

Synthese, Struktur und Eigenschaften neuer Cyclopentadienyl oxalato-Rhodiumverbindungen

Peter Jutzi *, Markus Söte, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Deutschland

Received 2 September 1997; received in revised form 29 October 1997

Abstract

The reaction of the dimeric rhodium-complexes $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu}_2$) with silver oxalate $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ leads to polymeric species with the formula $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ in high yields. These compounds react with Lewis-bases L [$\text{L} = \text{DMSO}$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3 , $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$] under depolymerisation to addition products of the type $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{L}$. The solubility of these compounds depends on the ligand L . While $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{P}(\text{OMe})_3$ is only soluble in polar organic solvents, $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ can be dissolved in unpolar solvents like alkanes. All these compounds are resistant against air and moisture. The structure of $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{P}(\text{OMe})_3$ has been solved by X-ray analysis. UV-irradiation of $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{L}$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3) in CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) results in the elimination of CO_2 and in the formation of the substitution products $\text{Cp}^*\text{RhX}_2\text{L}$.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung der dimeren Rhodium-Komplexe $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu}_2$) mit Silberoxalat $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entstehen in hoher Ausbeute die polymeren Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$. Diese reagieren mit Lewis-Basen L [$\text{L} = \text{DMSO}$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3 , $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$] unter Depolymerisation zu Additionsprodukten vom Typ $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{L}$. Die Löslichkeit dieser Verbindungen hängt vom Liganden L ab. So ist $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{P}(\text{OMe})_3$ nur in polaren organischen Solventien löslich, wogegen sich $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Alkanen löst. Alle dargestellten Verbindungen sind luft- und wasserstabil. Die Struktur von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{P}(\text{OMe})_3$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. UV-Bestrahlung von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{L}$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3) in CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) führt zur Eliminierung von CO_2 und zur Bildung der Substitutionsprodukte $\text{Cp}^*\text{RhX}_2\text{L}$. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

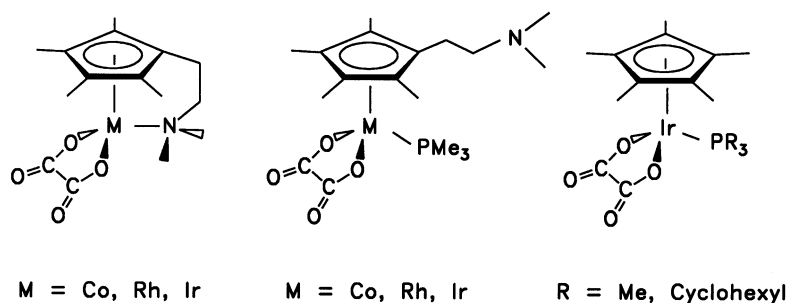
Keywords: Rhodium-Komplexe; Lewis-Basen; Silberoxalat

1. Einleitung

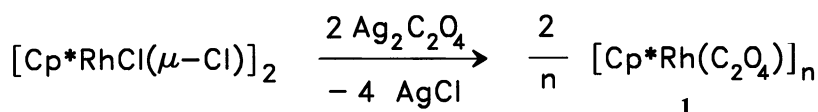
Der Oxalat-Ligand spielt seit Beginn der anorganischen Koordinationschemie eine wichtige Rolle. Seine Struktureigenschaften beruhen auf der Fähigkeit, sowohl chelatisierend als auch verbrückend zu koordinieren [1]. Für die verbrückende Koordination gibt es mehrere Möglichkeiten, wobei zwei bis vier Sauerstoff-

atome aus der Oxalat-Einheit mit bis zu vier Metallatomen wechselwirken können. Aufgrund dieser vielfältigen Bindungsmöglichkeiten ergibt sich eine große Anzahl von Strukturen, angefangen bei der Koordination über zwei Sauerstoffatome zu einem Metallatom, über Ketten- und Schichtstrukturen [2] bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken, in denen der Oxalat-Ligand mit vier Sauerstoffatomen verbrückend vorliegt. Diese dreidimensionalen Oxalat-Netzwerke können mit entsprechenden Metallzentren interessante magnetische Eigenschaften besitzen [3,4].

* Corresponding author. Fax: +49 521 1066026.



Schema 1.



Schema 2

Obwohl es eine große Zahl von anorganischen Oxalat-Komplexen gibt, hat dieses Ligandensystem bis heute kaum Eingang in die metallorganische Chemie gefunden. So findet man in der Literatur zum Beispiel nur wenige metallorganische Oxalat-Komplexe der Elemente Cobalt, Rhodium und Iridium. Außer den von uns vorgestellten Verbindungen vom Typ $\text{Cp}^*\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)$ und $\text{Cp}^*\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{PMe}_3$ ($\text{Cp}^* = \text{N,N-Dimethyl-aminoethyl-tetramethyl-cyclopentadienyl}$, $M = \text{Co, Rh, Ir}$) [5–7] sind nur noch die beiden 1991 von Freedman und Mann dargestellten Komplexe $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{PR}_3$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $R = \text{Me, Cyclohexyl}$) [8] literaturbekannt. (siehe Schema 1) Diese Verbindungen erhält man nahezu quantitativ durch Umsetzung von monomeren Komplexen des Typs CpMLX_2 ($M = \text{Co, Rh, Ir}$, $L = \text{zwei-Elektronen-Donor}$, $X = \text{Halogen}$) mit Silberoxalat $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Ein interessanter Aspekt der Oxalat-Chemie ist in der Möglichkeit der Erzeugung von Komplexen mit elektronisch und koordinativ ungesättigten Metallzentren durch CO_2 -Abspaltung zu sehen. Diese ungesättigten Intermediate sind hochreaktiv und spielen eine wichtige Rolle in katalytischen Zyklen zur Aktivierung von Element-Kohlenstoff-Bindungen. Während bislang üblicherweise Dihydrid-, Carbonyl- oder Ethylen-substituierte Komplexe zur intermediären Erzeugung von 16 VE-Fragmenten benutzt wurden [9], öffnen die Rhodium-Oxalat-Komplexe einen neuen Zugang zu diesen reaktiven Zwischenstufen [8]. Man erhält sie durch eine photochemisch induzierte, reduktive Eliminierung des Oxalat-Liganden, welcher in zwei Moleküle CO_2 zerfällt [8,10].

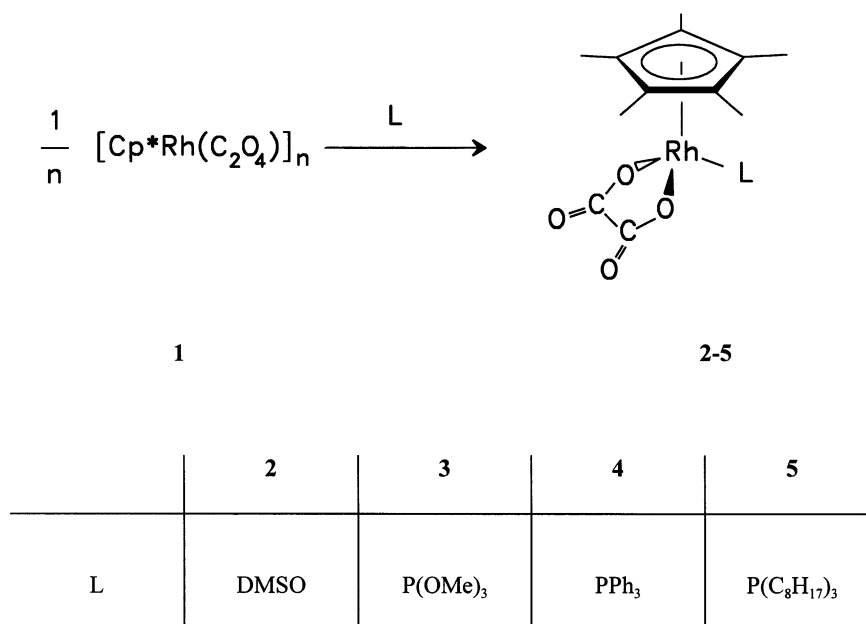
Im Folgenden werden die Synthese und einige Eigenschaften neuer Cyclopentadienyl-Rhodium-Oxalatkomplexe beschrieben.

2. Ergebnisse und Diskussion

Setzt man den Komplex $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ in Methanol mit $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ um, so erhält man einen orangen, wasser- und luftstabilen Feststoff der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ (**1**) (Hier Schema 2).

Das Verhalten von **1** gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln ist ein wichtiger Hinweis auf die Struktur der Verbindung: In Solventien, die keine Donoreigenschaften besitzen, ist **1** nicht löslich. In Donor-Lösungsmitteln wie z.B. DMSO oder Wasser löst sich **1** jedoch gut. Dieses Verhalten legt eine polymere Struktur der Verbindung im Festkörper nahe. Beim Lösen wird das Polymer durch Bildung von Addukten aufgebrochen. Die Vernetzung von niedermolekularen Oxalat-Einheiten zu Oligo- und Polymeren ist literaturbekannt [1,2].

Läßt man **1** mit verschiedenen Lewis-Basen wie DMSO oder Phosphanen des Typs PR_3 ($R = \text{Methoxy, Phenyl oder n-Octyl}$) reagieren, so wird die polymere Struktur der Verbindung aufgelöst und es bilden sich die entsprechenden 1:1 Addukte **2–5**. Die so erhaltenen Verbindungen sind luft- und wasserstabile, orange Feststoffe, die sich bei Temperaturen zwischen 150°C und 200°C zersetzen. Verbindung **5** ist aufgrund der langkettigen Alkylreste am Phosphor von wachsartiger Konsistenz. Zur Isolierung eines Wasseradduktes wurden keine weiteren Versuche unternommen. Die Verbindungen **2–5** wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Löslichkeit der Oxalat-Komplexe **3–5** ist abhängig von den Phosphan-Liganden. Das Trimethylphosphit-Addukt ist nur in polaren Solventien wie Wasser, Methylenchlorid, Chloroform, etc. löslich. Die Triphenylphosphin-substituierte Verbindung löst sich wenig in Benzol und



Schema 3

Toluol. Durch den Einsatz des langkettigen Trialkylphosphins gelingt es, den Oxalat-Komplex **5** auch in Alkanen zu lösen (Schema 3).

Die Festkörperstrukturen der Komplexe **2** und **3** konnten durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt werden. Exemplarisch wird hier die Röntgenstrukturanalyse von **3** [11] diskutiert. Wie der ORTEP-Plot von **3** (Abb. 1) zeigt, besitzt der Komplex im Kristall eine modifizierte ‘piano-stool’ Geometrie (Siehe Tabellen 1, 2 und 3). Die Oxalatgruppe ist chelatisierend über zwei Sauerstoffatome mit dem Rhodium verknüpft. Der

Rhodium-Phosphor-Abstand beträgt 2.2719(6) Å, der Trimethylphosphit-Ligand ist aufgrund des sterischen Anspruchs des Cp*-Systems leicht deformiert: Die Rh–P–O Winkel der beiden dem Cp*-Liganden zugewandten Methoxyreste sind aufgeweitet. Der Abstand der Oxalat-Sauerstoffatome zum Rhodium beträgt 2.0744(14) und 2.0953(14) Å, der von ihnen aufgespannte Winkel ist 79.60(6)° groß. Die Sauerstoff-Rhodium-Phosphor-Winkel liegen bei 90°. Dies entspricht dem Wert, den man für die pseudo-oktaedrische Anordnung der Liganden erwartet. Der C–C-Abstand der Oxalat-Kohlenstoffatome liegt bei 1.565(3) Å. Abstände und Winkel liegen im Bereich des Üblichen für Übergangsmetall-Oxalat-Komplexe (Abb. 1, Tabellen 1–3).

Wie oben gezeigt, kann die Löslichkeit der Oxalat-Verbindungen in unpolaren Solventien durch Verlängerung der Alkylkette am Phosphan-Liganden verbessert werden. Ein anderer Weg zur Verbesserung der Löslichkeit der Komplexe des Typs CpRh(C₂O₄)L in unpolaren Solventien besteht in der Modifizierung des Cp-Liganden durch den Einbau großer Alkylreste. Aus diesem Grund wurden auch Di-(*tert*-butyl)-cyclopentadienyl-substituierte Rhodium-Oxalat-komplexe dargestellt.

Ausgangspunkt ist das entsprechende Cyclopentadienylrhodiumdichlorid-Dimer (**6**), welches man durch Umsetzung von Di-(*tert*-butyl)-cyclopentadien mit RhCl₃·3H₂O erhält. Verbindung **6** ist ein rotbrauner Feststoff. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 250°C, ohne daß eine sichtbare Zersetzung eintritt. Im Vergleich mit der analogen Cp*-substituierten Verbindung ist **6** in organischen Solventien wie z.B. THF deutlich besser löslich (Schema 4).

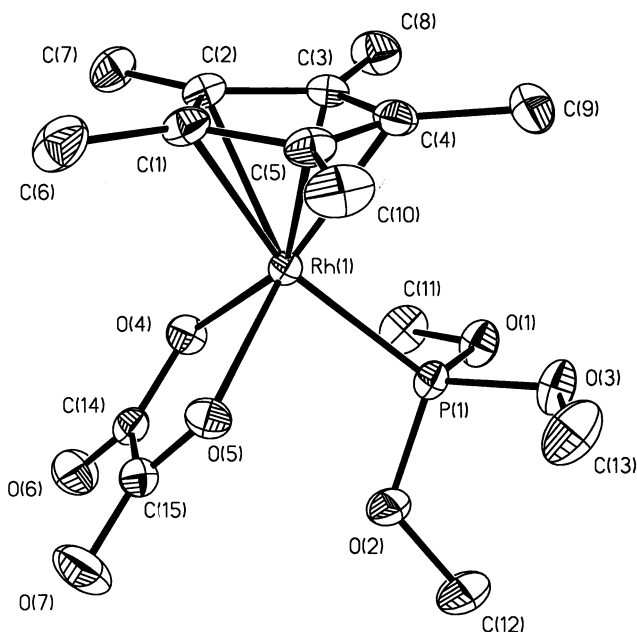
Abb. 1. Molekülstruktur von **3**

Tabelle 1

Daten zur Kristallstrukturanalyse von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{P}(\text{OMe})_3$

(3) Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{PRh}$; Molmasse: 450.22; Kristallgröße: $0.50 \times 0.30 \times 0.20$ mm; Kristallfarbe: gelb; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P_1 ; $a = 8.526(2)$ Å, $b = 8.855(2)$ Å, $c = 13.011(2)$ Å; $\alpha = 76.98(2)^\circ$, $\beta = 76.62(2)^\circ$, $\gamma = 70.25(2)^\circ$; Zellvolumen = $887.7(3)$ Å³; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 1.684$ g cm⁻³; $\mu = 1.085$ mm⁻¹; $F(000) = 460$; Diffraktometer: Siemens $P2_1$; Meßmethode: ω -Scan; Messbereich 2θ : 1.63 – 27.56° ; Meßtemperatur: 173 K; Strahlung: Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å); Anzahl gemessener Reflexe: 4349; davon 4078 ($R_{\text{int}} = 0.0190$) unabhängig; Strukturlösung mittels direkter Methode, Wasserstoffe an berechneten Positionen, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. $R_F = 0.0214$ basierend auf 3747 Reflexen, $wR_F^2 = 0.0530$; GoF: 1.129

Durch Reaktion von **6** mit Silberoxalat erhält man die Oxalat-Spezies $[\text{C}_5\text{Bu}_2\text{H}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ (**7**). Der leuchtend orange Feststoff zersetzt sich bei 170°C . Trotz des erhöhten sterischen Anspruchs der beiden *tert*-Butylgruppen am Cyclopentadienyl-Ring ist auch diese Verbindung polymer. **7** wurde durch IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Derivatisierung charakterisiert.

Da sich **7** in DMSO gut löst, kann davon ausgegangen werden, daß sich auch hier, analog zu **2**, das Lösungsmitteladdukt $\text{C}_5\text{Bu}_2\text{H}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{DMSO}$ (**8**) bildet. Desgleichen erfolgt eine Addition von Triphenylphosphin an **7**. Diese Reaktion führt zum Komplex $\text{C}_5\text{Bu}_2\text{H}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{PPh}_3$ (**9**) (Schema 5).

Die Photolabilität des Oxalat-Liganden kann zur reduktiven Eliminierung von CO_2 genutzt werden. Löst man **3** in Chloroform und bestrahlt mit UV-Licht, erhält man quantitativ die Chlorverbindung $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{P}(\text{OMe})_3$ (**10**), die auch alternativ durch die Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ mit Trimethylphosphit

synthetisiert werden kann. Einen Beleg für den Ablauf der Photoreaktion liefert die ^{13}C -NMR-Spektroskopie, mit deren Hilfe CO_2 in der Reaktionslösung detektiert werden kann. Eine vergleichbare Reaktivität ist von der Iridiumverbindung $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{PMe}_3$ bekannt, mit der ebenfalls Chloroform aktiviert werden konnte [8]. Bei der Bestrahlung von **4** in Bromoform entsteht die Verbindung $\text{Cp}^*\text{RhBr}_2\text{PPh}_3$ (**11**), die bereits von Jones

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **3**

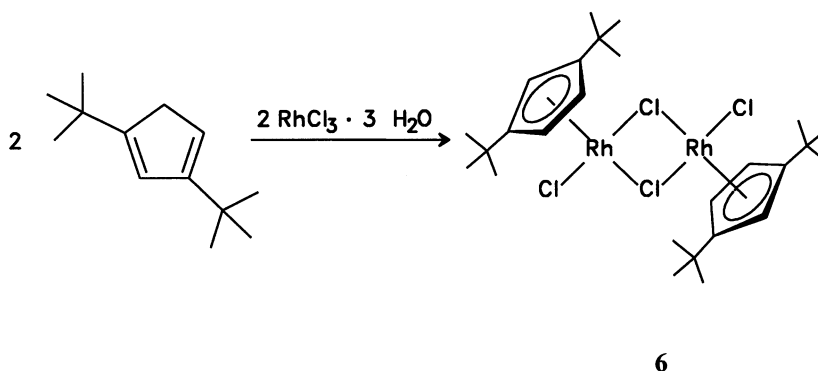
O(4)–Rh(1)–O(0)	2.0744(14)	O(4)–C(14)–C(14)	2.0953(00)
Rh(1)–O(4)	2.0744(14)	Rh(1)–O(5)	2.0953(14)
Rh(1)–C(5)	2.150(2)	Rh(1)–C(3)	2.155(2)
Rh(1)–C(4)	2.173(2)	Rh(1)–C(1)	2.207(2)
Rh(1)–C(2)	2.220(2)	Rh(1)–P(1)	2.2719(6)
P(1)–O(3)	1.586(2)	P(1)–O(2)	1.586(2)
P(1)–O(1)	1.589(2)	O(1)–C(11)	1.456(3)
O(2)–C(12)	1.453(3)	O(3)–C(13)	1.444(3)
O(4)–C(14)	1.295(2)	O(5)–C(15)	1.288(2)
O(6)–C(14)	1.214(2)	O(7)–C(15)	1.218(3)
C(1)–C(2)	1.416(3)	C(1)–C(5)	1.452(3)
C(1)–C(6)	1.491(3)	C(2)–C(3)	1.444(3)
C(2)–C(7)	1.491(3)	C(3)–C(4)	1.443(3)
C(3)–C(8)	1.498(3)	C(4)–C(5)	1.426(3)
C(4)–C(9)	1.493(3)	C(5)–C(10)	1.496(3)
C(14)–C(15)	1.565(3)		
O(4)–Rh(1)–O(5)	79.60(6)	O(4)–Rh(1)–P(1)	87.79(4)
O(5)–Rh(1)–P(1)	90.66(5)	O(3)–P(1)–O(1)	94.62(8)
C(1)–Rh(1)–P(1)	159.55(6)	O(3)–P(1)–Rh(1)	119.37(6)
O(3)–P(1)–O(2)	106.40(9)	O(1)–P(1)–Rh(1)	118.18(6)
O(2)–P(1)–O(1)	106.80(9)	C(12)–O(2)–P(1)	121.4(2)
O(2)–P(1)–Rh(1)	109.84(6)	C(14)–O(4)–Rh(1)	115.20(12)
C(11)–O(1)–P(1)	117.78(14)	C(2)–C(1)–C(5)	107.7(2)
C(13)–O(3)–P(1)	119.5(2)	C(5)–C(1)–C(6)	124.7(2)
C(15)–O(5)–Rh(1)	114.55(12)	C(5)–C(1)–Rh(1)	68.44(10)
C(2)–C(1)–C(6)	127.5(2)	C(1)–C(2)–C(3)	108.8(2)
C(2)–C(1)–Rh(1)	71.82(11)	C(3)–C(2)–C(7)	124.7(2)
C(6)–C(1)–Rh(1)	124.8(2)	C(3)–C(2)–Rh(1)	68.30(10)
C(1)–C(2)–C(7)	126.4(2)	C(4)–C(3)–C(2)	107.2(2)
C(1)–C(2)–Rh(1)	70.86(10)	C(2)–C(3)–C(8)	126.4(2)
C(7)–C(2)–Rh(1)	122.93(14)	C(2)–C(3)–Rh(1)	73.18(11)
C(4)–C(3)–C(8)	125.6(2)	C(5)–C(4)–C(3)	108.1(2)
C(4)–C(3)–Rh(1)	71.20(10)	C(3)–C(4)–C(9)	124.3(2)
C(8)–C(3)–Rh(1)	128.76(14)	C(3)–C(4)–Rh(1)	69.84(10)
C(5)–C(4)–C(9)	127.4(2)	C(4)–C(5)–C(1)	108.0(2)
C(5)–C(4)–Rh(1)	69.88(11)	C(1)–C(5)–C(10)	124.3(2)
C(9)–C(4)–Rh(1)	129.4(2)	C(1)–C(5)–Rh(1)	72.67(11)
C(4)–C(5)–C(10)	127.7(2)	O(6)–C(14)–O(4)	124.8(2)
C(4)–C(5)–Rh(1)	71.60(11)	O(4)–C(14)–C(15)	115.1(2)
C(10)–C(5)–Rh(1)	123.66(14)	O(7)–C(15)–C(14)	119.9(2)
O(6)–C(14)–C(15)	120.1(2)	O(5)–C(15)–C(14)	115.5(2)
O(7)–C(15)–O(5)	124.6(2)		

Tabelle 2

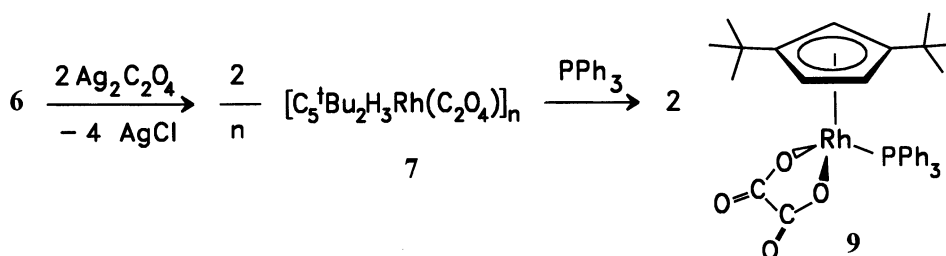
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **3**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
Rh(1)	2256(1)	2181(1)	2815(1)	15(1)
P(1)	1455(1)	1825(1)	1360(1)	19(1)
O(1)	–451(2)	1870(2)	1450(1)	26(1)
O(2)	2612(2)	142(2)	1003(1)	29(1)
O(3)	1436(2)	3153(2)	313(1)	29(1)
O(4)	2080(2)	–112(2)	3531(1)	22(1)
O(5)	4735(2)	751(2)	2340(1)	22(1)
O(6)	3588(2)	–2724(2)	3700(2)	33(1)
O(7)	6367(2)	–1815(2)	2489(2)	41(1)
C(1)	2932(2)	3391(2)	3883(2)	22(1)
C(2)	1317(2)	3199(2)	4330(2)	21(1)
C(3)	195(2)	4006(2)	3561(2)	20(1)
C(4)	1125(3)	4801(2)	2656(2)	23(1)
C(5)	2826(3)	4363(2)	2827(2)	23(1)
C(6)	4493(3)	2725(4)	4376(2)	37(1)
C(7)	860(3)	2217(3)	5381(2)	29(1)
C(8)	–1663(3)	4225(3)	3742(2)	31(1)
C(9)	355(4)	5972(3)	1755(2)	37(1)
C(10)	4268(3)	4855(3)	2096(2)	33(1)
C(11)	–1112(3)	776(3)	2322(2)	33(1)
C(12)	2434(4)	–351(4)	53(2)	40(1)
C(13)	2974(4)	3542(4)	–207(2)	41(1)
C(14)	3450(2)	–1300(2)	3358(2)	21(1)
C(15)	5009(2)	–785(2)	2671(2)	23(1)

^a U_{eq} ist definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .



Schema 4.



Schema 5

et al. durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{RhBr}_2]_2$ mit Triphenylphosphin dargestellt worden ist [12] (Schemata 6 und 7).

Diese Reaktionen zeigen beispielhaft, daß die Erzeugung von 16 VE-Spezies aus den hier beschriebenen Oxalat-Komplexen zur Aktivierung von Element-Kohlenstoff-Bindungen möglich ist. Das synthetische Potential, welches in der photochemischen Erzeugung elektronisch ungesättigter Rhodiumverbindungen steckt, soll in Zukunft genauer untersucht werden.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit Standard Schlenk-Methoden unter nachgereinigtem Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und destilliert. IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vector 22 Spektrometer aufgenommen. Zur Schmelzpunktbestimmung diente ein Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsgerät. Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 500 Spektrometer gemessen. Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde TMS, für die ^{31}P -NMR-Spektren 85%ige H_3PO_4 als externer Standard verwendet. Die Elementaranalysen wurden vom Analytischen Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

3.1. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ (1)

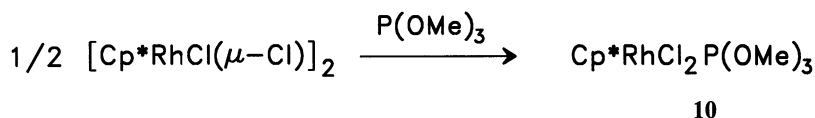
Zu einer Lösung von 300 mg (0.48 mmol, 0.97 mmol Rh) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ in 100 ml MeOH gibt man 500 mg (1.5 mmol) $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und läßt 3 d unter Lichtausschluß rühren. Man dekantiert die orange Lösung vom Niederschlag ab und wäscht den Rückstand 3 mal mit 5 ml kaltem MeOH. Die methanolischen Fraktionen werden vereinigt, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält 320 mg (0.97 mmol, 100%) eines orangen Feststoffs. Smp.: 150°C (Zers.). IR (KBr-Preßling) ν (cm^{-1}): 1610, 1599, 1318, 1310. Elementaranalyse ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Rh}$) Ber.: C 44.19%, H 4.63%; Gef.: C 43.15%, H 4.92%.

3.2. Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{DMSO}$ (2)

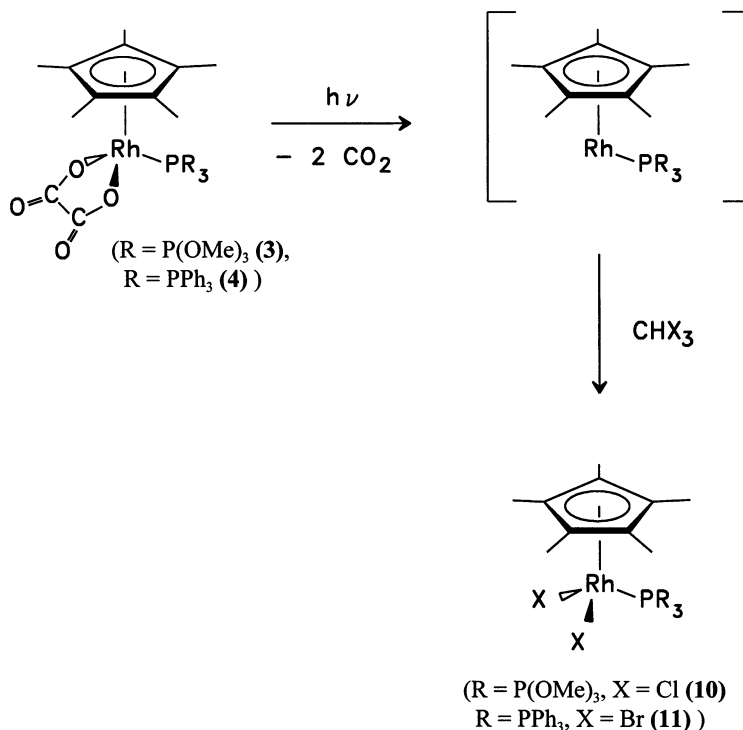
Durch Kristallisation von (1) aus DMSO bei 10°C erhält man Kristalle des 1:1 Adduktes. ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 1.60 (s, 15H, Ring- CH_3). ^{13}C -NMR ($\text{DMSO}/\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 165.0 (Oxalat-C), 95.5 (Ring-C), 7.9 (Ring- CH_3).

3.3. Darstellung von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{P}(\text{OMe})_3)$ (3)

Man gibt zu einer Suspension von 100 mg (0.3 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n$ in 20 ml CHCl_3 38 mg (35 ml, 0.3 mmol) Trimethylphosphit. Es wird eine Stunde gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und erhält



Schema 6.



Schema 7

120 mg (0.26 mmol, 89%) eines orangenen Feststoffs. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Kristallisation in Acetonitril erhalten. Smp.: 165°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3.71 (d, ³J_{H-P} = 11.5 Hz, 9H, O-CH₃), 1.67 (d, ⁴J_{H-P} = 5 Hz, 15H, Ring-CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 165.8 (Oxalat-C), 99.2 (Ring-C), 53.3 (O-CH₃), 8.9 (Ring-CH₃). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 120.35 (d, ¹J_{P-Rh} = 242.7 Hz, P(OMe)₃). IR (KBr-Preßling) ν (cm⁻¹): 1696, 1671, 1651, 1353. Elementaranalyse (C₁₅H₂₄O₇PRh) Ber.: C 40.01%, H 5.37%; Gef.: C 40.08%, H 5.32%.

3.4. Darstellung von Cp*Rh(C₂O₄)(PPh₃) (**4**)

Man suspendiert 0.22 g (0.7 mmol) [Cp*Rh(C₂O₄)]_n in 15 ml CHCl₃ und gibt 0.17 g (0.7 mmol) Triphenylphosphin dazu. Es wird 2 h gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel und wäscht 2 mal mit 3 ml kaltem Hexan. Man erhält 350 mg (60 mmol, 85%) eines gelben Feststoffes. Smp.: 207°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7.60–7.56, 7.46–7.39 (m, 15 H, Phenyl-H), 1.34 (d, ⁴J_{H-P} = 3 Hz, 15H, Ring-CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 165.4 (Oxalat-C), 134.0 (d, J_{C-P} = 11 Hz, Phenyl-C), 131.2 (Phenyl-C), 128.8 (d,

J_{C-P} = 10 Hz, Phenyl-C), 127.9 (d, J_{C-P} = 45 Hz, Phenyl-C), 97.7 (Ring-C), 8.6 (Ring-CH₃). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 33.0 (d, ¹J_{P-Rh} = 160 Hz, PPh₃). IR (KBr-Preßling) ν (cm⁻¹): 1694, 1668, 1651, 1350. Elementaranalyse (C₃₀H₃₀O₄PRh) Ber.: C 61.23%, H 5.13%; Gef.: C 60.27%, H 5.42%.

3.5. Darstellung von Cp*Rh(C₂O₄)(P(C₈H₁₇)₃) (**5**)

Man suspendiert 0.36 g (1.1 mmol) [Cp*Rh(C₂O₄)]_n in 15 ml CHCl₃ und gibt 0.40 g (1.1 mmol) P(C₈H₁₇)₃ dazu. Es wird 2 h gerührt. Man filtriert die orange Lösung und entfernt das Lösungsmittel. Man erhält 0.65 g (0.9 mmol, 85%) eines orangenen, wachsartigen Feststoffes. Smp.: 138°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 1.65–1.58 (m, 6H, P-CH₂-), 1.61 (d, ⁴J = 3 Hz, 15H, Ring-CH₃), 1.32–1.23 (2 s (b), 42 H, Phosphin-H), 0.85 (t, ³J = 7 Hz, 9H, Phosphin-CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 165.9 (Oxalat-C), 96.7 (Ring-C), 31.4 (Phosphin-C), 30.9 (d, ²J_{C-P} = 12 Hz, P-CH₂-CH₂), 28.8, 22.3 (jeweils 2C, Phosphin-C), 20.8 (d, ¹J_{C-P} = 24 Hz, P-CH₂), 13.8 (Phosphin-CH₃), 8.7 (Ring-CH₃). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 22.9 (d, ¹J_{P-Rh} = 152 Hz, P(C₈H₁₇)₃). IR (KBr-Preßling) ν (cm⁻¹):

1696, 1670, 1653, 1343. Elementaranalyse ($C_{36}H_{66}O_4PRh$) Ber.: C 62.05%, H 9.54%; Gef.: C 61.40%, H 9.73%.

3.6. Darstellung von $[C_5^tBu_2H_3RhCl_2]_2$ (**6**)

Zu einer Lösung von 250 mg (1.0 mmol) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ in 15 ml MeOH werden 180 mg (1.0 mmol) 1,3-Di-(*tert*-butyl)-cyclopentadien gegeben. Man läßt 48 h unter mildem Rückfluß refluxieren. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der feste Rückstand 2 mal mit 10 ml Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Man erhält 320 mg (0.45 mmol, 90%) eines orangeroten Feststoffs. Smp.: $>250^\circ C$. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.64 (d, $^4J_{H-Rh} = 1$ Hz, 2H, Ring-H), 5.35 (s, 1H, Ring-H), 1.33 (s, 18H, $C-(CH_3)_3$). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 108.5 (d, $^1J_{C-Rh} = 9$ Hz, Ring-C), 82.4 (d, $^1J_{C-Rh} = 8$ Hz, Ring-C), 81.2 (d, $^1J_{C-Rh} = 8$ Hz, Ring-C), 31.1 (s, $-C-(CH_3)_3$), 30.0 (s, $-C-(CH_3)_3$). Elementaranalyse ($C_{26}H_{42}Cl_4Rh_2$) Ber.: C 44.46%, H 6.02%; Gef.: C 44.37%, H 6.04%.

3.7. Darstellung von $[C_5^tBu_2H_3Rh(C_2O_4)]_n$ (**7**)

Es werden 1.12 g (1.6 mmol) $[C_5^tBu_2H_3RhCl_2]_2$ in 75 ml MeOH gelöst und mit 1.4 g (4.62 mmol) AgC_2O_4 versetzt. Man läßt 3 d unter Lichtausschluß rühren. Die gelborange Lösung wird vom festen Rückstand abdekantiert und der Rückstand 2 mal mit 5 ml kaltem MeOH extrahiert. Die vereinigten methanolischen Phasen werden bis zur Trockne eingeeengt. Man erhält 1.18 g (3.2 mmol, 100%) eines leuchtend orangen Feststoffes. Smp.: $170^\circ C$ (Zers.). IR (KBr-Preßling) ν (cm^{-1}): 1690, 1673, 1624, 1371. Elementaranalyse ($C_{15}H_{21}O_4Rh$) Ber.: C 48.92%, H 5.74%; Gef.: C 47.67%, H 5.79%.

3.8. Darstellung von $C_5^tBu_2H_3Rh(C_2O_4) \cdot DMSO$ (**8**)

Man nimmt **7** in DMSO auf und entfernt das Solvenz über Nacht im Vakuum.

1H -NMR ($DMSO-d_6$): δ (ppm) = 6.01 (s, 1H, Ring-H), 5.68 (s, 2H, Ring-H), 1.25 (s, 18H, $-C(CH_3)_3$). ^{13}C -NMR ($DMSO/DMSO-d_6$): δ (ppm) = 164.4 (Oxalat-C), 75.4 (Ring-C), 31.4 ($-C-(CH_3)_3$), 28.4 ($-C-(CH_3)_3$).

3.9. Darstellung von $C_5^tBu_2H_3Rh(C_2O_4)(PPh_3)$ (**9**)

Man suspendiert 370 mg (1 mmol) $[C_5^tBu_2H_3Rh(C_2O_4)]_n$ in 10 ml $CHCl_3$, gibt 260 mg (1 mmol) PPh_3 dazu und läßt 2 h rühren. Man beobachtet einen Rotfärbung und ein Aufklaren der Suspension. Die Lösung wird abfiltriert, das Lösungsmittel wird entfernt. Man erhält 680 mg (1 mmol, 100%) eines rotorangen Feststoffs. Smp.: $195^\circ C$ (Zersetzung). 1H -

NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.63–7.41 (m, 15H, Phenyl-H), 5.52 (d, $^3J_{H-P} = 7$ Hz, 1H, Ring-H), 4.30 (d, $J_{H-P} = 1$ Hz, 2H, Ring-H), 1.19 (s, 18H, $-C(CH_3)_3$). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 164.9 (Oxalat-C), 134.1 (d, $J_{C-P} = 10$ Hz, Phenyl-C), 131.4 (Phenyl-C), 128.8 (d, $J_{C-P} = 10$ Hz, Phenyl-C), 128.8 (d, $J_{C-P} = 46$ Hz, Phenyl-C), 73.0 (d, $^1J_{C-Rh} = 8$ Hz, Ring-C), 32.2 ($-C-(CH_3)_3$), 29.0 ($-C-(CH_3)_3$). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 28.1 (d, $^1J_{P-Rh} = 142$ Hz, PPh_3). IR (KBr-Preßling) ν (cm^{-1}): 1690, 1670, 1656, 1353. Elementaranalyse ($C_{33}H_{36}O_4PRh$) Ber.: C: 62.86%, H: 5.75% Gef.: C: 62.66%, H: 6.02%.

3.10. Darstellung von $Cp^*RhCl_2P(OMe)_3$ (**10**)

3.10.1. Variante 1

Man suspendiert 70 mg (0.11 mmol) $[Cp^*RhCl_2]_2$ in 15 ml $CHCl_3$ und gibt 50 mg (0.4 mmol) $P(OMe)_3$ dazu. Man läßt 2 h bei Raumtemperatur rühren und entfernt das Lösungsmittel und überschüssiges $P(OMe)_3$ im Vakuum. Der Feststoff wird 2 mal mit 2 ml Hexan gewaschen. Man erhält 85 mg (0.1 mmol; 90%) eines rotbraunen Feststoffes. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 3.83 (d, $^3J = 11.0$ Hz, 9H, $O-CH_3$), 1.65 (d, $^4J = 5.4$ Hz, 15H, Ring- CH_3). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 100.6 (Ring-C), 54.7 ($O-CH_3$), 9.0 (Ring- CH_3). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 119.8 (d, $^1J = 218$ Hz, $P(OMe)_3$). Elementaranalyse ($C_{13}H_{24}Cl_2O_3PRh$) Ber.: C: 36.04%, H: 5.58% Gef.: C: 35.14%, H: 5.90%.

3.10.2. Variante 2

Man löst 35 mg (81 mmol) von **3** in einem 5 mm NMR-Rohr in 0.7 ml $CDCl_3$ und bestrahlt 2 h mit UV-Licht. Die Farbe der klaren Lösung ändert sich dabei von orange nach rot-braun. Die Probe wird anschließend 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Die so erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen exakt mit den Signalen für **10** (siehe Variante 1) überein.

3.11. Darstellung von $Cp^*RhBr_2(PPh_3)$ (**11**)

Man löst 38 mg (65 mmol) **4** in 3.0 ml $CHBr_3$ und bestrahlt 1 h mit UV-Licht. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt; der rotbraune Rückstand wird mit 3 mal 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 30 mg (45 mmol; 69%) **11**. Die analytischen Daten entsprechen den in der Literatur bekannten [12].

Anerkennung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und der Degussa AG (Frankfurt) für die Chemikalienspenden.

Bibliographie

- [1] K.V. Krishnamurty, G.M. Harris, *Chem. Rev.* 61 (1961) 213.
- [2] (a) R. Deyrieux, A. Peneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 8 (1969) 2675. (b) L. Cavaka, A.C. Villa, A.G. Manfredotti, A. Mangia, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1972) 391. (c) E.R. Birnbaum in: T. Moeller, E. Schleitzer-Rust (Eds.), *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1984, 39 (D5), 112.
- [3] S. Decurtins, H.W. Schmalle, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1451.
- [4] (a) S. Decurtins, H.W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9521. (b) H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6974.
- [5] P. Jutzi, M.O. Kristen, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *Organometallics* 13 (1994) 3854.
- [6] M.O. Kristen, *Doktorarbeit*, Bielefeld, 1995.
- [7] H.-G. Stämmler, P. Jutzi, B. Neumann, M.-O. Kristen, H. Hoelscher, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struc. Commun. C* 51 (1995) 2494.
- [8] D.A. Freedmann, K.R. Mann, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 836.
- [9] (a) A.H. Janowicz, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 352. (b) A.H. Janowicz, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3929. (c) M.J. Wax, J.M. Stryker, J.M. Buchanan, C.A. Kovak, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1121. (d) M.B. Sponsler, B.H. Weiller, P.O. Stoutland, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 6841. (e) J.K. Hoyano, A.D. McMaster, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7190. (f) C.K. Ghosh, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 375. (g) S.T. Belt, F.-W. Grevels, W.E. Klotzbücher, A. McCamley, R.N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8373. (h) S.T. Belt, M. Helliwell, W.D. Jones, M.G. Partridge, R.N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 1429.
- [10] K. Shinozaki, N. Takahashi, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3917.
- [11] Im DMSO-Addukt **2** koordiniert das Lösungsmittel über das Schwefelatom und der Oxalat-Ligand ist chelatisierend an das Rhodiumatom gebunden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **2** und **3** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein - Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer (**2**: CSD-408317; **3**: CSD-408318), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] W.D. Jones, V.L. Kuykendall, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2615.