

α -Bromacrylonitril (0.77 mmol) liefert in quantitativer Ausbeute **8b**. In Benzol (1 mmol α -Bromacrylnitril und 10 mmol Phenylcyclopropan in 3.7 mL Lösungsmittel) sinkt die Ausbeute auf 85 %. Diese Reaktion eines Allylbromids mit einem Cyclopropan ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie in einer einfachen einstufigen Synthese einen Zugang zu Δ^5 -Hexenylbromiden ermöglicht, welche ihrerseits hervorragende Vorstufen für die Herstellung von fünf- und sechsgliedrigen Ringen durch Radikalreaktionen mit R_3MH ($M = Ge, Sn, Si$) sind.^[11]

Die hier beschriebene neuartige Reaktion für die Allylierung eines Kohlenwasserstoffs (und anderer Substrate) verläuft über eine Radikalkettenreaktion, an der ein Bromradikal beteiligt ist. Diese Reaktion ist deshalb einzigartig, weil sie diese Umwandlung auf umweltfreundliche Weise in nur einem Schritt bewerkstelligt und damit zeigt, daß „grüne Chemie“ nicht notwendigerweise bedeutet, daß bei den Reaktionsausbeuten und Selektivitäten Kompromisse gemacht werden müssen.

Experimentelles

Typischerweise werden der Kohlenwasserstoff, das Allylbromid, der Initiator, das Solvens (falls eingesetzt) und ein HBr-Absangreagens (z.B. K_2CO_3 oder Epoxid) in einen 30-mL-Druckbehälter gegeben. Die resultierende Mischung wird durch einen dreimaligen Gefrier-Abpump-Auftau-Cyclus von Sauerstoff befreit und in ein geheiztes Ölbad plaziert. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert, mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und eingeeignet. Das Rohprodukt wird durch präparative Dünnschicht- oder HPLC-Chromatographie gereinigt. Alle Produkte wurden durch IR-, UV-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch und darüber hinaus elementaranalytisch oder durch HRMS vollständig charakterisiert. Typische Reaktionsbedingungen und Ansatzgrößen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eingegangen am 9. Juli 1998 [Z12122]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 159–161

Stichwörter: Brom • C-C-Kupplung • Radikale • Radikalreaktionen • Reaktionsmechanismen

- [1] S. S. Friedrich, E. C. Friedrich, L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 900; G. A. Russell, K. A. Desmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3139; G. A. Russell in *Free Radicals, Vol I* (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, **1973**, S. 275–331.
- [2] L. Poutsma, *Free Radicals, Vol. II* (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, **1973**, S. 159–229.
- [3] G. F. Meijis, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer Bulletin* **1990**, *24*, 501.
- [4] D. D. Tanner, N. Wada, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2190.
- [5] M. Walbiner, J.-Q. Wu, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 910.
- [6] P. S. Skell, J. G. Traynham, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 160.
- [7] J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw Hill, New York, **1981**, S. 134–146.
- [8] Die Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von Benzylradikalen an substituierte Alkene liegen im Bereich 10^2 – $10^3 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$.^[5] Die Geschwindigkeitskonstanten für die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von Toluol liegt in der Größenordnung $10^5 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (unter Zugrundelegung einer Aktivierungsgenergie von 7.6 kcal/mol⁻¹ und $\lg(A) = 13.5$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)); H. R. Anderson, Jr., H. A. Scherage, E. R. VanArtsdalen, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1258.
- [9] R. J. Kolt, D. D. M. Wayner, D. Griller, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4259.
- [10] K. J. Shea, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6728; D. E. Applequist, L. F. McKenzie, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2262.

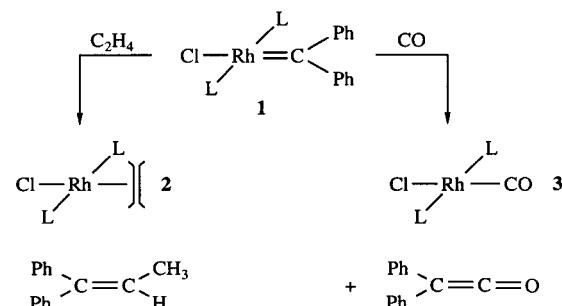
- [11] a) J. Lusztyk, B. Maillard, S. Deycard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3509; b) D. J. Hart, *Science* **1984**, *223*, 883; c) W. R. Dolbier, X. X. Rong, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4824; d) B. Giese, B. Kopping, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 681; e) C. Chatgilialoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188.

Der erstmalige Nachweis bindungsisomerer Keten-Metallkomplexe**

Elke Bleuel, Matthias Laubender, Birgit Weberndörfer und Helmut Werner*

Professor Otto J. Scherer zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei Reaktivitätsstudien der kürzlich von uns synthetisierten Carbenrhodiumkomplexe *trans*-[RhCl(=CR₂)(L)₂] ($R' = Arly$; L = PR₃, AsR₃, SbR₃)^[1] hatten wir gefunden, daß diese mit Olefinen, CO und Isocyaniden erstaunlich leicht unter C-C-Verknüpfung reagieren. Während z.B. aus **1** und Ethen in einer stereospezifisch ablaufenden Reaktion neben **2** ausschließlich 1,1-Diphenylpropen (und nicht 1,1-Diphenylcyclopropan) entsteht (Schema 1), bildet sich bei Einwirkung von CO auf **1** die Carbonylverbindung **3** und Diphenylketen.^[1, 2]



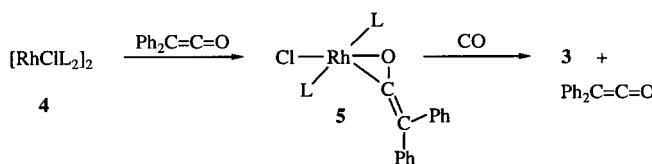
Schema 1. L = PiPr₃.

Da durch Arbeiten von Herrmann, Cutler, Roper und anderen bekannt ist, daß sowohl bei Umsetzungen von Diazoalkanen R_2CN_2 mit Metallcarbynen als auch bei Reaktionen von Metallcarbenen mit CO unter höherem Druck Ketenkomplexe entstehen,^[3] interessierte uns, ob die metallassistierte Bildung von $Ph_2C=C=O$ aus **1** und CO über die Zwischenstufe *trans*-[RhCl(Ph₂C=C=O)(PiPr₃)₂] verläuft. Versuche, eine solche Verbindung nach kontrollierter Zugabe von CO zu einer Lösung von **1** in C₆D₆ oder CDCl₃ spektroskopisch nachzuweisen, schlugen fehl. Wir wählten

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. E. Bleuel, Dipl.-Chem. M. Laubender, Dipl.-Chem. B. Weberndörfer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.

daher einen anderen Syntheseweg für den gesuchten quadratisch-planaren Ketenrhodiumkomplex und setzten die hochreaktive, Chloro-verbrückte Zweikernverbindung **4**^[4] mit Diphenylketen in Benzol um. Bei Raumtemperatur bildet sich dabei sehr rasch der Komplex **5** (Schema 2), der nach



Schema 2. $\text{L} = \text{PiPr}_3$.

Entfernen des Lösungsmittels als rotbrauner Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert wird. Die Koordination des Diphenylketens über die $\text{C}=\text{O}$ - und nicht die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung, die sich bereits aus den spektroskopischen Daten erkennen lässt,^[3c] wird durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 1).^[5] Das Rhodiumatom ist verzerrt

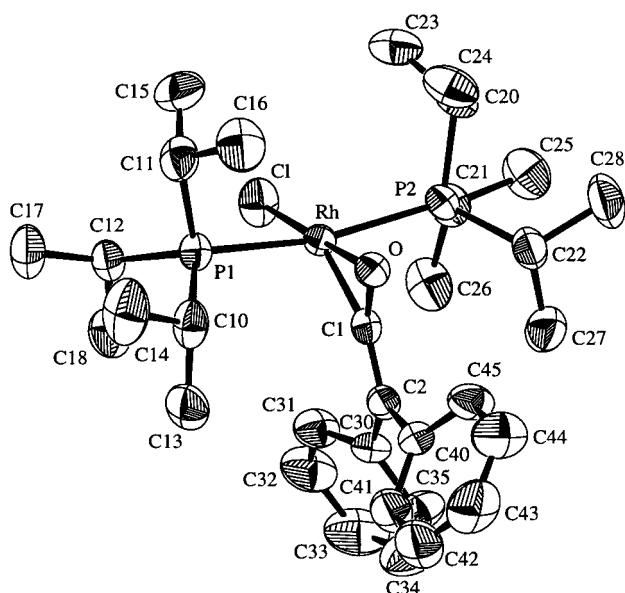
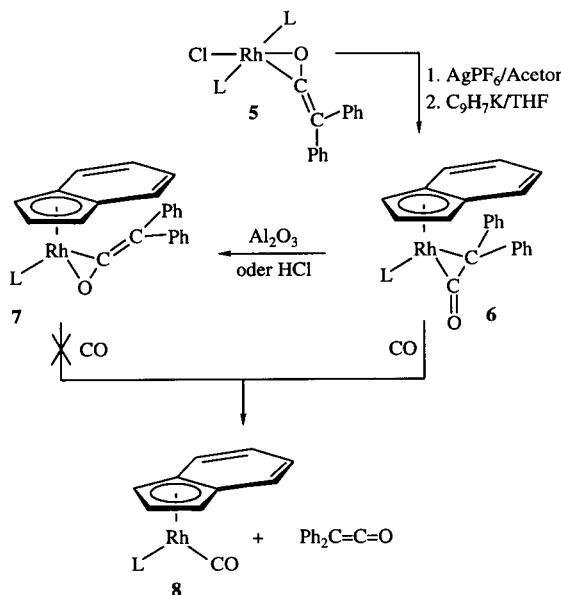


Abbildung 1. Struktur von **5** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh-O 2.090(3), Rh-C1 1.971(4), Rh-Cl 2.298(1), Rh-P1 2.382(1), Rh-P2 2.369(1), Cl-O 1.264(5), C1-C2 1.349(6); P1-Rh-P2 168.41(4), Cl-Rh-O 177.25(9), Cl-Rh-Cl 146.32(1), P1-Rh-Cl 90.02(4), P2-Rh-Cl 90.28(4), P1-Rh-O 88.37(8), P2-Rh-O 90.85(8), Rh-O-C1 66.8(2), Rh-C1-C2 144.0(3), O-C1-C2 138.9(4).

quadratisch-planar koordiniert, wobei der Winkel P1-Rh-P2 mit $168.41(4)^\circ$, vermutlich wegen der Abstoßung der Isopropyl- und Phenylgruppen, erheblich von 180° abweicht. Auffallend ist weiterhin, daß die Bindungsachse Cl-Rh-O ($177.25(9)^\circ$) im Unterschied zur Cl-Rh-C1-Anordnung ($146.32(1)^\circ$) fast linear ist und somit eine unsymmetrische Bindung der $\text{C}=\text{O}$ -Einheit an das Metallzentrum resultiert. Im Vergleich zu anderen $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -Diphenylketenkomplexen^[6] ist der O-C1-Abstand signifikant kürzer, was auf einen relativ geringen π -Rückbindungsanteil vom Rhodiumzentrum in das π^* -Orbital der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung hinweist. Angesichts des elekt-

tronenreichen $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]$ -Fragments ist dieser Befund erstaunlich.

Der Ketenkomplex **5**, der thermisch bemerkenswert stabil ist, reagiert unter Normaldruck mit CO quantitativ zur Carbonylverbindung *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[7] und Diphenylketen. Bei der Umsetzung von **5** mit $\text{C}_9\text{H}_7\text{K}$ in THF tritt keine Substitution des Chlorids gegen Indenyl ein. Der gewünschte Ligandenaustausch lässt sich jedoch erreichen, wenn **5** zuerst mit einem Äquivalent AgPF_6 in Aceton zu einer Zwischenstufe der vermuteten Zusammensetzung *trans*- $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C=O})(\text{PiPr}_3)_2(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ umgesetzt wird, die dann *in situ* mit $\text{C}_9\text{H}_7\text{K}$ zum Indenylkomplex **6** (Schema 3) reagiert. Bei dieser Reaktionsführung beträgt die Ausbeute



Schema 3. $\text{L} = \text{PiPr}_3$.

an isoliertem **6** 86 %. Wie die spektroskopischen Daten belegen, ändert sich überraschenderweise bei der Umsetzung von **5** zu **6** die Koordination des Ketenliganden von $\eta^2(\text{C},\text{O})$ nach $\eta^2(\text{C},\text{C})$. So zeigt das IR-Spektrum von **6** für die $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung eine Bande bei 1777 cm^{-1} (**5**: $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1590 \text{ cm}^{-1}$) und das ^{13}C -NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 227.7$ für das $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ - sowie ein Dublett bei $\delta = 19.5$ für das $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Kohlenstoffatom (**5**: $\delta = 167.4$ (dt) und 123.9 (s)). Die Kristallstrukturanalyse von **6** (Abbildung 2) bestätigt die eingetretene Bindungsisomerisierung. Die C1-C2-Bindung ist länger und die C1-O-Bindung kürzer als in **5**. Der Unterschied in den Rh-C1-Bindungslängen in **5** und **6** ist nur gering, und auch die O-C1-C2-Bindungswinkel in den beiden Komplexen unterscheiden sich nur wenig. Der Indenylligand von **6** ist asymmetrisch (d.h. in Richtung einer η^3 -Koordination) an das Metall gebunden, was auch in anderen Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{RhL}_2]$ und $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{RhL}(\text{L}')]$ bereits beobachtet worden ist.^[8]

Die Verbindung **6** ist thermisch bis 137°C stabil, lagert sich jedoch in Benzol bei Einwirkung von saurem Al_2O_3 oder bei Zugabe einer Lösung von HCl in Benzol sehr rasch in den

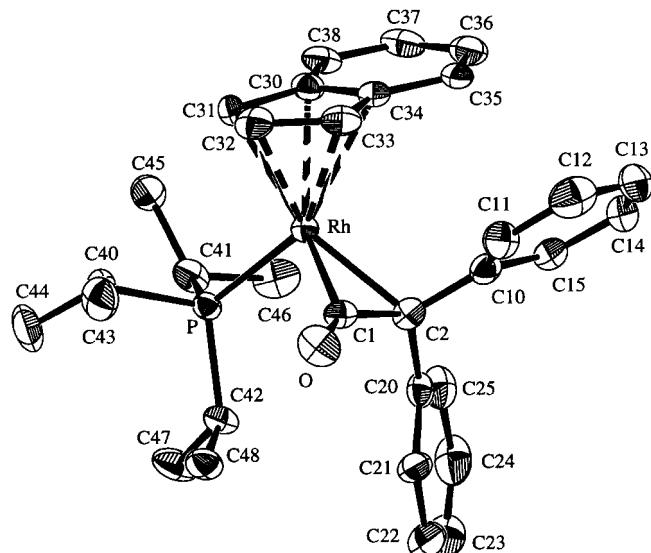
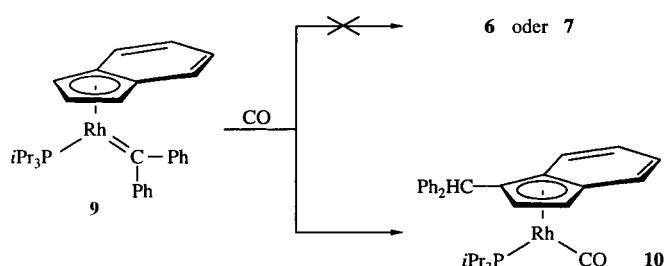


Abbildung 2. Struktur von **6** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh-C1 1.936(5), Rh-C2 2.180(5), Rh-P 2.321(1), Rh-C30 2.461(5), Rh-C31 2.263(5), Rh-C32 2.242(4), Rh-C33 2.271(5), Rh-C34 2.451(5), O-C1 1.208(4), C1-C2 1.467(5); P-Rh-C1 98.1(2), P-Rh-C2 103.9(1), Rh-C1-O 139.6(4), Rh-C2-C1 60.4(2), C1-Rh-C2 41.2(2), O-C1-C2 142.0(5).

isomeren Komplex **7** um. Die Isomerisierung ist sehr gut anhand der Farbänderung von Orangerot nach Orange zu erkennen und wird auch durch die spektroskopischen Daten dokumentiert. Charakteristisch sind die Lage der $\tilde{\nu}(\text{C=O})$ -Bande bei 1598 cm^{-1} (vgl. die für **5** und **6** angegebenen Daten) und die chemische Verschiebung der Signale für die Kohlenstoffatome der C=C=O -Einheit bei $\delta = 223.0$ und 130.2 . Bezuglich der Reaktivität unterscheiden sich **6** und **7** dadurch, daß das $\eta^2(\text{C,C})$ -gebundene Isomer **6** spontan mit CO zur Rhodiumcarbonylverbindung **8** (und Diphenylketen) reagiert, während das $\eta^2(\text{C,O})$ -gebundene Isomer **7** gegenüber CO (Benzol, 25°C , 1 bar, 5 d) völlig inert ist.

Der Versuch, eine der Verbindungen **6** oder **7** durch metallassistierte C-C-Verknüpfung aus dem schon früher von uns isolierten Carbenkomplex **9**^[8d] und CO herzustellen, führte zu einem überraschenden Resultat. Statt einer Verknüpfung der CPh_2 -Einheit mit CO findet nach dem Angriff von CO am Metallzentrum eine Wanderung des Carbens zum Indenylliganden begleitet von einer Insertion in eine C-H-Bindung des Indenyl-Fünfrings statt. Die Struktur von **10** (Schema 4) ist röntgenographisch gesichert.^[9] Der Komplex **9** verhält sich somit völlig verschieden zu dem entsprechenden Cyclopentadienylanalogon $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)]$, das mit CO zu $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)]$ und Diphenylketen reagiert.^[1b]

Mit der Isolierung der Verbindungen **6** und **7** haben wir erstmals den Nachweis erbracht, daß auch bei Keten-Übergangsmetallkomplexen eine Bindungsisosomerie möglich ist. Beispiele für diese Art der Isomerie beschränkten sich bisher vor allem auf Koordinationsverbindungen mit NO_2^- , NCS^- und Triazolderivaten als Liganden,^[10] wobei für die Abschätzung der Stabilität der Isomere das HSAB-Konzept sich als nützlich erwies.^[11] Da nur die Umwandlung von **6** in **7**, nicht jedoch in umgekehrter Richtung gelingt, gehen wir davon aus,



Schema 4.

daß das $\eta^2(\text{C,O})$ -gebundene Isomer thermodynamisch stabiler ist. Wir bemühen uns zur Zeit, nicht nur mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C=O}$ sondern auch mit anderen Ketenen Rhodium- und Iridiumkomplexe unterschiedlicher Konfiguration und Oxidationsstufe des Metalls herzustellen und damit herauszufinden, welche Faktoren die Bevorzugung der $\eta^2(\text{C,O})$ - bzw. der $\eta^2(\text{C,C})$ -Koordination bestimmen.

Experimentelles

5: Eine Lösung von 238 mg (0.26 mmol) **4** in 5 mL Benzol wird mit 88 μL (0.52 mmol) Diphenylketen versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der rotbraune Feststoff zweimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 296 mg (87%); Schmp. 110°C (Zersetzung); IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}(\text{C=C=O}) = 1590 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6):^[12] $\delta = 8.76, 7.66, 7.39-6.98$ (jeweils m, C_6H_5), 2.33 (m, PCHCH_3), 1.19 (dvt, $N = 13.5$, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, PCHCH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 167.4$ (dt, $^1J(\text{Rh,C}) = 19.5$, $^2J(\text{P,C}) = 4.9 \text{ Hz}$, C=C=O), 138.4, 137.6, 130.2, 129.4, 129.1, 128.9, 128.7, 128.3, 127.8, 127.6 (jeweils s, C_6H_5), 123.9 (s, C=C=O), 22.2 (vt, $N = 19.5 \text{ Hz}$, PCHCH_3), 19.6, 19.3 (jeweils s, PCHCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.5$ (d, $^1J(\text{Rh,P}) = 108.3 \text{ Hz}$).

6: Eine Lösung von 117 mg (0.18 mmol) **5** in 10 mL Aceton wird tropfenweise mit einer Lösung von 45 mg (0.18 mmol) AgPF_6 in 10 mL Aceton versetzt. Es tritt eine Farbänderung von Rotbraun nach Orange ein, und ein weißer flockiger Niederschlag von AgCl fällt aus. Nach 5 min Röhren bei Raumtemperatur wird langsam durch Filterflocken filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wird mit 139 mg (0.90 mmol) $\text{C}_6\text{H}_6\text{K}$ versetzt und 30 min gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 mL Pentan extrahiert, der Extrakt durch Filterflocken filtriert und das Filtrat auf ca. 10 mL eingeengt. Nach 12 h Stehen bei 0°C erhält man orangefarbene Kristalle, die isoliert, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 89 mg (86%); Schmp. 137°C (Zersetzung); IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}(\text{C=C=O}) = 1777 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6):^[13] $\delta = 7.59, 7.12-6.75$ (jeweils m, C_6H_5 und H^4-H^7 von Indenyl), 6.07 (dt, $^2J(\text{Rh,H}) = ^3J(\text{H,H}) = 2.8 \text{ Hz}$, H^2 von Indenyl), 4.58 (m, H^1 , H^3 von Indenyl), 1.23 (sept. (br.), $^3J(\text{H,H}) = 7.2 \text{ Hz}$, PCHCH_3), 0.85 (dd, $^3J(\text{P,H}) = 13.4$, $^3J(\text{H,H}) = 7.2 \text{ Hz}$, PCHCH_3); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 227.7$ (dd, $^1J(\text{Rh,C}) = 22.9$, $^2J(\text{P,C}) = 5.1 \text{ Hz}$, C=C=O), 142.3, 140.3, 133.1, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 127.2, 126.0, 125.4, 124.9, 123.8 (jeweils s, C_6H_5), 122.3, 122.2, 119.9, 119.0 (jeweils s, C^4-C^7 von Indenyl), 115.8 (s, C^8 , C^9 von Indenyl), 99.4 (d, $^1J(\text{Rh,C}) = 6.4 \text{ Hz}$, C^2 von Indenyl), 68.5 (s (br.), C^1 , C^3 von Indenyl), 27.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 19.1 \text{ Hz}$, PCHCH_3), 20.2 (s, PCHCH_3), 19.5 (d, $^1J(\text{Rh,C}) = 3.8 \text{ Hz}$, C=C=O); $^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 52.8$ (d, $^1J(\text{Rh,P}) = 197.1 \text{ Hz}$).

7: Eine Lösung von 74 mg (0.13 mmol) **6** in 5 mL Benzol wird mit 833 μL (0.30 mmol) einer 0.36 M Lösung von HCl in Benzol versetzt und 5 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 mL Pentan gelöst und die Lösung 24 h bei 0°C aufbewahrt. Es bilden sich orangefarbene Kristalle, die mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 69 mg (93%); Schmp. 122°C (Zersetzung); IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}(\text{C=C=O}) = 1598 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.89, 7.45-6.66$ (jeweils m, C_6H_5 und H^4-H^7 von Indenyl), 5.85 (m, H^2 von

Indenyl), 5.28, 5.00 (jeweils m, H¹, H³ von Indenyl), 2.23 (m, PCHCH₃), 0.86 (dd, ³J(P,H) = 13.1, ³J(H,H) = 7.2 Hz, PCHCH₃), 0.82 (dd, ³J(P,H) = 14.4, ³J(H,H) = 7.3 Hz, PCHCH₃); ¹³C[¹H]-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 223.0 (dd, ¹J(Rh,C) = 32.6, ²J(P,C) = 7.1 Hz, C=C=O), 141.1, 140.5 (jeweils s, C₆H₅), 130.2 (s, C=C=O), 129.4, 129.2, 129.0, 128.3 (jeweils s, C₆H₅), 128.2 (s, C⁸, C⁹ von Indenyl), 127.6, 127.4, 126.7, 126.6 (jeweils s, C₆H₅), 123.2, 120.5 (jeweils s, C⁴, C⁷ von Indenyl), 104.7 (d, ³J(Rh,C) = 5.7 Hz, C⁵ oder C⁶ von Indenyl), 82.0 (m, C² von Indenyl), 77.4 (s, C⁵ oder C⁶ von Indenyl), 62.9 (d, ¹J(Rh,C) = 9.5 Hz, C¹, C³ von Indenyl), 25.0 (d, ²J(P,C) = 19.1 Hz, PCHCH₃), 19.6, 19.1 (jeweils s, PCHCH₃); ³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 49.8 (d, ¹J(Rh,P) = 162.8 Hz).

10: In eine Lösung von 98 mg (0.18 mmol) **9** in 10 mL Pentan wird bei -78°C 30 s CO eingeleitet. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man eine Farbaufhellung der tiefgrünen Lösung. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 mL einer CO-gesättigten Lösung von Pentan gelöst. Nach 3 d Stehen bei -18°C isoliert man einen orangegelben Feststoff, der mit wenig Pentan bei -10°C gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 81 mg (79%); Schmp. 56°C; IR (C₆H₁₄): ν(CO) = 1944 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.69, 7.24–6.89 (jeweils m, C₆H₅ und H⁴–H⁷ von Indenyl), 6.06 (d, ³J(Rh,H) = 3.2 Hz, CHPh₂), 5.83 (m, H² von Indenyl), 4.82 (d, ²J(Rh,H) = 3.2 Hz, H³ von Indenyl), 1.72 (sept. (br.), ³J(H,H) = 7.2 Hz, PCHCH₃), 0.84 (dd, ³J(P,H) = 14.4, ³J(H,H) = 7.2 Hz, PCHCH₃), 0.81 (dd, ³J(P,H) = 14.0, ³J(H,H) = 7.2 Hz, PCHCH₃); ¹³C[¹H]-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 196.0 (dd, ¹J(Rh,C) = 89.0, ²J(P,C) = 21.6 Hz, RhCO), 144.3, 144.0, 130.4, 128.9, 128.5, 128.1, 126.5, 126.4 (jeweils s, C₆H₅), 122.9, 121.2 (jeweils s, C⁴, C⁷ von Indenyl), 119.3 (s, C⁸ oder C⁹ von Indenyl), 118.6 (s, C⁵ oder C⁶ von Indenyl), 117.6 (s, C⁸ oder C⁹ von Indenyl), 117.3 (s, C⁵ oder C⁶ von Indenyl), 98.5 (dd, ²J(Rh,C) = 5.2, ³J(P,C) = 1.7 Hz, CHPh₂), 97.3 (dd, ¹J(Rh,C) = 13.0, ²J(P,C) = 3.8 Hz, C¹ von Indenyl), 72.3 (d, ¹J(Rh,C) = 3.3 Hz, C² von Indenyl), 51.0 (d, ¹J(Rh,C) = 1.5 Hz, C³ von Indenyl), 28.0 (d, ¹J(P,C) = 21.2 Hz, PCHCH₃), 19.8, 19.7 (jeweils s, PCHCH₃); ³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 74.3 (d, ¹J(Rh,P) = 194.7 Hz).

Eingegangen am 31. August 1998 [Z12352]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 156–159

Stichwörter: Bindungsisomerie • Carbenkomplexe • Indenylkomplexe • Ketenkomplexe • Rhodium

- [1] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1480–1482; b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331–336.
- [2] H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1375–1384.
- [3] Übersichten: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 855–868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 800–813; b) M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121–198; c) G. L. Geoffroy, S. L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 1–83.
- [4] a) Isolierung: H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407; b) Strukturanalyse: P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927–1929.
- [5] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: **5:** Kristalle aus Pentan bei 0°C, C₃₂H₅₂ClOP₂Rh (653.04); Kristallabmessungen 0.2 × 0.15 × 0.1 mm³; triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2), *a* = 8.7233(4), *b* = 11.0994(8), *c* = 18.725(1) Å, *α* = 93.249(5), *β* = 103.280(5), *γ* = 107.901(6)°, *Z* = 2, *V* = 1663.2(2) Å³, *ρ*_{ber.} = 1.304 g cm⁻³; *T* = 293(2) K; *2θ* = 48°; 5595 gemessene Reflexe; davon 5207 unabhängig (*R*_{int} = 0.0227), 4037 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Zirconiumfilter (Faktor 15.4); Lp- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ-Scan, min. Transmission 94.56%); Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren; *R*₁ = 0.0398, *wR*₂ = 0.0729 (für 4037 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)), *R*₁ = 0.0626, *wR*₂ = 0.0859 (für alle 5207 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 15.04; max./min. Restelektronendichte +0.349–0.343 e Å⁻³. – **6:** Kristalle aus Pentan bei 0°C, C₃₂H₃₈OPRh (572.50); Kristallabmessungen 0.4 × 0.3 × 0.2 mm³; monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), *a* = 9.753(3), *b* = 13.384(4), *c* = 20.914(6) Å, *β* =

95.998(14)°, *Z* = 4, *V* = 2714.9(14) Å³, *ρ*_{ber.} = 1.401 g cm⁻³; *T* = 173(2) K; *2θ* = 50°; 3569 gemessene Reflexe; davon 3473 unabhängig (*R*_{int} = 0.0328), 2619 beobachtet (*I* > 2σ(*I*)); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Zirconiumfilter (Faktor 16.4); Lp- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ-Scan, min. Transmission 96.85%); Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren; *R*₁ = 0.0348, *wR*₂ = 0.0604 (für 2619 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)), *R*₁ = 0.0602, *wR*₂ = 0.0683 (für alle 3473 Datenreflexe); Reflex-Parameter-Verhältnis 10.24; max./min. Restelektronendichte +0.239–0.240 e Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102818 and -102919“ (**5** bzw. **6**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [6] a) S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1173–1178; b) R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, G. Huttner, L. Zsolnai, L. Dahlenburg, U. Behrens, T. Sielisch, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 397–410; c) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, O. Steigelmänn, J. Riede, *Organometallics* **1992**, *11*, 1167–1176; d) A. Antíñolo, A. Otero, M. Fajardo, C. Lopez-Mardomingo, D. Lucas, Y. Mugnier, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 55–72; e) D. B. Grotjahn, H. C. Lo, *Organometallics* **1995**, *14*, 5463–5465; f) R. Flügel, O. Gevert, H. Werner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 405–410.
- [7] a) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834; b) K. Wang, G. P. Rosini, S. P. Nolan, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5082–5088.
- [8] a) G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, V. S. Khandkarova, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 243–247; b) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 671–672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 648–649; c) T. B. Marder, J. C. Calabrese, D. C. Roe, T. H. Tulip, *Organometallics* **1987**, *6*, 2012–2014; d) E. Bleuel, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1996**.
- [9] M. Laubender, Dissertation, Universität Würzburg, **1998**.
- [10] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. 7.
- [11] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539; b) H. Werner, *Chem. Unserer Zeit* **1967**, *1*, 135–139; c) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587; R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643–648.
- [12] Verwendete Abkürzungen: vt = virtuelles Triplet, dvt = Dublett von virtuellen Triplets, *N* = ³J(P,H) + ⁵J(P,H) oder ¹J(P,C) + ³J(P,C).
- [13] Zur Numerierung der Indenyl-Kohlenstoffatome (und der zugehörigen H-Atome) siehe Formel **A**.

