

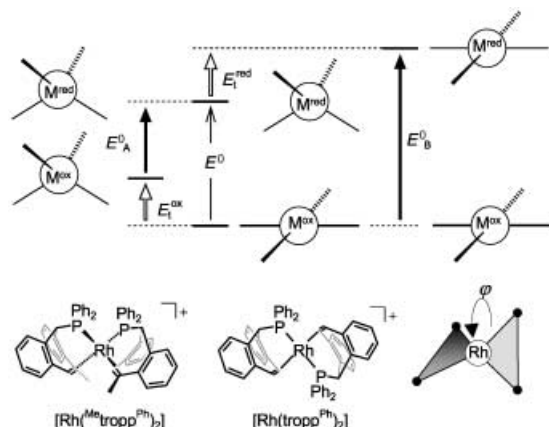
# Redoxchemie von Rhodium-Komplexen

## Stereochemische Kontrolle des Redoxpotentials von tetrakoordinierten Rhodium-Komplexen\*\*

Cécile Laporte, Frank Breher, Jens Geier,  
Jeffrey Harmer, Arthur Schweiger und  
Hansjörg Grützmacher\*

Professor Helmut Werner  
zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Verständnis der Faktoren, die das Redoxpotential von Übergangsmetallkomplexen beeinflussen, ist von grundlegendem Interesse für das Maßschneidern von Funktionalität. In klassischen Experimenten konnte das Redoxpotential von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -[1] oder  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen[2] zu wesentlich weniger negativen Werten (d.h. anodisch  $|E_{\text{A}}^0| < |E^0|$  in Schema 1) verschoben werden, indem den  $\text{M}^{\text{II}}$ -Komplexen dadurch tetraedrische Strukturen aufgezwungen wurden, dass die üblichere planare Struktur durch die Torsionsenergie  $E_{\text{t}}^{\text{ox}}$  destabilisiert wurde. Die reduzierten  $\text{M}^{\text{I}}$ -Komplexe haben bevorzugt tetraedrische Strukturen. Unseres Wissens wurde dieses Konzept nicht systematisch auf Komplexe mit Übergangsmetallen aus der 5. oder 6. Periode angewandt. Für diese Untersuchung ist ein Redoxpaar aus vierfach koordinierten  $\text{d}^8\text{-Rh}/\text{d}^9\text{-Rh}$ -Komplexen ideal, da die 16-Valenzelektro-



**Schema 1.** Möglichkeiten der stereochemischen Kontrolle des Redoxpotentials von Metallkomplexen. Links: Destabilisierung der oxidierten Form  $|E_{\text{A}}^0| < |E^0|$ ; rechts: Destabilisierung der reduzierten Form  $|E_{\text{B}}^0| > |E^0|$ .

[\*] Dr. C. Laporte, Dr. F. Breher, J. Geier, Dr. J. Harmer, Prof. Dr. A. Schweiger, Prof. Dr. H. Grützmacher  
Department of Chemistry and Applied Biosciences  
ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (41) 163-31-032  
E-mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

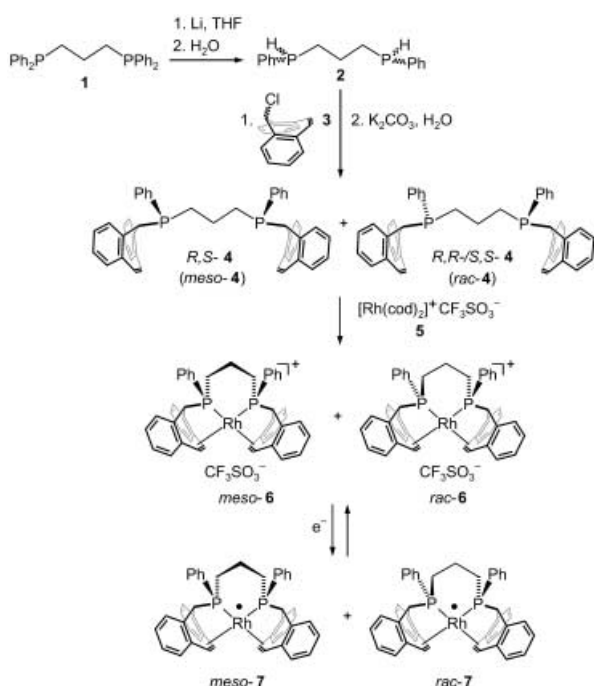
nen( $16\text{e}^-$ )- $\text{d}^8$ -Rhodium(I)-Komplexe planare Strukturen, die reduzierten  $17\text{e}^-$ - $\text{d}^9$ -Rhodium(0)-Komplexe tetraedrisch verzerrte Strukturen begünstigen.

Longato et al.[3] und wir[4] konnten stark tetraedrisch verzerrte  $16\text{e}^-$ -Rhodiumkomplexe wie  $[\text{Rh}(\text{dppf})_2]^+$  (Winkel zwischen den Ebenen aus dem Rhodiumatom und den beiden Donoratomen jedes Chelatliganden:  $\varphi = 49.7^\circ$ ;  $\text{dppf} = 1,1'$ -Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen) oder  $[\text{Rh}(\text{Me trop}^{\text{Ph}})_2]^+$  ( $\varphi = 42.0^\circ$ ;  $\text{trop}^{\text{Ph}} = 5$ -Diphenylphosphanyl-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten) herstellen, aber eine merkliche anodische Verschiebung des Redoxpotentials wurde nicht beobachtet.[5] Die EPR-Spektren dieser Rhodium(0)-Komplexe zeigten, dass das ungepaarte Elektron hauptsächlich am Metallzentrum lokalisiert ist.[3,6]

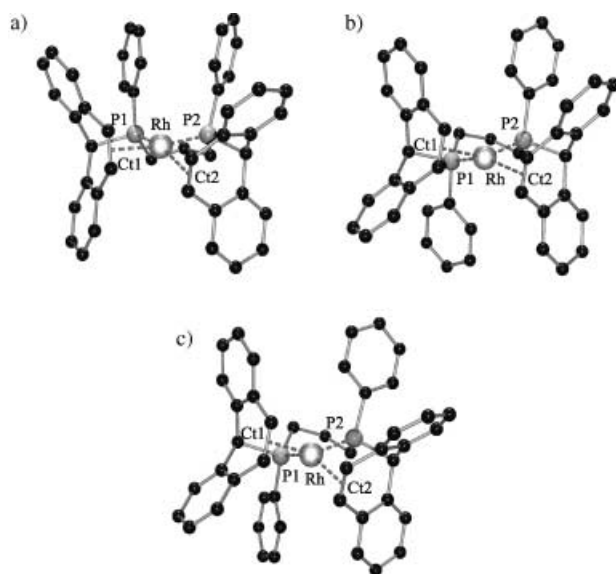
Wir überlegten uns daher ein anderes Experiment, mit dem die Kontrolle des Redoxpotentials gelingen sollte: Eine Destabilisierung der reduzierten Form eines Redoxpaares um die Energie  $E_{\text{t}}^{\text{red}}$  sollte eine kathodische Verschiebung des Redoxpotentials verursachen, d.h.  $|E_{\text{B}}^0| > |E^0|$  (Schema 1, rechts). Für dieses Experiment verwendeten wir die Stereoisomere eines Liganden: Ein Isomer erzwingt eine ungünstige Koordinationssphäre für den reduzierten Metallkomplex, das andere lässt dagegen eine Anpassung der Koordinationssphäre an die elektronisch bevorzugte Struktur bei der Reduktion zu. Strukturmodelle deuteten an, dass die Diastereomere des vierzähligen Bis(trop)-Liganden **4** diese Anforderungen erfüllen könnten. Mit dieser Methode erfährt man direkt den stereochemischen Einfluss auf das Redoxpotential, während elektronische Einflüsse (z.B. verschiedene Donor/Acceptoreigenschaften unterschiedlicher Liganden) minimiert werden.

Die Synthese von **4** ist in Schema 2 gezeigt. Die Reaktion von 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan **1** mit Lithiumsand in THF führt zum Bruch je einer P-Ph-Bindung in beiden  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppen, und nach Hydrolyse wird **2** als Isomerenmischung erhalten.[7] Nachfolgende Umsetzung mit 5-Chlor-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (trop-Cl, **3**) liefert nach alkalischer Aufarbeitung die gewünschte Bis(trop)-Verbindung *R,S*-**4** (*meso*-**4**) und das Racemat aus *R,R*- und *S,S*-**4** (*rac*-**4**) in guten Ausbeuten ( $\approx 70\%$ ). Die Diastereomere *meso*-**4** und *rac*-**4** konnten nicht getrennt werden, sondern wurden direkt mit  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$  in nahezu quantitativer Ausbeute zu der entsprechenden Mischung der diastereomeren Rhodium(I)-Komplexe *meso*-**6** und *rac*-**6** umgesetzt, die als mikrokristalline rote Pulver isoliert wurden. Aus einer ca.  $0.02\text{ M}$  Lösung in THF kristallisierte zunächst reines *rac*-**6** aus, anschließend wurde *meso*-**6** (verunreinigt mit ca.  $10\%$  *rac*-**6**) nach Übersichten der Mutterlauge mit *n*-Hexan erhalten.

Von *rac*-**6** und *meso*-**6** konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden (Abbildung 1a und b und Tabelle 1).[8] Wie geplant ist die Koordinationssphäre im Kation von *rac*-**6** merklich tetraedrisch verzerrt ( $\varphi \approx 30^\circ$ ). Der sechsgliedrige Rh-P-( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>-P-Ring hat hier eine Twist-Konformation, im Kation von *meso*-**6** liegt dieser Ring dagegen in der erwarteten Sesselkonformation vor, in der die Phenylgruppen an P1 und P2 axiale und die sterisch anspruchsvollen Dibenzo[a,d]cycloheptenyl(trop)-Einheiten äquatoriale Positionen einnehmen. Diese Anordnung entspricht eher einer planaren Koordinationssphäre ( $\varphi \approx 19^\circ$ ).[9]



**Scheme 2.** Synthese der Stereoisomere des Bis(tropp)-Liganden **4** und seiner Rhodium(I)/(0)-Komplexe **6** bzw. **7**.



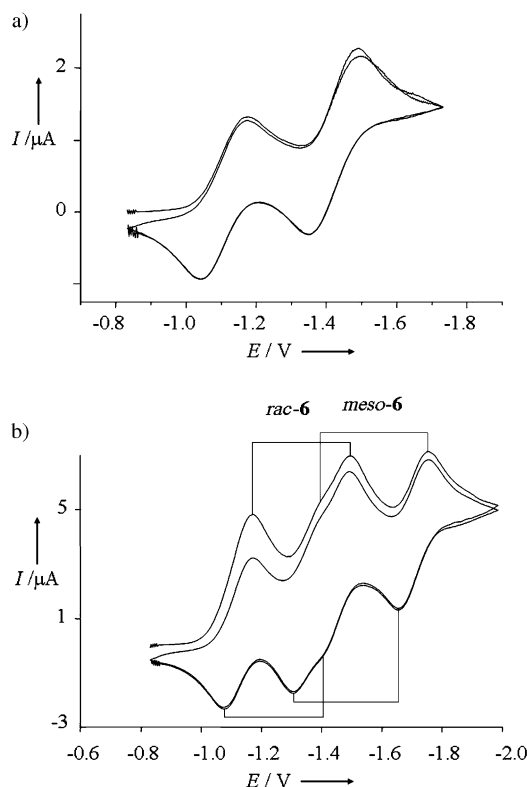
**Abbildung 1.** Strukturen des Kations von *meso*-**6** (a), des *R,R*-konfigurierten Kations von *rac*-**6** (b) sowie des *R,R*-Enantiomers von *rac*-**7** (c).

**Tabelle 1:** Ausgewählte Strukturparameter für *meso*-**6**, *rac*-**6** und *rac*-**7**.

	Rh-P [Å]	Rh-Ct [Å] <sup>[a]</sup>	C=C <sub>trop</sub> [Å]	P1-Rh-P2 [°]	P1-Rh-Ct1 [°] <sup>[a]</sup>	P2-Rh-Ct2 [°] <sup>[a]</sup>	Ct-Rh-Ct [°] <sup>[a]</sup>	φ [°] <sup>[b]</sup>
<i>meso</i> - <b>6</b>	2.242	2.199	1.373	87.1	89.9	90.3	94.5	18.6
<i>rac</i> - <b>6</b>	2.240	2.182	1.383	86.3	91.4	90.9	97.5	26.8
<i>rac</i> - <b>6</b> <sup>[c]</sup>	2.209	2.203	1.395	88.0	91.6	91.5	98.1	32.9
<i>rac</i> - <b>7</b>	2.231	2.084	1.413	88.9	92.0	92.0	102.7	42.7

[a] Ct ist das Zentrum der koordinierten C=C<sub>trop</sub>-Bindung. [b] Der Winkel φ zwischen den Ebenen P1-Rh-Ct1 und P2-Rh-Ct2 ist ein Maß für die tetraedrische Verzerrung. [c] Kristalle von *rac*-**6** enthalten je ein Molekül der beiden Enantiomere in der asymmetrischen Einheit.

Im Cyclovoltammogramm von reinem *rac*-**6** in THF/0.1M *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> werden nur zwei reversible Redoxwellen beobachtet ( $E_{1/2}^1 = -1.11$  V und  $E_{1/2}^2 = -1.42$  V, Abbildung 2a). Eine Mischung von *rac*-**6** und *meso*-**6** in THF zeigt hingegen vier Redoxwellen (Abbildung 2b): *rac*-**6** wird wesentlich



**Abbildung 2.** Cyclovoltammogramme von reinem *rac*-**6** (a) und einer Mischung von *rac*-**6** und *meso*-**6** (b). (0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, THF, *T* = 298 K, Pt-Arbeits Elektrode, Ag/AgCl, *v* = 100 mVs<sup>-1</sup>.)

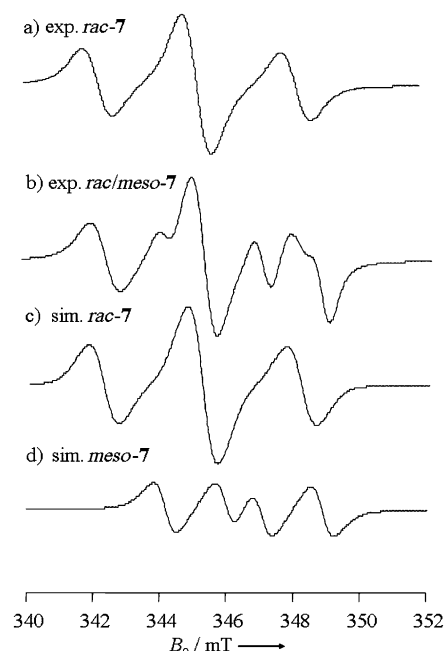
leichter reduziert als *meso*-**6** (*rac*-**6**:  $E_{1/2}^1 = -1.12$  V;  $E_{1/2}^2 = -1.44$  V; *meso*-**6**:  $E_{1/2}^1 = -1.36$  V;  $E_{1/2}^2 = -1.72$  V). Die gleichen Wellenformen und nahezu identische Redoxpotentiale werden im Cyclovoltammogramm einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung beobachtet, sodass Lösungsmittelleffekte als Ursache der unterschiedlichen Potentiale von *rac*-**6** und *meso*-**6** sehr unwahrscheinlich sind. Die kathodische Verschiebung von  $E_{1/2}^1$  für *rac*-**6** um ca. 100 mV gegenüber [Rh(tropp<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Schema 1) wird vermutlich durch den Austausch einer P-Phenylgruppe des tropp<sup>Ph</sup>-Liganden gegen die Alkylkette im Bis(tropp)-Liganden verursacht.<sup>[10]</sup>

Im präparativen Maßstab kann *rac*-**6** mit Natrium oder Natriumnaphthalenid in THF zu *rac*-[Rh(bis(tropp))] (rac-**7**)

reduziert werden. Die neutralen paramagnetischen Komplexe *rac-7/meso-7* werden auch durch Komproportionierung aus *rac-6/meso-6* und den vollständig reduzierten 18e-Rhodatkomplexen  $[\text{Na}(\text{thf})_n]^+ \text{rac/meso-}[\text{Rh}(\text{bis}(\text{tropp}))]^-$  (*rac-8/meso-8*) erhalten.

Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse für *rac-7*,<sup>[8]</sup> das dritte Beispiel für immer noch seltene Rhodium(0)-Einkernkomplexe, ist in Abbildung 1 c gezeigt. Wie bereits beobachtet,<sup>[3,5]</sup> sind die Rh-Ct-Bindungen (Ct = Zentrum der koordinierten C=C-Bindung) in *rac-7* etwas kürzer als in *rac-6*, während die koordinierten C=C<sub>tropp</sub>-Bindungen etwas länger sind. Die Twist-Konformation des zentralen sechsgliedrigen Chelatrings bleibt erhalten, jedoch ist die tetraedrische Verzerrung stärker ausgeprägt und entspricht mit  $\varphi \approx 43^\circ$  derjenigen in *cis*-[Rh(tropp<sup>Ph</sup>)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>.<sup>[5]</sup>

Für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle von *meso-7* wurden nicht erhalten, jedoch gibt das CW-X-Band-EPR-Spektrum in THF Hinweise auf die Struktur. Das EPR-Spektrum von reinem *rac-7* (Abbildung 3 a) zeigt ein Triplett (Intensitätsverhältnis 1:2:1,  $g = 2.0208$ ) mit einer <sup>31</sup>P-Hyperfeinkopplung von  $A_{\text{iso}} = 84$  MHz in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur, die zwei äquivalente Phosphorkerne erwarten lässt. Die Subtraktion des Spektrums von *rac-7* vom Spektrum der Mischung *rac-7/meso-7* (Abbildung 3 b) erlaubt die Bestimmung der EPR-Parameter für *meso-7* (siehe simuliertes Spektrum in Abbildung 3 d).<sup>[11]</sup> Da das *meso*-Diastereomer eine niedrigere Symmetrie hat als *rac-7*, führt die Hyperfeinkopplung mit zwei nichtäquivalenten Phosphorkernen zur Aufspaltung des EPR-Signals zu einem Dublett von Dubletts ( $g = 2.0137$ ,  $A_{\text{iso}}^1 = 81.8$  MHz,  $A_{\text{iso}}^2 = 51.4$  MHz). Eine Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die starre Sesselkonformation des Rh-P-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-P-Chelatrings



**Abbildung 3.** Continuous-Wave (CW)-X-Band-EPR-Spektren: a) reines *rac-7*, b) eine Mischung aus *meso-7* und *rac-7* in THF, c) das simulierte Spektrum von *rac-7* und d) das simulierte Spektrum von *meso-7*. (RT, Modulationsfrequenz 100 kHz, Modulationsamplitude 0.05 mT, Mikrowellenfrequenz 9.76 GHz.)

die bevorzugte tetraedrisch verzerrte Struktur für das d<sup>9</sup>-konfigurierte Radikal *meso-7* nicht zulässt. Stattdessen wird ein Rh-P-Abstand vergrößert, was zwar auch zu einer Absenkung der Energie des SOMOs führt,<sup>[12]</sup> diese Stabilisierung ist jedoch geringer als diejenige durch tetraedrische Verzerrung. Als Ergebnis wird das Potential des Redoxpaares  $[\text{meso-7}]^+ / [\text{meso-7}]^0$  deutlich kathodisch verschoben.

Es ist offenbar schwierig, das Potential von Redoxpaaren mit vierfach koordinierten d<sup>8</sup>-M/d<sup>9</sup>-M-Zentren (M = Rh, Ir, Pt) mit den klassischen Methoden zu beeinflussen, die sich für Komplexe mit Metallen der 4. Periode bewährt haben, d. h. indem man die oxidierte Form (den d<sup>8</sup>-Komplex) durch eine tetraedrische Verzerrung destabilisiert. Andererseits zeigen die hier beschriebenen Experimente (und erste Ergebnisse für M = Ir und Pt),<sup>[13]</sup> dass das Redoxpotential von Komplexen mit späten Übergangsmetallen dadurch gesteuert werden kann, dass die reduzierte Form (der d<sup>9</sup>-Komplex) durch das Erzwingen einer eher planaren Struktur destabilisiert wird.

## Experimentelles

Hier erfolgt eine Kurzbeschreibung der Synthesen, und ausgewählte NMR-Resonanzen von diagnostischem Wert werden aufgeführt. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind bezüglich TMS, <sup>31</sup>P-NMR-Spektren bezüglich 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und <sup>103</sup>Rh-NMR-Spektren bezüglich  $\mathcal{E} = 3.16$  MHz referenziert. Alle Synthesen wurden unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung ist in den Hintergrundinformationen gegeben.

**rac-4/meso-4:** Eine Lösung von **2** (1 g, 3.8 mmol) in Toluol (50 mL) wurde zu einer Lösung von **3** (1.74 g, 7.6 mmol) in Toluol (50 mL) gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei RT wurden 40 mL einer 1 M wässrigen K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Die Mischung wurde 14 h zunächst bei RT gerührt, und anschließend wurde solange unter Rückfluss erhitzt bis die organische Phase gelb wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt, alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde aus 30 mL Ethanol umkristallisiert. So wurden 1.6 g (66 %) *meso-4/rac-4* (1:1) als luftempfindlicher weißer Feststoff erhalten. – Schmp. (Mischung): 162–166 °C. – Nur einige NMR-Signale des *rac-4/meso-4*-Gemischs konnten den Isomeren zugeordnet werden: <sup>1</sup>H-NMR (500.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = 6.92$  (2d, 4H, =CH), 6.86 (2d, 4H, =CH), 4.09 [d, 2H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 5.7 Hz, CHP(*rac*)], 4.08 [d, 2H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 5.7 Hz, CHP(*meso*)], 1.89 [m, 2H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP(*rac*)], 1.80 [m, 2H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP(*meso*)], 1.40 [2 m, 4H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP(*meso* + *rac*)], 1.23 [2 m, 3H, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P(*meso* + *rac*)], 0.97 ppm [m, 1H, PCH<sub>2</sub>-CHH-CH<sub>2</sub>P(*meso*)]. – <sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta = 130.4$  (2d, J<sub>PC</sub> = 1.4 Hz, =CH), 130.1 (2d, J<sub>PC</sub> = 1.4 Hz, =CH), 60.8 (2d, J<sub>PC</sub> = 19.4 Hz, CHP), 29.3–28.9 (4d, J<sub>PC</sub> = 19.4 Hz, PCH<sub>2</sub>), 23.5 ppm (2t, J<sub>PC</sub> = 19.6 Hz, J<sub>PC</sub> = 18.8 Hz, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P). – <sup>31</sup>P-NMR (202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta = -22.6$  (s, *rac*),  $-22.8$  ppm (s, *meso*).

**rac-6/meso-6:** *rac-4/meso-4* (137 mg, 0.2 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von **5** (100 mg, 0.2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) umgesetzt. Nach 20 min Rühren wurde die Lösung auf 20 % ihres Volumens eingeeengt, und *n*-Hexan wurde tropfenweise zugegeben. *rac-6* und *meso-6* fallen dabei als luftstabile orangefarbene mikrokristalline Pulver aus (164 mg, 92 %). Die Diastereomere wurden durch fraktionierende Kristallisation aus THF getrennt. *rac-6* kristallisierte aus einer 0.02 M Lösung zuerst aus, und *meso-6* wurde nach Zusatz von *n*-Hexan zu der Mutterlauge in ca. 90 % Reinheit erhalten. – *rac-6*: Schmp. > 250 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = 7.31$  (m, 4H, =CH), 5.09 (m, 2H, CHP), 2.36 (m, 2H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP), 1.83 (m, 2H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP), 0.82 ppm (m, 2H, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P). – <sup>13</sup>C-NMR (100.7 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):

$\delta = 103.3$  (m,  $^2J_{PC} + ^2J_{P,C} = 5.1$  Hz,  $^1J_{Rh,C} = 6.3$  Hz, =CH), 92.4 (m,  $^2J_{PC} + ^2J_{P,C} = 10.8$  Hz,  $^1J_{Rh,C} = 5.0$  Hz, =CH), 52.9 (m,  $^1J_{PC} + ^3J_{PC} = 18.1$  Hz, CHP), 17.3 (m, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P), 16.0 ppm (m,  $^1J_{PC} + ^3J_{PC} = 38.7$  Hz, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P). –  $^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 80.3$  (d,  $^1J_{Rh,P} = 170$  Hz). –  $^{103}\text{Rh}$ -NMR (12.7 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -330$  (t). – *meso*-**6**: Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = 6.70$  (m, 2H, =CH), 6.57 (m, 2H, =CH), 4.72 (m, 2H, CHP), 2.50 (m, 2H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP), 2.19 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>-CHH-CH<sub>2</sub>P), 1.86 (m, 2H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP), 0.89 ppm (m, 1H, PCH<sub>2</sub>-CHH-CH<sub>2</sub>P). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.7 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = 84.6$  (m,  $^2J_{PC} + ^2J_{P,C} = 10.0$  Hz, =CH), 79.3 (m,  $^2J_{PC} + ^2J_{P,C} = 13.7$  Hz, =CH), 51.2 (m,  $^1J_{PC} + ^3J_{P,C} = 24.4$  Hz,  $^2J_{PC} = 9.0$  Hz, CHP), 21.2 (m,  $^2J_{PC} + ^4J_{P,C} = 37.2$  Hz, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P), 20.5 ppm (m, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P). –  $^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = 72.0$  ppm (d,  $^1J_{Rh,P} = 163$  Hz). –  $^{103}\text{Rh}$ -NMR (12.7 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta = -576$  ppm (t).

*rac*-**8**/*meso*-**8**: Natrium (3 mg, 0.13 mmol) wurde zu einer Suspension von *rac*-**6**/*meso*-**6** (50 mg, 0.056 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Die Mischung wurde 12 h im Ultraschallbad bei  $25^\circ\text{C}$  behandelt, und die entstandene tiefrote Lösung wurde filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen. Dabei wird ein sehr luftempfindliches tiefrotes Pulver erhalten (45 mg, 67%). – *rac*-**8**:  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta = 4.35$  (m, 2H, CHP), 4.20 (m, 2H, =CH), 2.83 (m, 2H, =CH), 1.40 (m, 2H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP), 1.01 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P), 0.81 ppm (m, 2H, PCHH-CH<sub>2</sub>-CHHP). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.7 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta = 57.2$  (m, CHP), 53.7 (m, =CH), 40.3 (d,  $^2J_{PC}$  oder  $^2J_{Rh,C} = 11.1$  Hz, =CH), 25.6 (m, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P), 21.5 ppm (m, PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>P). –  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta = 81.1$  ppm (d,  $^1J_{Rh,P} = 179$  Hz). –  $^{103}\text{Rh}$ -NMR (12.7 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta = -681$  ppm (t). – *meso*-**8**:  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 298 K):  $\delta = 88.1$  (br).

*rac*-**7**: Zu einer Suspension von *rac*-**6** (50 mg, 0.056 mmol) in THF (2 mL) wurde eine Lösung von Natriumnaphthalenid in THF (0.056 M, 0.056 mmol, 1 mL) gegeben. Die entstandene tiefgrüne Lösung wurde filtriert, und alle flüchtigen Bestandteile wurden entfernt. Das tiefgrüne Pulver (40 mg, 93%) wurde mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen. EPR (THF, 298 K):  $g_{\text{iso}} = 2.017$  [t,  $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 84$  MHz].

*rac*-**7**/*meso*-**7**: Ein 1:1-Gemisch von *rac*-**8** und *meso*-**8** (29 mg, 0.024 mmol) wurde in THF (2 mL) mit einem 1:1-Gemisch von *rac*-**6** und *meso*-**6** (20 mg, 0.022 mmol) versetzt. Dabei trat sofort ein Farbumschlag von Rot zu Tiefgrün ein. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde das Produkt als sehr luftempfindliches tiefgrünes Pulver isoliert (40 mg, 93%). *meso*-**7**: EPR (THF, 298 K):  $g_{\text{iso}} = 2.0145$  [dd,  $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 81.8$  MHz,  $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 51.4$  MHz].

Eingegangen am 7. Oktober 2003,

veränderte Fassung am 23. Januar 2004 [Z53027]

**Stichwörter:** Elektrochemie · Phosphanliganden · Redoxchemie · Rhodium · Stereochemie

- [1] a) S. Kapp, T. P. Keenan, X. Zhang, R. Fikar, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3452–3464, zit. Lit.; b) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43–60.
- [2] Für beeindruckende Beispiele dieser Strategie siehe: a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilleh, J.-M. Kern, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3498–3502, zit. Lit.; b) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791–7800.
- [3] B. Longato, R. Coppo, G. Pilloni, R. Corvaja, A. Toffoletti, G. Bandoli, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 710–718.
- [4] S. Deblon, H. Rüegger, H. Schönberg, S. Loss, V. Gramlich, H. Grützmacher, *New J. Chem.* **2001**, *23*, 83–92.

- [5] H. Schönberg, S. Boulmaâz, M. Wörle, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1492–1494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1423–1426.
- [6] S. Deblon, L. Liesum, J. Harmer, H. Schönberg, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 601–611.
- [7] J. Dogan, J. B. Schulte, G. F. Schwegers, S. B. Wild, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 951–957.
- [8] *rac*-**6**-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C<sub>93</sub>H<sub>78</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, monoklin, *P*2(1), *a* = 1334.0(5), *b* = 1830.2(7), *c* = 1793.5(7) pm,  $\beta = 104.191(8)^\circ$ , *V* = 4.25(1) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.463$  mg m<sup>-3</sup>, Kristalldimensionen: 0.15 × 0.15 × 0.20 mm, Diffraktometer: Siemens CCD 1k Flächen-detektor, MoK $\alpha$ -Strahlung, 293 K, Messbereich:  $3.14 < 2\theta < 56.56^\circ$ , 20789 unabhängige Reflexe, 43894 Reflexe  $F > 4\sigma(F)$ ,  $\mu = 0.644$  mm<sup>-1</sup>; Direkte Methoden, Verfeinerung gegen die volle Matrix (gegen  $F^2$ ) mit SHELXTL (Rel. 5.1) und SHELXL-97, 1036 Parameter, *R*1 = 0.0568 und *w*R2 (alle Daten) = 0.1094, max./min. Restelektronendichte: 916/–429 e nm<sup>-3</sup>. – *meso*-**6**: C<sub>53</sub>H<sub>46</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>RhS, monoklin, *P*2(1), *a* = 1109.6(1), *b* = 1841.8(1), *c* = 1189.2(1) pm,  $\beta = 111.523(6)^\circ$ , *V* = 2.2609(3) nm<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.447$  mg m<sup>-3</sup>, Kristalldimensionen: 0.12 × 0.11 × 0.10 mm, Diffraktometer: Stoe IPDS II Image Plate System, MoK $\alpha$ -Strahlung, 293 K, Messbereich:  $3.94 < 2\theta < 55.72^\circ$ , 9377 unabhängige Reflexe, 15169 Reflexe  $F > 4\sigma(F)$ ,  $\mu = 0.55$  mm<sup>-1</sup>; Direkte Methoden, Verfeinerung gegen die volle Matrix (gegen  $F^2$ ) mit SHELXTL (Rel. 5.1) und SHELXL-97, 567 Parameter, *R*1 = 0.0403 und *w*R2 (alle Daten) = 0.0888, max./min. Restelektronendichte: 426/–460 e nm<sup>-3</sup>. – *rac*-**7**-2THF: C<sub>53</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh, monoklin, *P*21/n, *a* = 1318.9(2), *b* = 1889.8(3), *c* = 1807.5(3) pm,  $\beta = 109.857(4)^\circ$ , *V* = 4.237(1) nm<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.392$  mg m<sup>-3</sup>, Kristalldimensionen: 0.08 × 0.14 × 0.27 mm, Diffraktometer: Bruker AXS SMART APEX mit CCD Flächen-detektor, MoK $\alpha$ -Strahlung, 180 K, Phasenübergang bei Temperaturen unterhalb von 180 K, Messbereich:  $3.22 < 2\theta < 56.58^\circ$ , 10510 unabhängige Reflexe, 31246 Reflexe  $F > 4\sigma(F)$ ,  $\mu = 0.521$  mm<sup>-1</sup>; Direkte Methoden, Verfeinerung gegen die volle Matrix (gegen  $F^2$ ) mit SHELXTL (Rel. 5.1) und SHELXL-97; 523 Parameter, *R*1 = 0.0570 und *w*R2 (alle Daten) = 0.1396, max./min. Restelektronendichte: 916/–625 e nm<sup>-3</sup>. CCDC-229384 (*rac*-**6**-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), CCDC-229383 (*meso*-**6**) und CCDC-229385 (*rac*-**7**-2THF) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] Alternativ kann die Verzerrung als Auslenkung von Ct aus der P-Rh-P-Ebene beschrieben werden: *meso*-**6**: 25.1 pm (Ct1), –66.3 pm (Ct2); *rac*-**6**: 81.5 und 78.7 pm (Ct1), –95.4 und –68.2 pm; *rac*-**7**: 100.2 pm (Ct1), –115.3 pm (Ct2).
- [10] Die Redoxpotentiale des P-Biscyclohexyl-substituierten Komplexes [Rh(tropp<sup>cy</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+0/–1</sup> liegen bei  $E_{1/2}^1 = -1.19$  V und  $E_{1/2}^2 = -1.53$  V; S. Deblon, Dissertation, ETH Zürich, **2000**, No. 13920.
- [11] Die EPR-Parameter wurden durch Kleinste-Quadrate-Anpassung an die experimentellen Spektren erhalten (EasySpin: <http://www.esr.ethz.ch>).
- [12] Eine Korrelation der  $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$ -Werte mit den Rh-P-Abständen wurde eindeutig in [Rh(dppf)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> nachgewiesen,<sup>[3]</sup> wo die Rh-P-Abstände in einer invers linearen Beziehung zu den Hyperfeinkopplungen stehen.
- [13] Die entsprechenden Diastereomere von [M{bis(tropp)}] mit M = Ir oder Pt verhalten sich analog zu den hier beschriebenen Komplexen mit M = Rh; C. Laporte, Dissertation, ETH Zürich, **2003**, No. 15137.