir haben äquimolare Mengen des $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})_2]$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$ bzw. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ in Toluol oder THF umgesetzt. Ein gut überschaubarer Reaktionsverlauf ergibt sich mit dem Trimethylphosphankomplex, wenn die Reaktion bei niedrigen Temperaturen eingeleitet wird. Erwärmt man ein Gemisch der braun-schwarzen Lösung des $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit festem Hydroxokomplex in Toluol innerhalb von 1,5 h von -78°C auf Raumtemperatur, entsteht zunächst eine grüne homogene Lösung. Nach 20 h liegt eine dunkelrote Lösung mit einem hellen Feststoff vor. Nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden reagieren die Komponenten hauptsächlich unter Cp-Übertragung, zusätzlich wird ein Teil des rhodiumgebundenen Cyclooctadiens abgespalten, vgl. Gl. (3):



Die nach (3) gebildeten Rhodiumkomplexe liegen im gewonnenen titanfreien Filtrat als spektroskopisch reine 1:1 Mischung vor und ergeben beim Einengen einen rotorange-braunen kristallinen Rückstand mit einer auf eingesetztes Rhodium berechneten Ausbeute von 65%. In den EI-Massenspektren des so erhaltenen Feststoffes werden nur die Molpeaks und eindeutig zuzuordnende Fragmente des $\text{CpRh}(\text{COD-1,5})$ bzw. $\text{CpRh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ beobachtet. Die Natur des titanhaltigen Frittenrückstandes wurde aufgrund der Schwerlöslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht eingehend untersucht.

3. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Anwendung der von Herzog und Dehnert beschriebenen Arbeitstechnik [9] mit Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Bereitstellung trockener und luftfreier Lösungsmittel erfolgte mittels Natrium-Ketyl oder mehrstündigem Erhitzen am Rückfluß über LiAlH_4 bei gleichzeitigem Durchleiten von gereinigtem Argon. Das für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verwendete CDCl_3 wurde mit Phosphor(V)-oxid, Aceton unter Durchleiten von Argon am Rückfluß erhitzt; und dann jeweils in der Schutzgasatmosphäre destilliert. Die Darstellung von $[\text{CpRh}(\text{COD-1,5})]_2$ erfolgte unter Modifizierung der Literaturvorschrift [10] in Isopropanol; $[\text{CpRh}(\text{COD-1,5})(\text{Piperidin})]_2$ wurde nach [11] erhalten. $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ wurde nach Lit. [12]; $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ nach [7] synthetisiert. IR-Spektren wurden als Nujol-Suspension an einem Carl Zeiss Jena M 80 Spektrometer, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren an einem WP200 SY Bruker Kernresonanzspektrometer aufgenommen und die chemischen Verschiebungen auf die übliche δ -Skala ($\delta_{\text{TMS}} = 0,0$ ppm) bezogen. EI-Massenspektren (70 eV, 50–400°C) wurden an einem Hewlett Packard 5985 W Spektrometer gemessen. Elementaranalysen erfolgten an einem Carlo Erba 1106 Elemental Analyzer.

3.1. Darstellung von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ aus $[\text{CpRh}(\text{COD-1,5})(\text{Piperidin})]_2$

3,32 g Chloro-Komplex (10,02 mmol) werden in 260 ml Aceton gelöst und unter Rühren innerhalb von 15 min tropfenweise mit einer Lösung von 0,637 g (11,36 mmol) KOH in 32 ml argongesättigtem Wasser versetzt. Nach 4,5 h Rühren bei Raumtemperatur wird die entstandene gelbe Suspension im Vakuum auf ca. 55 ml eingengt und 150 ml Wasser zugegeben. Man filtriert, wäscht $10 \times$ mit je 5–7 ml H_2O und trocknet das Produkt mehrere Tage im Vakuum über P_4O_{10} . Ausbeute: 2,10 g (4,82 mmol), entsprechend 96% d. Theorie. Analyse (ber.): C 41,98(42,14); H 5,60(5,70); N 0%. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1,66 (m, 8H); 2,45 (m, 10H);

3,67 (s, 8H) ppm. IR(Nujol): $\nu(\text{OH}) = 3548, 3588 \text{ cm}^{-1}$. Luftkontakt von wasser- oder lösungsmittelfeuchtem Feststoff führt zu langsamer Zersetzung. Zur Umkristallisation siehe nachfolgenden Absatz.

3.2. Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter Argon durch Auflösen von 21,6 mg Komplex in 2 ml Toluol bei 90°C und langsamem Abkühlen (-10 K h^{-1}) erhalten. Nach 6 h wird dekantiert, mit je 2 ml kaltem Toluol und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Intensitäten der Reflexe wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4 unter Anwendung der ω - 2θ -Scantechnik und Verwendung graphit-monochromatisierter $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bestimmt. Es erfolgte eine Korrektur der Intensitäten bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktor und eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [13]. Die Struktur wurde durch MULTAN11/82 [14] und Fourier-Methoden gelöst. Durch full-matrix-least-squares-Verfeinerung wurde $\sum w |F_o - F_c|^2$ zu einem Minimum geführt. Die durch Differenz-Fouriersynthese gefundenen Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen wurden isotrop verfeinert, die Positionen der anderen H-Atome berechnet. Alle Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems Enraf-Nonius MOLEN [15].

3.3. Umsetzung von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ mit $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ in Tetrahydrofuran

Eine Mischung von 100,5 mg $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ (0,289 mmol) und 131,7 mg fein gemörsertem Rhodiumkomplex (0,578 mmol) wird in 5 ml THF 4 h am Rückfluß erhitzt. Die orangefarbene Lösung dunkelt dabei etwas nach und bleibt homogen. Man läßt abkühlen und engt am Vakuum zur Trockne ein. Es wird ein gelbbrauner, kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 215 mg. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 3,77(s, 8H), 2,41(m, 10 H), 1,66 (m, 8H): $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$; 1,75 (s, 33H), $-1,03$ (s, 6H): $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ (ein Intensitätsverhältnis der Protonen von $\text{Cp}^*/\text{CH}_3 = 5,5:1$ ergibt sich auch in Vergleichsspektren der Titanverbindung).

3.4. Reaktion von $[(\mu\text{-OH})\text{Rh}(\text{COD-1,5})]_2$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$

Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 146,3 mg des Rhodiumkomplexes in Toluol (0,321 mmol) wird unter Rühren langsam eine Lösung von 106,1 mg Titankomplex in 5 ml Toluol gegeben (0,321 mmol). Man erwärmt innerhalb von 1,5 h auf Raumtemperatur, wobei sich der Rhodiumkomplex vollständig löst

und eine homogene, dunkelgrüne Lösung resultiert. Nach Stehen über Nacht wird die rote Lösung vom hellgrünen Bodensatz filtriert und der Frittenrückstand mit 3 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockne eingeeignet und der teils kristalline, rot-orangefarbene Rückstand mit 2×3 ml Hexan digeriert. Einengen der Hexanlösungen liefert 125,2 mg einer Mischung orangefarbener mit orangebraunen, nadelförmigen Kristallen. Ausbeute (bez. auf eingesetztes Rhodium und spektroskopisch ermitteltes Produktverhältnis): 65%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) zugeordnet für $\text{CpRh}(\text{COD})$: δ 4.93 (s, 5 H; C_5H_5); 3.95 (s, 4 H; COD-CH); 2.18 (m, 4 H) und 1.93 (q, 4H; COD-CH_2) ppm. Zugeordnet für $\text{CpRh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$: δ 5.31 (s, 5 H; C_5H_5), 1.16 (t, 18H, $\text{P}(\text{C}(\text{H}_3)_3)$) ppm; vgl. Lit. [16]. EI-MS m/e 320 (42%, M^+ $\text{CpRh}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$), 244 (89%, M^+ - $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 276 (92%, M^+ $\text{CpRh}(\text{COD})$), 168 (100%, M^+ -COD bzw. $-2 \text{P}(\text{CH}_3)_3$).

Dank

Die Autoren danken für die Förderung im Rahmen des Wissenschaftlerintegrationsprogrammes. Dank gilt auch Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Beckhaus, Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, für die Bereitstellung einer Probe des $\text{Cp}_2^*\text{TiCl}_2$.

Literatur

- [1] (a) G. Pályi, C. Zucci, R. Ugo, R. Psaro, A. Sironi und A. Vizi-Oroz, *J. Mol. Catal.*, **74** (1992) 51; (b) A. Sironi, G. Pályi et al., zur Publikation eingereicht.
- [2] R. Uson und L.A. Oro, *Inorg. Synth.*, **23** (1985) 129.
- [3] M. Ramm und D. Selent, unveröffentlicht.
- [4] E. Keller, SCHAKAL 92, *A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg i.Br., Germany, 1993.
- [5] D. Selent, J. Pickardt und P. Claus, *J. Organomet. Chem.*, **468** (1994) 131.
- [6] P.R. Sharp und J.R. Flynn, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 3231.
- [7] L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 425.
- [8] H.G. Alt, K.-H. Schwindt, M.D. Rausch und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, **349** (1988) C7.
- [9] S. Herzog und J. Dehnert, *Z. Chem.*, **4** (1964) 1.
- [10] G. Giordano und R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 88.
- [11] J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A*, (1957) 4735.
- [12] J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell und H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1219.
- [13] N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A39** (1983) 158.
- [14] P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN11/82, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, Universities of York, England und Louvain, Belgium, 1982.
- [15] C.K. Fair, MOLEN, *An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
- [16] H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 834.