

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, X¹⁾

Nitren-Addition an die Rh=C-Bindung von C₅H₅Rh(=C=CHR)P(*i*Pr)₃. Bildung fünfgliedriger Metalla-Heterocyclen und eines Ketenimin-Rhodiumkomplexes²⁾

Arthur Höhn und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 9. November 1987

Die Komplexe C₅H₅Rh(=C=CHR)P(*i*Pr)₃ (1, 3, 5) reagieren mit Benzoylazid nahezu quantitativ zu den Metalla-Heterocyclen C₅H₅[P(*i*Pr)₃]RhC(=CHR)NC(Ph)O (2, 4, 6). Für 6 (R = Me), nicht jedoch für 4 (R = Ph), ist die Bildung von *E/Z*-Isomeren nachweisbar; ihr Verhältnis ist solvensabhängig. Die Protonierung von 4 und 6-*E*/6-*Z* mit CF₃CO₂H in Gegenwart von NH₄PF₆ führt unter Angriff des Protons am Ring-Stickstoffatom zu den PF₆-Salzen der Komplexkationen 7 und 8, die ebenfalls *E/Z*-Isomere bilden. Bei der Reaktion von 3 mit Phenylazid entsteht zunächst die *Z*-Form der Ketenimin-Verbindung C₅H₅Rh(C, *N*-η²-PhN=C=CHPh)P(*i*Pr)₃ (9), die in Lösung relativ rasch eine Umlagerung zu dem *E*-Isomeren (bis zu einem Verhältnis 9-*Z*:9-*E* = 1:1) eingeht.

Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, X¹⁾. — Addition of Nitrenes to the Rh=C Bond of C₅H₅Rh(=C=CHR)P(*i*Pr)₃. Formation of Five-Membered Metalla-Heterocycles and a Ketenimine Rhodium Complex²⁾

The complexes C₅H₅Rh(=C=CHR)P(*i*Pr)₃ (1, 3, 5) react with benzoyl azide almost quantitatively to produce the metalla-heterocycles C₅H₅[P(*i*Pr)₃]RhC(=CHR)NC(Ph)O (2, 4, 6). For 6 (R = Me), but not for 4 (R = Ph), the formation of *E/Z* isomers has been observed, the ratio of which is solvent-dependent. The protonation of 4 and 6-*E*/6-*Z* with CF₃CO₂H in presence of NH₄PF₆ leads via attack of the proton at the ring nitrogen atom to the PF₆ salts of the cationic complexes 7 and 8 which also form *E/Z* isomers. On reaction of 3 with phenyl azide first the *Z* isomer of the ketenimine complex C₅H₅Rh(C, *N*-η²-PhN=C=CHPh)P(*i*Pr)₃ (9) is formed which in solution smoothly rearranges to give a 1:1 mixture of the *Z* and *E* isomers.

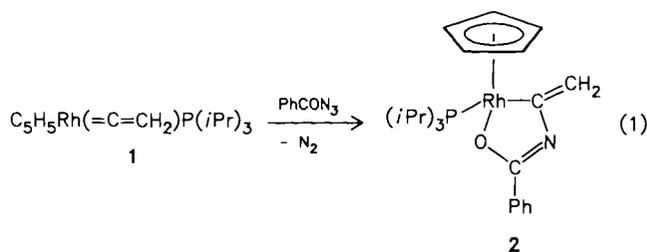
Kohlenmonoxid CO und Vinyliden CCH₂ sind isoelektronische Moleküle, die — als Liganden an ein Übergangsmetall gebunden — sehr ähnliche Donor/Akzeptor-Eigenschaften besitzen³⁾. Diese Tatsache macht es verständlich, daß die von uns beschriebenen Verbindungen C₅H₅Rh(CO)PR₃ und C₅H₅Rh(=C=CH₂)PR₃ (R = Me oder *i*Pr)^{4,5)} in ihrer Metall-Basizität vergleichbar sind und mit Säuren wie z. B. CF₃CO₂H oder HCl bereits bei Raumtemperatur reagieren. Der Vinyliden-Komplex (mit R = *i*Pr) ist darüber hinaus in der Lage, an der Rh=C-Bindung CH₂, Schwefel, Selen und Tellur zu addieren und stabile Verbindungen mit CH₂=C=CH₂, S=C=CH₂, Se=C=CH₂ und Te=C=CH₂ als Liganden zu bilden^{6,7)}.

Mit der vorliegenden Arbeit wollten wir herausfinden, ob sich strukturanaloge Carbonyl- und Vinyliden-Komplexe auch in ihrer Fähigkeit, [2 + 3]-Cycloadditionsreaktionen einzugehen, gleichen. Wir hatten bereits 1983 bei Versuchen zur Darstellung von C₅H₅Rh(N₂)PMe₃ gefunden, daß C₅H₅Rh(CO)PMe₃ mit Benzoylazid, PhCON₃, zu dem Metalla-Heterocyclen C₅H₅(PMe₃)RhC(=O)NC(Ph)O reagiert⁸⁾. Die Isonitrilcobalt-Verbindungen C₅H₅Co(CNR)PMe₃ (R = Me, Ph) verhalten sich analog⁹⁾. Die Reaktionen von Carbonylmetall-Komplexen mit Aroylaziden müssen jedoch nicht notwendigerweise zu einem Fünfring L_nMC(=O)NC(R)O^{8,10)}, sondern können auch zu einem entsprechenden Dreiring L_nMC(=O)NC(=O)R führen¹¹⁾, wobei Elektronenkonfiguration des Metalls und Raumerfüllung der Liganden maßgebend sind.

Wie die nachfolgend zusammengefaßten Resultate zeigen, ergeben die Vinyliden-Komplexe C₅H₅Rh(=C=CHR)P(*i*Pr)₃ (1, 3, 5) ebenso wie C₅H₅Rh(CO)PMe₃ bei der Umsetzung mit PhCON₃ fünfgliedrige Metalla-Heterocyclen. Interessanterweise entstehen für R = Me und Ph in ganz unterschiedlichen Anteilen die erwarteten Strukturisomeren, die beide mit Säuren reagieren. Über erste Ergebnisse dieser Studien liegt bereits eine Kurzmitteilung vor¹²⁾.

Darstellung und Bildungsmechanismus der neutralen fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen

Der Komplex 1 reagiert bereits bei -30°C in Aceton mit einer äquimolaren Menge Benzoylazid. Die sofort eintretende Gasentwicklung (N₂) ist nach ca. 5 Minuten beendet. Es werden ockergelbe, luftstabile Kristalle von 2 isoliert, deren Elementaranalyse die in Gl. (1) angegebene Zusammensetzung bestätigt.



Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe 2, 4 und 6–9 (*E*- und *Z*-Isomere) (2 und 9: 100 MHz, sonst: 400 MHz; δ in ppm, TMS int.; *J* in Hz)

Komplex	Solvens	δ(C ₆ H ₅)	δ(C ₅ H ₅)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (RhH)	δ(PCH)	δ(PCHCH ₃)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (HH)	δ(=CHR)	δ(=CHR)
<u>2</u>	CDCl ₃	7.37(m)	5.53(dd)	1.7	0.6	2.55(m)	1.57(dd) 1.67(dd)	13.7 13.8	7.1 7.2	3.78(ddd) ^{a)}	
<u>4</u>	C ₆ D ₆	7.17(m)	5.05(dd)	1.6	0.6	2.50(m)	0.93(dd) 1.10(dd)	13.0 14.0	7.1 7.0	b)	7.17(m)
<u>6-Z</u>	C ₆ D ₆	7.08(m)	5.10(dd)	1.5	0.5	2.03(m)	0.98(dd) 1.03(dd)	13.0 13.5	6.9 7.0	6.47(dq) ^{c)}	1.85(dd) ^{d)}
<u>6-E</u>	C ₆ D ₆	7.08(m)	4.99(dd)	1.5	0.5	2.03(m)	0.98(dd) 1.03(dd)	13.0 13.5	6.9 7.0	4.80(dq) ^{e)}	2.95(dd) ^{f)}
<u>7-Z</u> ^{g)}	CD ₃ NO ₂	7.50(m)	5.88(dd)	1.6	0.5	2.58(m)	1.36(dd) 1.43(dd)	14.4 14.4	7.2 7.2	b)	
<u>7-E</u> ^{g)}	CD ₃ NO ₂	7.50(m)	5.74(dd)	1.6	0.5	2.58(m)	1.34(dd) 1.35(dd)	14.4 14.2	7.1 6.8	b)	
<u>8-Z</u> ^{h)}	CD ₃ NO ₂	7.70(m)	5.87(dd)	1.6	0.5	2.43(m)	1.32(dd) 1.37(dd)	14.2 14.1	7.1 7.1	6.08(m)	1.90(dd) ⁱ⁾
<u>8-E</u> ^{h)}	CD ₃ NO ₂	7.70(m)	5.73(dd)	1.6	0.5	2.43(m)	1.32(dd) 1.37(dd)	14.2 14.2	7.1 7.1	5.16(m)	2.03(dd) ^{j)}
<u>9-Z</u>	C ₆ D ₆	7.40(m)	4.86(dd)	1.2	0.3	1.78(m)	1.00(dd) 1.02(dd)	14.0 13.4	6.9 7.0	6.52(m)	7.40(m)
<u>9-E</u>	C ₆ D ₆	7.40(m)	4.80(dd)	1.3	0.3	1.78(m)	0.98(dd) 1.00(dd)	14.0 14.0	7.1 7.0	6.26(m)	7.40(m)

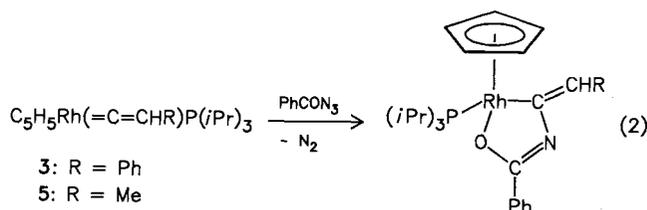
^{a)} =CH *trans* zu Rh, *J*(HH) = 6.6, *J*(PH) = 2.2, *J*(RhH) = 2.2 Hz; Signal von =CH *cis* zu Rh liegt unter Signal von PCH. — ^{b)} Signal nicht genau lokalisierbar. — ^{c)} *J*(HH) = 7.0, *J*(PH) = 0.8 Hz. — ^{d)} *J*(HH) = 7.0, *J*(PH) = 1.4 Hz. — ^{e)} *J*(HH) = 6.4, *J*(PH) = 0.5 Hz. — ^{f)} *J*(HH) = 6.4, *J*(PH) = 1.5 Hz. — ^{g)} Signal von NH-Proton nicht genau lokalisierbar. — ^{h)} δ(NH) = 9.33 (br.) bzw. 9.58 (br.). — ⁱ⁾ *J*(HH) = 6.7, *J*(PH) = 1.6 Hz. — ^{j)} *J*(HH) = 7.0, *J*(PH) = 1.7 Hz.

Charakteristisches Merkmal des ¹H-NMR-Spektrums von **2** ist neben dem Auftreten von zwei Signalen für die Protonen der diastereotopen Methylgruppen des Phosphanliganden das Signal des exocyclischen, olefinischen CH-Protons, das *trans*-ständig zum Rhodium ist. Es erscheint bei δ = 3.78 und liefert durch Kopplung mit dem Rh-, dem P- und dem zweiten olefinischen H-Atom ein Dublett-von-Dubletts-von-Dubletts (Tab. 1).

Bei der Umsetzung des Phenylvinyliden-Komplexes **3** mit PhCON₃ entsteht sowohl in Aceton als auch in Ether nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren nur *eines* der beiden möglichen Strukturisomeren. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen der isostrukturellen Osmiumverbindung [Os]C(=CHPh)NC(Ph)O ([Os] = C₆H₆OsP(*i*Pr)₃)^{12,13} macht eine *Z*-Konfiguration (mit den sperrigen C₅H₅RhP(*i*Pr)₃- und C₆H₅-Gruppen in Nachbarstellung an der C=C-Bindung) wahrscheinlich. Im Gegensatz zu dem erwähnten Osmiumkomplex findet eine *Z/E*-Isomerisierung von **4** bei Raumtemperatur in Aceton, selbst nach zweiwöchigem Rühren, nicht statt. Die Umwandlung in die vermutlich thermodynamisch begünstigte *E*-Form ist also offensichtlich kinetisch sehr stark gehemmt.

Ein komplizierteres Bild der Produktverteilung ergibt sich bei der Reaktion der Methylvinyliden-Verbindung **5** mit

Benzoylazid. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen resultieren unterschiedliche Mengen des *E*- und *Z*-Isomeren, wobei für das Verhältnis von **6-E** und **6-Z** die Polarität des Lösungsmittels eine maßgebliche Rolle spielt. In *Ether* wird vorwiegend die thermodynamisch instabilere *Z*-Form gebildet (Verhältnis **6-Z**:**6-E** = 10:3; ermittelt durch Integration der C₅H₅-Signale im ¹H-NMR-Spektrum), während in *Aceton* die beiden Isomeren in nahezu gleichen Teilen (**6-Z**:**6-E** = 10:8) entstehen. Eine Trennung des Isomerengemisches durch Chromatographie oder fraktionierende Kristallisation gelang nicht. Erstaunlicherweise ließ sich auch hier, wie schon im Fall von **4**, eine Umwandlung der *Z*- in die *E*-Form nicht erreichen. Eine Aceton-Lösung



4-Z: R = Ph
 6-E/6-Z: R = Me

des Isomerengemisches zeigte auch nach 6tägigem Rühren bei Raumtemperatur keine Veränderung.

Ein Vorschlag zum Bildungsmechanismus der Komplexe **4** und **6** ist in Schema 1 zusammengestellt. Wir nehmen an, daß durch die Wechselwirkung des Benzoylazids mit dem basischen Zentrum des Vinyliden-Komplexes (dem Rhodiumatom oder der elektronenreichen Rh=C-Bindung) Benzoylnitren entsteht, das wie Methylen^{6,7)} streng stereoselektiv von der Seite an die Rh=C-Bindung addiert wird, die dem Substituenten R gegenüberliegt. Die Möglichkeit, daß sich die so erzeugte Zwischenstufe **A** durch Angriff eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms am Metall das bezüglich einer Z/E-Isomerisierung inerte Endprodukt bilden, oder aber es kann sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen **A** und dem E-Isomeren **A*** einstellen, wobei neben **B** und **B*** die Zwischenstufe **C** auftritt. In **C** wäre der Ketenimin-Ligand wie in der Verbindung $C_5H_5[P(iPr)_3]Rh(CHPh=C=NTos)^{14)}$ über die C=C-Bindung an das Rhodiumatom koordiniert. Ob die Reaktion streng stereoselektiv verläuft oder nicht, hängt nach dem in Schema 1 gezeigten Vorschlag vor allem vom Verhältnis der Geschwindigkeiten der Umwandlung von **B** in den Metalla-Fünfring und des Isomerisierungsprozesses ab. Da der Übergangszustand des Schrittes von **B**

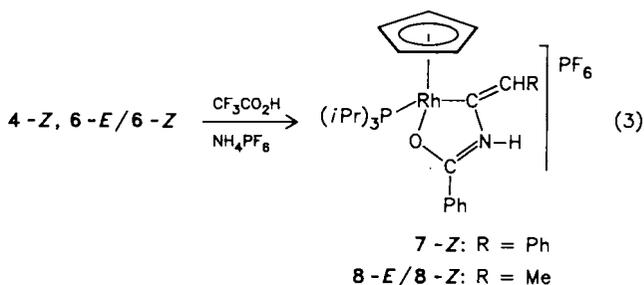
zum Produkt sicherlich weniger polar ist als der von **B** nach **C** (er ist vermutlich der skizzierten ionischen Grenzform von **C** ähnlich), ist ein thermodynamisch kontrollierter Reaktionsverlauf eher in polaren als in unpolaren Lösungsmitteln zu erwarten.

Die Beobachtung, daß sich für R = Me das Isomerenverhältnis **6-Z**:**6-E**, das in Ether 10:3 beträgt, beim Arbeiten in Aceton auf 10:8 verschiebt, stimmt mit diesen Überlegungen recht gut überein. Der Grund, warum für R = Ph unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel stets nur das Z-Isomere entsteht, dürfte sein, daß das Energieniveau des Übergangszustandes von **B** nach **C** aufgrund sterischer und möglicherweise elektronischer Wechselwirkungen zwischen der Phenylgruppe und dem $C_5H_5RhP(iPr)_3$ -Fragment selbst in polaren Solvenzien deutlich höher liegt als das Energieniveau der Reaktion von **B** zu **4-Z**.

Protonierungsreaktionen

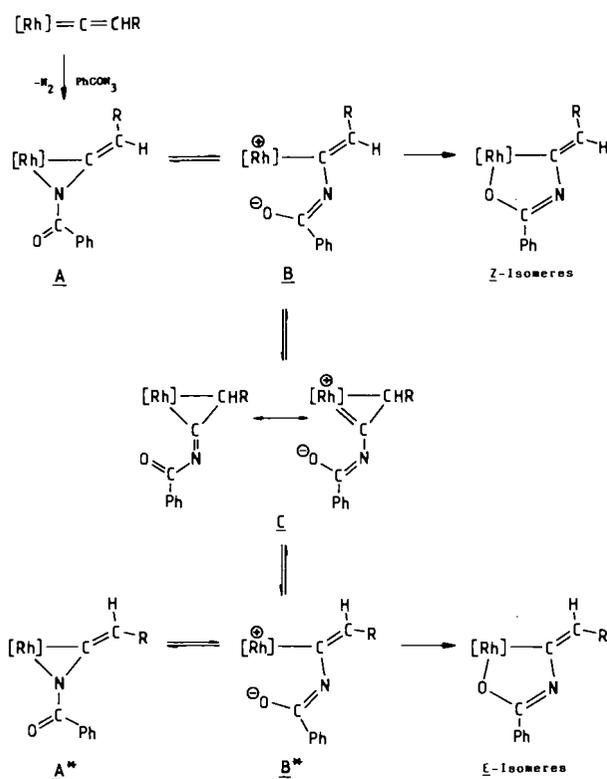
Im Unterschied zu $C_5H_5(PMe_3)RhC(=O)NC(Ph)O$ läßt sich der analoge, an der exocyclischen C=C-Bindung unsubstituierte Metalla-Heterocyclus **2** mit Trifluoressigsäure nicht in ein entsprechendes, am N-Atom protoniertes Kation überführen. Selbst bei Verwendung äquimolarer Mengen CF_3CO_2H wird (mit einem Umsatz von 50%) nur der Komplex $C_5H_5Rh(OCOCF_3)_2P(iPr)_3^{5b,15)}$ gebildet. Mit überschüssiger Trifluoressigsäure entsteht $C_5H_5Rh(OCOCF_3)_2P(iPr)_3$ quantitativ.

Anders verhalten sich die am olefinischen C-Atom phenyl- und methylsubstituierten Verbindungen **4-Z** und **6-E/6-Z**. Bei der Umsetzung mit überschüssiger Trifluoressigsäure erhält man die entsprechend protonierten Komplexe, die nach Umfällen mit NH_4PF_6 in Form der Hexafluorophosphate **7** und **8** als rotbraune, luftstabile kristalline Feststoffe isoliert werden. Elementaranalysen und Leitfähigkeitswerte bestätigen die in Gl. (3) angegebene Zusammensetzung. Bei der Protonierung von **6-E/6-Z** erhält man erwartungsgemäß ein Produktgemisch, in dem die Isomeren **8-E** und **8-Z** in praktisch gleichem Verhältnis wie in der Ausgangsverbindung vorliegen.



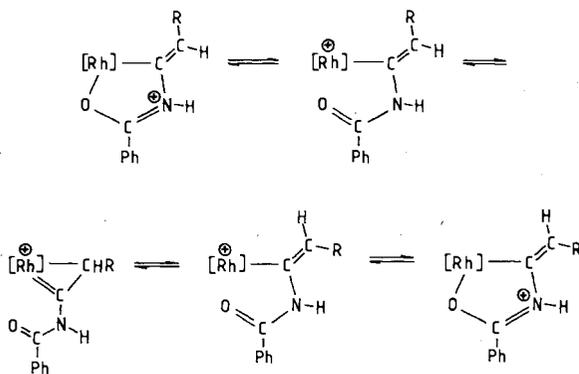
Im Gegensatz zu den neutralen Metalla-Heterocyclen **4-Z** und **6-Z** lagern die an der C=C-Doppelbindung *cis*-substituierten Kationen bei Raumtemperatur in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Nitromethan langsam in die entsprechenden E-Isomeren um. Nach 28 Tagen (in CD_3NO_2) liegt von dem ursprünglich isomerenreinen Kation von **7** ein 1:1-Gemisch der beiden Verbindungen **7-Z** und **7-E** vor. Die Isomerisierung von **8-Z** in **8-E** verläuft in $[D_6]Aceton$ erwartungsgemäß rascher. Nach 7 Tagen ist eine Verschiebung des Verhältnisses **8-Z**:**8-E** von 10:3 nach 10:8 festzustellen; daran ändert auch ein fünfständiges Er-

Schema 1. Vorschlag zum Bildungsmechanismus der Komplexe **4** und **6**



wärmen der Lösung auf 60°C nichts. Bezüglich des Mechanismus der Umlagerung nehmen wir an, daß eine Ringöffnung an der Rh–O-Bindung stattfindet und intermediär ein Aminovinyl-Komplex entsteht. Der Befund, daß die Isomerisierung für R = Me schneller verläuft als für R = Ph, spricht dafür, daß die Konfigurationsumwandlung an der C=C-Bindung nicht auf dieser Stufe durch Rotation des CHR-Substituenten erfolgt, sondern wie auch bei anderen Vinylrhodium-Verbindungen¹⁵⁾ auf die Bildung cyclischer Carben-Zwischenstufen zurückzuführen ist.

Schema 2. Vorschlag zur *Z/E*-Isomerisierung der Komplexkationen von **7** und **8** ([Rh] = C₅H₅[P(*i*Pr)₃]Rh)

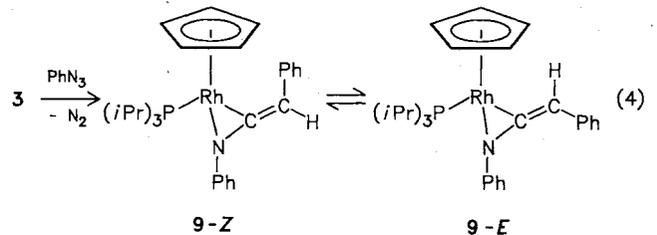


Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **7** und **8** sind in Tab. 1 und 2 angegeben. Für beide Isomere von **8** findet man wie erwartet im ¹H-NMR-Spektrum jeweils 2 Signale für die diastereotopen CH₃-Protonen des Phosphanliganden. Das Signal des vinyllischen Protons der C=C-Bindung erscheint im Fall von **8-E** bei höherem Feld als für **8-Z**, was vermutlich den Einfluß des elektronenreichen Metallatoms reflektiert. Ähnlich ist der Effekt bezüglich des Signals des =CHCH₃-Kohlenstoffatoms im ¹³C-NMR-Spektrum. Vergleichsdaten aus der Literatur zeigen¹⁶⁾, daß die Resonanz des C-Atoms einer sterisch stärker gehinderten Methylgruppe um ca. 6 ppm nach höherem Feld gegenüber dem Signal einer sterisch weniger gehinderten verschoben ist, was für **8-E/8-Z** (δ = 18.81 bzw. 13.52) recht genau zutrifft.

Reaktion von **3** mit Phenylazid

Phenylazid, das mit Benzoylnitren isoelektronisch ist, kann ebenso wie dieses mit Dipolarophilen (z. B. mit Olefi-

nen) unter [2 + 3]-Cycloaddition reagieren¹⁷⁾. Bei der Umsetzung mit **3** entsteht jedoch nicht ein RhCN₃-Fünfring, sondern es findet eine spontane N₂-Entwicklung statt, und es bildet sich in fast quantitativer Ausbeute der C,*N*-Diphenylketenimin-Komplex **9**. Die NMR-Daten weisen darauf hin, daß der Ketenimin-Ligand über die C=N- und nicht die C=C-Bindung an das Metall koordiniert ist. Phenylazid verhält sich also völlig analog wie CH₂N₂, das mit **3** zu der Allen-Verbindung C₅H₅[P(*i*Pr)₃]RhCH₂C=CHPh reagiert⁷⁾.

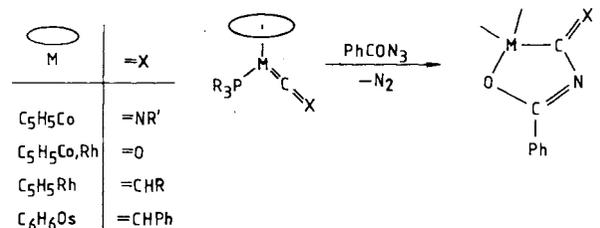


Das bezüglich der exocyclischen C=C-Bindung zunächst entstehende *Z*-Isomere lagert (in C₆D₆) relativ rasch in die *E*-Form um, bis ein Verhältnis **9-Z**:**9-E** = 1:1 erreicht ist. Die ¹H-NMR-Daten der beiden Isomere (siehe Tab. 1) unterscheiden sich nur wenig, doch kann der Anteil von **9-Z** und **9-E** während und nach der Umlagerung an Hand des Unterschiedes von 0.06 ppm in der chemischen Verschiebung der Signale der C₅H₅-Protonen genügend genau bestimmt werden.

Fazit

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die Vinyliden-Rhodiumkomplexe C₅H₅Rh(=C=CHR)P(*i*Pr)₃ sich hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Benzoylazid (bzw. dem daraus erzeugten Benzoylnitren) problemlos in die Reihe der Halbsandwichverbindungen C_nH_nM(CX)PR₃ mit X = O, NR

Schema 3



Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten (breitbandentkoppelte Spektren) der *E/Z*-Isomere von **8** in CD₃NO₂ (400 MHz; δ in ppm, TMS int.; *J* in Hz)

	δ(PC _H)	<i>J</i> (PC)	δ(PC _H CH ₃)	δ(C ₅ H ₅)	δ(=CHCH ₃)	δ(=CHCH ₃)	δ(C ₆ H ₅)
8-Z ^{a)}	27.92(d)	21.4	20.11(s) 20.24(s)	90.54(s)	13.52(s)	120.66(s)	126.24(s), 129.42(s), 130.45(s), 135.03(s)
8-E ^{a)}	28.42(d)	22.2	20.06(s) 20.11(s)	91.07(s)	18.81(s)	121.34(s)	126.24(s), 129.28(s), 130.45(s), 134.81(s)

^{a)} Signale der C_{Ph}- und C=CHCH₃-Atome nicht genau zuzuordnen, liegen im Bereich von δ = 174.31 bis 176.55.

und CHR einordnen. Die vergleichbaren Ligandeneigenschaften von CO, Isonitrilen und Vinylidenen werden damit noch einmal bestätigt.

Die fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen, die nach den in Schema 3 zusammengefaßten Reaktionen entstehen, verhalten sich sehr ähnlich gegenüber Elektrophilen, was darauf hinweist, daß die Art der exocyclischen C=X-Gruppierung die Bindungsverhältnisse in dem metallhaltigen Fünfring nur wenig beeinflußt. Die Beobachtung, daß $C_5H_5Rh(=C=CHPh)P(iPr)_3$ mit CH_2N_2 und PhN_3 analog reagiert, ist bemerkenswert und sollte zu weiteren vergleichenden Reaktivitätsstudien anregen.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Unterstützung mit Sachmitteln und an den *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums. Der Firma *Degussa AG* danken wir für wertvolle Chemikalienspenden und Frau *U. Neumann* für die Durchführung von Elementaranalysen. Den Herren *Dr. J. Wolf*, *U. Brekau* und *M. Schulz* sind wir für wertvolle Ratschläge sehr dankbar.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. Die Ausgangsverbindungen **1**, **3** und **5** wurden nach Literaturangabe dargestellt^{5a}). Schmelzpunktsbestimmung mit DTA. Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[4-methylen-2-phenyl-1-oxa-3-aza-2-buten-1,4-diy]l(triisopropylphosphan)rhodium (**2**): Eine Lösung von 530 mg (1.5 mmol) **1** in 10 ml Aceton wird auf $-30^\circ C$ gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 217 mg (1.5 mmol) Benzoylazid in 2 ml Aceton versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 5 min) wird das Solvens i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein braunes Öl, das nach Umkristallisation aus Benzol/THF/Pentan (1:5:5) okergelbe Kristalle ergibt. Ausb. 480 mg (68%). Schmp. $135^\circ C$ (Zers.). — IR (KBr): $\nu(CN) = 1570\text{ cm}^{-1}$.

$C_{23}H_{33}NOPRh$ (473.4) Ber. C 58.35 H 7.03 N 2.96
Gef. C 58.42 H 6.82 N 3.28

(Z)-(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-phenyl-4-(phenylmethyl)-1-oxa-3-aza-2-buten-1,4-diy]l(triisopropylphosphan)rhodium (**4**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 1.5 mmol **3**, analog wie für **2** beschrieben. Rotbraune Kristalle. Ausb. 590 mg (72%). Schmp. $66^\circ C$ (Zers.). — IR (KBr): $\nu(CN) = 1520\text{ cm}^{-1}$.

$C_{29}H_{37}NOPRh$ (549.5) Ber. C 63.39 H 6.79 N 2.55 Rh 18.73
Gef. C 63.01 H 6.76 N 2.16 Rh 18.40

(E)/(Z)-(η^5 -Cyclopentadienyl)[4-ethyliden-2-phenyl-1-oxa-3-aza-2-buten-1,4-diy]l(triisopropylphosphan)rhodium (**6-E/6-Z**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 1.5 mmol **5**, analog wie für **2** beschrieben. Man erhält ein rotes, luftempfindliches Öl, in dem die beiden Isomeren in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel (Aceton oder Ether) in unterschiedlichen Mengen vorliegen. Die Charakterisierung von **6-E** und **6-Z** erfolgt an Hand der 1H -NMR-Spektren (Tab. 1).

Reaktion von 2 mit CF_3CO_2H : Eine Lösung von 237 mg (0.5 mmol) **2** in 5 ml Ether wird bei Raumtemp. tropfenweise mit 0.05 ml (0.5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt, daß ein 1:1-Gemisch von **2** und $C_5H_5Rh(OCOCF_3)_2P(iPr)_3$ ¹⁵⁾ vorliegt. Bei Verwendung von 0.1

ml (1.0 mmol) CF_3CO_2H findet eine vollständige Umsetzung zu $C_5H_5Rh(OCOCF_3)_2P(iPr)_3$ statt.

(Z)-(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-phenyl-4-(phenylmethyl)-1-oxa-3-azonia-2-buten-1,4-diy]l(triisopropylphosphan)rhodium-hexafluorophosphat (**7-Z**): Eine Lösung von 275 mg (0.5 mmol) **4-Z** in 5 ml Ether wird mit 0.06 ml (0.6 mmol) CF_3CO_2H versetzt und 5 min gerührt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand in 5 ml Methanol gelöst, die Lösung mit 100 mg (0.61 mmol) NH_4PF_6 versetzt und 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Dichlormethan extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Lösung wird zur Trockne gebracht, der verbleibende Feststoff mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 275 mg (79%). Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 70.2\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\nu(CN) = 1525\text{ cm}^{-1}$.

$C_{29}H_{38}F_6NOP_2Rh$ (695.5)
Ber. C 50.07 H 5.51 N 2.01 Rh 14.80
Gef. C 50.47 H 5.89 N 2.15 Rh 14.80

Die Isomerisierung von **7-Z** in **7-E** wird in CD_3NO_2 in einem geschlossenen NMR-Rohr verfolgt. Nach 28 Tagen bei Raumtemp. liegt (nach Integration der Signale der C_5H_5 -Protonen) ein 1:1-Gemisch der beiden Isomeren vor. Bei weiterem Stehenlassen der Lösung ändert sich an dem Verhältnis nichts.

(E)/(Z)-(η^5 -Cyclopentadienyl)[4-ethyliden-2-phenyl-1-oxa-3-azonia-2-buten-1,4-diy]l(triisopropylphosphan)rhodium-hexafluorophosphat (**8-E/8-Z**): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 0.15 mmol eines Isomerengemisches **6-E/6-Z**, analog wie für **7-Z** beschrieben. Man erhält einen rotbraunen, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 69 mg (73%). Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = 75.3\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\nu(CN) = 1535\text{ cm}^{-1}$.

$C_{24}H_{37}F_6NOP_2Rh$ (634.4) Ber. C 45.44 H 5.88 N 2.21
Gef. C 44.98 H 5.91 N 2.62

(Z)-(η^5 -Cyclopentadienyl)(C,N- η^2 -C,N-diphenylketenimin)(triisopropylphosphan)rhodium (**9-Z**): Eine Lösung von 100 mg (0.23 mmol) **3** in 10 ml Ether wird auf $-30^\circ C$ gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 28 mg (0.23 mmol) Phenylazid in 2 ml Ether versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Nach Stehenlassen bei $-78^\circ C$ erhält man rote, nur wenig luftempfindliche Kristalle. Ausb. 103 mg (85%). Schmp. $75^\circ C$ (Zers.).

$C_{28}H_{37}NPRh$ (521.5) Ber. C 64.49 H 7.15 N 2.69
Gef. C 64.15 H 7.25 N 3.07

CAS-Registry-Nummern

1: 88000-17-3 / 2: 104067-69-8 / 3: 85452-98-8 / 4: 104067-70-1 / 5: 112421-62-2 / (Z)-6: 112457-68-8 / (E)-6: 112400-50-7 / (Z)-7: 104067-73-4 / (E)-7: 104112-54-1 / (Z)-8: 112457-70-2 / (E)-8: 112400-52-9 / (Z)-9: 112400-53-0 / (E)-9: 112457-71-3 / $C_5H_5Rh(OCOCF_3)_2P(iPr)_3$: 81423-54-3

¹⁾ IX. Mitteilung: H. Werner, B. Heiser, M. L. Ziegler, K. Linse, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 47.

²⁾ Zugleich V. Mitteilung der Reihe Vinyliden-Metallkomplexe; IV. Mitteilung: H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

³⁾ M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 59.

⁴⁾ U. Brekau, *Dissertation*, Univ. Würzburg, in Vorbereitung; siehe auch: R. Feser, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **233** (1982) 193.

⁵⁾ ^{5a)} H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 397. — ^{5b)} J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 413.

- ⁶⁾ ^{6a)} H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 981. — ^{6b)} H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 927.
- ⁷⁾ H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ⁸⁾ H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2848.
- ⁹⁾ H. Werner, B. Heiser, H. Otto, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3932.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} S. Hasegawa, K. Itoh, Y. Ishii, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2675. — ^{10b)} S. Cenini, M. Pizzotti, F. Porta, G. La Monica, *J. Organomet. Chem.* **81** (1975) 237.
- ¹¹⁾ ^{11a)} J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, L. Y. Sun, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5430. — ^{11b)} G. La Monica, S. Cenini, M. Freni, *J. Organomet. Chem.* **76** (1974) 355.
- ¹²⁾ H. Werner, A. Höhn, R. Weinand, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C 15.
- ¹³⁾ H. Werner, R. Weinand, W. Knaup, Manuskript in Vorbereitung; siehe auch: R. Weinand, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1986.
- ¹⁴⁾ U. Brekau, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁵⁾ H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 327.
- ¹⁶⁾ F. A. L. Anet, C. H. Bradley, G. W. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 258.
- ¹⁷⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75** (1963) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 565.

[309/87]