

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe, XXII^[1]Alkin-, Alkynyl(hydrido)-, Vinyliden- und Vinylvinyliden-Komplexe des Rhodiums aus OH-, NH₂- und Cl-funktionalisierten Alkinen[☆]

Helmut Werner* und Thomas Rappert

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

Eingegangen am 16. September 1992

Key Words: Vinylidenerhodium complexes, γ -functionalized, generation from alkynols and their derivatives / (Vinylvinylidene)- and allenylidenerhodium complexes, formation by HX elimination / Alkynyl(hydrido)-rhodium(III) complexes, preparation from alkyne or vinylidene precursors / Rhodium complexes, cyclopentadienyl, with vinylvinylidene ligands

Vinylidene Transition Metal Complexes, XXII^[1]. – Alkyne, Alkynyl(hydrido)-, Vinylidene-, and Vinylvinylidene Complexes of Rhodium from OH-, NH₂-, and Cl-Functionalized Alkynes[☆]

The reaction of $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_n$ with γ -functionalized 1-alkynes $\text{HC}\equiv\text{C-CRR}'\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{OMe}, \text{Cl}, \text{NH}_2$) at room temperature leads to the formation of either alkyne-, alkynyl(hydrido)-, or vinylidenerhodium complexes. The alkyne and alkynyl(hydrido) derivatives rearrange thermally or in the presence of deactivated Al_2O_3 to the isomeric vinylidenerhodium compounds in almost quantitative yield. On treatment of the γ -functionalized vinylidenerhodium complexes $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CH-CRR}'\text{X})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ with Al_2O_3 or traces of acids, elimination of HX occurs and (for $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{NH}_2$) the (vinylvinylidene)rhodium compounds $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CH-CR}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ are formed. In con-

trast, the reaction of $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHCPh}_2\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ with either Al_2O_3 or acid gives the allenylidene complex $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$. The 1-hexyne derivatives $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$) react with $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_n$ to give alkyne-, alkynyl(hydrido)-, and vinylidenerhodium compounds; attempts to form the cyclic vinylidene complex $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ by HX elimination from $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{X})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$) failed. The half-sandwich-type (vinylvinylidene)rhodium compounds $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CH-CR}=\text{CH}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) are obtained from $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{C-CR}=\text{CH}_2)\text{Cl}(\text{py})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ and NaC_5H_5 .

Für die Synthese von Vinyliden-Metallkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{L}_n\text{M}(\text{C}=\text{CHR})]$ sind bisher vorwiegend 1-Alkine $\text{HC}\equiv\text{CR}$ mit $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ oder $\text{CO}_2\text{R}'$ verwendet worden^[2]. Wir haben uns in letzter Zeit verstärkt dafür interessiert, ob für $\text{L}_n\text{M} = \text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\text{Rh}$ als Molekülgerüst das kumulierte Bindungssystem $\text{M}=\text{C}=\text{CHR}$ durch einen dazu in Konjugation stehenden Vinylsubstituenten ergänzt werden kann. Erstaunlicherweise waren Vinylvinyliden-Komplexe $[\text{L}_n\text{M}(\text{C}=\text{CH}-\text{CR}=\text{CHR}')]_n$, sieht man von wenigen Ausnahmen ab^[3], bisher weitgehend unbekannt. Bei den beabsichtigten Syntheseversuchen wollten wir außerdem herausfinden, ob die in freier Form leicht zur Polymerisation neigenden und gegenüber Sauerstoff sehr empfindlichen Enine $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CR}=\text{CHR}'$, die als naheliegende Ausgangssubstanzen für die Komplexe $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CH}-\text{CR}=\text{CHR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ in Frage kamen, nicht durch stabilere Alkinderivate, vor allem durch Alkinole, ersetzt werden können.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Reaktionen von Alkinolen $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CRR}'\text{OH}$ und deren Derivaten $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CRR}'\text{X}$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{NH}_2, \text{Cl}$) mit $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_n$, die zu Alkin-, Alkynyl(hydrido)-, Vinyliden-, Vinylvinyliden- und – in einem Fall – zu Allenyliden-Rhodiumverbindungen führen. Auf einige dieser Ergebnisse ist kürzlich in einer Übersicht hingewiesen worden^[4].

Alkin-, Alkynyl(hydrido)- und Vinyliden-Komplexe aus γ -funktionalisierten 1-Alkinen

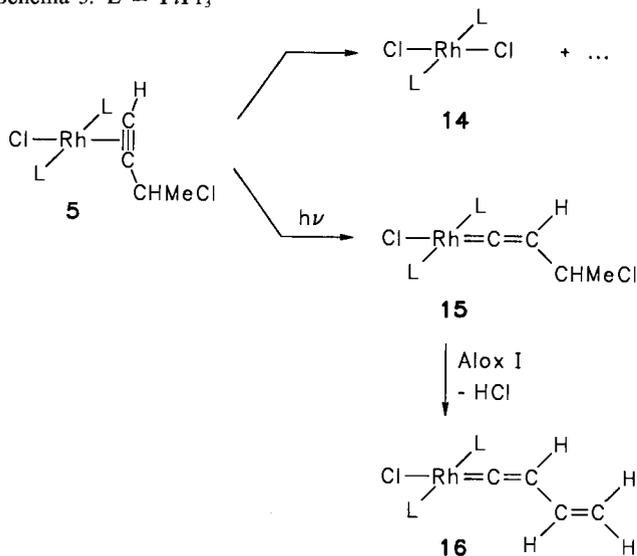
Die aus $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**1**) erhältliche, außerordentlich reaktive Rhodium(I)-Verbindung $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_n$ (**2**), die im Kristall dimer^[5], in Lösung jedoch monomer ist^[6], reagiert mit äquimolaren Mengen $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ und $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CPh}_2\text{OH}$ zu den quadratisch-planaren Alkin-Komplexen **3–6** (siehe Schema 1). Die Produktbildung ist an der Farbänderung der Reaktionslösung von Violett nach Gelb zu erkennen und erfolgt in Pentan bei 0°C nahezu spontan. Dabei empfiehlt es sich, **2**^[7] in analysenreiner Form einzusetzen, da aufgrund der selbst in unpolaren Solvenzien wie Pentan oder Hexan sehr guten Lösungseigenschaften der Verbindungen **3–6** überschüssiges Phosphan nur durch mehrmaliges Umkristallisieren abgetrennt werden kann. Dies führt nicht nur zu Ausbeuteverlusten, sondern kann zum Teil schon zu den Isomerisierungsprodukten führen. Bei der Umsetzung von **2** mit 3-Chlor-1-butin entsteht neben **5** in geringen Mengen auch die tiefblaue Rhodium(II)-Verbindung $[\text{RhCl}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[8], die jedoch in Pentan unlöslich ist und sich problemlos vom Alkin-Komplex abtrennen läßt. **3–6** sind gelbe, wenig luft- und hydrolyseempfindliche Feststoffe, deren Zusammensetzung sowohl elementaranalytisch als auch aufgrund der spektroskopischen Daten gesichert ist.

HX-Eliminierung aus γ -funktionalisierten Vinylidenkomplexen

Die Alkinverbindung **5** lagert sich bei Raumtemperatur in Pentan oder Benzol nicht in den isomeren Vinylidenkomplex **15** um. Bei der Aufarbeitung der sich schnell dunkel färbenden Lösung kann aus dem Produktgemisch lediglich der tiefblaue Komplex **14** (siehe auch oben) isoliert werden. Erniedrigung oder Erhöhung der Temperatur (auf 0 bzw. 50–60°C) ändert an diesem Ergebnis nichts.

Der Komplex **15** läßt sich aus **5** jedoch photochemisch darstellen. Beim Bestrahlen einer Benzollösung von **5** erhält man allerdings neben **15** auch Folge- und/oder Zersetzungsprodukte, deren Abtrennung von dem Isomerisierungsprodukt sehr schwierig ist. Von **15** liegt daher auch keine korrekte Elementaranalyse vor. Für die in Schema 3 angegebene Zusammensetzung sprechen jedoch die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten, die in mehrfacher Hinsicht (genaue Angaben siehe Experimentalteil) denen der Verbindungen **10**–**13** ähnlich sind. Der Strukturvorschlag für **15** wird außerdem dadurch gestützt, daß beim Versuch der chromatographischen Reinigung an Al_2O_3 mit Toluol als Laufmittel der Vinylvinyliden-Komplex **16** eluiert wird, der aus **15** durch HCl-Eliminierung entsteht. Eine direkte Synthese von **16** ausgehend von **2** und Vinylacetylen hatten wir kürzlich in anderem Zusammenhang beschrieben^[1].

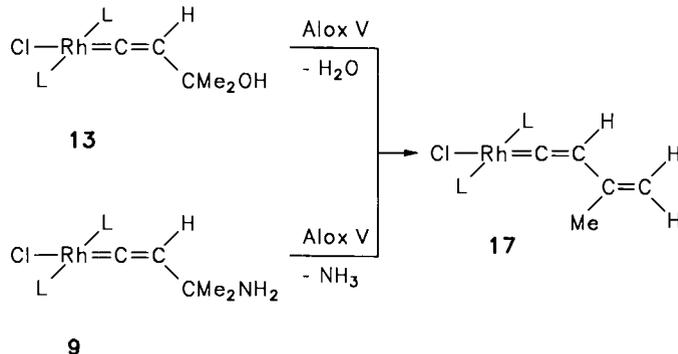
Schema 3. L = PiPr_3



Außer **15** lassen sich auch die damit verwandten Verbindungen **9** und **13** durch Eliminierung von NH_3 bzw. H_2O in den zu **16** homologen Vinylvinyliden-Komplex **17** überführen. Die Wasserabspaltung aus **13** gelingt entweder durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 der Aktivitätsstufe V oder durch dreistündiges Erwärmen einer Benzollösung auf 60°C. Zugabe einer katalytischen Menge $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu einer Lösung von **13** in C_6H_6 führt ebenfalls zu der in Schema 4 angegebenen Umwandlung. Ganz analog läßt sich **17** auch ausgehend von **9** herstellen, wobei die Ausbeute bei jedem der drei Verfahren (Chromatographie an Al_2O_3 , Erwärmen und Säurekatalyse) praktisch quantitativ ist. Weder bei der

Eliminierung von H_2O aus **9** noch bei der Abspaltung von NH_3 aus **13** wird die Bildung des zu **17** isomeren Allenyliden-Komplexes *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ beobachtet. Der Befund, daß sich dieser auch nicht bei mehrstündigem Erwärmen oder bei Bestrahlung von **17** bildet, weist auf die hohe thermodynamische Stabilität des Bindungssystems $\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}-\text{CR}=\text{CH}_2$ hin.

Schema 4. L = PiPr_3



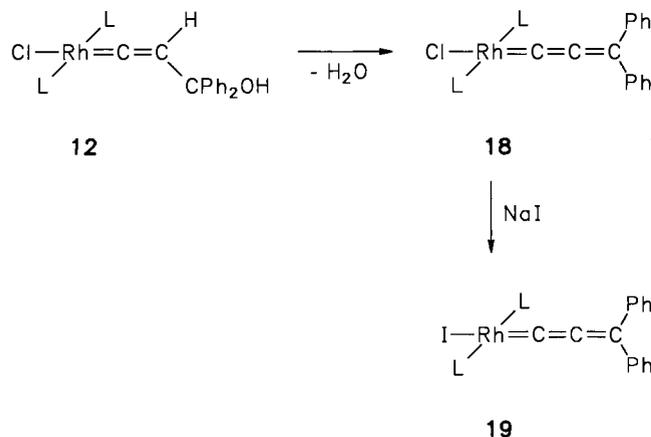
Die Darstellung eines Allenylidenrhodium(I)-Komplexes gelingt jedoch ausgehend von **12** (siehe Schema 5). In diesem Fall ist durch das Fehlen einer CH_3 -Gruppe am γ -C-Atom des Vinylidenliganden die Bildung einer Vinylvinyliden-Einheit nicht möglich, und es kann durch Wasserabspaltung nur **18** entstehen. Auf ähnliche Weise sind bereits Mangan^[10] und Ruthenium-Verbindungen^[12–14] der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{L}_n\text{M}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]^z$ ($z = 0$ oder $+1$) synthetisiert worden. Berke et al. konnten außerdem durch Deoxygenierung von Propargylat-Metall-Anionen mit COCl_2 entsprechende Komplexe mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ und Fe fassen^[15], und kürzlich ist Binger und Mitarbeitern die Herstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)$ durch Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, PMe_3 und 1,1-Dilithio-3,3-diphenylallen gelungen^[16].

Der Komplex **18**, der entweder aus **12** durch Säulenchromatographie mit Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I und Toluol als Laufmittel oder durch Zugabe einer katalytischen Menge von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder HCl zu einer Benzollösung von **12** erhältlich ist, bildet tiefrote, nur wenig oxidationsempfindliche Kristalle, die in den meisten organischen Solvenzien gut löslich sind. Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert. Von den spektroskopischen Daten ist hervorzuheben, daß im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal des α -C-Atoms des Allenylidenliganden erstaunlicherweise bei höherem Feld ($\delta = 225.64$) als das des β -C-Atoms ($\delta = 246.42$) erscheint; an der Zuordnung besteht jedoch aufgrund der sehr unterschiedlichen Rh-C- und P-C-Kopplungskonstanten kein Zweifel.

Während **18** mit NaI in THF rasch und vollständig zu der Iodo-Verbindung **19** reagiert, sind die Versuche, durch Austausch von Cl gegen C_5H_5 den Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)]$ darzustellen, erfolglos geblieben. Bei der Umsetzung von **19** mit NaC_5H_5 in THF erhält man zwar nach Entfernen des Lösungsmittels ein orangefarbenes Öl, dessen Hauptbestandteil wahrscheinlich die C_5H_5 -Ver-

bindung ist, das aber weder durch Chromatographie noch durch Tieftemperaturkristallisation gereinigt werden kann.

Schema 5. L = PiPr_3



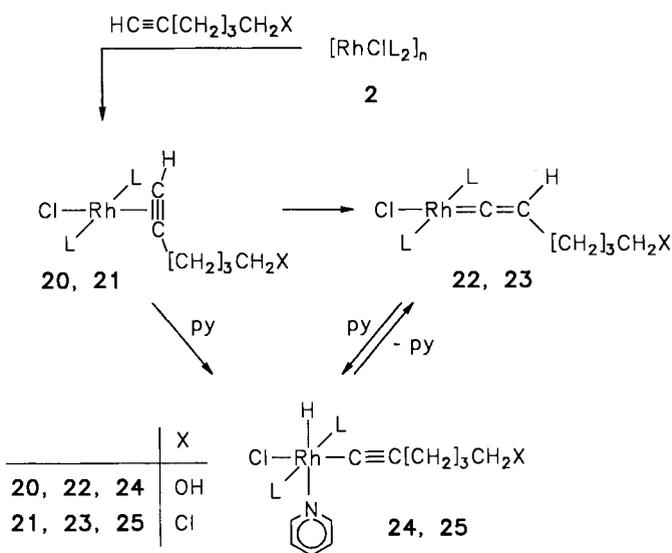
Reaktionen von 2 mit $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{X}$: Reversible Umwandlungen von Vinyliden- und Alkynyl(hydrido)-Verbindungen

Ergänzend zu den Arbeiten mit γ -funktionalisierten Alkinen $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CRR}'\text{X}$ haben wir auch das Verhalten des Hexinols $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{OH}$ und des Chlor-Derivats $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{Cl}$ gegenüber **2** untersucht. Der Grund für unser Interesse war herauszufinden, ob auf diesem Wege ein Rhodiumkomplex mit einem cyclischen Vinylidenliganden zugänglich ist. Davis et al.^[17] hatten vor einigen Jahren gezeigt, daß bei der Einwirkung von Al_2O_3 auf Salze des Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{Cl})(\text{dppe})]^+$ eine HCl-Eliminierung stattfindet und das Fünfringderivat $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2)(\text{dppe})]^+$ [$\text{dppe} = 1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$] entsteht.

Die Umsetzungen von **2** mit $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{Cl}$ verlaufen in Pentan bei 0°C nahezu spontan und liefern in guter bis sehr guter Ausbeute die Alkinkomplexe **20** und **21** (Schema 6). Diese sind gelbe, kurzzeitig luftstabile Feststoffe, die nur unterhalb -10°C unverändert aufbewahrt werden können. Sie isomerisieren in Lösung (THF, Toluol oder Hexan) mehr oder weniger rasch zu den entsprechenden Vinyliden-Verbindungen **22** und **23**. Bei 60°C in Toluol ist die Umwandlung nach einer Stunde vollständig, was an der Farbänderung der Lösung von Gelb nach Violett zu erkennen ist. Die Elementaranalysen und die $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestätigen, daß tatsächlich die Isomerisierungsprodukte **22** und **23** vorliegen und unter den gewählten Bedingungen keine H_2O - bzw. HCl -Abspaltung unter Bildung des Komplexes $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ stattgefunden hat. Eine solche Folgereaktion tritt auch nicht bei mehrtägigem Erwärmen oder bei Chromatographie von Toluol-Lösungen von **22** oder **23** an Al_2O_3 ein. In ihrer kinetischen Stabilität unterscheiden sich damit die Neutralverbindungen **22**, **23** und das Komplexation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{C}=\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{Cl})(\text{dppe})]^+$ sehr deutlich.

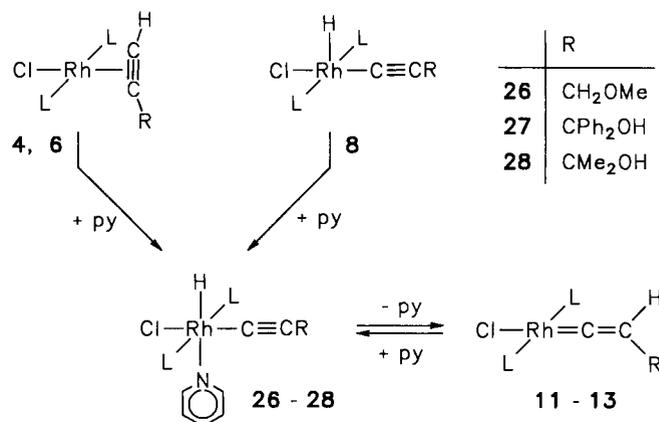
Rasch und problemlos gelingt die Überführung der Vinylidenkomplexe **22** und **23** in die oktaedrischen Alkynyl(hydrido)-Verbindungen **24** und **25** bei Zugabe von überschüssigem Pyridin. Der Vorgang ist reversibel. **24** und **25** können auch ausgehend von den Alkin-Komplexen **20** und **21** dargestellt werden, wobei vermutlich intermediär eine fünffach koordinierte Zwischenstufe $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{X})\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2]$ auftritt. Bemerkenswert ist jedoch vor allem die gegenseitige Umwandlung von **22** und **24** sowie von **23** und **25**, da nach MO-Berechnungen die Aktivierungsbarriere für die Reaktion von $[\text{L}_n\text{MH}(\text{C}\equiv\text{CR})]$ zu $[\text{L}_n\text{M}(\text{C}=\text{CHR})]$ sehr hoch sein soll^[18] und von den drei Isomeren $[\text{L}_n\text{M}(\text{HC}\equiv\text{CR})]$, $[\text{L}_n\text{MH}(\text{C}\equiv\text{CR})]$ und $[\text{L}_n\text{M}(\text{C}=\text{CHR})]$ das letztere im allgemeinen am stabilsten ist^[19].

Schema 6. L = PiPr_3



Mit **24** und **25** strukturell vergleichbare Alkynyl(hydrido)-Verbindungen **26**–**28** können auch ausgehend von **4**, **6** und **8** synthetisiert werden (Schema 7). Die Ausbeute ist, zumindest für **27** und **28**, praktisch quantitativ. Es handelt sich bei **26**–**28** um farblose, mikrokristalline Feststoffe, die bei

Schema 7. L = PiPr_3

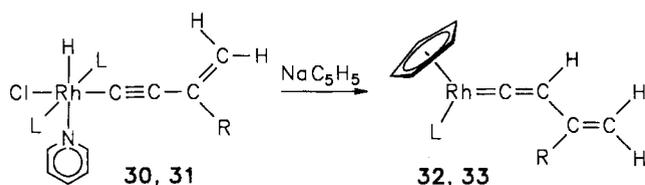
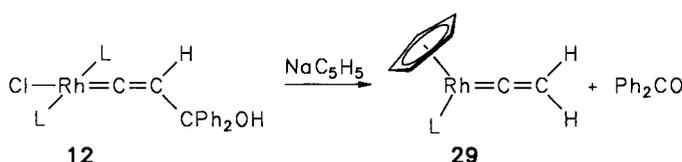


0°C unter Argon stabil sind. Sie lösen sich in Pentan und Hexan schlecht, in Benzol, THF und CH₂Cl₂ dagegen gut und lagern sich in Lösung unter Abspaltung von Pyridin in die Vinylidenkomplexe **11**–**13** um. Ähnlich wie im Fall von **22/24** und **23/25** ist auch hier die Umlagerung reversibel. Erwähnenswert von den spektroskopischen Daten von **26**–**28** ist die intensive C≡C-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei ca. 2100 cm⁻¹ und das Hochfeldsignal für das RhH-Proton bei δ ca. -17.75, das im Fall von **26** wegen der raschen Umwandlung in **11** allerdings nur schwach zu beobachten ist. Der in Schema 7 gezeigte Strukturvorschlag mit *trans*-Stellung von Cl und Alkynyl sowie von H und Pyridin kann aufgrund der Kristallstrukturanalyse einer ähnlich gebauten Verbindung^[1] als gesichert gelten.

Reaktionen mit NaC₅H₅

Da die Halbsandwichverbindungen [C₅H₅Rh(=C=CHR)(PiPr₃)] (R = H, CH₃, C₆H₅) die ersten in der Literatur beschriebenen Vinyliden-Verbindungen des Rhodiums waren^[20] und sich in der Folge auch als äußerst reaktiv gegenüber zahlreicher Elektrophilen erwiesen^[21], versuchten wir, das mit [C₅H₅Rh(=C=CHR)(PiPr₃)] vergleichbare Allenyliden-Derivat [C₅H₅Rh(=C=C=CPh₂)(PiPr₃)] herzustellen. Ausgehend von **19** gelang dies – wie oben schon erwähnt – nicht. Wählt man als Ausgangssubstanz nicht **19**, sondern die für dessen Synthese benötigte Vorstufe **12** und setzt diese mit NaC₅H₅ um, so isoliert man überraschenderweise den Cyclopentadienyl-Komplex **29** mit C=CH₂ als Liganden (siehe Schema 8). Außerdem wird Benzophenon gebildet. Wir nehmen an, daß NaC₅H₅ im ersten Schritt keine Substitution von Cl gegen C₅H₅ bewirkt, sondern **12** an der OH-Gruppe deprotoniert. Das entstehende Anion spaltet Ph₂C=O ab und geht nach Aufnahme des Protons in *trans*-[RhCl(=C=CH₂)(PiPr₃)₂] über^[22]. Diese Verbindung reagiert dann mit weiterem NaC₅H₅ zu

Schema 8. L = PiPr₃



| | | R |
|-----------|-----------|----|
| 30 | 32 | H |
| 31 | 33 | Me |

29. Ein vergleichbarer baseninduzierter Abbau eines tert. Propargylalkohols ist bekannt und auch als Methode zur Herstellung von 1-Alkinen verwendet worden^[23].

Problemlos sind die Derivate von [C₅H₅Rh(=C=CHR)(PiPr₃)] mit R = CH=CH₂ (**32**) und C(CH₃)=CH₂ (**33**) zugänglich. Dabei empfiehlt es sich, nicht von **16** oder **17**, sondern von den daraus erhältlichen Alkynyl(hydrido)pyridin-Verbindungen **30** und **31**^[1] auszugehen (siehe Schema 8), die bei der Umsetzung mit NaC₅H₅ mit 70–75%iger Ausbeute die Halbsandwichverbindungen **32** und **33** liefern. Es handelt sich bei diesen um orangefarbene, luftempfindliche Feststoffe, die in nahezu allen organischen Solvenzien gut löslich sind. Als charakteristische Merkmale der ¹H-NMR-Spektren von **32** und **33** können das Signal der C₅H₅-Protonen bei δ ca. 5.20 und das des Vinylidenprotons bei δ ca. 4.7–4.8 gelten, die beide aufgrund von Rh-H- und P-H-Kopplungen in Dubletts-von-Dubletts aufgespalten sind. In den ¹³C-NMR-Spektren beobachtet man ebenfalls zwei Dubletts-von-Dubletts bei δ = 318.37 und 107.16 (**32**) bzw. δ = 316.27 und 118.59 (**33**), die dem α-C- und dem β-C-Atom des Vinylidenliganden entsprechen.

Schlußbemerkung

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß γ-funktionalisierte Alkine HC≡C–CRR'X (X = OH, NH₂, Cl) geeignete Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Vinylvinyliden- und Allenyliden-Rhodium(I)-Verbindungen sind. Die Bildung der kumuliert/konjugierten bzw. kumulierten Bindungssysteme Rh=C=CH–CR=CH₂ und Rh=C=C=CR₂ erfolgt dabei über Vinylidenkomplexe wie **9**, **12**, **13** und **15**, die vor allem bei Einwirkung von Al₂O₃ oder einer katalytischen Menge Säure unter Abspaltung von HX zu den gewünschten Produkten reagieren. Die Umwandlung von [L_nM(=C=CH[CH₂]₃CH₂X)] in das cyclische Vinylidenderivat [L_nM(=C=C[CH₂]₃CH₂)] ist nicht mehr möglich. Bemerkenswerterweise gelingt jedoch die Überführung mehrerer der hier beschriebenen Komplexe *trans*-[RhCl(=C=CHR)(PiPr₃)₂] in die Alkynyl(hydrido)-Verbindungen [RhH(C≡CR)Cl(py)(PiPr₃)₂], was nach dem Ergebnis theoretischer Studien^[18,19] nicht unbedingt zu erwarten gewesen ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung von Analysen und an Frau M. L. Schäfer, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn M. Schäfer für NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1**^[24], **2**^[7], **30**^[1] und **31**^[1] wurden nach Literaturangabe hergestellt. – Schmelzpunkte wurden durch DTA bestimmt. – IR: Perkin Elmer 1420. – NMR: Varian EM 360 L, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200, Bruker AMX 400. – ¹³C-NMR: stets C,H-entkoppelt, vt = virtuelles Triplett, N = ³J_{PH} + ⁵J_{PH}.

1. *Darstellung von trans-[RhCl(HC≡CCH₂OH)(PiPr₃)₂]* (3): Eine Lösung von 200 mg (0.43 mmol für $n = 1$) **2** in 20 ml Pentan wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von HC≡CCH₂OH in Pentan versetzt, bis keine weitere Aufhellung der Reaktionslösung mehr zu beobachten ist. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und diese bei -78°C vervollständigt. Es bilden sich gelbe, kurzzeitig an Luft stabile Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 159 mg (71%), Schmp. 56°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu(\text{OH}) = 3405$, $\nu(\equiv\text{CH}) 3110$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) 1842 \text{ cm}^{-1}$. - ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): $\delta = 4.40$ [d, $J(\text{HH}) = 2.4 \text{ Hz}$, CH₂OH], 3.41 [dt, $J(\text{RhH}) = 4.8$, $J(\text{HH}) = 2.4 \text{ Hz}$, ≡CH], 2.34 (m, PCHCH₃), 1.17 [dvt, $N = 13.8$, $J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$, PCHCH₃]; das Signal für OH konnte nicht lokalisiert werden. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): $\delta = 32.74$ [d, $J(\text{RhP}) = 114.3 \text{ Hz}$, PiPr₃].

C₂₁H₄₆ClOP₂Rh (514.9) Ber. C 48.99 H 9.01
Gef. C 49.03 H 9.27

2. *Darstellung von trans-[RhCl(HC≡CCH₂OMe)(PiPr₃)₂]* (4): Analog wie für **3** beschrieben, ausgehend von 127 mg (0.28 mmol für $n = 1$) **2** und HC≡CCH₂OMe. Gelbe, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausb. 148 mg (76%), Schmp. 66°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu(\equiv\text{CH}) 3105$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) 1840 \text{ cm}^{-1}$. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): $\delta = 32.32$ [d, $J(\text{RhP}) = 115.8 \text{ Hz}$, PiPr₃].

C₂₂H₄₈ClOP₂Rh (528.9) Ber. C 49.95 H 9.15
Gef. C 49.71 H 8.82

3. *Darstellung von trans-[RhCl(HC≡CCH(CH₃)Cl)(PiPr₃)₂]* (5): Analog wie für **3** beschrieben, ausgehend von 201 mg (0.43 mmol für $n = 1$) **2** und HC≡CCH(CH₃)Cl. Neben **5** (gelbe Kristalle) entsteht eine weitere, tiefblaue Verbindung (**14**), die jedoch in Pentan unlöslich ist und sich problemlos von **5** abtrennen läßt. Ausb. 151 mg (64%), Schmp. 60°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu(\text{OH}) 3450$, $\nu(\equiv\text{CH}) 3103$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) 1850 \text{ cm}^{-1}$. - ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): $\delta = 5.88$ [m; nach ³¹P-Entkopplung: ddq, ³ $J(\text{HH}) = 6.8$, ⁵ $J(\text{HH}) = 2.7$, $J(\text{RhH}) = 6.7 \text{ Hz}$, CH(CH₃)Cl], 5.00 (m, ≡CH), 2.88 (m, PCHCH₃), 2.18 [m; nach ³¹P-Entkopplung: dd, ³ $J(\text{HH}) = 6.8$, $J(\text{RhH}) = 0.9 \text{ Hz}$, CH(CH₃)Cl], 1.46, 1.32, 1.18 und 1.13 [alle dvt, $N = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$, PCHCH₃]. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): $\delta = 35.80$ [d, $J(\text{RhP}) = 119.6 \text{ Hz}$, PiPr₃].

C₂₂H₄₇Cl₂P₂Rh (547.4) Ber. C 48.27 H 8.65
Gef. C 48.14 H 8.90

4. *Darstellung von trans-[RhCl(HC≡CCPh₂OH)(PiPr₃)₂]* (6): Analog wie für **3** beschrieben, ausgehend von 157 mg (0.34 mmol für $n = 1$) **2** und HC≡CCPh₂OH. Gelbe, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausb. 170 mg (75%), Schmp. 104°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu(\text{OH}) 3425$, $\nu(\equiv\text{CH}) 3143$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) 1830 \text{ cm}^{-1}$. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 90 MHz, -60°C): $\delta = 7.15 - 7.67$ (m, C₆H₅), 4.83 (s, OH), 4.30 [d, $J(\text{RhH}) = 2.7 \text{ Hz}$, ≡CH], 1.96 (m, PCHCH₃), 1.10 [dvt, $N = 13.0$, $J(\text{HH}) = 6.0 \text{ Hz}$, PCHCH₃].

C₃₃H₅₄ClOP₂Rh (667.1) Ber. C 59.42 H 8.16
Gef. C 59.90 H 8.11

5. *Darstellung von trans-[RhCl(HC≡CC(CH₃)₂OH)(PiPr₃)₂]* (7): Eine Lösung von 100 mg (0.22 mmol für $n = 1$) **2** in 10 ml Pentan wird bei -78°C mit einer äquimolaren Menge HC≡CC(CH₃)₂OH versetzt, wobei ein Farbumschlag nach Gelb eintritt. Danach wird die Lösung sofort bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingeengt und diese bei -78°C vervollständigt. Man erhält ein gelbes, mikrokristallines Pulver, das in Lösung bei Raumtemp. sehr rasch zu **8** isomerisiert. Ausb. 93 mg **7** (78%). - IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) 1836 \text{ cm}^{-1}$. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): $\delta = 32.26$ [d, $J(\text{RhH}) = 115.8 \text{ Hz}$, PiPr₃].

6. *Darstellung von trans-[RhCl(H)(C≡CC(CH₃)₂OH)(PiPr₃)₂]* (8): Eine Lösung von 200 mg (0.43 mmol für $n = 1$) **2** in 20 ml Pentan wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von HC≡CC(CH₃)₂OH in Pentan versetzt, bis keine weitere Farbaufhellung mehr zu erkennen ist. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wird bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingeengt und diese durch mehrstündiges Stehenlassen bei -78°C vervollständigt. Man erhält einen gelborangen Feststoff, der mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 180 mg (77%), Schmp. 87°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu(\text{OH}) 3420$, $\nu(\text{RhH}) 2200$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) 2117 \text{ cm}^{-1}$. - ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): $\delta = 4.30$ (s, OH), 2.86 (m, PCHCH₃), 1.26 und 1.25 [beide dvt, $N = 13.7$, $J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$, PCHCH₃], -28.28 [dt, $J(\text{RhH}) = 43.0$, $J(\text{PH}) = 13.2 \text{ Hz}$, RhH]. - ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): $\delta = 48.43$ [d, $J(\text{RhP}) = 99.7 \text{ Hz}$, PiPr₃].

C₂₃H₅₀ClP₂ORh (543.0) Ber. C 50.88 H 9.28
Gef. C 50.67 H 9.21

7. *Darstellung von trans-[RhCl(=C=CHC(CH₃)₂NH₂)(PiPr₃)₂]* (9): Eine Lösung von 107 mg (0.23 mmol für $n = 1$) **2** in 10 ml Pentan wird bei 0°C mit 19 mg (0.23 mmol) HC≡C(CH₃)₂NH₂ versetzt und 15 min gerührt. Eine Farbänderung der violetten Reaktionslösung ist dabei nicht zu beobachten. Das Solvens wird dann i. Vak. vollständig entfernt und der Rückstand aus Pentan (25 bis -78°C) umkristallisiert. Nach Abtrennen der überstehenden Lösung und mehrmaligem Waschen mit kaltem Pentan isoliert man violette Kristalle. Ausb. 98 mg (78%), Schmp. 52°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu(\text{NH}_2) 3352$ und 3281 , $\nu(\text{C}=\text{C}) 1643 \text{ cm}^{-1}$. - ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): $\delta = 2.84$ (m, PCHCH₃), 1.32 [dvt, $N = 13.4$, $J(\text{HH}) = 6.4 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 1.14 (s, CH₃); das Signal für die Protonen der NH₂-Gruppe ist nicht lokalisierbar. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.2 MHz): $\delta = 287.00$ (br, =C=), 116.72 (br, =CH-), 42.94 [s br, C(CH₃)₂NH₂], 31.68 (s br, CH₃), 23.25 (vt, $N = 20.2 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.04 (s, PCHCH₃). - ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): $\delta = 40.33$ [d, $J(\text{RhP}) = 136.3 \text{ Hz}$, PiPr₃].

C₂₃H₅₁CINP₂Rh (542.0) Ber. C 50.97 H 9.48 N 2.58
Gef. C 51.05 H 9.75 N 2.17

8. *Darstellung von trans-[RhCl(=C=CHCH₂OH)(PiPr₃)₂]* (10): 102 mg (0.20 mmol) **3** werden in 10 ml Toluol gelöst, wobei eine sofortige Farbänderung von Gelb nach Grün eintritt. Nach 10 min. Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Pentan (25 bis -78°C) umkristallisiert. Man erhält grüne, luftstabile Kristalle. Ausb. 98 mg (96%), Schmp. 60°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu(\text{OH}) 3450$, $\nu(\text{C}=\text{C}) 1665 \text{ cm}^{-1}$. - ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): $\delta = 4.28$ [dt, $J(\text{HH}) = 8.5$, $J(\text{PH}) = 1.1 \text{ Hz}$, CH₂OH], 2.78 (m, PCHCH₃), 1.30 [dvt, $N = 13.4$, $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$, PCHCH₃]; das Signal des Vinylidenprotons wird vermutlich von den Methylprotonen der PiPr₃-Liganden verdeckt, das Signal für die OH-Gruppe ist nicht lokalisierbar. - ¹³C-NMR (CDCl₃, 22.5 MHz): $\delta = 288.63$ [dt, $J(\text{RhC}) = 57.6$, $J(\text{PC}) = 16.6 \text{ Hz}$, =C=], 106.20 [dt, $J(\text{RhC}) = 15.6$, $J(\text{PC}) = 5.9 \text{ Hz}$, =CH-], 47.83 (s, CH₂OH), 23.30 (vt, $N = 19.6 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.18 (s, PCHCH₃). - ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): $\delta = 41.40$ [d, $J(\text{RhP}) = 134.8 \text{ Hz}$, PiPr₃].

C₂₁H₄₆ClOP₂Rh (514.9) Ber. C 48.99 H 9.01
Gef. C 49.26 H 9.02

9. *Darstellung von trans-[RhCl(=C=CHCH₂OMe)(PiPr₃)₂]* (11): Eine Lösung von 82 mg (0.15 mmol) **4** in 10 ml Toluol wird 3 h bei Raumtemp. (bzw. 1 h bei 50°C) gerührt. Nach Aufarbeitung, wie für **10** beschrieben, erhält man grüne, luftstabile Kristalle. Ausb. 77 mg (94%), Schmp. 68°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}) 1650 \text{ cm}^{-1}$. - ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): $\delta = 4.04$ [dt, $J(\text{HH}) = 8.4$, $J(\text{PH}) = 1.1 \text{ Hz}$, CH₂OCH₃], 3.14 (s, OCH₃), 2.78 (m, PCHCH₃), 1.29

[dvt, $N = 13.4$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3], 0.81 [ddt, $J(\text{HH}) = 8.4$, $J(\text{PH}) = 3.0$, $J(\text{RhH}) = 1.0$ Hz, $=\text{C}=\text{CH}-$]. – ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 22.5 MHz): $\delta = 287.45$ [dt, $J(\text{RhC}) = 58.8$, $J(\text{PC}) = 15.3$ Hz, $=\text{C}=\text{C}$], 102.51 [dt, $J(\text{RhC}) = 16.9$, $J(\text{PC}) = 6.2$ Hz, $=\text{CH}-$], 57.50 (s, CH_2OCH_3), 57.07 (s, CH_2OCH_3), 23.12 (vt, $N = 20.3$ Hz, PCHCH_3), 19.96 (s, PCHCH_3). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 41.74$ [d, $J(\text{RhP}) = 134.8$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ (528.9) Ber. C 49.95 H 9.15

Gef. C 49.77 H 9.31

10. Darstellung von *trans*-[$\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHCPh}_2\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2$] (12): Eine Lösung von 129 mg (0.19 mmol) **6** in 10 ml Toluol wird bei 45°C 2 h gerührt. Nach Aufarbeitung, wie für **10** beschrieben, erhält man grüne, luftstabile Kristalle. Ausb. 119 mg (94%), Schmp. 104°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3400, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1648 cm^{-1} . – ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 7.07$ – 7.43 (m, C_6H_5), 2.81 (s, OH), 2.71 (m, PCHCH_3), 1.24 [dvt, $N = 13.3$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, PCHCH_3], 1.06 [dt, $J(\text{PH}) = 3.1$, $J(\text{RhH}) = 0.9$ Hz, $=\text{C}=\text{CH}-$]. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50.2 MHz): $\delta = 285.50$ [dt, $J(\text{RhC}) = 62.1$, $J(\text{PC}) = 15.9$ Hz, $=\text{C}=\text{C}$], 148.42, 127.90, 126.64 und 125.00 (jeweils s, C_6H_5), 117.26 [dt, $J(\text{RhC}) = 15.2$, $J(\text{PC}) = 6.0$ Hz, $=\text{CH}-$], 67.25 [s, CPh_2OH], 23.19 (vt, $N = 20.4$ Hz, PCHCH_3), 19.87 (s, PCHCH_3). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 41.00$ [d, $J(\text{RhP}) = 131.9$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ (667.1) Ber. C 59.42 H 8.16

Gef. C 58.95 H 8.33

11. Darstellung von *trans*-[$\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2$] (13): Eine Lösung von 109 mg (0.20 mmol) **8** in 10 ml Toluol oder THF wird 2 h bei 50°C gerührt. Hierbei erfolgt eine Farbänderung der Lösung von Gelb nach Violett. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und das Konzentrat auf -78°C gekühlt. Es bildet sich ein violetter Feststoff, der von der Lösung abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 104 mg (96%), Schmp. 62°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3400, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1643 cm^{-1} . – ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 2.84$ (m, PCHCH_3), 1.31 [dvt, $N = 13.4$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, PCHCH_3], 1.29 (s, CH_3), 0.11 [t br, $J(\text{PH}) = 3.3$ Hz, $=\text{C}=\text{CH}-$]. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50.2 MHz): $\delta = 287.89$ [dt, $J(\text{RhC}) = 59.5$, $J(\text{PC}) = 15.8$ Hz, $=\text{C}=\text{C}$], 115.94 [dt, $J(\text{RhC}) = 15.8$, $J(\text{PC}) = 5.9$ Hz, $=\text{CH}-$], 61.82 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$], 31.38 (s, CH_3), 22.79 (vt, $N = 29.6$ Hz, PCHCH_3), 19.60 (s, PCHCH_3). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 40.53$ [d, $J(\text{RhP}) = 136.3$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ (543.0) Ber. C 50.88 H 9.28

Gef. C 51.06 H 9.55

12. Darstellung von *trans*-[$\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Cl})(\text{PiPr}_3)_2$] (15): Eine Lösung von 88 mg (0.16 mmol) **5** in 1 ml C_6D_6 wird mit einer fokussierten 500-W-Hg-Lampe (Oriol) bestrahlt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von Gelb nach Rotviolett ändert. Nach 15 min erhält man, wie die sofort aufgenommenen ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, den Vinylidenkomplex **15**. Sämtliche Versuche zur Reinigung und Isolierung schlugen fehl, da sich **15** in Lösung, selbst bei -60°C , zersetzt. Unter anderem entsteht dabei der paramagnetische Komplex *trans*-[$\text{RhCl}_2(\text{PiPr}_3)_2$] (**14**). Ein weiteres Folgeprodukt ist der Vinylvinyliden-Komplex **16**.

13. Darstellung von *trans*-[$\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2$] (16): Eine Lösung von 173 mg (0.32 mmol) **5** in 1 ml Toluol wird 20 min bei Raumtemp. bestrahlt und dann, ohne weitere Aufarbeitung, über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Das grüne Eluat wird vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Feststoff mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Es liegt, wie ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-

Daten belegen^[1], nicht der Vinylidenkomplex **15**, sondern **16** vor. Ausb. 70 mg (43%).

14. Darstellung von *trans*-[$\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2$] (17)

a) Eine Lösung von 235 mg (0.43 mmol) **13** in 1 ml Toluol wird über eine Säule mit Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 2 cm) mit Hexan chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des Rückstandes aus Pentan (25 bis -60°C) erhält man blaugrüne Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Laut ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren liegt **17** vor^[1]. Ausb. 225 mg (99%).

Die H_2O -Eliminierung gelingt auch in Gegenwart katalytischer Mengen einer Säure, wie HCl oder $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, analog wie unter 16. beschrieben.

b) Eine Lösung von 136 mg (0.25 mmol) **9** in 2 ml Toluol wird über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 2 cm) mit Hexan/Toluol (5:1) als Laufmittel chromatographiert. Nach Aufarbeitung, wie oben beschrieben, erhält man einen blaugrünen mikrokristallinen Feststoff, der NMR-spektroskopisch charakterisiert wird^[1]. Ausb. 130 mg (96%). Die H_2O -Abspaltung ist auch in diesem Fall säurekatalytisch möglich (Durchführung und Aufarbeitung wie unter 16.).

15. Darstellung von *trans*-[$\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)_2$] (18)

a) Eine Lösung von 60 mg (0.09 mmol) **12** in 10 ml Toluol wird mit einer katalytischen Menge $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt, was in wenigen min zu einer Farbänderung von Grün nach Rot führt. Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingeeengt, das Konzentrat mit 1 ml Pentan versetzt und auf -78°C gekühlt. Es fällt ein roter Feststoff aus, der abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus Pentan (25 bis -78°C) umkristallisiert wird. Die erhaltenen dunkelroten Kristalle werden abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 38 mg (65%).

b) Eine Lösung von 200 mg (0.30 mmol) **12** in 1 ml Toluol wird über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe I, Säulenhöhe 8 cm) mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Während des Eluierens tritt ein Farbwechsel von Grün nach Rot ein. Das Solvens wird vom Eluat entfernt und der verbleibende rote Feststoff mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Ausb. 193 mg (99%), Schmp. 107°C (Zers.). – MS (70 eV), m/z : 649 [M^+]. – IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ 1875 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 450 nm. – ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 6.76$ – 7.86 (m, C_6H_5), 2.93 (m, PCHCH_3), 1.32 [dvt, $N = 13.3$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3]. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50.2 MHz): $\delta = 246.43$ [dt, $J(\text{RhC}) = 15.4$, $J(\text{PC}) = 6.4$ Hz, C-2], 225.64 [dt, $J(\text{RhC}) = 67.4$, $J(\text{PC}) = 17.3$ Hz, C-1], 153.75 (s br, C-3), 142.28, 129.50, 126.94 und 123.14 (jeweils s, C_6H_5), 23.65 (vt, $N = 20.2$ Hz, PCHCH_3), 20.01 (s, PCHCH_3). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 36.88$ [d, $J(\text{RhP}) = 131.9$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{ClP}_2\text{Rh}$ (649.1) Ber. C 61.06 H 8.08

Gef. C 60.65 H 7.88

16. Eintropfsynthese des Vinylvinyliden-Komplexes **17** und der Alkenyliden-Verbindung **18** ausgehend von **1** und funktionalisierten Alkinen: Eine Suspension von 150 mg (0.21 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei Raumtemp. zuerst mit 0.2 ml (1.0 mmol) PiPr_3 und danach tropfenweise mit einer Pentanlösung des betreffenden funktionalisierten Alkins solange versetzt, bis keine weitere Farbaufhellung mehr zu erkennen ist. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in möglichst wenig Toluol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (für Angaben zur Aktivitätsstufe und Säulenhöhe siehe 14b) und 15.) chromatographiert. Während des Eluierens mit Toluol findet nicht nur eine spontane Isomerisierung zum Vinylidenkomplex, sondern zusätzlich eine HX-Eliminierung statt. Nach Entfernen des

Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des Rückstandes aus Pentan (25 bis -78°C) erhält man das Produkt in kristalliner Form. Ausb. 17: 155 mg (70%) [ausgehend von 1 und $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$], 159 mg (72%) (ausgehend von 1 und $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$); 18: 177 mg (65%) (ausgehend von 1 und $\text{HC}\equiv\text{CCPh}_2\text{OH}$).

17. *Darstellung von trans-[RhI(=C=C=CPh₂)(PiPr₃)₂] (19)*: Eine Lösung von 212 mg (0.33 mmol) 18 in 10 ml THF wird bei Raumtemp. mit 90 mg (0.60 mmol) NaI versetzt. Nach 20 min. Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert, der Extrakt i. Vak. auf ca. 1 ml eingeeengt und bis zur beginnenden Kristallisation mit Pentan versetzt. Nach Vervollständigung der Kristallisation durch mehrstündiges Stehenlassen der Lösung bei -78°C werden die tiefroten Kristalle abfiltriert und mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Ausb. 237 mg (98%), Schmp. 120°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ 1872 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 6.75\text{--}7.95$ (m, C_6H_5), 3.09 (m, PCHCH_3), 1.32 [dvt, $N = 13.3$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 22.5 MHz): $\delta = 247.90$ [dt, $J(\text{RhC}) = 15.4$, $J(\text{PC}) = 6.8$ Hz, C-2], 215.68 [dt, $J(\text{RhC}) = 69.2$, $J(\text{PC}) = 17.1$ Hz, C-1], 156.15 [t br., $J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, C-3], 142.22, 130.20, 126.94 und 122.46 (jeweils s, C_6H_5), 25.93 (vt, $N = 20.6$ Hz, PCHCH_3), 20.62 (s, PCHCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 33.32$ [d, $J(\text{RhP}) = 129.0$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{IP}_2\text{Rh}$ (740.5) Ber. C 53.52 H 7.08 Gef. C 53.80 H 7.24

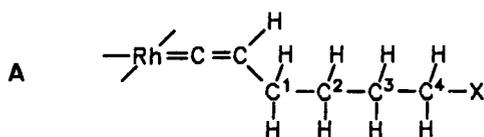
18. *Darstellung von trans-[RhCl(HC≡C[CH₂]₃CH₂OH)(PiPr₃)₂] (20)*: Analog wie für 3 beschrieben, ausgehend von 97 mg (0.21 mmol für $n = 1$) 2 und $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{OH}$. Man isoliert einen gelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 83 mg (71%), Schmp. 63°C (Zers.). – IR (C_6H_6): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1829 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ (557.0) Ber. C 51.75 H 9.47
Gef. C 51.62 H 9.33

19. *Darstellung von trans-[RhCl(HC≡C[CH₂]₃CH₂Cl)(PiPr₃)₂] (21)*: Analog wie für 3 beschrieben, ausgehend von 118 mg (0.26 mmol für $n = 1$) 2 und $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{Cl}$. Es wird ein gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert. Ausb. 137 mg (92%), Schmp. 81°C (Zers.). – IR (C_6H_6): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1867 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (574.4) Ber. C 50.18 H 8.95
Gef. C 49.71 H 8.77

20. *Darstellung von trans-[RhCl(=C=CH[CH₂]₃CH₂OH)(PiPr₃)₂] (22)*: Eine Lösung von 155 mg (0.28 mmol) 20 in 10 ml Toluol wird bei 60°C 1 h gerührt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Pentan (25 bis -78°C) umkristallisiert. Man erhält violette, luftstabile Kristalle. Ausb. 145 mg (93%), Schmp. 107°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3478, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1660 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 3.34$ [t, $J(\text{HH}) = 6.0$ Hz, 4-H], 2.81 (m, PCHCH_3), 2.73 (m, 3-H), 2.32 [dt, $J(\text{HH}) = 7.8$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 1-H], 2.03 (m, 2-H), 1.32 [dvt, $N = 13.4$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3], 0.37 [dt, $J(\text{HH}) = 7.8$, $J(\text{RhH}) = 0.9$ Hz, =C=CH–]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 22.5 MHz): $\delta = 291.14$ [dt, $J(\text{RhC}) = 57.62$, $J(\text{PC}) = 16.6$ Hz, =C=], 104.51 [dt, $J(\text{RhC}) = 15.6$, $J(\text{PC}) = 5.7$ Hz, =CH–], 62.18 (s, C-4), 32.70 (s, C-3), 28.33 (s, C-2), 23.34 (vt, $N = 19.6$ Hz, PCHCH_3), 20.22 (s, PCHCH_3), 15.63 (s, C-1). Zuordnung der Kohlenstoffatome C-1 bis C-4 siehe Formel A, Bezeichnung der Protonen der jeweiligen CH_2 -Gruppe



sinngemäß. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 41.52$ [d, $J(\text{RhP}) = 137.8$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ (557.0) Ber. C 51.75 H 9.41
Gef. C 51.42 H 9.47

21. *Darstellung von trans-[RhCl(=C=CH[CH₂]₃CH₂Cl)(PiPr₃)₂] (23)*: Ausgehend von 149 mg (0.26 mmol) 21, wie für 22 beschrieben. Man erhält violette, luftstabile Kristalle. Ausb. 137 mg (92%), Schmp. 109°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1667 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 3.08$ [t, $J(\text{HH}) = 6.1$ Hz, 4-H], 2.84 (m, 3-H), 2.80 (m, PCHCH_3), 2.75 (m, 1-H), 1.87 (m, 2-H), 1.31 [dvt, $N = 13.3$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3], 0.26 [dt, $J(\text{HH}) = 7.7$, $J(\text{RhH}) = 0.9$ Hz, =C=CH–]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 22.5 MHz): $\delta = 290.47$ [dt, $J(\text{RhC}) = 56.6$, $J(\text{PC}) = 16.6$ Hz, =C=], 104.10 [dt, $J(\text{RhC}) = 16.6$, $J(\text{PC}) = 5.7$ Hz, =CH–], 44.67 (s, C-4), 32.36 (s, C-3), 29.06 (s, C-2), 23.43 (vt, $N = 19.6$ Hz, PCHCH_3), 20.27 (s, PCHCH_3), 14.89 (s, C-1). Zuordnung der Kohlenstoffatome siehe A. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 41.46$ [d, $J(\text{RhP}) = 136.3$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (574.4) Ber. C 50.18 H 8.95
Gef. C 49.78 H 8.90

22. *Versuche zur Darstellung von trans-[RhCl(=C=C[CH₂]₃CH₂)(PiPr₃)₂]*: Eine Lösung von 0.20 mmol 22 oder 23 in 2 ml Toluol wird über Al_2O_3 (sauer, Akt.-Stufe I, Säulenhöhe 5 cm) chromatographiert und mit Toluol eluiert. Die Ausgangsverbindung wird vollständig zurückerhalten. Eine Abspaltungsreaktion findet auch nicht statt, wenn man eine Lösung von 0.20 mmol 22 oder 23 in 10 ml Toluol mit katalytischen Mengen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Auch hierbei isoliert man quantitativ die Ausgangsverbindung.

23. *Darstellung von [RhCl(H)(C≡C[CH₂]₃CH₂OH)(py)(PiPr₃)₂] (24)*: Eine Lösung von 111 mg (0.20 mmol) 20 in 10 ml Pentan wird mit 0.2 ml (2.44 mmol) Pyridin versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Die Kristallisation wird bei -78°C vervollständigt, der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan (-20°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 93 mg (73%), Schmp. 109°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3440, $\nu(\text{RhH})$ 2160, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2137 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 90 MHz, -30°C): $\delta = 7.28\text{--}9.70$ (m, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 3.57 [t, $J(\text{HH}) = 6.3$ Hz, 4-H], 2.76 (m, PCHCH_3), 2.24 [t, $J(\text{HH}) = 6.5$ Hz, 1-H], 1.91 (m, 3-H), 1.58 (m, 2-H), 1.06 und 1.05 [beide dvt, $N = 13.2$, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, PCHCH_3], -17.95 [dt, $J(\text{RhH}) = 12.7$, $J(\text{PH}) = 12.7$ Hz, RhH]. Bezeichnung der Protonen 1-H bis 4-H entsprechend A. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 36.57$ [d, $J(\text{RhP}) = 99.6$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{ClNOP}_2\text{Rh}$ (636.1) Ber. C 54.76 H 9.03 N 2.20
Gef. C 54.18 H 9.05 N 2.22

24. *Darstellung von [RhCl(H)(C≡C[CH₂]₃CH₂Cl)(py)(PiPr₃)₂] (25)*: Analog wie für 24 beschrieben, ausgehend von 115 mg (0.20 mmol) 21 und 0.2 ml (2.44 mmol) Pyridin. Man isoliert farblose Kristalle. Ausb. 110 mg (84%), Schmp. 117°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3440, $\nu(\text{RhH})$ 2187, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2109 cm^{-1} . – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 36.57$ [d, $J(\text{RhP}) = 99.6$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Rh}$ (654.5) Ber. C 53.22 H 8.62 N 2.14
Gef. C 53.11 H 8.38 N 2.34

25. *Darstellung von [RhCl(H)(C≡CCH₂OMe)(py)(PiPr₃)₂] (26)*: Analog wie für 24 beschrieben, ausgehend von 106 mg (0.20 mmol) 11 und 0.2 ml (2.44 mmol) Pyridin. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 86 mg (71%), Schmp. 93°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(\text{RhH})$ 2179, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2105 cm^{-1} . – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 38.36$ [d, $J(\text{RhP}) = 98.2$ Hz, PiPr_3].

$\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{ClNOP}_2\text{Rh}$ (608.0) Ber. C 53.33 H 8.79 N 2.30
Gef. C 53.10 H 8.67 N 2.14

26. Darstellung von $[RhCl(H)(C\equiv CPh_2OH)(py)(PiPr_3)_2]$ (27): Analog wie für 24 beschrieben, ausgehend von 133 mg (0.20 mmol) 6 und 0.2 ml (2.44 mmol) Pyridin. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 133 mg (89%), Schmp. 92 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(OH)$ 3450, $\nu(RhH)$ 2183, $\nu(C\equiv C)$ 2101 cm^{-1} . – 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 90 MHz): $\delta = 7.22$ –7.90 (m, C_5H_5N und C_6H_5), 2.78 (s, OH), 2.72 (m, PCHCH₃), 1.06 [dvt, $N = 14.6$, $J(HH) = 7.3$ Hz, PCHCH₃], –17.73 [dt, $J(RhH) = 14.2$, $J(PH) = 14.2$ Hz, RhH]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 37.46$ [d, $J(RhP) = 98.2$ Hz, $PiPr_3$].

$C_{38}H_{59}ClNOP_2Rh$ (746.2) Ber. C 61.17 H 7.97 N 1.88
Gef. C 61.34 H 8.13 N 2.01

27. Darstellung von $[RhCl(H)(C\equiv C(CH_3)_2OH)(py)(PiPr_3)_2]$ (28): Analog wie für 24 beschrieben, ausgehend von 108 mg (0.20 mmol) 8 und 0.2 ml (2.44 mmol) Pyridin. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 119 mg (96%), Schmp. 84 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(OH)$ 3450, $\nu(RhH)$ 2182, $\nu(C\equiv C)$ 2101 cm^{-1} . – 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 90 MHz, –30 °C): $\delta = 9.81$, 7.26–7.81 (m, C_5H_5N), 4.68 (s, OH), 2.80 (m, PCHCH₃), 1.37 (s, CH₃), 1.09 und 1.04 [beide dvt, $N = 13.2$, $J(HH) = 7.0$ Hz, PCHCH₃], –17.78 [dt, $J(RhH) = J(PH) = 13.2$ Hz, RhH].

$C_{28}H_{55}ClNOP_2Rh$ (622.6) Ber. C 54.06 H 8.77 N 2.25
Gef. C 54.31 H 9.11 N 2.06

28. Darstellung der Alkynyl(hydrido)pyridin-Komplexe 24–28 über die entsprechenden Vinylidenrhodium-Verbindungen: Eine Lösung von 0.20 mmol 11, 12 oder 13 in 10 ml Pentan wird mit einem großen Überschuß Pyridin (1 ml, 12.2 mmol) versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Während dieser Zeit entfärbt sich die Reaktionslösung. Um die Kristallisation des Produkts, die bereits bei Raumtemp. einsetzt, zu vervollständigen, wird die Lösung i. Vak. eingeeengt und auf –60 °C gekühlt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 85–95%.

29. Versuche zur Darstellung von $[C_5H_5Rh(=C=C=CPh_2)(PiPr_3)]$

a) Eine Lösung von 170 mg (0.26 mmol) 18 in 10 ml THF wird bei Raumtemp. mit 90 mg (1.02 mmol) NaC_5H_5 versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die tiefrote Lösung wird filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Das 1H -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigt, daß es sich dabei ausschließlich um die Ausgangsverbindung handelt. Rührt man eine Lösung von 18 in 10 ml THF 24 h bei 45 °C, so tritt Zersetzung ein. Die Verwendung von TiC_5H_5 an Stelle von NaC_5H_5 ändert an diesem Ergebnis nichts.

b) Eine Lösung von 208 mg (0.28 mmol) 19 in 10 ml THF wird mit 120 mg (1.36 mmol) NaC_5H_5 versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei eine Farbänderung von Tiefrot nach Orange eintritt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der ölige Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt mit 1 ml (1.61 mmol) Methylidiod versetzt. Das gebildete Phosphoniumsalz wird nach 30 min abfiltriert und das Filtrat erneut zur Trockne gebracht. Man erhält ein orangefarbenes Öl. Laut 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren handelt es sich dabei um eine C_5H_5 -Verbindung. Alle Versuche zur Reinigung des Öls durch Kristallisation bei tiefer Temperatur oder durch Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V) liefert kein reines Produkt.

c) Eine Lösung von 199 mg (0.30 mmol) 12 in 10 ml THF wird bei Raumtemp. mit 120 mg (1.36 mmol) NaC_5H_5 versetzt und 30 min gerührt. Die Farbe ändert sich dabei von Violett nach Orange. Nach weiteren 30 min wird die Lösung wie unter b) beschrieben aufgearbeitet. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff, bei dem es sich laut 1H -NMR-Spektrum jedoch nicht um $[C_5H_5Rh(=C=CHCPh_2OH)(PiPr_3)]$ oder $[C_5H_5Rh(=C=C=CPh_2)(PiPr_3)]$, sondern um $[C_5H_5Rh(=C=CH_2)(PiPr_3)]$ (29) handelt.

30. Darstellung von $[C_5H_5Rh(=C=CHCH=CH_2)(PiPr_3)]$ (32): Eine Lösung von 150 mg (0.25 mmol) 30 und 120 mg (1.36 mmol) NaC_5H_5 in 20 ml THF wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt zur Entfernung von $PiPr_3$ mit 1 ml (1.61 mmol) Methylidiod versetzt. Das gebildete Phosphoniumsalz wird nach 30 min abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt und das Rohprodukt in möglichst wenig Toluol gelöst. Nach Chromatographie der Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit Hexan/Toluol (5:1) als Laufmittel wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Pentan (25 bis –78 °C) umkristallisiert. Man erhält orangefarbene, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausb. 66 mg (68%), Schmp. 76 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(C=C)$ 1634 cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 5.14$ [dd, $J(PH) = 1.4$, $J(RhH) = 0.6$ Hz, C_5H_5], 4.74 (m, $=C=CH-$), 5.03 (m, $CH=CH_2$), 4.26 (m, $CH=CH_2$), 1.93 (m, PCHCH₃), 1.00 [dd, $J(PH) = 13.7$, $J(HH) = 6.8$ Hz, PCHCH₃]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 72.35$ [d, $J(RhP) = 208.1$ Hz, $PiPr_3$].

$C_{18}H_{30}PRh$ (380.3) Ber. C 56.85 H 7.95 Gef. C 56.66 H 7.91

31. Darstellung von $[C_5H_5Rh(=C=CHC(CH_3)=CH_2)(PiPr_3)]$ (33): Analog wie für 32 beschrieben, ausgehend von 187 mg (0.31 mmol) 31 und 120 mg (1.36 mmol) NaC_5H_5 . Man erhält orangefarbene Kristalle. Ausb. 93 mg (76%), Schmp. 89 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu(C=C)$ 1632 cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 5.16$ [ddd, $J(PH) = 1.4$, $J(RhH) = 0.6$, $J(HH) = 0.2$ Hz, C_5H_5], 4.68 (m, $=C=CH-$), 4.26 (m, $=CH_2$), 2.08 (s, CH₃), 1.95 (m, PCHCH₃), 1.00 [dd, $J(PH) = 13.7$, $J(HH) = 7.0$ Hz, PCHCH₃]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.2 MHz): $\delta = 318.37$ [dd, $J(RhC) = 66.7$, $J(PC) = 27.6$ Hz, $=C=$], 139.60 [s, $C(CH_3)=CH_2$], 107.16 [dd, $J(RhC) = 15.7$, $J(PC) = 5.0$ Hz, $=CH-$], 94.69 [s, $C(CH_3)=CH_2$], 85.49 (s, C_5H_5), 29.59 (s, CH₃), 26.46 [d, $J(PC) = 24.0$ Hz, PCHCH₃], 21.20 (s, PCHCH₃). – ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 72.17$ [d, $J(RhP) = 208.1$ Hz, $PiPr_3$].

$C_{19}H_{32}PRh$ (394.3) Ber. C 57.87 H 8.18 Gef. C 57.54 H 8.25

- * Herrn Professor Klaus Hafner zum 65. Geburtstag gewidmet.
 [1] XXI. Mitteilung: T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics*, **1992**, *11*, 4156–4164.
 [2] [2a] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257. – [2b] A. B. Antonova, A. A. Johansson, *Usp. Khim.* **1989**, *58*, 1197–1230; *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 693–710. – [2c] H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109–1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077–1089.
 [3] [3a] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 317–327. – [3b] A. S. Gamble, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* **1988**, *7*, 1046–1050. – [3c] J. P. Selegue, B. A. Young, S. L. Logan, *Organometallics* **1991**, *10*, 1972–1980. – [3d] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
 [4] H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444.
 [5] P. Binger, J. Haas, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe J. Haas, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1990**.
 [6] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700–702.
 [7] Isolierung: H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407.
 [8] T. Rappert, J. Wolf, M. Schulz, H. Werner, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 839–841.
 [9] H. LeBozec, K. Ouzzine, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 219–221.
 [10] [10a] N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, V. V. Derunov, I. N. Chechulina, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Trans.)* **1982**, *31*, 2328. – [10b] N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, Yu. Chernykh, V. V. Derunov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Trans.)* **1982**, *31*, 1243–1246.
 [11] D. Pilette, K. Ouzzine, H. LeBozec, P. H. Dixneuf, C. E. F. Richard, W. R. Roper, *Organometallics* **1992**, *11*, 809–817.

- ^[14] ^[14a] N. Pirio, D. Touchard, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 980–982. — ^[14b] A. Wolinska, D. Touchard, P. H. Dixneuf, A. Romero, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 217–226.
- ^[15] ^[15a] H. Berke, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 684–685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 624–625. — ^[15b] H. Berke, G. Huttner, J. von Seyerl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 1277–1288. — ^[15c] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 695–705. — ^[15d] H. Berke, U. Gößmann, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3432–3442. — ^[15e] H. Berke, *Organomet. Synth.* **1986**, *3*, 239–240.
- ^[16] P. Binger, P. Müller, R. Wenz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1070–1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1037–1038.
- ^[17] S. Abbott, S. G. Davies, P. Warner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, C65–C68.
- ^[18] J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1461–1506.
- ^[19] ^[19a] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585–591. — ^[19b] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974–982.
- ^[20] ^[20a] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 428–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 414–416. — ^[20b] H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 397–411.
- ^[21] ^[21a] H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1022–1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 981–982. — ^[21b] J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 413–428. — ^[21c] J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 161–178. — ^[21d] A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 881–886. — ^[21e] H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 381–398. — ^[21f] H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1565–1573. — ^[21g] H. Werner, U. Brekau, M. Dziallas, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 237–260.
- ^[22] ^[22a] F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 406–407. — ^[22b] H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 722–726.
- ^[23] H. Berke, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 193–200.
- ^[24] A. van der Ent, L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92–95.

[359/92]