

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, II<sup>1)</sup>

## Bildung eines RhOCNC-Fünfrings durch [2 + 3]-Cycloaddition eines Acylnitrens an eine Metall-CO-Bindung

Helmut Werner\*, Justin Wolf und Ulrich Schubert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 10. Dezember 1982

Die Reaktion von  $C_5H_5Rh(CO)PMe_3$  (**4**) mit Benzoylazid führt zu dem Komplex  $C_5H_5(PMe_3)RhOC(Ph)NC(O)$  (**5**). Die Röntgenstrukturanalyse von **5** beweist das Vorliegen eines praktisch planaren metallhaltigen Fünfrings, der vermutlich durch [2 + 3]-Cycloaddition des aus  $PhCON_3$  erhaltenen Benzoylnitrens an die Rh – CO-Bindung von **4** entstanden ist. **5** reagiert mit  $CF_3CO_2H$  und  $[OMe_3]BF_4$  unter Protonierung bzw. Methylierung des Stickstoffatoms des Metalla-Heterocyclus.

### Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, II<sup>1)</sup>

#### Formation of a RhOCNC Five-membered Ring by [2 + 3] Cycloaddition of an Acylnitrene to a Metal-CO Bond

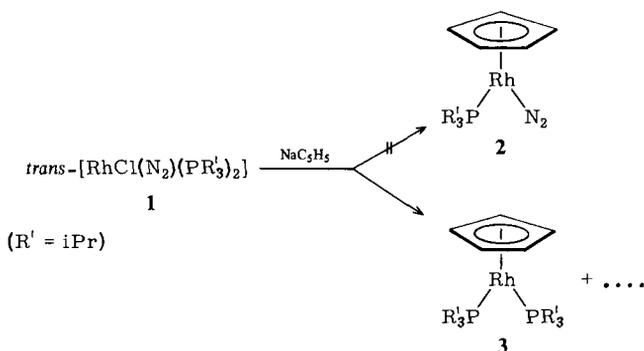
The reaction of  $C_5H_5Rh(CO)PMe_3$  (**4**) with benzoylazide leads to the complex  $C_5H_5(PMe_3)RhOC(Ph)NC(O)$  (**5**). The X-ray structure analysis of **5** shows the presence of a practically planar RhOCNC five-membered ring which presumably is formed by a [2 + 3]cycloaddition of benzoylnitrene obtained from  $PhCON_3$  to the Rh – CO bond of **4**. Complex **5** reacts with  $CF_3CO_2H$  and  $[OMe_3]BF_4$  by protonation and methylation, respectively, of the nitrogen atom of the metalla-heterocycle.

Wir haben kürzlich gezeigt<sup>2)</sup>, daß bei der Umsetzung von *trans*- $[RhCl(C_2R_2)(P(iPr)_3)_2]$  und  $NaC_3H_5$  die Alkylkomplexe  $C_5H_5Rh(C_2R_2)P(iPr)_3$  ( $R = Me, Ph$ ) entstehen. Sie reagieren bereitwillig mit Brönsted-Säuren (z. B.  $CF_3CO_2H$  oder  $HBf_4$ ) und eröffnen so einen Weg, Allyl- und Vinyl-rhodium(III)-Verbindungen darzustellen<sup>2)</sup>.

Auf analoge Weise wie *trans*- $[RhCl(C_2Me_2)(P(iPr)_3)_2]$  und *trans*- $[RhCl(C_2Ph_2)(P(iPr)_3)_2]$  ist auch der Distickstoff-Komplex *trans*- $[RhCl(N_2)(P(iPr)_3)_2]$  (**1**) zugänglich<sup>3)</sup>. Unser Ziel war, daraus durch Reaktion mit  $NaC_3H_5$  die Verbindung  $C_5H_5Rh(N_2)P(iPr)_3$  (**2**) zu erhalten und deren Reaktivität sowohl gegenüber Lewis-Basen als auch Lewis-Säuren zu untersuchen. Dies schien uns insofern von Interesse, als Arbeiten von Sellmann et al.<sup>4)</sup> in jüngster Zeit gezeigt hatten, daß ein  $N_2$ -Ligand durch Addition eines Nucleophils und eines Elektrophils schrittweise in eine  $N_2H_2$ - bzw.  $N_2Me_2$ -Gruppierung umgewandelt werden kann. Eine entsprechende Reaktionsfolge von  $C_5H_5Rh(C_2Me_2)P(iPr)_3$  zu  $C_5H_5Rh(cis-C_2H_2Me_2)P(iPr)_3$  war uns gelungen<sup>5)</sup>.

## Präparative Ergebnisse

Die Reaktion von **1** mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in polaren (THF, Dioxan) wie auch in unpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Toluol) führt jedoch nicht zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{N}_2)\text{P}(\text{iPr})_3$  (**2**). Unabhängig von den Umsetzungsbedingungen entsteht stets ein Produktgemisch, dessen Hauptanteil der Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$  (**3**) ist. Diesen haben wir bereits früher ausgehend von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{iPr})_3$  dargestellt und analytisch sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert<sup>6)</sup>. Das Produktgemisch enthält vermutlich keine  $\text{Rh}(\text{N}_2)$ -Verbindung, da im IR-Spektrum keine Bande im Bereich um  $2000\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist.

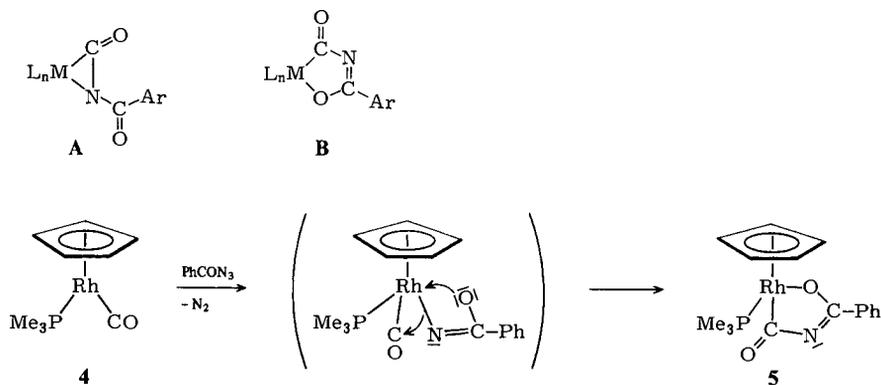


Aufgrund der fehlgeschlagenen Versuche zur Synthese von **2** aus **1** faßten wir noch einen anderen Weg zur Darstellung eines Distickstoff-Komplexes des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{N}_2)\text{PR}'_3$  ins Auge. Nach Collman et al.<sup>7)</sup> reagiert  $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  mit Benzoylazid in alkoholhaltigem Chloroform zu  $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  sowie dem entsprechenden Carbamat. Bei dieser Reaktion wird der  $\text{N}_2$ -Ligand in der Ligandensphäre des Metalls erzeugt und eine CO-Gruppe eliminiert.

Mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{PMe}_3$  (**4**) (einer Verbindung, die wie  $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  ein  $d^8$ -Zentralatom enthält) isoliert man statt des erwarteten Produkts der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{N}_2)\text{PMe}_3$  einen ockerfarbenen, kristallinen Feststoff, der pro Rh nur ein Atom Stickstoff enthält. Das Ergebnis der Reaktion ist unabhängig davon, ob in Pentan, Benzol, Ether, THF, Chloroform oder Aceton gearbeitet wird und Ethanol zugegen ist oder nicht. Das IR-Spektrum des Produkts zeigt zwei intensive Banden bei  $1630$  und  $1380\text{ cm}^{-1}$ , jedoch keine  $\text{MN}_2$ -Valenzschwingung bei ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

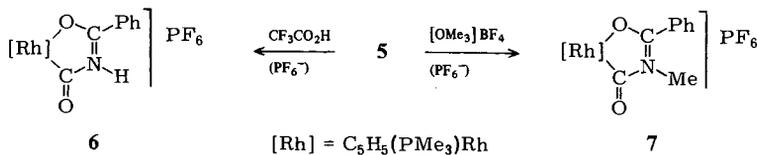
Die IR-Daten sowie die Elementaranalyse und das Massenspektrum bestätigen, daß bei der Reaktion von **4** mit  $\text{PhCON}_3$  unter Abspaltung eines  $\text{N}_2$ -Moleküls der Benzoylisocyanatrhodium(III)-Komplex **5** entstanden ist. Aroylisocyanatmetall-Verbindungen haben schon verschiedene Gruppen<sup>7-10)</sup> beschrieben und entweder ausgehend von Metallcarbonylen und Aryl- bzw. Aroylaziden oder durch Umsetzung kinetisch labiler Metallkomplexe mit Aroylisocyanaten synthetisiert. Für die isolierten Produkte mit  $\text{ML}_n = \text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2$ <sup>7)</sup>,  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ <sup>7)</sup> und  $\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ <sup>8)</sup> wurde eine Koordination gemäß **A**, für diejenigen mit  $\text{ML}_n = \text{Rh}(\text{py})_2(\text{PPh}_3)_2^+$ ,  $\text{Rh}(\text{L}-\text{L})(\text{PPh}_3)_2^+$  ( $\text{L}-\text{L} = \text{dipy}, \text{phen}$ )<sup>9)</sup>,  $\text{Pd}(\text{dipy})$ <sup>9)</sup> und  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ <sup>10)</sup> jedoch eine Koordination gemäß **B** postuliert. Als Unterscheidungskriterium diente dabei das IR-Spektrum. Im

Fall von **5** spricht dieses für eine Struktur gemäß **B**, was mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse (siehe unten) im Einklang steht.



Bezüglich des Bildungsmechanismus von **5** nehmen wir an, daß sich das Benzoylazid gegenüber **4** als Elektrophil verhält und primär mit dem nucleophilen Zentralatom des Rhodiumkomplexes in Wechselwirkung tritt. Es ist aus unseren Arbeiten bekannt, daß **4** z. B. mit Methylidid wie eine Metall-Base reagiert<sup>15)</sup>. Über einen vermutlich sehr instabilen Nitren-Komplex könnte sich dann der Metalla-Fünfring bilden, wobei dieser Vorgang zumindest formal dem Ringschluß bei der Synthese von  $C_5H_5(PMe_3)CoC(NR)NR'CX$  aus  $C_5H_5(PMe_3)Co(CNR)$  und  $R'NCX$  ( $X = O, S$ )<sup>1)</sup> entspricht.

Die Basizität des Stickstoffatoms im Fünfring zeigt sich in den Reaktionen mit  $CF_3CO_2H$  und Meerweins Reagens  $[OMe_3]BF_4$ . Die erhaltenen Verbindungen **6** und **7** wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert; die <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in Tab. 1 angegeben.



Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **5**–**7** in [D<sub>3</sub>]Nitromethan (**5**) bzw. [D<sub>6</sub>]Aceton (**6**, **7**) ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta(C_5H_5)$	$J(PH)$	$J(RhH)$	$\delta(PCH_3)$	$J(PH)$	$J(RhH)$	$\delta(C_6H_5)$
<b>5</b>	5.46 (dd)	1.0	0.7	1.54 (dd)	11.3	1.0	7.43 (m) 8.03 (m)
<b>6</b> <sup>a)</sup>	5.86 (dd)	1.0	0.6	1.77 (dd)	11.9	0.9	7.69 (m) 8.14 (m)
<b>7</b> <sup>b)</sup>	5.77 (dd)	0.9	0.7	1.73 (dd)	12.1	0.9	7.67 (m)

a) Signal für NH-Proton nicht lokalisierbar. – b) Signal für NCH<sub>3</sub>-Protonen:  $\delta = 3.33$  (s).

## Röntgenstrukturanalyse von 5

5 kristallisiert triklin, mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig voneinander: Während im Molekül 2 der fünfgliedrige Metallacyclus vollständig planar ist, ist er im Molekül 1 ganz leicht gewellt, mit maximalen Torsionswinkeln von  $5.8^\circ$  (C1–N–C2–Rh) bzw.  $5.1^\circ$  (O–C1–N–C). Ein zweiter Unterschied betrifft die rotamere Einstellung des Phenylsubstituenten zum Metallacyclus: im Molekül 1 beträgt der Interplanarwinkel  $8^\circ$ , im Molekül 2 dagegen  $18^\circ$ . Beide Effekte dürften durch Packung bedingt sein.

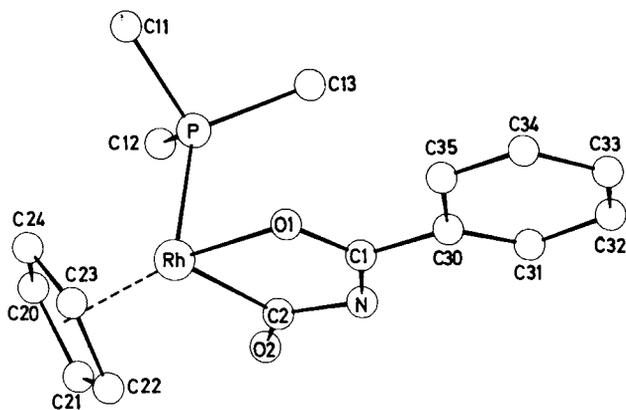


Abb. 1. Molekülstruktur von 5. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

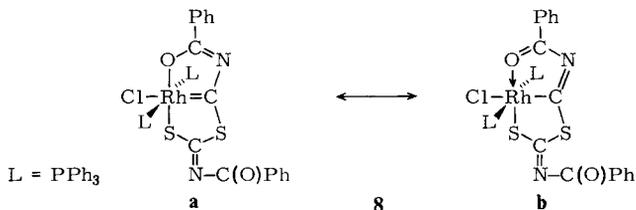
Tab. 2. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in 5

	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
Rh-P	226.5(2)	226.0(2)	O1-C1	129.6(7)	129.2(7)
Rh-O1	205.6(4)	205.0(4)	C1-N	130.1(8)	130.9(8)
Rh-C2	201.9(6)	201.7(6)	N-C2	139.4(9)	140.0(8)
Rh-C20	215.8(7)	218.6(7)	C2-O2	120.4(8)	121.0(8)
Rh-C21	221.1(8)	222.0(7)	C1-C30	148.7(9)	148.0(8)
Rh-C22	225.9(9)	225.0(8)	C20-C21	139(1)	141(1)
Rh-C23	230.9(7)	231.7(8)	C21-C22	138(1)	137(1)
Rh-C24	227.3(9)	228.3(9)	C22-C23	142(1)	143(1)
P-C(Mitte1)	179.4(8)	179.4(8)	C23-C24	137(1)	140(1)
			C24-C20	139(1)	144(1)
P-Rh-O	90.4(1)	90.9(1)	Rh-O-C1	110.1(4)	110.9(3)
P-Rh-C2	84.0(2)	84.5(2)	O-C1-N	124.2(6)	123.7(5)
O-Rh-C2	79.1(2)	79.0(2)	O-C1-C30	115.8(5)	117.2(5)
O-Rh-C20	160.9(2)	163.0(2)	N-C1-C30	120.0(5)	119.0(5)
P-Rh-C22	159.5(2)	158.7(2)	C1-N-C2	113.5(5)	113.2(5)
C2-Rh-C23	141.9(3)	143.7(3)	N-C2-Rh	112.9(4)	113.1(4)
C2-Rh-C24	154.4(3)	153.5(3)	N-C2-O2	123.6(6)	112.7(6)
			O2-C2-Rh	123.6(5)	124.2(5)

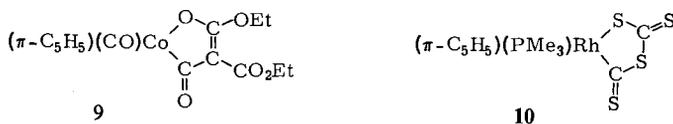
Tab. 3. Atomparameter von **5**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:  
 $T = \exp[-1/4(h^2a^*B_{11} + k^2b^*B_{22} + l^2c^*B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ;  
 $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
<b>Molekül 1</b>									
Rh	0.5575(4)	-0.31161(4)	0.27629(4)	3.40(2)	3.02(2)	2.95(2)	0.25(2)	0.65(2)	0.98(2)
P	0.3844(1)	-0.2869(1)	0.1460(2)	3.00(7)	3.78(8)	4.11(8)	0.31(6)	0.61(6)	0.40(6)
C11	0.2491(7)	-0.3120(8)	0.1906(8)	4.0(3)	10.7(7)	8.6(6)	0.3(4)	2.2(4)	1.3(5)
C12	0.3589(7)	-0.3744(7)	0.0090(7)	7.0(5)	7.2(5)	4.6(4)	1.5(4)	-0.3(3)	-0.9(3)
C13	0.3695(7)	-0.1503(7)	0.1114(8)	5.4(4)	6.0(4)	7.7(5)	1.2(3)	-2.3(4)	1.5(4)
O1	0.5748(4)	-0.1462(3)	0.3430(3)	4.3(2)	3.1(2)	3.4(2)	-0.2(2)	1.0(2)	0.9(2)
C1	0.6284(5)	-0.0917(5)	0.2832(5)	2.1(2)	4.0(3)	3.5(3)	0.0(2)	0.2(2)	1.6(2)
N	0.6667(4)	-0.1368(4)	0.1957(5)	3.7(2)	3.8(3)	5.4(3)	0.3(2)	2.0(2)	1.8(2)
C2	0.6359(5)	-0.2499(6)	0.1652(6)	2.8(3)	5.2(4)	3.4(3)	1.0(2)	1.1(2)	1.8(3)
O2	0.6566(4)	-0.3053(4)	0.0823(4)	5.7(3)	5.6(3)	5.8(3)	1.4(2)	3.3(2)	1.7(2)
C20	0.5318(7)	-0.4885(5)	0.2641(7)	6.2(4)	3.0(3)	6.6(5)	-0.1(3)	0.8(4)	2.0(3)
C21	0.6540(7)	-0.4626(6)	0.2834(8)	5.0(4)	3.9(3)	8.0(5)	1.7(3)	2.4(4)	2.7(3)
C22	0.6954(7)	-0.3981(6)	0.3912(8)	6.2(4)	3.7(4)	6.4(5)	0.0(3)	-1.2(4)	1.9(3)
C23	0.5971(10)	-0.3909(6)	0.4428(6)	11.9(7)	4.7(4)	2.9(3)	2.9(4)	2.2(4)	1.9(3)
C24	0.4989(8)	-0.4480(7)	0.3652(9)	6.4(5)	5.4(4)	8.5(6)	1.2(4)	3.9(5)	4.4(4)
C30	0.6403(5)	0.0303(5)	0.3170(5)	2.8(3)	3.4(3)	4.3(3)	-0.2(2)	0.1(2)	1.8(2)
C31	0.6809(6)	0.0998(5)	0.2531(6)	3.4(3)	4.3(4)	6.4(4)	0.1(3)	1.2(3)	2.0(3)
C32	0.6865(6)	0.2146(6)	0.2829(8)	4.3(3)	4.3(4)	7.5(5)	-0.1(3)	1.0(3)	3.0(3)
C33	0.6525(7)	0.2587(6)	0.3809(8)	5.2(4)	3.6(3)	7.0(5)	-0.3(3)	-0.3(3)	1.2(3)
C34	0.6112(7)	0.1908(6)	0.4441(7)	6.9(4)	3.6(3)	5.2(4)	0.5(3)	0.3(3)	0.7(3)
C35	0.6043(6)	0.0782(5)	0.4145(6)	4.5(3)	3.9(3)	4.6(4)	0.1(3)	0.3(3)	1.4(3)
<b>Molekül 2</b>									
Rh	0.91166(4)	-0.17163(4)	-0.27089(4)	3.45(2)	2.84(2)	2.78(2)	0.61(2)	0.26(2)	0.70(2)
P	0.8062(1)	-0.2080(1)	-0.1437(1)	3.18(7)	3.31(7)	3.58(8)	0.01(5)	0.69(6)	0.11(6)
C11	0.6500(7)	-0.1860(9)	-0.1850(8)	4.6(4)	13.4(8)	7.3(5)	1.9(4)	1.8(4)	2.3(5)
C12	0.8577(7)	-0.1272(6)	-0.0023(6)	8.3(5)	5.4(4)	4.0(4)	-2.3(4)	2.5(3)	-0.6(3)
C13	0.8034(7)	-0.3476(6)	-0.1154(7)	6.8(4)	4.5(4)	7.9(5)	-0.3(3)	4.7(4)	0.2(3)
O1	0.9075(3)	-0.3366(3)	-0.3327(3)	3.6(2)	3.3(2)	2.9(2)	0.9(2)	0.1(1)	0.5(1)
C1	0.9912(5)	-0.3827(5)	-0.2676(5)	3.3(3)	3.3(3)	2.6(3)	0.4(2)	1.1(2)	1.0(2)
N	1.0711(4)	-0.3288(4)	-0.1780(5)	2.9(2)	3.3(2)	4.4(3)	0.3(2)	-0.2(2)	1.1(2)
C2	1.0520(5)	-0.2168(5)	-0.1548(6)	3.3(3)	3.6(3)	3.9(3)	-0.2(2)	0.6(2)	1.3(2)
O2	1.1144(4)	-0.1545(4)	-0.0734(4)	3.9(2)	3.9(2)	5.4(3)	-0.5(2)	-1.2(2)	0.3(2)
C20	0.8898(8)	0.0054(6)	-0.2580(6)	7.5(5)	4.0(3)	5.0(4)	2.3(3)	1.5(4)	1.9(3)
C21	1.0016(7)	-0.0122(5)	-0.2821(6)	6.4(4)	2.6(3)	5.0(4)	0.3(3)	1.7(3)	1.3(3)
C22	0.9841(7)	-0.0767(6)	-0.3886(6)	7.9(5)	3.8(3)	3.9(3)	1.1(3)	2.5(3)	1.5(3)
C23	0.8580(8)	-0.0964(6)	-0.4402(7)	6.9(5)	4.7(4)	5.2(4)	0.1(3)	-0.4(4)	2.4(3)
C24	0.7993(7)	-0.0451(7)	-0.3605(8)	5.6(4)	5.7(4)	7.0(5)	2.6(3)	0.8(4)	3.7(4)
C30	0.9939(5)	-0.5039(4)	-0.2969(5)	3.0(3)	2.6(2)	3.7(3)	0.2(2)	0.6(2)	1.0(2)
C31	0.9327(6)	-0.5598(5)	-0.4047(6)	5.3(3)	3.8(3)	3.6(3)	1.1(3)	0.4(3)	0.7(2)
C32	0.9373(7)	-0.6723(6)	-0.4293(6)	6.6(4)	3.8(3)	4.8(4)	0.3(3)	0.7(3)	-0.1(3)
C33	0.9968(6)	-0.7318(5)	-0.3506(7)	5.4(4)	3.2(3)	5.8(4)	0.8(3)	1.7(3)	0.7(3)
C34	1.0565(6)	-0.6770(6)	-0.2413(7)	4.1(3)	4.4(4)	6.0(4)	1.2(3)	1.3(3)	2.4(3)
C35	1.0569(5)	-0.5628(5)	-0.2139(5)	3.5(3)	3.9(3)	4.1(3)	0.6(2)	0.9(2)	0.8(2)

Die C–O- und C–N-Bindungslängen im chelatisierenden Benzoylisocyanat-Liganden sind weitgehend im Einklang mit der in **B** formulierten Elektronenverteilung. Lediglich in den C1–O1- und C1–N-Abständen deutet sich ein geringer Beitrag der ketonartigen Grenzform (Ph–C(=O)–N–) an, was auch die Basizität des Stickstoffatoms im Fünfring erklärt. Im Gegensatz zu **5** ist in dem aus den gleichen Atomen aufgebauten Metallacyclus in **8**<sup>11)</sup> Grenzform **8b** dominierend.



Die Rh – C(Cp)-Abstände in **5** schwanken zwischen 215.8(7) und 230.9(7) pm und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluß der Acylfunktion (C2/O2), des Sauerstoffatoms (O1) und des Phosphanliganden wider. Der kürzeste Abstand (Rh – C20) findet sich *trans* zu O1, die längsten Abstände (Rh – C23/24) *trans* zu C2. Eine gleichartige Verteilung der Metall – C(Cp)-Abstände wie in **5** wurde beim analog gebauten Cobaltacyclus **9**<sup>12)</sup> beobachtet (Co – C(Cp) 204 – 214 pm), in weniger ausgeprägter Form auch bei **10**<sup>13)</sup> (Rh – C(Cp) 219 – 225 pm). Die Rh – C- und Rh – P-Bindungslängen in **5** und **10** sind innerhalb der Standardabweichungen gleich (**10**: Rh – P 225.5(4), Rh – C 203.4(14) pm).



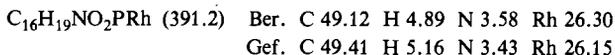
Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums, Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn J. Riede für Diffraktometermessungen.

## Experimenteller Teil

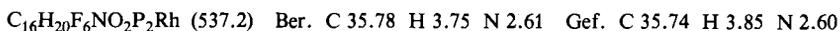
Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N<sub>2</sub>-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Verbindungen *trans*-[RhCl(N<sub>2</sub>)(P(iPr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**)<sup>3)</sup>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(CO)PMe<sub>3</sub> (**4**)<sup>6)</sup> und PhCON<sub>3</sub><sup>14)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt.

*Reaktion von 1 mit NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>*: Eine Lösung von 90 mg (0.20 mmol) **1** in 5 ml THF wird mit 35 mg (0.40 mmol) NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 30 min bei 60°C gerührt. Das Solvens wird danach i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Benzollösung läßt sich neben zwei bisher nicht näher charakterisierten Verbindungen als Hauptprodukt der Komplexe **3** nachweisen; er wurde durch Spektrenvergleich<sup>6)</sup> identifiziert.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[4-oxo-2-phenyl-1-oxa-3-aza-2-buten-1,4-diy]l(trimethylphosphan)rhodium (**5**): Eine Lösung von 93 mg (0.34 mmol) **4** in 5 ml Aceton wird mit 55 mg (0.38 mmol) PhCON<sub>3</sub> versetzt. Man beobachtet sofort eine Gasentwicklung und nach wenigen Minuten die Bildung eines ockerfarbenen Niederschlages. Man dekantiert, wäscht mit wenig Aceton und kristallisiert aus THF/Pentan um. Ausb. 96 mg (72%). Schmp. 178 – 180°C. – MS (70 eV): *m/e* = 391 (6%, M<sup>+</sup>), 244 (100; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhPMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 168 (32; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh<sup>+</sup>), 147 (18; PhCONCO<sup>+</sup>). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$ .



( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[4-oxo-2-phenyl-1-oxa-3-azonia-2-buten-1,4-diy]l(trimethylphosphan)rhodium-hexafluorophosphat (**6**): Eine Lösung von 85 mg (0.22 mmol) **5** in 5 ml Aceton wird mit 25 mg (0.22 mmol) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 15 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/MeOH umgefällt. Man wäscht den gelben Niederschlag nacheinander mit Methanol, Ether und Pentan und kristallisiert aus Nitromethan/Ether um. Ausb. 100 mg (85%). – IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$ .



( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[3-methyl-4-oxo-2-phenyl-1-oxa-3-azonia-2-buten-1,4-diy]l(trimethylphosphan)rhodium-hexafluorophosphat (7): Eine Lösung von 155 mg (0.40 mmol) 5 in 5 ml Nitromethan wird mit 59 mg  $[\text{OMe}_3\text{BF}_4]$  15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens i. Vak. fällt man den Rückstand mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{MeOH}$  um. Der gelbe Niederschlag wird nacheinander mit Methanol, Ether und Pentan gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 122 mg (55%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_2\text{Rh}$  (551.2) Ber. C 37.04 H 4.02 N 2.54 Gef. C 36.79 H 4.13 N 2.52

**Röntgenstrukturanalyse von 5\***: Einkristalle wurden erhalten durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von 5 in Toluol. Zelldaten: Triklin,  $a = 1155.5(3)$ ,  $b = 1228.1(3)$ ,  $c = 1205.1(3)$  pm,  $\alpha = 98.32(2)$ ,  $\beta = 104.22(2)$ ,  $\gamma = 92.12(2)^\circ$ ,  $V = 1636 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $Z = 4$ ),  $\rho$  (ber.) = 1.59 g/cm<sup>3</sup>. Auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer wurden von einem Kristall der ungefähren Größe 0.15 × 0.2 × 0.2 mm 5142 unabhängige Reflexe ( $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan) im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$  vermessen. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur erfolgte die Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Wasserstoffatome, teilweise nach idealer Geometrie berechnet, wurden nicht verfeinert; anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome; Atomformfaktoren der ungeladenen Atome lt. International Tables). Für 4355  $F_o \geq 2.0 \sigma(F_o)$  konvergierte  $R$  gegen 0.046 und  $R_w$  gegen 0.043 ( $1/w = \sigma^2 + 0.000025 \cdot F_o^2$ ). Die Atomparameter sind in Tab. 3, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tab. 2 wiedergegeben.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50332, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) I. Mitteil.: H. Werner, B. Heiser und Ch. Burschka, Chem. Ber. **115**, 3069 (1982).
- 2) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, J. Organomet. Chem. **243**, C 63 (1983).
- 3) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazzetta, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1828.
- 4) D. Sellmann und W. Weiss, J. Organomet. Chem. **160**, 183 (1978).
- 5) J. Wolf, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) R. Feser und H. Werner, J. Organomet. Chem. **233**, 193 (1982).
- 7) J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, L. Y. Sun und J. W. Kang, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5430 (1968).
- 8) G. La Monica, S. Cenini und M. Freni, J. Organomet. Chem. **76**, 355 (1974).
- 9) S. Hasegawa, K. Itoh und Y. Ishii, Inorg. Chem. **13**, 2675 (1974).
- 10) S. Cenini, M. Pizzotti, F. Porta und G. La Monica, J. Organomet. Chem. **88**, 237 (1975).
- 11) M. Cowie und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **15**, 552 (1976).
- 12) W. A. Herrmann, I. Steffl, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer, Chem. Ber. **112**, 1731 (1979).
- 13) H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **191**, 283 (1980).
- 14) E. W. Barret und C. W. Porter, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3434 (1941).
- 15) B. Heiser, Diplomarbeit Univ. Würzburg, 1980.

[371/82]