

Metallacycloalkane, V¹⁾

Darstellung eines Rhodacycloheptans durch oxidative Kopplung von 3,3-Dimethylcyclopropen an Rhodium(I)-Komplexe

Bekir Cetinkaya, Paul Binger* und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Eingegangen am 22. Februar 1982

Aus Tris(triphenylphosphan)rhodium-chlorid oder Carbonylbis(triphenylphosphan)rhodium-chlorid und 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) ist das Rhodacycloheptan-Derivat **2** leicht und in guten Ausbeuten zugänglich. Spektroskopische Daten wie auch eine Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß **2** monomer ist und eine *syn,anti,syn*-Struktur besitzt. Mit CO wird der Kohlenwasserstoffrest von **2** unter Bildung des Hexamethyl-tris- σ -homobenzols (**5**) und des Hexamethyl-tris- σ -homotropens (**4**) im Verhältnis 1:4 abgespalten. Von **4** wird die Röntgenstrukturanalyse angegeben.

Metallacycloalkanes, V¹⁾

Preparation of a Rhodacycloheptane by Oxidative Coupling of 3,3-Dimethylcyclopropene to Rhodium(I) Complexes

The rhodacycloheptane derivative **2** is easily prepared in good yields from tris(triphenylphosphane)rhodium chloride or carbonylbis(triphenylphosphane)rhodium chloride and 3,3-dimethylcyclopropene. Spectroscopic data and an X-ray analysis show that **2** is monomeric and has a *syn,anti,syn* structure. The hydrocarbon group of **2** is eliminated by reaction of **2** with CO to give hexamethyl-tris- σ -homobenzene (**5**) and hexamethyl-tris- σ -homotropone (**4**) in a ratio of 1:4. The X-ray structure of **4** is also given.

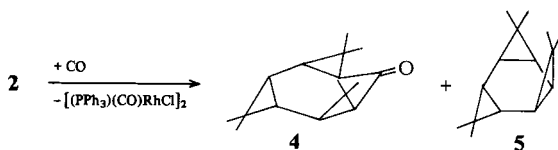
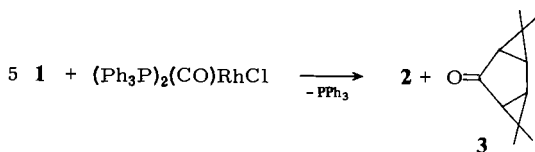
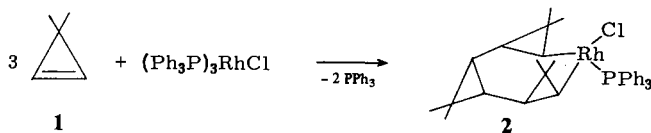
Vor einiger Zeit ist es uns gelungen, 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) wie auch andere, in 3-Stellung dialkylierte Cyclopropene metallkatalysiert zu cyclooligomerisieren^{2,3}. In Anwesenheit von Kohlenmonoxid konnten dabei cyclische Ketone gewonnen werden^{4,5}. Als Katalysatoren eignen sich vor allem Nickel(0)- und Palladium(0)-Verbindungen. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die quantitative Darstellung des Hexamethyl-tris- σ -homobenzols (**5**)⁶ und des Hexamethyl-tris- σ -homotropens (**4**)⁴ an Triisopropylphosphan-haltigen Palladium(0)-Katalysatoren.

Als Reaktionsweg für diese katalysierten Cyclooligomerisierungen von **1** haben wir einen stufenweisen Mechanismus über Metallacyclopentan-, Metallacycloheptan- und Metallacyclononan-Derivate als Zwischenprodukte formuliert². Mit der Darstellung von Nickela- und Palladacyclopentan-Derivaten^{7,8,1)} bzw. von einem Palladacyclononan-Derivat¹⁾ aus **1** und Metall(0)-Verbindungen konnten konkrete Hinweise für das Auftreten derartiger Zwischenstufen gefunden werden.

Im Folgenden beschreiben wir nun die erstmalige Darstellung eines Metallacycloheptans durch oxidative Addition von **1** an eine Rhodium(I)-Verbindung, um zu bele-

gen, daß siebengliedrige Metallcarbocyclen aus **1** und einer niederwertigen Metallverbindung gewonnen werden können.

Tris(triphenylphosphan)rhodium-chlorid wie auch *trans*-Carbonylbis(triphenylphosphan)rhodium-chlorid reagieren mit 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) bei Raumtemperatur bereitwillig unter Verdrängung von zwei bzw. einem mol Triphenylphosphan und CO zum Rhodacycloheptanderivat **2**. Kohlenmonoxid findet sich in Form des Cyclopentanonderivates **3** wieder, was auf einen stufenweisen Ablauf der Reaktion deutet. In einer Nebenreaktion bilden sich aus **1** Oligomere unbekannter Struktur, die im Reaktionsmedium (Toluol, Dichlormethan) nur teilweise löslich sind. **2** wird nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂ als rote Kristalle in 71% bzw. 43% Ausbeute gewonnen, die noch $\frac{1}{2}$ mol Dichlormethan gebunden enthalten.



2 ist in Lösung wie auch im festen Zustand monomer. Der luft- und feuchtigkeitsempfindliche Komplex zersetzt sich oberhalb 150 °C und ist in halogenhaltigen und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich. Seine Struktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Hiernach liegt erstmals ein angenähert tetraedrischer Rhodium(III)-Komplex (d^6) der Koordinationszahl 4 vor, in dem das Metall in einen siebengliedrigen Ring eingebunden ist. Bisher sind 4–5gliedrige Metallacyclen mit Rh–C- σ -Bindungen strukturechemisch charakterisiert^{9–11}).

Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1$ mit $a = 10.681(2)$, $b = 14.299(2)$, $c = 11.482(2)$ Å; $\beta = 109.28(1)^\circ$, $V = 1655.31 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_c = 1.3841 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Gesamtzahl Reflexe 3752, davon beobachtet 3020 (2σ), Parameterzahl 361, $R = 0.076$, $R_w = 0.085$ (1 Molekül Lösungsmittel (CH₂Cl₂) fehlgeordnet, lokalisiert)*).

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50162, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Hinterlegungsnummer gilt auch für **4**.

Tab. 1. Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) von 2

Rh-C1	2.437(3)	C1-Rh-C1	137.3(4)	C6-C9-C91	124(1)
Rh-P	2.182(2)	C1-Rh-C6	133.5(4)	C6-C9-C92	118(1)
Rh-C1	1.991(1)	C1-Rh-P	108.8(1)	C91-C9-C92	108(1)
Rh-C6	2.05(1)	C1-Rh-P	91.6(4)	C5-C6-Rh	107.3(8)
C1-C2	1.54(2)	C1-Rh-C6	81.0(5)	C9-C6-Rh	120.0(9)
C1-C7	1.54(2)	C6-Rh-P	90.9(3)	Rh-P-C11	114.1(4)
C2-C7	1.54(2)	Rh-C1-C2	107.8(8)	Rh-P-C21	112.3(4)
C7-C71	1.50(2)	Rh-C1-C7	115.9(9)	Rh-P-C31	116.6(3)
C7-C72	1.67(2)	C1-C2-C7	60.1(8)	P-C11-C12	120(1)
C2-C3	1.50(2)	C2-C7-C71	122(1)	C11-C12-C13	117(1)
C3-C4	1.57(2)	C2-C7-C72	109(1)	C12-C13-C14	119(2)
C3-C8	1.53(2)	C1-C7-C71	122(1)	C13-C14-C15	123(2)
C4-C8	1.53(2)	C1-C7-C72	110(1)	C14-C15-C16	119(2)
C8-C81	1.56(2)	C71-C7-C72	120(1)	C15-C16-C11	119(1)
C8-C82	1.49(2)	C1-C7-C2	60.1(8)	C16-C11-C12	123(1)
C4-C5	1.51(2)	C2-C1-C7	59.8(8)	C16-C11-P	117(1)
C5-C6	1.51(2)	C1-C2-C3	117(1)	C11-P-C21	104.4(5)
C5-C9	1.51(2)	C2-C3-C4	117(1)	P-C21-C22	122.4(9)
C6-C9	1.49(2)	C2-C3-C8	119(1)	C21-C22-C23	120(1)
C9-C91	1.58(2)	C3-C4-C8	59.1(8)	C22-C23-C24	123(2)
C9-C92	1.45(2)	C3-C8-C4	61.7(7)	C23-C24-C25	119(2)
P-C11	1.90(1)	C3-C8-C81	116(1)	C24-C25-C26	122(1)
C11-C12	1.32(2)	C3-C8-C82	124(1)	C26-C21-C22	116(1)
C12-C13	1.41(2)	C4-C8-C81	115(1)	C26-C21-P	121.4(9)
C13-C14	1.41(2)	C4-C8-C82	118(1)	C21-P-C31	106.2(6)
C14-C15	1.28(2)	C81-C8-C82	113(1)	P-C31-C32	117(1)
C15-C16	1.43(2)	C3-C4-C5	122(1)	C31-C32-C33	117(2)
C16-C11	1.37(2)	C8-C4-C5	121(1)	C32-C33-C34	114(2)
P-C21	1.76(1)	C4-C5-C6	116(1)	C33-C34-C35	120(2)
C21-C22	1.49(2)	C4-C5-C9	122(1)	C34-C35-C36	126(2)
C22-C23	1.41(2)	C5-C6-C9	60.7(8)	C35-C36-C31	124(2)
C23-C24	1.32(3)	C6-C5-C9	59.1(7)	C36-C31-C32	120(1)
C24-C25	1.47(2)	C5-C9-C91	120(1)	C36-C31-P	123(1)
C25-C26	1.38(2)	C5-C9-C92	120(1)	C31-P-C11	102.0(7)
C26-C21	1.43(2)				
P-C31	1.82(1)				
C31-C32	1.50(3)				
C32-C33	1.43(2)				
C33-C34	1.65(3)				
C34-C35	1.15(3)				
C35-C36	1.36(2)				
C36-C31	1.32(3)				

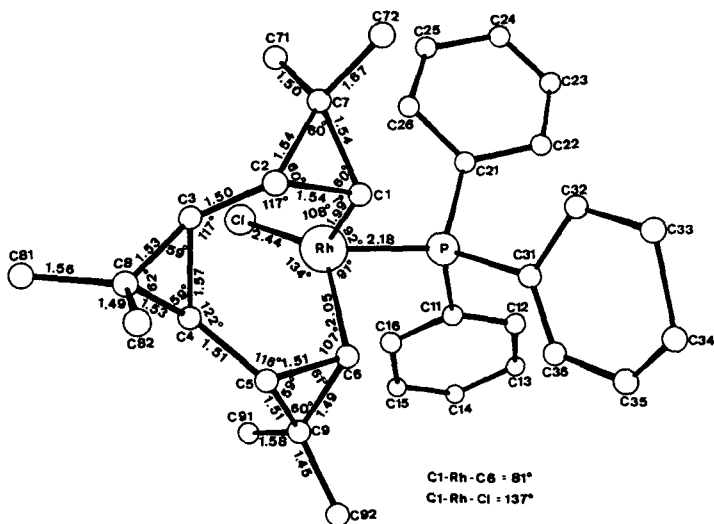


Abb. 1. Molekülstruktur von 2

Tab. 2. Lageparameter sowie thermische Parameter von **2**

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
RH	0.2911(1)	0.2522(2)	0.1428(1)	0.031	0.035	0.028	-0.001	0.008	-0.002
P	0.4857(2)	0.2509(6)	0.2858(1)	0.030	0.041	0.032	-0.001	0.012	0.001
CL	0.3213(2)	0.2496(7)	-0.0585(2)	0.067	0.072	0.038	0.002	0.024	-0.004
C1	0.2201(12)	0.3403(7)	0.2397(10)	0.055	0.026	0.044	-0.006	0.009	-0.005
C2	0.0723(11)	0.3567(8)	0.1673(11)	0.038	0.034	0.057	-0.005	0.016	-0.004
C3	0.0160(9)	0.3070(7)	0.0467(10)	0.028	0.028	0.051	0.004	0.012	-0.001
C4	0.0196(10)	0.1972(7)	0.0506(10)	0.032	0.034	0.047	0.005	0.008	-0.002
C5	0.0752(10)	0.1435(7)	0.1699(10)	0.029	0.034	0.047	-0.006	0.005	0.003
C6	0.2207(9)	0.1567(7)	0.2391(11)	0.020	0.038	0.054	-0.005	0.007	0.007
C7	0.1750(12)	0.4359(7)	0.1791(12)	0.049	0.025	0.068	-0.003	0.013	-0.009
C8	-0.1117(8)	0.2504(23)	0.0212(9)	0.030	0.039	0.064	0.001	0.009	0.000
C9	0.1722(11)	0.0639(7)	0.1837(11)	0.034	0.032	0.058	-0.003	0.011	0.005
C11	0.5919(11)	0.1462(7)	0.2784(11)	0.044	0.032	0.065	0.006	0.036	0.010
C12	0.7065(13)	0.1326(12)	0.3672(12)	0.049	0.079	0.053	0.020	-0.001	0.007
C13	0.7819(15)	0.0542(11)	0.3557(16)	0.056	0.068	0.091	0.028	0.011	0.009
C14	0.7357(14)	-0.0027(9)	0.2501(12)	0.068	0.045	0.056	0.017	0.019	0.006
C15	0.6247(15)	0.0120(10)	0.1648(16)	0.066	0.048	0.094	0.023	0.035	-0.004
C16	0.5499(11)	0.0929(9)	0.1736(11)	0.038	0.052	0.053	0.005	0.014	-0.010
C21	0.5826(10)	0.3483(8)	0.2762(9)	0.032	0.039	0.033	0.000	0.001	-0.006
C22	0.7087(13)	0.3727(11)	0.3762(14)	0.045	0.067	0.073	-0.015	-0.003	0.003
C23	0.7900(15)	0.4448(11)	0.3573(14)	0.059	0.071	0.071	-0.025	0.006	-0.006
C24	0.7549(14)	0.4984(11)	0.2582(17)	0.050	0.070	0.112	-0.019	0.039	-0.015
C25	0.6293(15)	0.4779(9)	0.1592(13)	0.070	0.052	0.058	-0.008	0.025	0.003
C26	0.5450(14)	0.4083(9)	0.1704(12)	0.074	0.043	0.051	-0.012	0.019	0.002
C31	0.4877(9)	0.2464(24)	0.4449(9)	0.033	0.080	0.036	0.012	0.011	-0.003
C32	0.4852(14)	0.3378(14)	0.5070(13)	0.049	0.141	0.052	-0.004	0.015	-0.048
C33	0.4737(15)	0.3342(19)	0.6270(14)	0.052	0.226	0.052	0.014	0.013	-0.053
C34	0.4702(12)	0.2271(11)	0.6794(12)	0.041	0.098	0.056	0.004	0.012	0.017
C35	0.4745(14)	0.1643(18)	0.6188(14)	0.042	0.210	0.049	0.014	0.017	0.022
C36	0.4813(12)	0.1678(13)	0.5027(12)	0.031	0.136	0.045	-0.006	0.006	0.031
C71	0.2076(14)	0.4701(8)	0.0700(14)	0.057	0.034	0.089	-0.002	0.030	0.022
C72	0.1593(15)	0.5120(11)	0.2843(17)	0.060	0.054	0.120	0.001	0.015	-0.046
C81	-0.2029(13)	0.2468(21)	-0.1161(13)	0.065	0.043	0.087	0.026	-0.022	0.017
C82	-0.1867(11)	0.2433(23)	0.1094(13)	0.038	0.043	0.107	0.003	0.039	0.005
C91	0.1986(12)	0.0230(9)	0.0661(13)	0.044	0.044	0.078	-0.007	0.026	-0.002
C92	0.1736(15)	-0.0129(9)	0.2669(12)	0.077	0.041	0.056	0.009	0.028	0.012

Wie im Tropiliden¹²⁾ und verwandten Verbindungen¹³⁾ liegt **2** in der Wannenform vor, wobei sich relativ kurze transannulare Metall-Kohlenstoff-Abstände (Rh – C3: 2.88 Å, Rh – C4: 2.85 Å) ergeben. Als bestmögliche Anordnungsform der anellierten Dreiringe verbleibt dabei die *syn,anti,syn*-Konfiguration, da eine *all-syn*-Konfiguration unter vorgegebenen Winkeln am Rhodium zu kurzen Kontaktabständen zwischen Chlor und C8 führen würde. Bemerkenswert erscheinen die Koordinationswinkel am Metall. Während der Winkel Cl – Rh – P (108.8°) nahe am tetraedrischen Idealwert liegt, betragen die Winkel C – Rh – P etwa 90°, der Winkel C1 – Rh – C6 lediglich 81°. In dieser Anordnung ergibt sich ein nicht bindender Abstand C1 – C6 von 2.62 Å, der um 0.7 Å geringer als die Summe der van der Waals-Radien beider C-Atome und noch

Tab. 3. Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) von 4

C8-O1	1.195(6)	C7-C8-C9	113.6(3)	C2-C4-C3	59.1(2)
C8-C7	1.503(5)	C7-C8-O1	123.3(4)	C3-C2-C4	59.3(2)
C8-C9	1.495(5)	C9-C8-O1	123.1(4)	C2-C3-C13	119.0(3)
C7-C6	1.527(5)	C8-C7-C5	116.7(3)	C2-C3-C14	116.5(3)
C7-C5	1.505(5)	C7-C5-C4	121.2(3)	C4-C3-C13	118.9(3)
C5-C6	1.533(5)	C5-C4-C2	122.9(3)	C4-C3-C14	117.3(3)
C5-C4	1.501(5)	C4-C2-C1	123.6(3)	C13-C3-C14	113.9(3)
C4-C2	1.546(5)	C2-C1-C9	121.2(3)	C3-C4-C5	121.2(3)
C4-C3	1.510(5)	C1-C9-C8	116.8(3)	C4-C5-C6	120.3(3)
C2-C3	1.507(5)	C1-C9-C10	60.1(2)	C5-C6-C7	60.3(2)
C2-C1	1.492(5)	C1-C10-C9	60.6(2)	C6-C7-C8	123.3(4)
C1-C9	1.540(5)	C9-C1-C10	59.3(2)	C6-C7-C5	60.7(2)
C1-C10	1.532(5)	C1-C10-C16	119.9(3)	C6-C5-C7	58.9(2)
C9-C10	1.520(5)	C1-C10-C15	115.4(3)	C5-C6-C11	120.3(3)
C3-C13	1.499(6)	C16-C10-C15	114.0(3)	C5-C6-C12	115.0(3)
C3-C14	1.515(6)	C15-C10-C9	115.3(4)	C7-C6-C11	122.3(3)
C6-C11	1.469(6)	C16-C10-C9	121.5(3)	C7-C6-C12	114.9(3)
C6-C12	1.530(5)	C1-C2-C3	122.5(3)	C11-C6-C12	113.9(3)
C10-C15	1.522(6)	C2-C3-C4	61.7(2)		
C10-C16	1.469(6)				

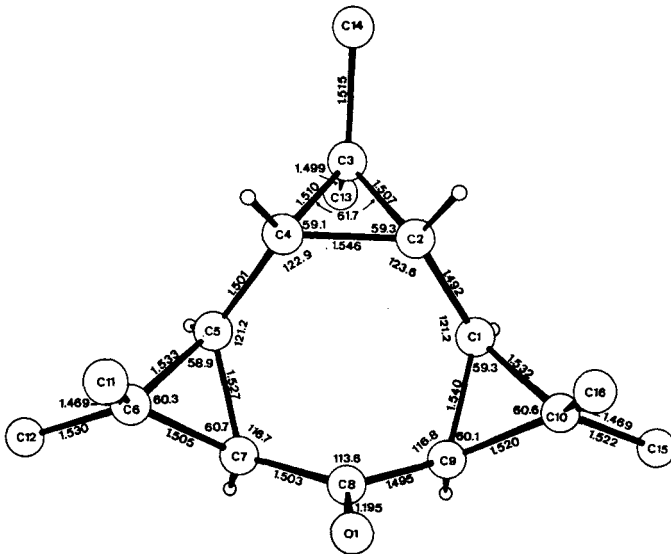


Abb. 2. Molekülstruktur von 4

um 0.4 Å geringer als der vergleichbare transannulare Abstand C2–C5 ist. Eine mögliche Wechselwirkung zwischen beiden Atomen ist hierdurch bereits angezeigt.

Vorgegeben durch die gleichsinnige Anordnung der Phenylringe am Phosphor zeigt das Molekül im Kristallverband Chiralität. Mit 2.18 Å liegt der Abstand Rhodium-Phosphor unterhalb der Summe der kovalenten Radien beider Elemente und weist damit auf einen hohen Rückbindungsanteil vom Rhodium zum Phosphor hin. Innerhalb der vorgegebenen Genauigkeit liegen keine weiteren ungewöhnlichen Abstände und Winkel im Molekül vor.

Mit der Struktur im kristallisierten Zustand steht das H-NMR-Spektrum von 2 in Einklang. Als charakteristische Bestandteile treten hier vier Methylsignale im Intensi-

tätsverhältnis 2:1:1:2 und ein Doppeldublett ($J_{\text{Rh,H}}$ und $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz) für die beiden zum Metall benachbarten Dreiringprotonen auf.

Die Rhodacyclononan-Einheit von **2** besitzt die gleiche Struktur wie das aus **1** und CO an Palladium(0)-Katalysatoren erhältliche *syn,anti,syn*-Homotroponderivat **4**⁴⁾.

Kristalldaten: Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 8.954$ (5), $b = 14.458$ (4), $c = 6.074$ (3) Å, $\alpha = 97.66$ (3), $\beta = 108.98$ (5), $\gamma = 74.67$ (3)°, $V = 716.08$ Å³, $Z = 2$, $d_c = 1.077$ g · cm⁻³. Gesamtzahl Reflexe 2672, davon beobachtet 1694 (2σ), Parameterzahl 250, $R = 0.0880$, $R_w = 0.0999$.

Tab. 4. Lageparameter sowie thermische Parameter von **4**

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
O1	0.6104(4)	0.3153(2)	0.1073(8)	0.103	0.050	0.264	0.000	0.112	0.034
C1	0.4474(4)	0.1626(2)	0.3001(6)	0.041	0.037	0.059	-0.009	0.012	0.003
C2	0.2996(3)	0.1868(2)	0.0951(6)	0.038	0.031	0.062	-0.011	0.008	0.001
C3	0.1306(4)	0.2179(2)	0.1177(6)	0.038	0.036	0.077	-0.014	0.013	0.002
C4	0.1972(3)	0.2903(2)	0.0437(6)	0.039	0.031	0.056	-0.010	0.007	0.004
C5	0.2356(3)	0.3760(2)	0.1996(6)	0.040	0.034	0.054	-0.009	0.008	-0.001
C6	0.2836(4)	0.4546(2)	0.1100(6)	0.046	0.032	0.069	-0.014	0.009	0.001
C7	0.4087(4)	0.3901(2)	0.2921(6)	0.045	0.032	0.066	-0.013	0.008	-0.006
C8	0.5399(4)	0.3096(2)	0.2397(7)	0.039	0.042	0.107	-0.018	0.020	-0.001
C9	0.5764(4)	0.2224(2)	0.3728(6)	0.039	0.037	0.074	-0.009	0.002	-0.005
C10	0.6150(4)	0.1211(2)	0.2660(6)	0.037	0.034	0.073	-0.008	0.010	-0.002
C11	0.2875(5)	0.4482(3)	-0.1315(8)	0.085	0.068	0.084	-0.037	0.021	0.005
C12	0.2213(4)	0.5567(2)	0.2002(8)	0.054	0.031	0.112	-0.008	0.009	-0.002
C13	0.1100(4)	0.2303(2)	0.3559(7)	0.059	0.057	0.089	-0.013	0.030	0.009
C14	0.0007(4)	0.1774(2)	-0.0672(8)	0.042	0.055	0.102	-0.024	0.013	-0.003
C15	0.7295(4)	0.0459(2)	0.4354(8)	0.052	0.045	0.090	-0.002	0.002	0.004
C16	0.6303(4)	0.1034(2)	0.0297(8)	0.048	0.059	0.095	-0.016	0.023	-0.001
H1	0.4359(31)	0.1397(18)	0.4359(44)	0.025					
H2	0.3084(31)	0.1466(18)	-0.0672(45)	0.026					
H4	0.1632(31)	0.3042(18)	-0.1231(45)	0.024					
H5	0.1803(35)	0.4006(20)	0.3247(49)	0.035					
H7	0.4241(35)	0.4151(20)	0.4570(50)	0.037					
H9	0.6086(36)	0.2314(21)	0.5456(53)	0.042					
H11A	0.3577(51)	0.4931(29)	-0.1406(72)	0.090					
H11B	0.3564(57)	0.3868(33)	-0.2248(80)	0.107					
H11C	0.1782(46)	0.4688(26)	-0.2318(65)	0.073					
H12A	0.2195(45)	0.5572(26)	0.3894(65)	0.073					
H12B	0.2993(49)	0.5981(28)	0.1954(68)	0.079					
H12C	0.1021(48)	0.5831(28)	0.1156(67)	0.080					
H13A	0.2033(45)	0.2496(25)	0.4704(64)	0.069					
H13B	0.1125(49)	0.1712(29)	0.4407(70)	0.088					
H13C	0.0047(54)	0.2728(32)	0.3704(76)	0.105					
H14A	-0.1047(50)	0.2111(29)	-0.0718(70)	0.084					
H14B	0.0151(42)	0.1681(24)	-0.2341(59)	0.060					
H14C	-0.0008(46)	0.1102(26)	-0.0126(64)	0.073					
H15A	0.7172(42)	0.0607(24)	0.5951(60)	0.062					
H15B	0.8504(47)	0.0407(28)	0.4518(68)	0.078					
H15C	0.6939(48)	-0.0147(28)	0.3982(68)	0.079					
H16A	0.5668(47)	0.1454(28)	-0.1017(67)	0.082					
H16B	0.7379(44)	0.1045(25)	0.0330(61)	0.066					
H16C	0.5991(56)	0.0519(33)	-0.0466(80)	0.105					

2 reagiert mit CO bereitwillig bei Raumtemperatur. Dabei entsteht unter Einschub von CO und anschließender reduktiver Eliminierung **4** in 73% Ausbeute. Gleichzeitig bildet sich unter direkter reduktiver Eliminierung das *trans*-Homobenzolderivat **5** in 25% Ausbeute. Der Rumpfkomples wird als Bis[carbonyl(triphenylphosphan)rhodium-chlorid] wiedergefunden.

Damit ist gezeigt, daß **2** als Modellkomplex für die Palladium(0)-katalysierte Cyclo-trimerisierung von **1** wie auch für die ebenfalls Palladium(0)-katalysierte Cotetramerisierung von **1** und CO angesehen werden kann.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – MS¹⁴: Varian MAT CH5 bei 70 eV. – ¹H-NMR¹⁵: Varian HA 100 (innerer Standard TMS). – GC¹⁶: Carlo Erba, FID, 60 ml OV 101; Trägergas Ar, Temp. 120–200 °C (3 °C/min). – Elementaranalyse: Firma Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr.

Chemikalien: Tris(triphenylphosphan)rhodium-chlorid und Carbonylbis(triphenylphosphan)rhodium-chlorid (Strem Chemicals). 3,3-Dimethylcyclopropen (**1**) wurde nach Lit.¹⁷ dargestellt.

8-[Chloro(triphenylphosphan)rhoda]-3,3,6,6,10,10-hexamethyl-trans-tetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]-decan (2)

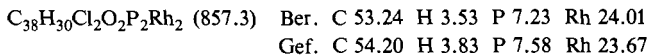
1) *Aus Tris(triphenylphosphan)rhodium-chlorid:* Zu einer Suspension von 1.5 g (1.62 mmol) Tris(triphenylphosphan)rhodium-chlorid in 20 ml Toluol werden bei Raumtemp. 1.2 g (17.65 mmol) **1** getropft, wobei sich die Reaktionsmischung auf max. 35 °C erwärmt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird die nunmehr rote Lösung zur Abtrennung von geringfügigen polymeren Anteilen durch eine 10-cm-Kieselgel-Säule (Ø ca. 1 cm) geschickt; diese wird mit 10 ml Toluol, dann mit 70 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden durch Destillation unter vermindertem Druck (12 Torr) auf ca. 10 ml eingeengt; nach Zugabe von 15 ml Pentan erhält man rote Kristalle, die abfiltriert werden und einmal aus 10 ml Dichlormethan/15 ml Pentan umkristallisiert werden: 1.4 g $2 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (71%) vom Zers.-P. 150 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 7.74 (m, 6H); 7.45 (m, 9H); 1.64 (s, 6H); 1.05 (s, 3H); 0.99 (s, 3H); 0.93 (s, 6H); 0.35 (m, 4H); 0.08 (dd, $J_{\text{H,H}}$ und $J_{\text{Rh,H}}$ = 7 Hz; 2H). – MS (70 eV): m/e = 604 (M⁺); Zerfallsmassen u. a. 400 (Ph₃PRhCl); 262 (PPh₃); 204 (C₅H₈)₃.

$\text{C}_{33.5}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{PRh}$ (647.5) Ber. C 62.14 H 6.23 P 4.78 Rh 15.89
Gef. C 61.70 H 6.16 P 4.90 Rh 15.89

2) *Aus trans-Carbonylbis(triphenylphosphan)rhodium-chlorid:* Zu einer Suspension von 1.84 g (2.66 mmol) des Rhodiumkomplexes in 50 ml Dichlormethan werden bei Raumtemp. 2.0 g (29.4 mmol) **1** gegeben. Nach 4tägigem Rühren bei Raumtemp. hat sich eine rote Lösung gebildet, die wenig flockig-weißen Niederschlag enthält; sie wird auf eine 10-cm-Kieselgel-Säule (Ø ca. 1 cm) gegeben, diese zweimal mit je 10 ml Dichlormethan gewaschen und die vereinigten Eluate auf 20 ml eingeengt. Nach Zugabe von 30 ml Pentan erhält man rote Kristalle, die aus einem Gemisch von 15 ml Dichlormethan und 30 ml Pentan umkristallisiert werden: 1.4 g (43%) **2** vom Zers.-P. 150 °C. – ¹H-NMR- und Massenspektren stimmen mit den Spektren des nach 1) hergestellten Produktes überein.

Die Mutterlauge wird vom Lösungsmittel befreit (12 Torr, Badtemp. 20 °C), mit 15 ml Pentan versetzt und vom Unlöslichen abfiltriert; GC/MS des Filtrats (6.5 g): 81.1% Pentan und 5.7% **3** [d. s. 386 mg (84%) (Retentionszeit und MS identisch mit Vergleichsmaterial⁵)]; Rest (8 Peaks): 13.2%].

Reaktionen von 2 mit CO: In eine Lösung von 0.62 g (0.96 mmol) **2** in 5 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. CO eingeleitet. Nach kurzer Zeit tritt Farbänderung von Rot nach Gelb ein. Man zieht das Lösungsmittel bei 12 Torr/Badtemp. 25 °C ab und nimmt den öligen Rückstand in 10 ml Pentan auf. Vom hierbei entstehenden gelben Niederschlag wird abfiltriert: 0.42 g (98%) *Bis[carbonyl(triphenylphosphan)rhodium-chlorid]* vom Zers.-P. 214 °C (Lit.¹⁸) 216 °C). – IR-Spektrum identisch mit Lit.¹⁸).



Das schwachgelbe Filtrat wird i. Vak. (12 Torr) vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 100 °C/0.001 Torr sublimiert. Man erhält 111 mg farblose Kristalle der Zusammensetzung [GC/MS (gemessen als Pentanlösung)] 16% **5** [d. s. 49 mg (25%); gef. M⁺ 204]; 84% **4** [d. s. 162 mg (73%); gef. M⁺ 232]. Die Massenspektren und GC-Retentionszeiten von **4** und **5** stimmen mit denen von authentischem Material^{4,6} überein.

- 1) IV. Mittell.: *P. Binger, H. M. Büch, R. Benn und R. Mynott*, *Angew. Chem.* **94**, 66 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 62 (1982).
- 2) *P. Binger, J. McMeeking und U. Schuchardt*, *Chem. Ber.* **113**, 2372 (1980).
- 3) *P. Binger und U. Schuchardt*, *Chem. Ber.* **114**, 1649 (1981).
- 4) *P. Binger und U. Schuchardt*, *Angew. Chem.* **87**, 715 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 706 (1975).
- 5) *P. Binger und A. Brinkmann*, *Chem. Ber.* **111**, 2689 (1978).
- 6) *P. Binger, G. Schroth und J. McMeeking*, *Angew. Chem.* **86**, 518 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 465 (1974).
- 7) *P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger und Y.-H. Tsay*, *J. Organomet. Chem.* **135**, 405 (1977).
- 8) *P. Binger und M. J. Doyle*, *J. Organomet. Chem.* **162**, 195 (1978).
- 9) ^{9a)} *J. T. Mague*, *Inorg. Chem.* **9**, 1610 (1970). – ^{9b)} *R. G. Gastinger, M. D. Rausch, D. A. Sullivan und G. J. Palenik*, *J. Organomet. Chem.* **117**, 355 (1976).
- 10) *G. Ingrosso, A. Immirzi und L. Porri*, *J. Organomet. Chem.* **60**, C35 (1973).
- 11) *P. D. Frisch und G. P. Khare*, *Inorg. Chem.* **18**, 781 (1979).
- 12) *M. Traetberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4265 (1964).
- 13) *C. Rücker, G. McMullen, C. Krüger und H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **115**, 2287 (1982).
- 14) *D. Henneberg, H. Damen und W. Schmöller*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 15) *R. Benn und G. Schroth*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 16) *G. Schomburg und F. Sagheb*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- 17) *P. Binger*, *Synthesis* **1974**, 190.
- 18) *A. Maisonnat, P. Kalck und R. Poilblanc*, *Inorg. Chem.* **13**, 661 (1974).

[46/82]