

Tripeldecker-Komplexe, V¹⁾

Der Mechanismus des nucleophilen Abbaus von μ -[η^5 -(1-Phenylborol)]bis[η^5 -(1-phenylborol)rhodium]

Gerhard E. Herberich* und Ulrich Büschges

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 27. Oktober 1988

Keywords: Triple-decker complexes / Nucleophilic degradation / 1H-Borole / (1-Phenylborole)rhodium complexes

Der reversible nucleophile Abbau des Tripeldeckerkomplexes $\text{Rh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{BPh})_3$ (**1**) durch kleine und basische Phosphane (wie PEt_3) und Amine (wie NH_3) **L** erzeugt Salze $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{BPh})\text{RhL}_3][\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BPh})_2]$ (**4**), während sterisch anspruchsvolle und/oder weniger basische Nucleophile (wie PiPr_3 , PCl_3 und NHEt_2 , PhNH_2) nicht reagieren. Der Hydrido[tris(1-pyrazolyl)borato]-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_4\text{BPh})\text{Rh}[\text{BH}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]$ (**5**) bildet sich im System $1/\text{NH}_3/\text{NMe}_4\text{Cl}/\text{K}[\text{BH}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]$. Der nucleophile Abbau folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung und ist 1. Ordnung in **1** und **L**; Aktivierungsparameter und Gleichgewichtskonstanten wurden für **L** = PMe_3 , PEt_3 und P(OMe)_3 bestimmt. Ein assoziativer Mechanismus wird vorgeschlagen: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist ein lateraler nucleophiler Angriff an einem der beiden Metallzentren, welches gleichzeitig eine η^5 - η^3 -Umlagerung erleidet; darauf folgt die schnelle Addition von zwei weiteren Ligandmolekülen.

Triple-Decked Complexes, V¹⁾. – The Mechanism of the Nucleophilic Degradation of μ -[η^5 -(1-Phenylborole)]bis[η^5 -(1-phenylborole)rhodium]

Reversible nucleophilic degradation of the triple-decked complex $\text{Rh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{BPh})_3$ (**1**) with small and basic phosphanes (e.g. PEt_3) and amines (e.g. NH_3) **L** produces salts $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{BPh})\text{RhL}_3][\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BPh})_2]$ (**4**) while bulky and/or less basic nucleophiles (e.g. PiPr_3 , PCl_3 and NHEt_2 , PhNH_2) do not react. The hydrido[tris(1-pyrazolyl)borato] complex $(\text{C}_6\text{H}_4\text{BPh})\text{Rh}[\text{BH}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]$ (**5**) is formed in the system $1/\text{NH}_3/\text{NMe}_4\text{Cl}/\text{K}[\text{BH}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3]$. The nucleophilic degradation follows a second-order rate law, being first-order in both **1** and **L**; activation parameters and equilibrium constants were determined for **L** = PMe_3 , PEt_3 and P(OMe)_3 . An associative mechanism is proposed. The rate-determining step is a lateral nucleophilic attack at one of the metal centres with concomitant slippage from η^5 - to η^3 -bonding; this is then followed by fast addition of two further ligand molecules.

Seit der Entdeckung des Wernerschen Tripeldeckerkomplexes²⁾ $[\mu\text{-Cp}\text{-}\{\text{NiCp}\}_2]^+$ im Jahre 1972 sind zahlreiche Komplexe dieses Bautyps^{3,4)} gefunden oder gezielt synthetisiert worden^{4,5)}. Jedoch ist über Mechanismen der Bildung und des Abbaus von Tripeldeckerkomplexen kaum etwas bekannt.

Der leicht zugängliche Tripeldeckerkomplex μ -[η^5 -(1-Phenylborol)]bis[η^5 -(1-phenylborol)rhodium] (**1**) reagiert mit Lewis-Basen wie PMe_3 , P(OMe)_3 , $\text{CN}t\text{Bu}$, Cp^- , CN^- unter nucleophilem Abbau (Schema 1)⁶⁾. Wir berichten hier

über weitere präparative Befunde und über den Mechanismus des nucleophilen Abbaus.

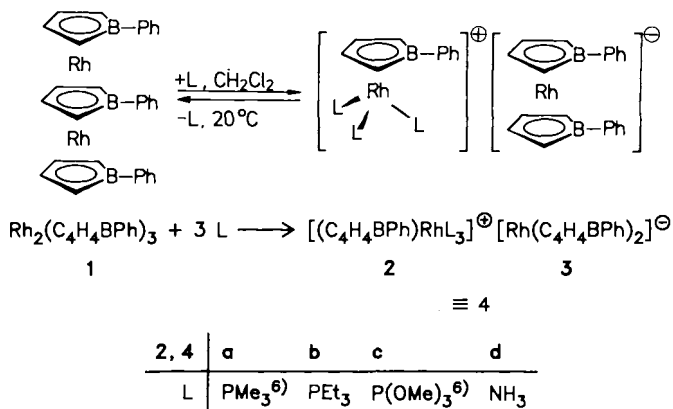
Präparative Ergebnisse

Sterisch wenig anspruchsvolle, basische Phosphan-Liganden⁷⁾ wie PMe_3 ⁶⁾, PEt_3 , PMe_2Ph ^{11a)}, PMePh_2 ^{11a)}, $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ^{11b)} und auch P(OMe)_3 ⁶⁾ mit Kegelwinkeln⁹⁾ $\leq 136^\circ$ (für PMePh_2) reagieren bei Raumtemperatur nach Schema 1, wobei präparative Ausbeuten von 85–95% erreicht werden. Die sterisch anspruchsvollen Phosphane PiPr_3 , PCy_3 und $\text{P(NMe}_2)_3$ mit Kegelwinkeln $\geq 157^\circ$ [für $\text{P(NMe}_2)_3$] reagieren dagegen bei Raumtemperatur nicht; beim Erhitzen kommt es vielmehr zu einer langsamen, reduzierenden Zersetzung von **1**. Neben dem sterischen Einfluß spielt auch die Nucleophilie des angreifenden Phosphans eine Rolle: Wenig nucleophile Phosphane wie PCl_3 reagieren trotz ihres kleinen Kegelwinkels (125°) nicht mit **1**.

Unter präparativen Bedingungen, bei denen mit einem Überschuß an Phosphan gearbeitet wird, ist nicht erkennbar (und blieb uns tatsächlich bis zu dieser Arbeit verborgen), daß es sich bei diesem nucleophilen Abbau mit Phosphanen um Gleichgewichte handelt.

NMR-Experimente zeigen immerhin, daß die Kationen **2** der Produkte **4a–c** mit zugesetztem freiem Phosphan bei Raumtemperatur langsam Ligandensubstitution eingehen.

Schema 1



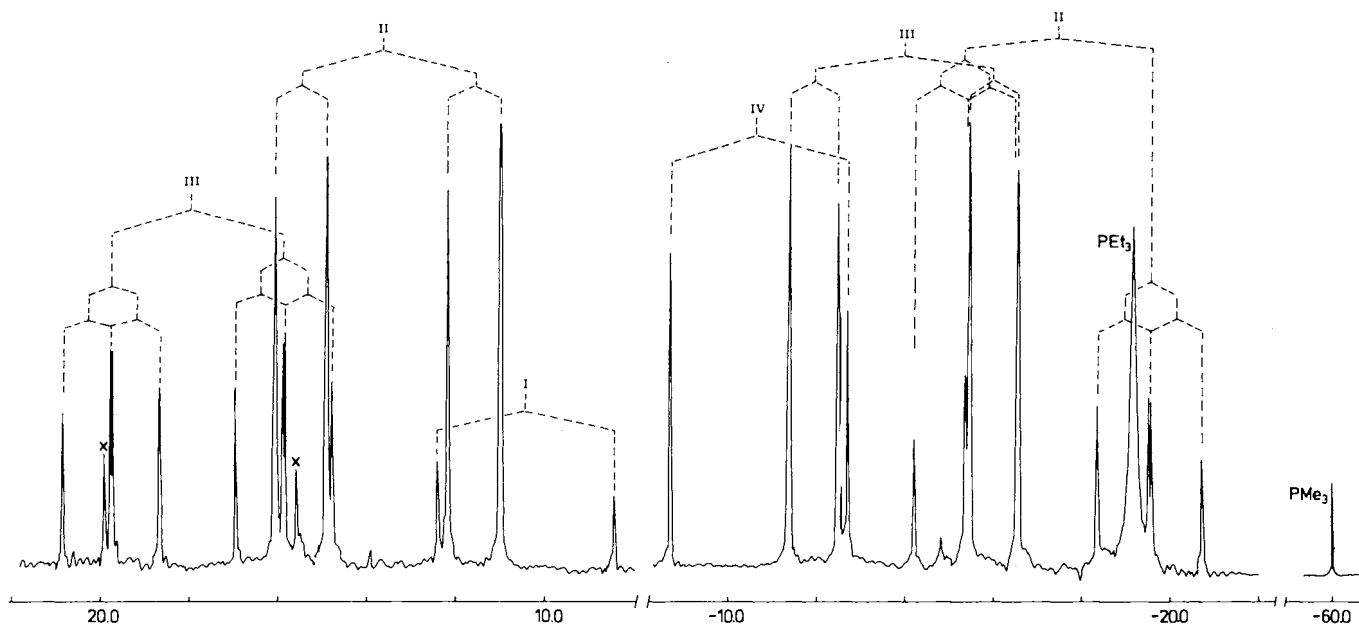


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4b** und PMe_3 in CH_2Cl_2 nach Einstellung des Ligandensubstitutionsgleichgewichts. I: **4b**; II: $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{Rh}(\text{PEt}_3)_2(\text{PMe}_3)] \cdot 3$; III: $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{Rh}(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_3)_2] \cdot 3$; IV: **4a**; x: unbekannte Verunreinigung

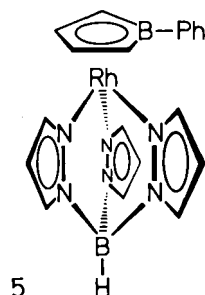
Abb. 1 zeigt am Beispiel des Systems **4b**/ PMe_3 , daß im Gleichgewicht die freien Phosphane PMe_3 und PEt_3 sowie alle vier Kationen des Systems koexistieren.

Ammoniak reagiert mit dem Tripeldeckerkomplex **1** im NMR-Experiment oberhalb von ca. 0°C unter Ausbildung eines Gleichgewichts. So bildet sich z. B. in CD_2Cl_2 unter mäßigem Druck quantitativ das Abbauprodukt **4d**. Nach dem Entspannen tritt langsame Rückbildung von **1** ein, indem das Anion **3** eine elektrophile Aufstockung eingeht. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) zeigt darüber hinaus bei Raumtemperatur schnellen Austausch zwischen den NH_3 -Liganden von **4d** und dem freien Ammoniak der Lösung.

Analog reagieren einfache primäre Alkylamine und Diethylentriamin. Kein Abbau wird dagegen mit Anilin und *o*-Phenylendiamin, mit dem sterisch anspruchsvolleren Neo-

pentylamin und allgemein mit sekundären und tertiären Aminen beobachtet.

Das im Gleichgewicht vorhandene Kation $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})]^+$ (**2d**) kann z. B. mit Kalium-hydridotris(1-pyrazolyl)borat als Chelat **5** abgefangen werden, wenn gleichzeitig das Anion $[\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})_2]^-$ (**3**) als schwerlösliches NMe_4^+ -Salz⁶⁾ aus dem Gleichgewicht entfernt wird.



Mechanistische Untersuchungen

Der nucleophile Abbau von **1** gemäß Schema 1 wurde mit PMe_3 , PEt_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ als angreifenden Agentien L kinetisch untersucht¹²⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte in Dichlormethanolösung im Bereich von 220–500 nm photometrisch gemessen werden. Da das Anion **3** bekanntlich durch schwache Oxidationsmittel unter Bildung von **1** zerstört wird⁶⁾, waren geringste Sauerstoff-Spuren eine systematische Fehlerquelle. Bis > 90% Umsatz wurden saubere isobestische Punkte beobachtet, während die Endwerte der Extinktionen langsam drifteten.

Bei großem Überschuß (≥ 100 fach) von L folgt der nucleophile Abbau einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} sind proportional der Konzentration des Phosphans

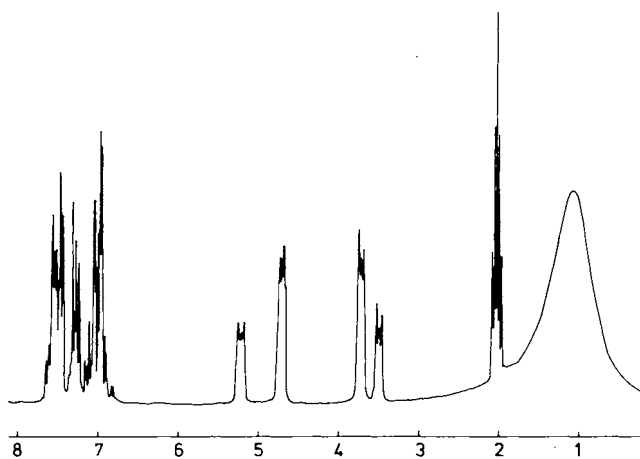


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **4d** und überschüssigem NH_3 in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$

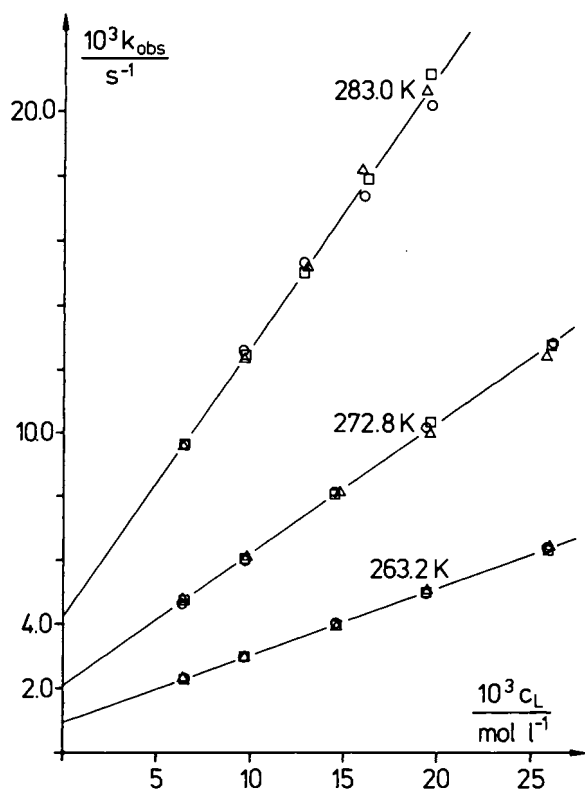


Abb. 3. Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} im System 1/ PMe_3 , dargestellt als Funktion der Konzentration c_L des Phosphans und der Temperatur

c_L wie für das Beispiel des Trimethylphosphans in Abb. 3 dargestellt.

Die beobachteten Achsenabschnitte können prinzipiell auf eine Parallelreaktion erster Ordnung oder auf ein Gleichgewicht hinweisen. Die erste Möglichkeit scheidet hier aus, weil die Achsenabschnitte dann bei gleichen Temperaturen unabhängig vom eingesetzten Nucleophil sein müßten¹³. Die zweite Möglichkeit einer Gleichgewichtsreaktion ist zwar präparativ beim Abbau mit Phosphanliganden nicht erkennbar, jedoch kann die Rückreaktion direkt photometrisch beobachtet werden. Löst man z.B. kristallines **4c** in CH_2Cl_2 , so bildet sich bei 20°C in geringem Umfang **1** zurück, gut erkennbar an der Extinktionszu-

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter¹⁵ des nucleophilen Abbaus von **1**

L	Temp. [K]	k [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	ΔH^* [kJ mol^{-1}]	ΔS^* [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
PMe_3	283.0	0.85(2)	41.5 ± 1.3	-99 ± 5
	272.8	0.407(5)		
	263.2	0.209(1)		
PEt_3	294.4	0.255(5)	53.5 ± 0.8	-74 ± 3
	283.1	0.100(5)		
	272.9	0.042(3)		
P(OMe)_3	293.4	0.150(6)	44.4 ± 1.3	-109 ± 5
	282.9	0.0763(4)		
	272.9	0.0355(5)		

nahme bei 365.2 nm; Hinzufügen von Trimethylphosphit führt wieder zurück zu reinem **4c**. Die parallele oxidative Bildung von **1** erfolgt in der Küvette wesentlich langsamer, im zugeschmolzenen NMR-Rohr unterbleibt sie ganz. Aus den photometrischen Daten lassen sich die Gleichgewichtskonstanten in den Systemen **1/4a–c** zu $\text{p}K(293.2 \text{ K}, \text{CH}_2\text{Cl}_2) = -14.6(1), -14.2(3)$ und $-14.0(2)$ abschätzen¹⁴; wegen des systematischen Fehlers, der durch langsame Oxidation des Anions entsteht, dürften die wahren $\text{p}K$ -Werte weniger negativ sein.

Der nucleophile Abbau von **1** ist also von 2. Ordnung, nämlich jeweils von 1. Ordnung in **1** und L. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_2 und die daraus bestimmten Aktivierungsparameter¹⁵ sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Diskussion

Im Gleichgewicht von Schema 1 wirken zwei entgegengesetzte Reaktionen zusammen: der nucleophile Abbau eines Tripeldeckerkomplexes und die elektrophile Aufstockung eines Sandwichmoleküls. Bisherige Beispiele für den nucleophilen Abbau sind die Reaktion von $[\mu\text{-Cp}-\{\text{NiCp}\}_2]^+$ mit Lewis-Basen^{2b}), der Siebertsche Cyclopentadienid-Abbau von Tripeldeckerkomplexen mit $(\text{EtC})_2(\text{BMe})_2\text{S}$ -Brückenliganden¹⁶) und später mit Borol-^{6,17}) und Benzol-Brückenliganden¹⁸) und ferner die eingangs erwähnten Abbaureaktionen von **1**⁶).

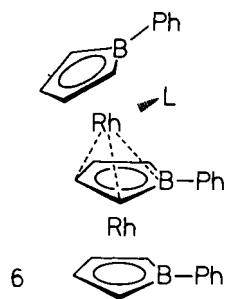
Wir vergleichen relative Geschwindigkeiten mit der Basizität⁸) und dem Raumbedarf⁹) des angreifenden Phosphans L (Tab. 2). Daß PET_3 bei gleicher Basizität eine Größenordnung langsamer als PMe_3 reagiert, zeigt, daß der Abbau von **1** bereits im Primärschritt stark von sterischen Effekten bestimmt wird; damit stimmen die negativen Aktivierungsentropien überein. Daß ferner P(OMe)_3 bei viel geringerem Raumbedarf ebenfalls eine Größenordnung langsamer als PMe_3 reagiert, demonstriert den Einfluß der Nucleophilie.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten, $\text{p}K_A(\text{LH}^+)$ und Kegelwinkel der Nucleophile L

L	k (283 K) [$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	k_{rel}	$\text{p}K_A$ ⁸⁾	Θ ⁹⁾ [°]
PMe_3	0.847	100	8.65	118
PET_3	0.100	12	8.69	132
P(OMe)_3	0.076	9	2.60	107

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein aktivierter Komplex $[\mathbf{1} \cdot \text{L}]^+$ erreicht. Wir schlagen als Mechanismus einen lateralen Angriff des Nucleophils an einem der beiden Metallzentren vor. Im Primärschritt wird dann unter gleichzeitiger Verminderung der Haptizität eine Zwischenstufe **6** mit η^3 -Borol-Rhodium-Bindung gebildet, die in schnellen Folgeschritten zu den Produkten führt.

Die Alternative eines facialen Angriffs, also von der *exo*-Seite eines äußeren Borol-Liganden, kann ausgeschlossen werden. Man weiß nämlich von nucleophilen Additionen am



Tricarbonyl(cyclohexadienyl)eisen- und Tricarbonyl(cycloheptatrienyl)chrom-Kation und an ihren höheren Homologen, daß sperrige Nucleophile wie *N,N*-Dimethylanilin¹⁹ und Triisopropylphosphan²⁰ (die mit **1** nicht reagieren) dort glatt von der *exo*-Seite her addiert werden können.

Ein nucleophiler Angriff unter gleichzeitiger Verminderung der Haptizität ist schon früh für Substitutionsreaktionen an CpRh(CO)₂ vorgeschlagen worden²¹ und später am Beispiel von CpRe(CO)₃/PMe₃ durch Isolierung des Produkts (η^1 -C₃H₅)Re(CO)₃(PMe₃)₂ und den kinetischen Nachweis der Zwischenstufe (η^3 -C₃H₅)Re(CO)₃(PMe₃) eindrucksvoll erhärtet worden²².

Abwandlung von Schema 1 bietet einen übersichtlichen Zugang zur Chemie der noch seltenen heterobimetallischen Tripeldeckerkomplexe. Elektrophile Aufstockungsreaktionen ermöglichen ihre gezielte Synthese; als Beispiele haben wir eine Reihe von Aufstockungen der Anionen [Co-(C₄H₄BR)₂]⁻ (R = Me, Ph)¹⁷ und [CpFe(C₄H₄BPh)]⁻²³ beschrieben^{1,17,23}. Umgekehrt tritt beim nucleophilen Abbau heterobimetallischer Tripeldeckerkomplexe das zusätzliche Problem der Regioselektivität der Reaktion auf. Über diese Aspekte wird weiter zu berichten sein.

Wir sind Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt, Bochum, für wertvolle Beratung dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit absolutierten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR-Spektren: WP-80 PFT (¹H, 80 MHz; ¹³P{¹H}, 32.48 MHz), Bruker; WH-270 PFT (¹H, 270 MHz), Bruker; NM-PS-100 (¹¹B, 32.08 MHz), Jeol. — IR-Spektren: IR-Spektrometer 580, Perkin-Elmer. — Photometrie: UV/Vis-Spektrometer, Modell 330, Perkin-Elmer.

[η^5 -(1-Phenylborol)]tris(triethylphosphan)rhodium-bis[η^5 -(1-phenylborol)]rhodat (**4b**): Man gibt zu 100 mg (0.160 mmol) **1**⁶ in 2 ml THF bei Raumtemp. einen Überschuß von Triethylphosphan. Nachdem die Farbe von Orangerot nach Gelb umgeschlagen ist, entfernt man alles Flüchtige i. Vak. Verrühren des Rückstands mit 2 ml Diethylether, Abfiltrieren, Nachwaschen mit Ether und Kristallisation aus Aceton/Ether liefert 135 mg (0.138 mmol; 86%) gelbes, kristallines **4b**; Schmp. 120–122°C, in festem Zustand praktisch luftbeständig, löslich in CH₂Cl₂, Aceton, THF, in CH₂Cl₂ langsame Zersetzung. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, int. TMS): δ = 7.85–6.84 (m, 3 PhB), 5.62 (m, 2 H, 3-/4-H) und 4.12 (m, 2 H, 2-/5-H) für Borol-Ligand des Kations, 4.76 (m, 4H, 3-/4-H) und 3.67 (m, 4H, 2-/5-H) für Anion, 2.0 (m, 6 PCH₃), 1.3 (m, 6 CH₃). — ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton, 50°C ext. BF₃-OEt₂): δ = 25.8 (Kation), 13.1

(Anion). — ³¹P{¹H}-NMR ([D₆]Aceton, ext. 85proz. H₃PO₄): δ = 14 [d, ¹J(¹⁰³Rh,³¹P) = 129.1 Hz].

C₄₈H₇₂B₃P₃Rh₂ (980.3) Ber. C 58.81 H 7.40

Gef. C 58.75 H 7.32

Ligandensubstitution an **4b** mit Trimethylphosphan: Zu 100 mg (0.102 mmol) **2b** in 1 ml CD₂Cl₂ gibt man ca. 28 μ l (0.5 mmol) PMe₃. Die Äquilibrierung ist nach 2 h bei Raumtemp. weitgehend erreicht. ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch (CD₂Cl₂, ext. 85proz. H₃PO₄) werden vier Kationen beobachtet:

a) **4b**, A₃X-Spinsystem; δ = 10.4 [d, ¹J(¹⁰³Rh,³¹P) = 120.1 Hz].

b) [(C₄H₄BPh)Rh(PEt₃)₂(PMe₃)] · 3, A₂BX-Spinsystem; δ = 13.6 [dd, ¹J(¹⁰³Rh,³¹P) = 126.4 Hz], -17.4 [d, dd, ¹J(¹⁰³Rh,³¹P) = 134.7, ²J_{AB} = 38.0 Hz].}

c) [(C₄H₄BPh)Rh(PEt₃)(PMe₃)₂] · 3, A₂BX-Spinsystem; δ = 17.8 [d, dd, ¹J(¹⁰³Rh,³¹P) = 135.6 Hz], -13.9 [dd, ¹J(¹⁰³Rh,³¹P) = 131.3, ²J_{AB} = 35.8 Hz].}

d) **4a**, A₃X-Spinsystem; δ = -10.7 [d, ¹J(¹⁰³Rh,³¹P) = 129.8 Hz].

Nucleophiler Abbau von **1** mit NH₃: Zu 100 mg (0.160 mmol) **1** in 2 ml Aceton, THF oder CH₂Cl₂ kondensiert man bei -78°C 0.5 ml Ammoniak und läßt auf Raumtemp. ansteigen. Die Reaktion setzt bei ca. 0°C ein und ist am Wechsel der Farbe von Orangerot nach Gelb zu erkennen. Nach dem Entspannen liegt in Aceton **4d** laut ¹H-NMR-Befund unverändert vor, während in CH₂Cl₂ **1** innerhalb von 20 min vollständig zurückgebildet wird. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.66–6.79 (m, 3 PhB), 5.23 (m, 2H, 3-/4-H) und 3.20 (m, 2H, 2-/5-H) für Borol-Ligand des Kations, 4.72 (m, 4H, 3-/4-H) und 3.72 (m, 4H, 2-/5-H) für Anion, 1.1 br (NH₃).

[Hydridotris(1-pyrazolyl)borato][η^5 -(1-phenylborol)]rhodium (**5**): Zu 100 mg (0.160 mmol) **1** in 2 ml Diethylether gibt man 49 mg (0.194 mmol) Kalium-hydridotris(1-pyrazolyl)borat und 0.5 g NMe₄Cl, kondensiert bei -78°C 0.5 ml Ammoniak zu und läßt auf Raumtemp. ansteigen. Man entspannt und rührt die nun gelbe Suspension noch 24 h. Sodann kühlt man auf -78°C, filtriert vom Bodenkörper ab, entfernt vom Filtrat alles Flüchtige und erhält durch Kristallisation des Rückstands aus Ether/Pentan 34 mg (0.075 mmol; 47%) gelbe, durchsichtige Tafeln von **5**; Schmp. 131°C, löslich in Et₂O und polaren organischen Lösungsmitteln. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 456 (M⁺, 100). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.8 (m, 2H_o), 7.35 (m, 2H_m/H_p); Pyrazolyl-Ringe: 7.68 und 7.52 (d, 3H, 3-/5-H), 6.09 („t“, 3H, 4-H), ³J(¹H,¹H) = 2.0, 2.4 Hz; Borol-Ligand: 5.72 (m, 2H, 3-/4-H) und 3.95 (m, 2H, 2-/5-H), *N* = ³J_{23} + ⁴J_{24} = 5.3 Hz. — ¹¹B ([D₆]Aceton, ext. BF₃-OEt₂): δ = 26.1 br, -4.2 [d, ¹J(¹¹B,¹H) = 113.3 Hz]. — IR (CCl₄): ν (BH) = 2474 cm⁻¹.}}

C₁₉H₁₉B₂N₆Rh (455.9) Ber. C 50.05 H 4.20

Gef. C 49.95 H 4.07

Kinetische Messungen²⁴

a) Die Lösung von **1** in CH₂Cl₂ wurde in der 1-cm-Küvette des Spektrometers vorgelegt und temperiert. Die Temperatur wurde im Innern der Küvette mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermoelements gemessen. Die erreichte Temperaturkonstanz war zwischen 253 und 300 K besser als \pm 0.1 K. Die Phosphan-Liganden wurden mit Hilfe einer Mikroliterspritze zugegeben. Die maximale Temperaturänderung betrug dabei \leq 0.2 K; die Temperierung war nach 20–30 s wiederhergestellt.

b) Die molaren Extinktionskoeffizienten wurden in CH₂Cl₂ bei 365.2 nm jeweils aus sechs unabhängigen Ansätzen ermittelt. Die Produkte **4a–c** wurden in situ aus **1** (2.5–56 mg) und einem Überschuß von L (typisch 10 μ l) erzeugt. Man fand für **1**: 30.76(5) \times 10³, **4a**: 8.39(1) \times 10³, **4b**: 11.3(2) \times 10³, **4c**: 5.48(6) \times 10³ l mol⁻¹ cm⁻¹.

c) Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung wurden aus den Extinktionsdaten nach der Methode von Guggen-

heim^{12,25)} ermittelt. Die Konzentrationen betragen für **1**: 4.88×10^{-5} , für PMe_3 : 0.006–0.02, für PEt_3 : 0.005–0.02, für P(OMe)_3 : 0.009–0.03 mol l^{-1} . In allen drei Systemen wurden bei drei Temperaturen jeweils 15 Meßreihen durchgeführt.

Die Bestimmung der pK-Werte: Proben von etwa 5 mg **4a**–**c** wurden in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst. Bei 365.2 nm nahm die Extinktion aufgrund der Gleichgewichtseinstellung (etwa 3 h bei 293.2 K) zu und fiel dann aufgrund der Oxidation sehr langsam wieder ab. Mit einem ersten Aliquot wurde photometrisch der Zeitpunkt maximaler Extinktion ermittelt; die Gleichgewichtsextinktion wurde dann an einem neuen Aliquot gemessen. In allen drei Systemen wurden je sechs unabhängige Bestimmungen durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1: 87883-14-5 / **2b**: 118227-85-3 / **3**: $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{Rh}(\text{PEt}_3)_2(\text{PMe}_3)]$: 118227-90-0 / **4a**: 110795-50-1 / **4b**: 118227-86-4 / **4c**: 110795-52-3 / **4d**: 118227-88-6 / **5**: 118227-84-2 / PEt_3 : 554-70-1 / PMe_3 : 594-09-2 / P(OMe)_3 : 121-45-9 / NMe_4Cl : 75-57-0 / Kalium-hydridotris(1-pyrazolyl)borat: 18583-60-3

¹⁾ IV. Mitteilung: G. E. Herberich, B. Hessner, J. A. K. Howard, D. P. J. Köffer, R. Saive, *Angew. Chem.* **98** (1986) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 165.

²⁾ ^{2a)} H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2** (1972) 239; A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **84** (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 930. — ^{2b)} A. Salzer, H. Werner, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2** (1972) 249. — ^{2c)} E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald, G. B. Jameson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39** (1983) 607.

³⁾ H. Werner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 1.

⁴⁾ J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219; E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **7** (1988) 1561.

⁵⁾ W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943; G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 1, S. 381, Pergamon Press, Oxford 1982; O. J. Scherer,

J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 443.

⁶⁾ G. E. Herberich, W. Büschges, B. Hessner, H. Lütke, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) 13.

⁷⁾ Die Ligandeneigenschaften sind bekanntlich gut charakterisiert; zur Basizität s. Lit.⁸⁾, zum Raumanpruch, beschrieben durch den Kegelwinkel s. Lit.⁹⁾, zu den relativen σ -Donator- π -Akzeptor-Eigenschaften s. Lit.¹⁰⁾.

⁸⁾ T. Allmann, R. G. Goel, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 716; W. A. Henderson, Jr., C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 791; C. A. Streuli, *Anal. Chem.* **32** (1960) 985.

⁹⁾ C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77** (1977) 313.

¹⁰⁾ C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2953.

¹¹⁾ ^{11a)} U. Büschges, *Diplomarbeit*, Techn. Hochschule Aachen, 1984. — ^{11b)} U. Büschges, *Dissertation*, Techn. Hochschule Aachen, 1987.

¹²⁾ S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Book Company, New York 1960; A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

¹³⁾ Für ein Beispiel siehe R. J. Angelici, J. R. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3658.

¹⁴⁾ Standardabweichungen in der letzten signifikanten Stelle, bestimmt aus sechs unabhängigen Messungen.

¹⁵⁾ Die Fehlerangaben sind wie Standardabweichungen berechnet.

¹⁶⁾ W. Siebert, W. Rothermel, C. Böhle, C. Krüger, D. J. Brauer, *Angew. Chem.* **91** (1979) 1014; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 949.

¹⁷⁾ G. E. Herberich, B. Hessner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 9.

¹⁸⁾ K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 927.

¹⁹⁾ G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1196.

²⁰⁾ A. Salzer, *Inorg. Chim. Acta* **17** (1976) 221.

²¹⁾ H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1657.

²²⁾ C. P. Casey, J. M. O'Connor, W. D. Jones, K. J. Haller, *Organometallics* **2** (1983) 535.

²³⁾ G. E. Herberich, B. Hessner, D. P. J. Köffer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

²⁴⁾ Weitere Details finden sich in Lit.^{11b)}.

²⁵⁾ E. A. Guggenheim, *Philos. Mag.* **2** (1926) 538.