

# $\eta^3$ -Allyl- und $\eta^3$ -Benzyl-Rhodiumkomplexe: Synthese, Strukturdynamik und Reaktionen mit Carbonsäuren

Helmut Werner\*, Martin Schäfer, Oliver Nürnberg und Justin Wolf

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Eingegangen am 28. Juli 1993

**Key Words:**  $\eta^3$ -Allylrhodium complexes, preparation with Grignard reagents /  $\eta^3$ -Benzylrhodium complexes, antara- and suprafacial rearrangements in solution / Unsymmetrical  $\eta^3$ -benzyl-to-metal bonding in the solid state / Rhodium,  $\eta^1$ -benzyl(carbonyl) compound / Rhodium, monomeric square-planar  $\eta^2$ -carboxylato complexes /  $\eta^3$ -Allyl( $\eta^1$ -carboxylato)hydridometal intermediates, formation by oxidative addition

## $\eta^3$ -Allyl and $\eta^3$ -Benzyl Rhodium Complexes: Synthesis, Structure Dynamic, and Reactions with Carboxylic Acids

The ( $\eta^3$ -allyl)rhodium complexes  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**3–5**) have been prepared in 70–90% yield from the in situ generated chlororhodium precursor  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**2**) and  $2\text{-RC}_3\text{H}_4\text{MgX}$ . On a similar route, the corresponding ethene(phosphane) derivative  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**9**) has been obtained. Compound **9** smoothly reacts with  $\text{P}i\text{Pr}_3$  and  $\text{PMe}_3$  to give **4** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) and  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\text{PMe}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**10**), respectively. In contrast to the  $\eta^3$ -allyl complexes which are configurationally stable, the  $\eta^3$ -benzyl analogues  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**11, 12**), prepared from **2** and  $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}$ , are highly fluxional in solution. At room temperature, an antarafacial ( $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$ ) as well as a suprafacial rearrangement occurs, the first one of which is frozen out at 263 K. On cooling to 193 K, the faster process (equally designated as a metallotropic shift) is also slowed down, and the rigid structure of **11** and **12** is observed. The  $\Delta G^\ddagger$  values for the antara and suprafacial rearrangements of **11** and **12**

which have been determined from the  $^1\text{H}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra at variable temperature are  $60.0 \pm 1.5$  and  $39.5 \pm 1.0$  kJ/mol, respectively. The  $\eta^3$ -benzyl compound **11** reacts even at  $-78^\circ\text{C}$  with CO to give the monocarbonylrhodium(I) complex *trans*- $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**13**). Treatment of **3, 4**, or **11** with  $\text{RCO}_2\text{H}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-OMe}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-NO}_2$ ) affords the monomeric  $\eta^2$ -carboxylatorhodium(I) compounds  $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**14–18**) almost quantitatively. If the reaction of **3** or **4** with  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  is performed at  $-20^\circ\text{C}$  in pentane, the octahedral ( $\eta^3$ -allyl)hydrido complexes  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-}2\text{-RC}_3\text{H}_4)(\text{H})(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**19, 20**) are isolated. The crystal structures of **12** (at 223 K) and of **15** (at 298 K) have been determined by X-ray diffraction studies. They confirm that the  $\eta^3$ -benzyl ligand is highly unsymmetrically and the acetato ligand completely symmetrically bound to the  $[\text{Rh}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  unit.

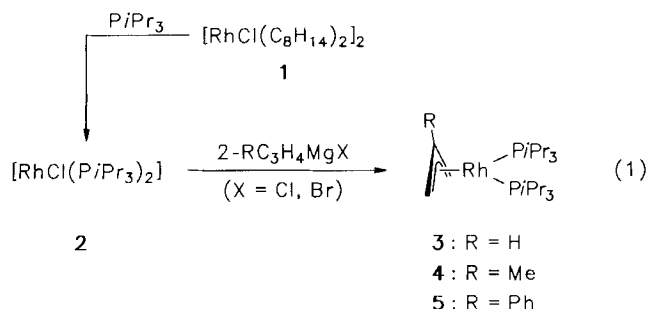
Das in Lösung monomere<sup>[1]</sup> und im Kristall dimere<sup>[2]</sup> Teilchen  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ , das zu den 14-Valenzelektronen-Komplexen gehört, ist außerordentlich reaktiv und – wie wir in jüngster Zeit in mehreren Arbeiten gezeigt haben<sup>[3]</sup> – eine ideale Ausgangsverbindung für die Herstellung von Vinyliden- und Allenyliden-Rhodiumverbindungen  $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{CRR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  und  $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{C}=\text{CRR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ . Bei Versuchen, diese „Metallaallene“ und „Metallabutatriene“<sup>[4]</sup> als Bausteine für noch ausgedehntere metallorganische  $\pi$ -Elektronensysteme zu verwenden, stellten wir fest, daß hierbei die thermodynamisch und kinetisch recht stabile Rh–Cl-Bindung in den genannten Komplexen ein wesentliches Hemmnis darstellt. Wir machten uns daher auf die Suche nach alternativen Ausgangssubstanzen, die ähnlich wie  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  reagieren, jedoch keine Chloroliganden enthalten sollten. Fündig wurden wir zuerst bei der Verbindung  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ , die erstmals von Thorn und Ibers<sup>[5]</sup> aus  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_{12})]$  und  $\text{P}i\text{Pr}_3$  synthetisiert, aber hinsichtlich ihrer Eigenschaften nicht näher beschrieben worden war. Wir fanden<sup>[6]</sup>, daß dieser Allyl-Kom-

plex nicht nur geeignet ist, Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)- und Bis(alkynyl)hydridorhodium(III)-Derivate zugänglich zu machen, sondern daß er auch eine ideale Vorstufe für die vorher nicht bekannten Carboxylato-Verbindungen  $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ ) ist. In der vorliegenden Arbeit berichten wir ausführlich über die Synthese, Struktur und das dynamische Verhalten von  $\eta^3$ -Allyl- und  $\eta^3$ -Benzylrhodium(I)-Komplexen und über ihre Reaktionen mit Carbonsäuren, die stufenweise über eine oxidative Addition und nachfolgende reduktive Eliminierung zu einkernigen Carboxylatometallverbindungen mit chelatartig gebundenen Carboxylatoliganden führen.

### Synthese der $\eta^3$ -Allyl-Komplexe

Die oben erwähnte Darstellung von  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  (**3**) aus  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$  über  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_{12})]^{[5]}$  haben wir dahingehend modifiziert, daß wir den im Vergleich zu  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$  reaktiveren Bis(cycloocten)-Komplex  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$  (**1**) als Ausgangssubstanz verwenden, diesen mit  $\text{P}i\text{Pr}_3$  zuerst zu  $[\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$

(2) und diese Verbindung in situ mit  $C_3H_5MgBr$  umsetzen. Man erhält auf diese Weise **3** in Form gelber Kristalle mit einer Ausbeute von 86%. Auf gleichem Wege (Gl. 1) mit  $2-MeC_3H_4MgCl$  bzw.  $2-PhC_3H_4MgBr$  als Grignardreagenz sind die in 2-Stellung substituierten Allylkomplexe  $[Rh(2-RC_3H_4)(PiPr_3)_2]$  (**4**, **5**) ebenfalls in guter Ausbeute zugänglich.



Die Verbindungen **4** und **5** sind orangegelbe, kristalline Feststoffe, die in Aceton schlecht, in Pentan mäßig und in Benzol oder Ether gut löslich sind. Sie sind sowohl in Substanz als auch in Lösung sehr luftempfindlich, zeigen jedoch eine bemerkenswerte thermische Stabilität. Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen, für **4** ebenfalls durch ein Massenspektrum gesichert.

Der in Gl. (1) angegebene Strukturvorschlag für die Allyl-Komplexe **3–5** wird durch die spektroskopischen Daten nachhaltig gestützt. Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren zeigen jeweils ein scharfes Dublett (Aufspaltung durch Rh-P-Kopplung), was mit der Äquivalenz der  $PiPr_3$ -Liganden übereinstimmt. In den  $^1H$ -NMR-Spektren erscheinen für die Methylprotonen der Phosphane zwei durch P-H- und H-H-Kopplungen zu Dubletts-von-Dubletts aufgespaltene Signale, was darauf zurückzuführen ist, daß in **3–5** keine Molekülspiegelebene durch die Phosphoratoame existiert und die Methylgruppen einer Isopropyleinheit demzufolge diastereotop sind<sup>[7]</sup>. Die für die Allylprotonen gefundenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten stimmen mit den für andere  $\eta^3$ -Allylrhodium-Verbindungen ermittelten Werten gut überein<sup>[8]</sup>.

Das in den Komplexen **3–5** vorliegende symmetrisch gebundene Allylsystem wird in Lösung auch bei höherer Temperatur nicht verändert. Selbst beim Erwärmen auf 358 K in  $[D_8]Toluol$  ist weder eine  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung noch eine Rotation um die  $(\eta^3-C_3H_5)-Rh$ -Bindung nachweisbar. Im ersten Fall<sup>[9]</sup> wäre ein Zusammenfallen der Signale für die *syn*- und *anti*-Protonen  $H^1$  und  $H^2$  (für Bezeichnung siehe Experimenteller Teil), im zweiten Fall<sup>[10]</sup> eine Äquilibrierung der PCHCH<sub>3</sub>-Resonanzen der Phosphanliganden zu erwarten.

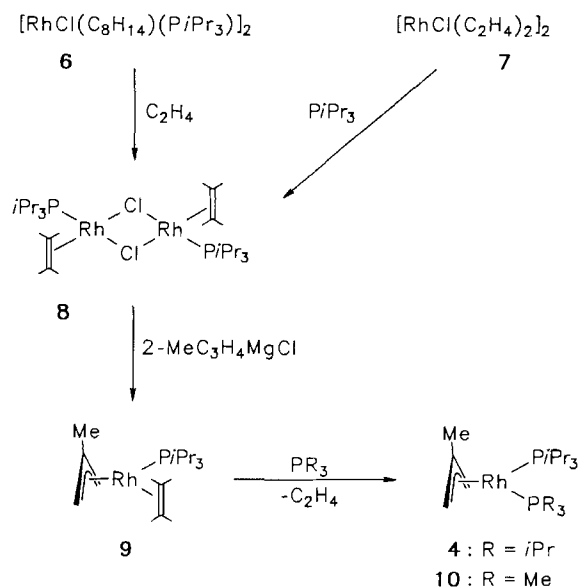
Der Befund, daß die Synthese von **4** ausgehend von **1** auch bei Änderung der Reaktionsschritte (erst Zugabe von  $2-MeC_3H_4MgCl$  und dann Umsetzung mit  $PiPr_3$ ) problemlos gelingt, veranlaßte uns, auf entsprechendem Wege auch die Darstellung eines  $\eta^3$ -Allylrhodium-Komplexes mit je einem Olefin- und einem Phosphanliganden zu versuchen. Tatsächlich reagiert die Verbindung **8** (Schema 1), die ent-

weder aus  $[RhCl(C_8H_{14})(PiPr_3)_2]$  (**6**) oder  $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$  (**7**) erhältlich ist, mit  $2-MeC_3H_4MgCl$  in Ether bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu dem Ethen(phosphan)-Komplex **9**. Der Allylligand ist auch hier starr an das Metallzentrum gebunden, so daß im  $^1H$ -NMR-Spektrum eine diastereotopie Aufspaltung der Signale der PCHCH<sub>3</sub>-Protonen zu beobachten ist. Aufgrund des unterschiedlichen Einflusses von  $C_2H_4$  und  $PiPr_3$  auf das jeweils *trans*-ständige C-Atom des Allylliganden liegt in **9** allerdings kein symmetrisches  $\eta^3-2-MeC_3H_4$ -System vor. Dies hat zur Folge, daß vor allem die Signale der *anti*-Protonen  $H^1$  und  $H^4$ , aber auch die der *syn*-Protonen  $H^2$  und  $H^3$  bei deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen erscheinen. Das z.T. komplexe Aufspaltungsmuster dieser Resonanzen ist damit zu erklären, daß außer dem zum Phosphanliganden in *trans*-Stellung befindlichen Proton  $H^4$  auch die Wasserstoffatome  $H^2$  und  $H^3$  mit  $^{31}P$  koppeln und zudem Kopplungen der Allylprotonen untereinander auftreten. Ähnliche Beobachtungen sind auch in den  $^1H$ -NMR-Spektren anderer asymmetrischer  $\eta^3$ -Allylmetall-Komplexe gemacht worden<sup>[11]</sup>.

Im Gegensatz zur Allylgruppe ist der Ethenligand in **9** nicht starr an das Metallzentrum gebunden, sondern rotiert im Rahmen der NMR-Zeitskala rasch um die Rh- $C_2H_4$ -Bindung. Dadurch werden die jeweils zueinander *trans*-ständigen olefinischen Wasserstoffatome paarweise äquivalent und bilden mit dem Rhodium- und Phosphorkern ein AA'BB'MX-Spinsystem. Statt der für einen nicht-rotierenden Ethenliganden in **9** erwarteten vier Protonenresonanzen findet man daher im  $^1H$ -NMR-Spektrum für  $H_A/H_{A'}$  und  $H_B/H_{B'}$  (siehe Strukturformel im Experimentellen Teil) jeweils ein zu einem Dublett-von-Dubletts-von-virtuellen-Triplets aufgespaltenes Signal. Erwähnt sei, daß für die Rotation des Olefins in dem mit **9** vergleichbaren Platinkomplex  $[Pt(\eta^3-2-MeC_3H_4)(C_2H_4)(PPh_3)]PF_6$  die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  bei 163 K weniger als 9 kcal/mol beträgt<sup>[11b]</sup> und damit deutlich niedriger als bei entsprechenden (Cyclopentadienyl)rhodium-Verbindungen  $[C_5H_5Rh(C_2H_4)(L)]$  liegt<sup>[12]</sup>.

Da dynamisches Verhalten (rasche Rotation) oft auch mit der Fähigkeit zu einem bereitwilligen Ligandenaustausch korreliert<sup>[13]</sup>, überrascht es nicht, daß bei der Umsetzung von **9** mit  $PiPr_3$  oder  $PMe_3$  eine Verdrängung des Ethens stattfindet und sich die Bis(phosphan)-Komplexe **4** bzw. **10** bilden (Schema 1). **10** ist ebenso wie **4** ein gelber, oxidationsempfindlicher und in den meisten organischen Solvenzien gut löslicher Feststoff, für den eine korrekte Elementaranalyse vorliegt. Die Tatsache, daß auch im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **10** zwei Signalsätze für die Methylprotonen des  $PiPr_3$ -Liganden und vier Resonanzsignale für die allylischen Protonen  $H^1-H^4$  gefunden werden, deutet wie im Fall von **9** auf eine starre, unsymmetrisch  $\pi$ -gebundene Allylgruppierung hin. Durch selektive Phosphor-Entkopplung läßt sich zeigen, daß im Unterschied zu **4** in **10** sowohl die Signale der *syn*- als auch die der *anti*-Protonen eine Kopplung mit beiden Phosphorkernen aufweisen.

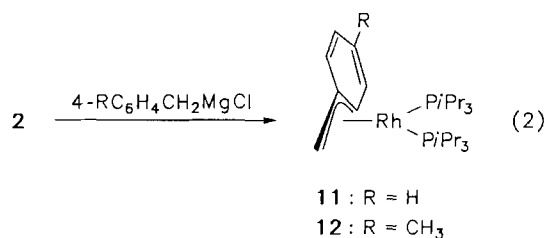
Schema 1



### Darstellung und Moleküldynamik der $\eta^3$ -Benzyl-Komplexe

Um außer den  $\eta^3$ -Allyl-Komplexen 3–5, 9 und 10 noch einige weitere, möglicherweise reaktivere Analoga zur Verfügung zu haben, wurden die  $\eta^3$ -Benzylrhodium(I)-Verbindungen 11 und 12 dargestellt (Gl. 2). Man erhält sie bei der Reaktion von 2 mit den Benzyl-Grignardreagenzien 4- $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}$  (R = H, Me) in Ether bei  $-10^\circ\text{C}$ , wobei die Ausbeute ca. 80% beträgt. Die Komplexe 11 und 12, deren Zusammensetzung analytisch bestätigt ist, sind orangefarbene, sehr oxidationsempfindliche, kristalline Feststoffe, die selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon nur wenige Tage unzersetzt aufbewahrt werden können. Sie unterscheiden sich erstaunlicherweise in ihrem Lösungsverhalten: Während 11 in allen üblichen halogenfreien organischen Solvenzien gut bis sehr gut löslich ist, löst sich 12 nur in Benzol oder Toluol gut.

Im Gegensatz zu den thermisch stabilen  $\eta^3$ -Allylkomplexen 3–5 zersetzen sich die  $\eta^3$ -Benzyl-Verbindungen in Lösung innerhalb weniger Stunden, bei  $50^\circ\text{C}$  sogar innerhalb von Minuten, unter Abspaltung von Toluol bzw. *p*-Xylol. Außerdem entstehen Produktgemische aus mehreren bisher noch nicht identifizierten metallorganischen Komponenten. Bei Verwendung von  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Solvens findet zusätzlich zur Abbaureaktion ein H/D-Austausch zwischen den  $\text{P}/\text{Pr}_3$ -Protonen und  $\text{C}_6\text{D}_6$  statt. Dies läßt vermuten, daß die Fragmentierung der Komplexe 11 und 12 entweder durch Cyclometallierung einer Isopropyleinheit oder durch Aktivierung einer C–H-Bindung des Lösungsmittels eingeleitet wird.



Die Verbindungen 11 und 12 unterscheiden sich jedoch nicht nur hinsichtlich ihrer Stabilität von den  $\eta^3$ -Allyl-Analoga: Während im Fall von 3 selbst bei 358 K keine Hinweise auf eine Molekümlagerung gefunden werden, deuten die temperaturabhängigen NMR-Spektren von 11 und 12 auf ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten dieser Komplexe hin. So beobachtet man z.B. im 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 11 bei 298 K für die Phosphanprotonen nur relativ breite Signale. Bei Verringerung der Meßfrequenz auf 90 MHz und Erhöhung der Temperatur auf 313 K spalten diese in ein Dublett-von-Dubletts bei  $\delta = 1.17$  für die  $\text{PCHCH}_3$ - und in ein Multiplett bei  $\delta = 2.04$  für die Methinprotonen auf. Daraus kann man schließen, daß im Rahmen der NMR-Zeitskala sowohl die beiden Phosphanliganden als auch die beiden Methylgruppen einer *P*-gebundenen Isopropyleinheit äquivalent sind. Ähnliches gilt für die  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -Gruppierung, wo *ortho*- ( $\text{H}^5/\text{H}^4$ ) und *meta*-Protonen ( $\text{H}^5/\text{H}^6$ ) paarweise äquivalent sind und ebenso wie die beiden Methylenprotonen ( $\text{H}^1/\text{H}^2$ ) jeweils nur ein Signal ergeben. In Abb. 1 sind exemplarisch Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 11 im Bereich von  $\delta = 1.0$  bis 2.5 bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt. Insgesamt lassen sich die Daten (für detaillierte Angaben siehe Experimenteller Teil) nicht mit einer starren  $\eta^3$ -Koordination der Benzylgruppe an das Metallzentrum vereinbaren, da in diesem Fall wegen des Fehlens einer Symmetrieebene nicht nur die Phosphanliganden, sondern auch alle Benzylprotonen sowie die Methylgruppen der Isopropyleinheiten inäquivalent wären und unterschiedliche chemische Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergeben müßten.

Zur Erklärung des dynamischen Verhaltens von 11 (entsprechendes gilt für 12) ist in Schema 2 gezeigt, daß der  $\eta^3$ - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -Ligand formal vier gleichwertige Positionen ( $\alpha$ – $\delta$ ) besitzt, an denen das  $[\text{Rh}(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ -Fragment koordiniert werden kann. Dabei sind die Positionen  $\alpha$  und  $\delta$  sowie  $\beta$  und  $\gamma$  identisch (d.h. die zugehörigen Moleküle können durch Rotation um die  $\text{C}_2$ -Achse der Benzyleinheit ineinander übergeführt werden), während  $\alpha$  und  $\gamma$  sowie  $\beta$  und  $\delta$  zueinander enantiotop sind<sup>[14]</sup>. Die bei 313 K gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 11 lassen sich dahingehend interpretieren, daß das  $[\text{Rh}(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ -Fragment nicht an einer der Positionen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  fixiert ist, sondern im zeitlichen Mittel alle vier Positionen besetzt, d.h., daß das Molekül fluktuiert. Aus Schema 2 wird deutlich, daß die (antarafacialen) Umlagerungen von  $\alpha$  nach  $\gamma$  oder  $\delta$  und von  $\beta$  nach  $\gamma$  oder  $\delta$ , bei denen die Metall-Ligand-Einheit von einer Seite des  $\pi$ -Systems auf die andere wandert, nur möglich sind, wenn intermediär eine  $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{P}/\text{Pr}_3)_2]$ -Zwischenstufe gebildet wird. Analoge  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerungen sind von anderen  $\eta^3$ -Benzylmetall-Komplexen<sup>[15]</sup>, z.B. auch von  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CHMeC}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CHPh})(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ <sup>[16]</sup>, schon länger bekannt und kürzlich von Spencer et al. ebenfalls bei den mit 11 und 12 recht gut vergleichbaren Kationen  $[\text{M}(\eta^3\text{-CHMeC}_6\text{H}_5)\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2\}]^+$  (M = Pd, Pt) beobachtet worden<sup>[17]</sup>.

Die für 11 und 12 nachgewiesene  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerung läßt sich durch Abkühlen der  $[\text{D}_8]$ Toluol-Lösung auf 263 K einfrieren. Man beobachtet bei dieser Meßtemperatur im  $^1\text{H}$ -

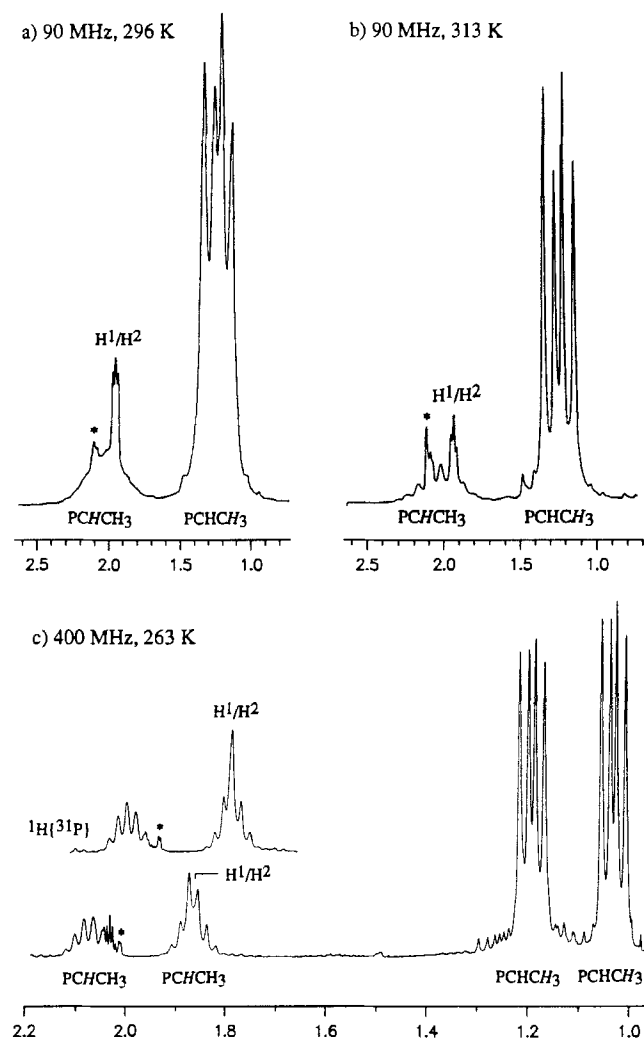
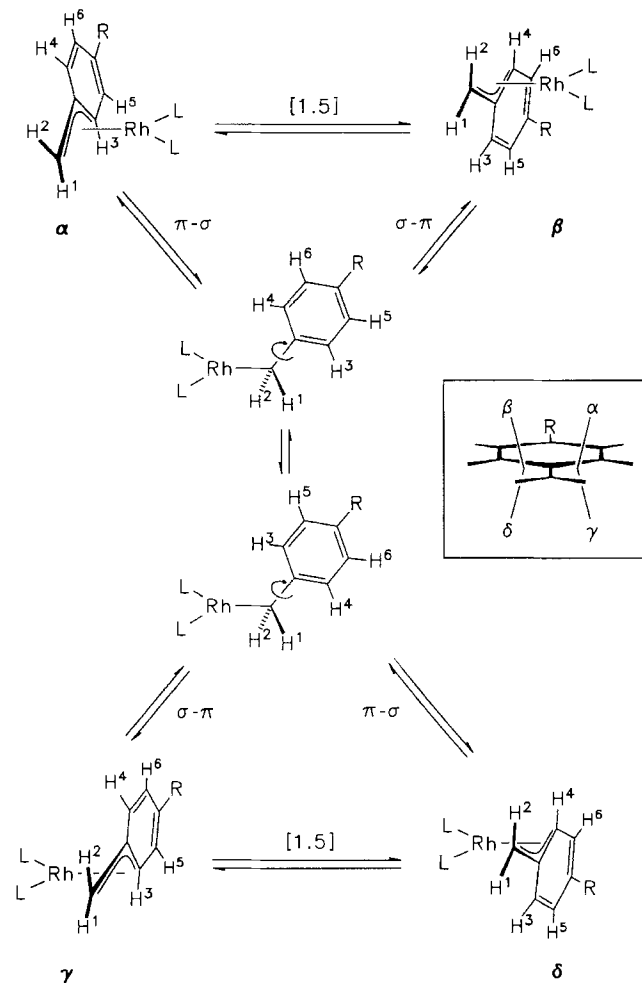


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) von **11** im Bereich  $\delta = 1.0$  bis 2.5 bei verschiedenen Temperaturen (mit Sternchen markierte Signale gehören zu einem Zersetzungsprodukt)

NMR-Spektrum (400 MHz, siehe Abb. 1) sowohl für die Methyl- als auch die Methinprotonen der  $\text{PiPr}_3$ -Liganden den doppelten Signalsatz, was darauf hinweist, daß unter diesen Bedingungen die beiden Phosphane unterschiedliche chemische Umgebungen besitzen. Die Tatsache, daß keine diastereotope Aufspaltung der Signale der  $\text{PCHCH}_3$ -Protonen zu beobachten ist, die  $\text{CH}_2$ -Protonen äquivalent sind und nach wie vor auch eine paarweise Äquivalenz der Ringprotonen  $\text{H}^3/\text{H}^4$  und  $\text{H}^5/\text{H}^6$  besteht, läßt auf einen zweiten dynamischen Vorgang schließen, welcher einen Austausch zwischen den Positionen  $\alpha$  und  $\beta$  bzw.  $\gamma$  und  $\delta$  ermöglicht. Die Wanderung des  $[\text{Rh}(\text{PiPr}_3)_2]$ -Fragments auf einer Seite (Ebene) des  $\pi$ -Systems kann sowohl über eine  $\eta^1$ -Benzyl-Zwischenstufe als auch direkt über eine suprafaciale [1.5]-M-Verschiebung<sup>[18]</sup> erfolgen, wobei letztere auch aufgrund der Untersuchungen von Fryzuk und anderen<sup>[19]</sup> an vergleichbaren dynamischen Systemen zu favorisieren ist. Durch weiteres Absenken der Meßtemperatur wird der suprafaciale Austausch soweit verlangsamt, daß nun auch die statische Form des Benzylkomplexes nachweisbar ist, in der das Metall fest an einer der vier möglichen Koordinations-

Schema 2.  $\text{L} = \text{PiPr}_3$



stellen  $\alpha$ – $\delta$  gebunden ist. Bei 193 K sind im 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11** sowohl die *ortho*- als auch die *meta*-Protonen des Phenylrings nicht mehr äquivalent und ergeben jeweils zwei Resonanzen bei  $\delta = 5.19$  und  $6.63$  ( $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$ ) sowie  $6.91$  und  $7.28$  ( $\text{H}^5$  und  $\text{H}^6$ ). Das Signal bei  $\delta = 2.76$  läßt sich dem *syn*-Proton  $\text{H}^2$  der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zuordnen, während dasjenige des *anti*-Protons  $\text{H}^1$  durch die Signale der Phosphanwasserstoffatome verdeckt wird.

Die supra- und antarafacialen Umlagerungen des  $\eta^3$ -Benzylkomplexes **11** lassen sich auch mit Hilfe der temperaturabhängigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (162.0 MHz) verfolgen. Erwartungsgemäß sind bei 193 K die Phosphorkerne nicht äquivalent und ergeben durch Rh-P- und P-P-Kopplung zwei Dubletts-von-Dubletts. Die etwas unterschiedlichen Werte der P-P-Kopplungskonstanten können mit der bei dieser Temperatur noch nicht vollständigen Auflösung der Signale erklärt werden. Auffällig ist die große Differenz der beiden Rh-P-Kopplungen, die ca. 80 Hz beträgt. Nach ETH-MO-Rechnungen an  $[\text{Co}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$  ist die negative Ladung des anionischen Benzyliganden vorwiegend auf dem Methylen-C-Atom lokalisiert<sup>[20]</sup>, so daß dieses einen deutlich größeren *trans*-Einfluß als die Ringkohlenstoffatome ausüben sollte. Als Konsequenz daraus wäre zu erwarten, daß die Rh–P-Bindung gegenüber

der Methylengruppe länger als diejenige gegenüber dem Phenyl-C-Atom in *ortho*-Stellung ist und die Aufweitung des Rh–P-Abstandes zu einer Verkleinerung der Rh–P-Kopplungskonstante führt<sup>[21]</sup>. Folgt man dieser Argumentation, so ist das Signal bei  $\delta = 47.74$  mit dem kleineren Wert für  $J(\text{RhP})$  dem Phosphorkern  $\text{P}^1$  *trans* zum  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatom und die Resonanz bei  $\delta = 57.52$  mit dem größeren Wert für  $J(\text{RhP})$  dem Phosphorkern  $\text{P}^2$  *trans* zum Ring zuzuordnen.

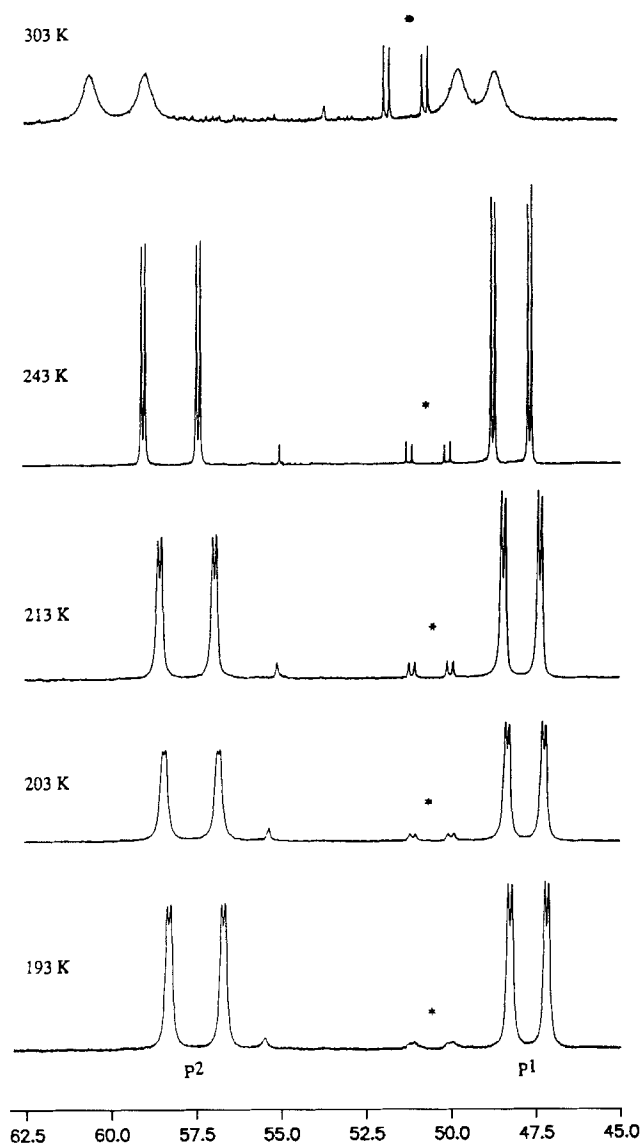


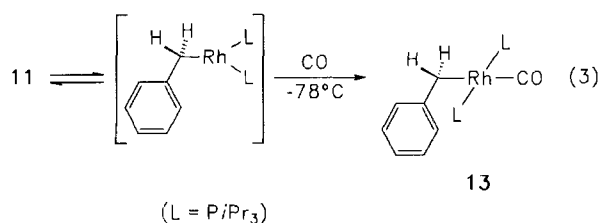
Abb. 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) von **11** im Bereich  $\delta = 45.0$  bis  $65.0$  bei verschiedenen Temperaturen (mit Sternchen markierte Signale gehören zu einem Zersetzungsprodukt)

Die bei höherer Temperatur aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (162.0 MHz) bestätigen, daß das bei 193 K gefundene Aufspaltungsmuster tatsächlich die Bindungsverhältnisse in einem Komplex mit fixiertem  $\eta^3$ -gebundenem Benzyl­liganden widerspiegelt. Beim Aufwärmen auf 203 K nimmt die Linienbreite zu (siehe Abb. 2), was auf das Ein-

setzen der suprafacialen Umlagerung zurückzuführen sein dürfte. Bei 243 K beobachtet man erneut ein gut aufgelöstes Spektrum vom AMX-Typ, dessen Signale sich in ihrer chemischen Verschiebung nur wenig von denen im Spektrum bei 193 K unterscheiden. Bei weiterer Erhöhung der Meßtemperatur tritt aufgrund der nun erfolgenden antarafacialen Umlagerung eine ständige Linienverbreiterung ein, bis bei 313 K (162.0 MHz) fast der Koaleszenzpunkt erreicht ist. Da eine weitere Temperaturerhöhung zur raschen Zersetzung des Komplexes führt, läßt sich erst bei Erniedrigung der Meßfrequenz auf 36.2 MHz das Zusammenfallen der beiden Phosphoresonanzen zu einem breiten Signal nachweisen.

Mit Hilfe der temperaturabhängigen NMR-Spektren können auch die Geschwindigkeitskonstanten und freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  (bei der Koaleszenztemperatur  $T_c$ ) der beobachteten dynamischen Prozesse bestimmt werden<sup>[22]</sup>. Für die suprafaciale Umlagerung erhält man für **11** bzw. **12**  $\Delta G^\ddagger$ -Werte von  $40.0 \pm 0.5$  bzw.  $39.2 \pm 0.5$  kJ/mol, während für die antarafaciale (oder  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ) Umlagerung  $\Delta G^\ddagger$ -Werte von  $59.5 \pm 1$  (für **11**) bzw.  $60.0 \pm 1.5$  kJ/mol (für **12**) resultieren. Der Substituent in der 4-Position des Sechsrings übt also keinen nachweisbaren Einfluß aus. Bemerkenswert ist, daß bei dem mit **11** und **12** vergleichbaren Cyclooctadien- und Triphenylphosphan-Derivaten  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CHMeC}_6\text{H}_4\text{R})(\text{C}_8\text{H}_{12})]$  (R = H, Me)<sup>[23]</sup> und  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[24]</sup> bei Raumtemperatur keine Fluktuation zu beobachten ist, während bei den Verbindungen  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\}]$  ( $n = 1, 2, 3$ ; R = *i*Pr, *t*Bu,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ )<sup>[19a]</sup> und  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]\text{BF}_4$ <sup>[19c,d]</sup> nur suprafaciale Umlagerungen auftreten. Im Unterschied zu **11** und **12** sind diese allerdings so schnell, daß sie auch bei sehr tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch nicht mehr genau analysiert werden können.

Die im Verlauf der antarafacialen Umlagerungen von **11** auftretende koordinativ ungesättigte  $\eta^1$ -Benzyl-Zwischenstufe läßt sich durch Umsetzung mit CO in Form des quadratisch-planaren Komplexes *trans*- $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  (**13**) abfangen. Bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan findet eine Reaktion statt und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bildet sich ein leuchtend gelber Feststoff, der in allen gängigen Solvenzien gut löslich ist und dessen Elementaranalyse die Zusammensetzung  $[\text{Rh}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  belegt. Die vorgeschlagene Struktur mit *trans*-ständigen Phosphanliganden und  $\eta^1$ -gebundener Benzylgruppe steht mit den spektroskopischen Daten in vollem Einklang. Im IR-Spektrum beobachtet man eine intensive  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1933\text{ cm}^{-1}$  (in Hexan), die in ihrer Lage sehr gut mit der des strukturanalogen Iridiumkomplexes *trans*- $[\text{Ir}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $1939\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[26]</sup> und der Rhodiumverbindung *trans*- $[\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$  ( $1930\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[27]</sup> übereinstimmt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die  $\text{CH}_2$ -Protonen des Benzyl­liganden nur ein Signal, das durch Rh–H- und P–H-Kopplung in ein Dublett-von-Tripletts aufgespalten ist. Im Vergleich zu **11** ist die Resonanz der *ortho*-Wasserstoffatome des Rings um mehr als 1.5 ppm zu tieferem Feld verschoben und erscheint jetzt im für aromatische Protonen typischen Bereich.



### Molekülstruktur von [Rh( $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**)

Die bei 223 K durchgeführte Kristallstrukturanalyse gibt Auskunft über den Aufbau von **12** (Abb. 3). In Übereinstimmung mit dem in Gl. (2) gezeigten Strukturvorschlag sind die Liganden verzerrt quadratisch-planar um das Zentralatom angeordnet, wobei die Phosphoratome P1 und P2 sowie die allylischen Kohlenstoffatome C1 und C3 in einer Ebene liegen. Die restlichen Ring-C-Atome ragen deutlich aus dieser Ebene heraus. Der Benzyliligand steht nicht senkrecht zur Ebene P1,Rh,P2, sondern schließt mit dieser einen Diederwinkel von 75.4(3)° ein.

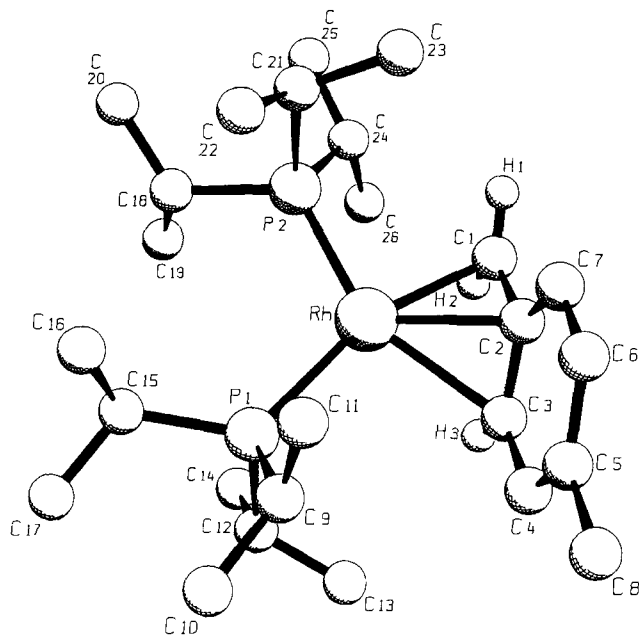


Abb. 3. Molekülstruktur des Komplexes **12** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh–P1 2.343(3), Rh–P2 2.253(3), Rh–C1 2.125(9), Rh–C2 2.23(1), Rh–C3 2.41(1), C1–C2 1.47(1), C2–C3 1.41(1), C2–C7 1.42(1), C3–C4 1.45(1), C4–C5 1.37(1), C5–C6 1.42(2), C6–C7 1.31(1), C5–C8 1.51(1); P1–Rh–P2 108.8(1), P1–Rh–C1 160.9(3), P2–Rh–C3 155.1(3), C1–Rh–C3 65.3(3), C1–C2–C3 118(1), C1–C2–C7 123(1), C3–C2–C7 119(1), C2–C3–C4 119(1)

Das wohl wichtigste Strukturmerkmal von **12** sind die in der Benzylgruppe gefundenen Bindungsabstände. Diese zeigen, daß die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen im aromatischen Ring durch die Koordination an das Metall aufgehoben ist und die Bindungen C4–C5 und C6–C7 weitgehend Doppelbindungscharakter besitzen. Eine ähnliche, wenn auch nicht immer so deutlich ausgeprägte C–C-Bindungslängenalternanz wie in **12** wird auch anderen  $\eta^3$ -Benzyl-Komplexen beobachtet<sup>[24,25]</sup>. Überraschenderweise unterscheiden sich die Abstände C1–C2 und C2–C3 um immerhin 0.06(2) Å. Entsprechend sind auch die Bindungslän-

gen vom Rhodium zu diesen C-Atomen verschieden und nehmen in der Reihenfolge Rh–C1 [2.125(9) Å] < Rh–C2 [2.23(1) Å] < Rh–C3 [2.41(1) Å] zu. Wie oben schon kurz erwähnt, wirkt sich die damit klar dokumentierte asymmetrische Koordination der Benzyleinheit ebenfalls auf die Rh–P-Abstände aus: Der Rh–P-Abstand *trans* zu C1 (Rh–P1) ist um 0.090(6) länger als derjenige *trans* zu C3 (Rh–P2).

Der beträchtliche Unterschied in den Bindungslängen Rh–C1, Rh–C2 und Rh–C3 dürfte mit der Moleküldynamik von **12** in Lösung in einem engen Zusammenhang stehen. Wie ein Vergleich der Differenzwerte  $\Delta(\text{Rh}-\text{C}) = d(\text{Rh}-\text{C}3) - d(\text{Rh}-\text{C}1)$  für vier strukturell charakterisierte  $\eta^3$ -Benzylrhodium-Verbindungen zeigt, nimmt  $\Delta(\text{Rh}-\text{C})$  von [Rh( $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [0.146(13) Å]<sup>[24]</sup> und [Rh( $\eta^3$ -CHMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)] [0.153(9) Å]<sup>[23]</sup> über [Rh( $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>){*t*Bu<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P*t*Bu<sub>2</sub>}] [0.221(7) Å]<sup>[19a]</sup> nach **12** [0.285(19) Å] zu, und in der gleichen Richtung steigt auch die Neigung zu einer intramolekularen Umlagerung. Am besten vergleichbar mit **12** ist der kationische Platin-Komplex [Pt( $\eta^3$ -CHMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br){*t*Bu<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P*t*Bu<sub>2</sub>}]<sup>+</sup>, für den die Differenz  $\Delta(\text{Rh}-\text{C})$  0.283(20) Å beträgt<sup>[25c]</sup> und der ein ähnliches dynamisches Verhalten wie die hier diskutierte Rhodiumverbindung zeigt.

### Reaktionen mit Carbonsäuren: Einkernige quadratisch-planare und oktaedrische Carboxylatorhodium-Komplexe

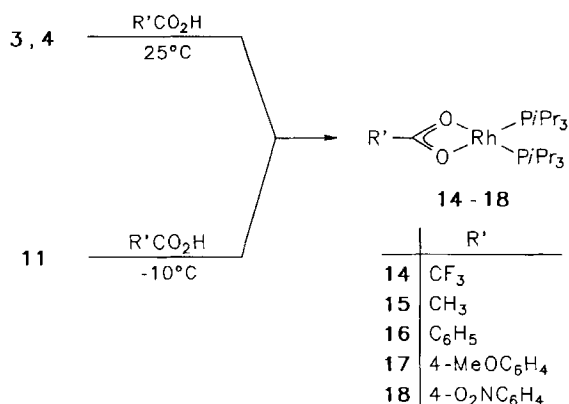
Die bisher vor allem am Ruthenium dokumentierte Möglichkeit, reaktive Komplexe mit  $\eta^2$ -gebundenen Carboxylatoliganden aus entsprechenden Allylmetall-Vorstufen darzustellen<sup>[28]</sup>, veranlaßte uns, die Synthese der bisher noch nicht bekannten Rhodium(I)-Verbindungen [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CR)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] aus **3**, **4** oder **11** zu versuchen. Die zunächst einfacher erscheinende Darstellungsmethode, nämlich die Umsetzung von **2** mit RCO<sub>2</sub>Na oder RCO<sub>2</sub>K, hatte zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt<sup>[29]</sup>.

Bei Zugabe einer äquimolaren Menge Trifluoressigsäure zu einer Lösung von **3** oder **4** in THF bei Raumtemperatur erhält man nach einstündigem Rühren eine tiefrote Lösung, aus der ein rotvioletter kristalliner Feststoff der analytisch gesicherten Zusammensetzung [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) isoliert werden kann. Die genaue Einhaltung des Molverhältnisses 1:1 ist bei dieser Umsetzung sehr wichtig, da mit überschüssiger Trifluoressigsäure eine noch nicht genau geklärte Folgereaktion eintritt.

Weniger problematisch ist in dieser Hinsicht die Darstellung der zu **14** analogen Carboxylato-Komplexe **15**–**18** (Schema 3), die in guten Ausbeuten bei den Umsetzungen von **3** oder **4** mit RCO<sub>2</sub>H entstehen. Es sind orangefarbene (**15**–**17**) oder schwarze (**18**) Feststoffe, die selbst in Substanz ziemlich oxidationsempfindlich sind und sich in den meisten organischen Solvenzien gut lösen. Führt man ihre Synthese unter NMR-spektroskopischer Kontrolle durch, so läßt sich ebenfalls die Bildung von Propen bzw. Isobuten nachweisen.

Noch reaktiver als **3** oder **4** gegenüber Carbonsäuren ist der  $\eta^3$ -Benzylkomplex **11**. Während für die Darstellung von **14** und **15** aus **3** und CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H bzw. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H Reaktions-

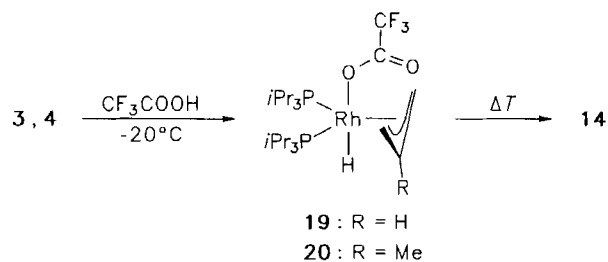
Schema 3



zeiten von einer bzw. zwei Stunden bei 25°C benötigt werden, spaltet **11** bei Einwirkung von RCO<sub>2</sub>H bereits bei -10°C spontan Toluol ab und liefert die Zielverbindungen fast quantitativ. Aufgrund der Lage der asymmetrischen und symmetrischen OCO-Valenzschwingung in den IR-Spektren der Carboxylatkomplexe sowie des Vergleichs dieser Daten mit zahlreichen Literaturangaben<sup>[30]</sup> besteht kein Zweifel daran, daß die RCO<sub>2</sub>-Liganden chelatartig gebunden sind. Der im Unterschied zu [Rh( $\mu$ -O<sub>2</sub>CR)-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[31]</sup> und [Rh( $\mu$ -O<sub>2</sub>CR)(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[32]</sup> monomere Aufbau von **14** ist durch die Molmassebestimmung in Benzol belegt.

Die Annahme, daß bei der Reaktion der  $\eta^3$ -Allyl-Komplexe mit Carbonsäuren primär eine oxidative Addition erfolgt und sich zuerst eine oktaedrische Zwischenstufe bildet, wurde exemplarisch an Hand der Umsetzungen von **3** und **4** mit CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H bestätigt. Tropft man bei -20°C zu einer Pentanlösung von **3** oder **4** eine äquimolare Menge Trifluoressigsäure, so entsteht nicht, wie bei der Darstellung von **14** beschrieben, eine tiefrote Lösung, sondern es fällt ein farbloser Niederschlag aus, bei dem es sich um die Hydrido-Verbindung **19** bzw. **20** handelt. Der in Schema 4 gezeigte Strukturvorschlag stützt sich sowohl auf die IR- als auch die NMR-Daten, die zusammenfassend im Experimentellen Teil aufgeführt sind. Charakteristisch ist vor allem das Auftreten einer intensiven OCO-Bande im IR-Spektrum bei ca. 1670 cm<sup>-1</sup> sowie eines Hochfeldsignals im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta = -26.12$  (**19**) bzw. -27.05 (**20**), das durch Rh-H- und P-H-Kopplung zu einem Dublett-von-Tripletts aufgespalten ist. In Übereinstimmung mit der postulierten symmetrischen Struktur findet man für die *syn*- und *anti*-Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen der bei 203 K starr fixierten Allylliganden jeweils nur ein Signal. Bemerkenswert ist dabei, daß die Resonanz der *anti*-Protonen im Unterschied zu **3** und **4** bei tieferem Feld als diejenige der *syn*-Protonen erscheint, was möglicherweise auf einen Anisotropie-Effekt der Carbonylgruppe des Carboxylatliganden zurückzuführen ist. Eine ähnliche Beobachtung ist auch bei den analogen Iridiumverbindungen [Ir( $\eta^3$ -2-RC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(H)( $\eta^1$ -O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gemacht worden<sup>[33]</sup>, von denen ein verwandter Vertreter der Zusammensetzung [Ir( $\eta^3$ -1-PhC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(H)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] von Tulip und Ibers strukturell charakterisiert worden ist<sup>[34]</sup>.

Schema 4



Die Komplexe **19** und **20**, die nur wenig luftempfindlich sind, zersetzen sich in fester Form bei ca. 55–60°C, in Lösung allerdings schon bei -60°C, wobei neben Propen bzw. Isobuten die (Trifluoressigsäure)rhodium(I)-Verbindung **14** entsteht.

#### Molekülstruktur von [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **15**

Da bisher von einem einkernigen Carboxylato-Komplex des Typs [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CR)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] noch keine Strukturdaten bekannt waren, wurde von der Verbindung **15** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 4). Das Rhodium ist erwartungsgemäß vierfach koordiniert, wobei die quadratisch-planare Anordnung jedoch ziemlich stark verzerrt ist. Der Acetato-Ligand ist symmetrisch an das Metall gebunden, so daß innerhalb der Fehlergrenze jeweils gleiche C–O- bzw. Rh–O-Abstände resultieren. Mit 2.174(3) und 2.170(3) Å sind die Rh–O-Bindungen um etwa 0.06 Å länger als in dem Acetato-verbrückten Komplex [Rh( $\mu$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)(nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[35]</sup>. Die Rh–P-Abstände sind eben-

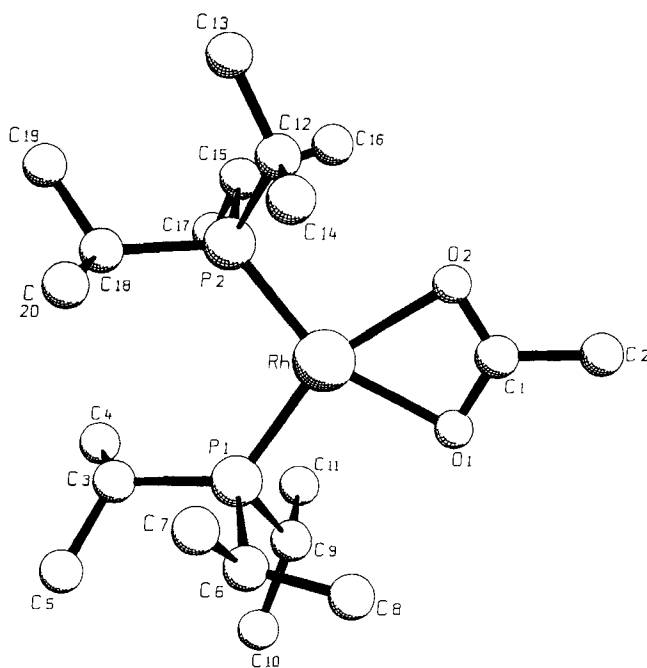
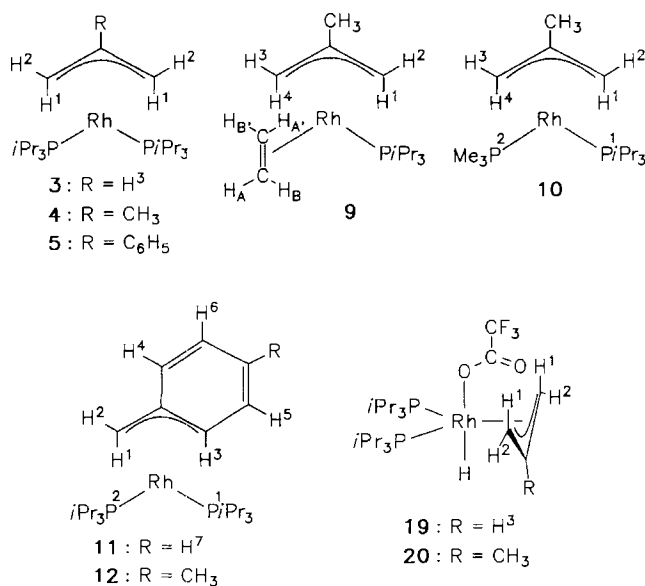


Abb. 4. Molekülstruktur des Komplexes **15** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh–P1 2.210(1), Rh–P2 2.213(1), Rh–O1 2.174(3), Rh–O2 2.170(3), C1–O1 1.257(6), C1–O2 1.259(6), C1–C2 1.504(6); P1–Rh–P2 106.00(4), P1–Rh–O1 96.9(1), P1–Rh–O2 156.9(1), P2–Rh–O1 157.0(1), P2–Rh–O2 97.0(1), O1–Rh–O2 60.2(1), Rh–O1–C1 89.8(3), Rh–O2–C1 89.9(3), O1–C1–O2 120.0(4), O1–C1–C2 119.8(5), O2–C1–C2 120.2(5)

Schema 5



falls gleich lang und liegen mit 2.210(1) und 2.213(1) Å in einem für Verbindungen mit *cis*-ständigen Phosphanliganden typischen Bereich<sup>[36]</sup>. Bemerkenswert ist der kleine Öffnungswinkel (bite angle) der Acetatgruppe von 60.2(1)°, der jedoch dem Raumbedarf der sterisch anspruchsvollen *PiPr*<sub>3</sub>-Einheiten entgegenkommt. Der Winkel P–Rh–P beträgt 106.00(4)° und ist damit nur geringfügig kleiner als in dem oben beschriebenen η<sup>3</sup>-Benzyl-Komplex 12.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Unser Dank gilt außerdem Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau M.-L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner für NMR-Messungen und ganz besonders Frau A. Burger für geschickte experimentelle Mitarbeit. Der Degussa AG sind wir für wertvolle Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen [RhCl(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1**)<sup>[37]</sup> und [RhCl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**7**)<sup>[38]</sup> erfolgte nach Literaturangaben. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: DTA. – MS: Varian MAT CH7 und Finnigan MAT 90 (70 eV). – IR: Perkin-Elmer 1420. – NMR: Varian EM 360 L, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200 und AMX 400. Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, vt = virtuelles Triplett [*N* = <sup>3</sup>*J*(PH) + <sup>5</sup>*J*(PH)], quin = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, br = verbreitertes Signal. – <sup>13</sup>C-NMR: stets C,H-entkoppelt. – <sup>31</sup>P-NMR: stets P,H-entkoppelt. – Bezeichnung der Protonen und Phosphoratome wie in Schema 5.

1. *Darstellung von [Rh(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3)*: Eine Suspension von 574 mg (0.80 mmol) **1** in 25 ml Ether wird mit 0.62 ml (3.20 mmol) *PiPr*<sub>3</sub> versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Zu der entstandenen violetten Lösung werden langsam 2.7 ml (1.60 mmol) einer 0.6 M Lösung von C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ether getropft, wobei eine Farbänderung nach Hellgelb eintritt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt i. Vak. zur Trockne gebracht. Man erhält einen gelben, oxidationsempfindlichen Feststoff, der mehrmals mit kaltem Aceton

gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 639 mg (86%), Schmp. 118°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.72 [m, in <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P} ddt, *J*(RhH) = 2.4, *J*(H<sup>1</sup>H<sup>3</sup>) = 11.7, *J*(H<sup>2</sup>H<sup>3</sup>) = 6.6 Hz, 1H, H<sup>3</sup>], 3.10 [d, *J*(H<sup>2</sup>H<sup>3</sup>) = 6.6 Hz, 2H, H<sup>2</sup>], 2.14 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.89 [dd, *J*(PH) = 6.0, *J*(H<sup>1</sup>H<sup>3</sup>) = 11.7 Hz, 2H, H<sup>1</sup>], 1.18 [dd, *J*(PH) = 10.5, *J*(HH) = 7.3 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.17 [dd, *J*(PH) = 12.1, *J*(HH) = 7.3 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 54.39 [d, *J*(RhP) = 192.0 Hz].

### 2. Darstellung von [Rh(η<sup>3</sup>-2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4)

a) Eine Suspension von 267 mg (0.37 mmol) **1** in 15 ml Ether wird mit 0.29 ml (1.49 mmol) *PiPr*<sub>3</sub> versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Zu der entstandenen violetten Lösung werden langsam 1.9 ml (0.74 mmol) einer 0.4 M Lösung von 2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>MgCl in THF getropft. Nach analoger Aufarbeitung wie für **3** beschrieben erhält man **4** als gelben, oxidationsempfindlichen Feststoff; Ausb. 291 mg (82%).

b) Eine Suspension von 107 mg (0.15 mmol) **1** in 20 ml Ether wird unter Rühren bei –20°C mit 0.75 ml (0.30 mmol) einer 0.4 M Lösung von 2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>MgCl in THF versetzt, wobei sich eine gelbe Lösung bildet und ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Zutropfen von 115 µl (0.60 mmol) *PiPr*<sub>3</sub> wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt und aufgearbeitet wie für **3** beschrieben; Ausb. 101 mg (71%).

c) Eine Lösung von 90 mg (0.26 mmol) **9** in 10 ml Pentan wird mit 50 µl (0.26 mmol) *PiPr*<sub>3</sub> versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **3** beschrieben; Ausb. 106 mg (85%), Schmp. 69°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.85 (s, 2H, H<sup>2</sup>), 2.14 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.97 [d, *J*(PH) = 6.1 Hz, 2H, H<sup>1</sup>], 1.82 [d, *J*(RhH) = 2.0 Hz, 3H, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>], 1.21 [dd, *J*(PH) = 12.0, *J*(HH) = 7.1 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.19 [dd, *J*(PH) = 11.8, *J*(HH) = 7.1 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 55.39 [d, *J*(RhP) = 190.6 Hz]. – C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Rh (478.5): ber. C 55.22, H 10.34, Rh 21.51; gef. C 55.09, H 10.23, Rh 21.25. – Molmasse 478 (MS).

3. *Darstellung von [Rh(η<sup>3</sup>-2-PhC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5)*: Eine Suspension von 200 mg (0.28 mmol) **1** in 10 ml Ether wird mit 0.22 ml (1.12 mmol) *PiPr*<sub>3</sub> versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Zu der entstandenen violetten Lösung werden bei –10°C langsam 2.8 ml (0.56 mmol) einer 0.2 M Lösung von 2-PhC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>MgBr in THF getropft. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvak. verbleibende Rückstand wird mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt i. Vak. zur Trockne gebracht. Man erhält ein rotes Öl, das in 5 ml Aceton gelöst wird. Nach Abkühlen der Lösung auf –78°C kristallisiert ein orangefarbener, luftempfindlicher Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 2 ml kaltem Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 200 mg (68%), Schmp. 60°C. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.66 (m, 2H, *o*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.31–7.07 (m, 3H, *m*- und *p*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.31 (s, br, 2H, H<sup>2</sup>), 2.20 [d, *J*(PH) = 5.8 Hz, 2H, H<sup>1</sup>], 2.15 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.18 [dd, *J*(PH) = 12.0, *J*(HH) = 7.1 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.14 [dd, *J*(PH) = 12.1, *J*(HH) = 7.1 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (81.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 54.00 [d, *J*(RhP) = 190.4 Hz]. – C<sub>27</sub>H<sub>51</sub>P<sub>2</sub>Rh (540.5): ber. C 59.99, H 9.51; gef. C 58.73, H 9.73.

4. *Darstellung von [RhCl(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6)*: Eine Suspension von 515 mg (0.72 mmol) **1** in 15 ml THF wird mit 277 µl (1.43 mmol) *PiPr*<sub>3</sub> versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Der nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibende gelbe Feststoff wird mehrmals mit 5 ml kaltem Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 570 mg (97%). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.08, 2.52 und 1.55 (jeweils m, br, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>), 1.85 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.21 [dd, *J*(PH) = 12.0, *J*(HH) = 6.4 Hz, 36H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ =



58.71 [d,  $J(\text{RhP}) = 183.2$  Hz]. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$  (817.6): ber. C 49.95, H 8.63; gef. C 49.51, H 8.81.

#### 5. Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]_2$ (8)

a) Eine Suspension von 415 mg (0.51 mmol) **6** in 40 ml Ether wird 30 min bei Raumtemp. unter Ethen (0.5 atm) gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.Vak. verbleibende gelbe Feststoff wird mehrmals mit 5 ml kaltem Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) gewaschen und i.Vak. getrocknet; Ausb. 279 mg (84%).

b) Eine Suspension von 200 mg (0.51 mmol) **7** in 20 ml Ether wird mit 197  $\mu\text{l}$  (1.02 mmol)  $\text{PiPr}_3$  versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben; Ausb. 271 mg (81%). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.38$  und 2.72 (jeweils m, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.87 (m, 6H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.20 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.2$ ,  $J(\text{HH}) = 6.2$  Hz, 36H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 61.60$  [d,  $J(\text{RhP}) = 180.8$  Hz]. –  $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$  (653.3): ber. C 40.45, H 7.71; gef. C 40.21, H 7.58.

6. Darstellung von  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]$  (9): Eine Suspension von 200 mg (0.31 mmol) **8** in 25 ml Ether wird mit 1.5 ml (0.62 mmol) einer 0.4 M Lösung von  $2\text{-MeC}_3\text{H}_4\text{MgCl}$  in THF versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei entsteht eine gelbe Lösung, aus der ein farblos feststoff ausfällt. Anschließend wird das Solvens i.Vak. entfernt, der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt i.Vak. zur Trockne gebracht. Man erhält ein orangefarbenes, extrem oxidationsempfindliches Öl, das auch nach längerem Stehenlassen nicht kristallisiert; Ausb. 168 mg (79%). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.45$  [ddvt,  $J(\text{RhH}) = 2.0$ ,  $J(\text{PH}) = 2.6$ ,  $N = {}^2J(\text{H}_A\text{H}_B) + {}^3J(\text{H}_A\text{H}_B) = 9.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_A/\text{H}_A'$  oder  $\text{H}_B/\text{H}_B'$  von  $\text{C}_2\text{H}_4$ ], 3.21 [ddvt,  $J(\text{RhH}) = 2.1$ ,  $J(\text{PH}) = 2.1$ ,  $N = 9.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_A/\text{H}_A'$  oder  $\text{H}_B/\text{H}_B'$  von  $\text{C}_2\text{H}_4$ ], 3.17 [ddd,  $J(\text{PH}) = 1.7$ ,  $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 1.6$ ,  $J(\text{H}^2\text{H}^3) = 3.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ], 3.03 [dd,  $J(\text{PH}) = 3.2$ ,  $J(\text{H}^2\text{H}^3) = 3.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ], 2.48 [d,  $J(\text{PH}) = 6.5$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ], 1.97 [ddsept,  $J(\text{RhH}) = 0.9$ ,  $J(\text{PH}) = 7.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.88 (br, 1H,  $\text{H}^1$ ), 1.73 [d,  $J(\text{RhH}) = 2.4$  Hz, 3H,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_3$ ], 1.09 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.7$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 9H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.01 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.5$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 9H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 55.17$  [d,  $J(\text{RhP}) = 187.0$  Hz].

7. Darstellung von  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\text{PMe}_3)(\text{PiPr}_3)]$  (10): Eine Lösung von 168 mg (0.49 mmol) **9** in 20 ml Pentan wird bei  $-10^\circ\text{C}$  mit 49  $\mu\text{l}$  (0.49 mmol)  $\text{PMe}_3$  versetzt und unter Erwärmen auf Raumtemp. 10 min gerührt. Nach Entfernen des Solvens i.Vak. wird der Rückstand mit 10 ml Aceton versetzt und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man einen gelben kristallinen Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit je 1 ml kaltem Aceton gewaschen und i.Vak. getrocknet wird; Ausb. 116 mg (61%). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.85$  [ddd,  $J(\text{P}^1\text{H}) = 2.8$ ,  $J(\text{P}^2\text{H}) = 3.0$ ,  $J(\text{H}^2\text{H}^3) = 3.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^3$ ], 2.79 [ddd,  $J(\text{P}^1\text{H}) = 2.9$ ,  $J(\text{P}^2\text{H}) = 5.4$ ,  $J(\text{H}^2\text{H}^3) = 3.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^2$ ], 2.27 [dd,  $J(\text{P}^1\text{H}) = 6.6$ ,  $J(\text{P}^2\text{H}) = 0.7$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ], 2.16 [dd,  $J(\text{P}^1\text{H}) = 0.8$ ,  $J(\text{P}^2\text{H}) = 7.2$  Hz, 1H,  $\text{H}^1$ ], 2.02 [dsept,  $J(\text{P}^1\text{H}) = 7.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.79 [d,  $J(\text{RhH}) = 2.0$  Hz, 3H,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_3$ ], 1.25 [dd,  $J(\text{RhH}) = 1.2$ ,  $J(\text{P}^2\text{H}) = 6.5$  Hz, 9H,  $\text{PCH}_3$ ], 1.19 [dd,  $J(\text{P}^1\text{H}) = 12.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 9H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.15 [dd,  $J(\text{P}^1\text{H}) = 12.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 9H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 66.28$  [dd,  $J(\text{RhP}) = 191.5$ ,  $J(\text{PP}) = 25.5$  Hz,  $\text{PiPr}_3$ ],  $-12.67$  [dd,  $J(\text{RhP}) = 189.3$ ,  $J(\text{PP}) = 25.5$  Hz,  $\text{PMe}_3$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{P}_2\text{Rh}$  (394.3): ber. C 48.74, H 9.46; gef. C 48.08, H 9.65.

8. Darstellung von  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2]$  (11): Eine Suspension von 306 mg (0.43 mmol) **1** in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird mit 0.33 ml (1.71 mmol)  $\text{PiPr}_3$  versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i.Vak. entfernt,

und der Rückstand wird in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Zu der violetten Lösung werden bei  $-10^\circ\text{C}$  langsam 1.34 ml (0.86 mmol) einer 0.64 M Lösung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft, wobei eine Farbänderung nach Orangerot eintritt. Nach Entfernen des Solvens i.Vak. wird der Rückstand mit 40 ml Pentan extrahiert und der Extrakt i.Vak. zur Trockne gebracht. Lösen in 5 ml Aceton und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  liefert innerhalb von 4 h orangefarbene, extrem oxidationsempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit je 3 ml kaltem Aceton gewaschen und i.Vak. getrocknet werden; Ausb. 361 mg (82%), Schmp.  $61^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 193 K):  $\delta = 7.28$  (m, br,  $\text{H}^6$ ), 6.91 (m, br,  $\text{H}^5$ ), 6.65 (m,  $\text{H}^7$ ), 6.63 (m, br,  $\text{H}^4$ ), 5.19 (br,  $\text{H}^3$ ), 2.76 (m, br,  $\text{H}^2$ ), 2.30–0.70 (m, br,  $\text{PCHCH}_3$  und  $\text{PCHCH}_3$ ); Signal für  $\text{H}^1$  vermutlich von Signalen der Phosphanprotonen verdeckt.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 263 K):  $\delta = 7.06$  (m, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^6$ ), 6.68 (m, 1H,  $\text{H}^7$ ), 5.91 [d,  $J(\text{HH}) = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$ ], 2.08 und 1.87 (jeweils m, je 3H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.86 [d, br,  $J(\text{PH}) = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$ ], 1.19 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 18H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.03 [dd,  $J(\text{PH}) = 11.9$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 18H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 313 K):  $\delta = 7.14$  (m, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^6$ ), 6.78 (m, 1H,  $\text{H}^7$ ), 6.06 [d,  $J(\text{H}^{3/4}\text{H}^{5/6}) = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$ ], 2.01 (m, 6H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.91 [t,  $J(\text{PH}) = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$ ], 1.17 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, 36H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 193 K):  $\delta = 57.52$  [dd, br,  $J(\text{RhP}) \approx 258$ ,  $J(\text{PP}) \approx 17$  Hz,  $\text{P}^2$ ], 47.74 [dd,  $J(\text{RhP}) = 177.1$ ,  $J(\text{PP}) = 17.5$  Hz,  $\text{P}^1$ ].  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 243 K):  $\delta = 58.35$  [dd,  $J(\text{RhP}) = 262.8$ ,  $J(\text{PP}) = 18.2$  Hz,  $\text{P}^2$ ], 48.24 [dd,  $J(\text{RhP}) = 176.0$ ,  $J(\text{PP}) = 18.2$  Hz,  $\text{P}^1$ ].  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 323 K):  $\delta = 55.0$  (m, sehr br.). –  $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{P}_2\text{Rh}$  (514.5): ber. C 58.36, H 9.60; gef. C 57.56, H 9.56. – Molmasse 514 (MS).

9. Darstellung von  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$  (12): Eine Suspension von 204 mg (0.28 mmol) **1** in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird mit 0.22 ml (1.14 mmol)  $\text{PiPr}_3$  versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Zu der entstandenen tiefvioletten Lösung werden bei  $-10^\circ\text{C}$  langsam 5.60 ml (0.56 mmol) einer 0.10 M Lösung von  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft, wobei eine Farbänderung nach Orangerot eintritt. Nach Entfernen des Solvens i.Vak. wird der Rückstand mit 40 ml Pentan extrahiert und der Extrakt i.Vak. zur Trockne gebracht. Man erhält einen orangefarbenen, oxidationsempfindlichen Feststoff, der aus 10 ml Aceton umkristallisiert, zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet wird; Ausb. 222 mg (74%), Schmp.  $77^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 193 K):  $\delta = 7.13$  (m, br,  $\text{H}^6$ ), 6.78 (m, br,  $\text{H}^5$ ), 6.63 (m, br,  $\text{H}^4$ ), 5.23 (m, br,  $\text{H}^3$ ), 2.83 (m, br,  $\text{H}^2$ ), 2.06 (s, br,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 2.30–0.70 (m, br,  $\text{PCHCH}_3$  und  $\text{PCHCH}_3$ ); Signal für  $\text{H}^1$  vermutlich von Signalen der Phosphanprotonen verdeckt.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 263 K):  $\delta = 6.89$  [d,  $J(\text{H}^{3/4}\text{H}^{5/6}) = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^6$ ], 5.93 [d,  $J(\text{H}^{3/4}\text{H}^{5/6}) = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$ ], 2.10 (m, 3H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.02 [d,  $J(\text{RhH}) = 2.0$  Hz, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ], 1.88 (m, 3H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.87 [d, br,  $J(\text{PH}) = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$ ], 1.21 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 18H,  $\text{PCHCH}_3$ ], 1.05 [dd,  $J(\text{PH}) = 11.9$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 18H,  $\text{PCHCH}_3$ ].  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta = 6.95$  [d,  $J(\text{HH}) = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}^5$  und  $\text{H}^6$ ], 6.04 [d,  $J(\text{HH}) = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$ ], 2.05 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1.98 (m, 6H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.92 [t,  $J(\text{PH}) = 1.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^2$ ], 1.19 [dd,  $J(\text{PH}) = 11.7$ ,  $J(\text{HH}) = 7.1$  Hz, 36H,  $\text{PCHCH}_3$ ]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 193 K):  $\delta = 57.59$  [dd, br,  $J(\text{RhP}) \approx 259$ ,  $J(\text{PP}) \approx 16$  Hz,  $\text{P}^2$ ], 45.72 [dd,  $J(\text{RhP}) = 177.1$  Hz,  $J(\text{PP}) = 17.8$  Hz,  $\text{P}^1$ ].  $^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 243 K):  $\delta = 58.77$  [dd,  $J(\text{RhP}) = 265.6$ ,  $J(\text{PP}) = 17.8$  Hz,  $\text{P}^2$ ], 46.77 [dd,  $J(\text{RhP}) = 174.9$ ,  $J(\text{PP}) = 17.8$  Hz,  $\text{P}^1$ ].  $^{31}\text{P-NMR}$  (36.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ , 333 K):  $\delta = 54.07$

(m, br). –  $C_{26}H_{51}P_2Rh$  (528.5): ber. C 59.08, H 9.73; gef. C 58.65, H 9.68.

10. *Darstellung von trans-[Rh( $\eta^1$ -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]* (**13**): In eine Lösung von 73 mg (0.14 mmol) **11** in 10 ml Pentan wird bei  $-78^\circ C$  30 s CO eingeleitet, wobei eine Farbänderung von Orange nach Hellgelb eintritt. Nach Entfernen des Solvens i.Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus wenig Pentan (1 ml) erhält man einen gelben, mäßig luftempfindlichen Feststoff; Ausb. 60 mg (78%), Schmp.  $55^\circ C$  (Zers.). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1935\text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1H$ -NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.51$  (m, 2H, *o*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.26–6.95 (m, 3H, *m*- und *p*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.30 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.10 [dt, *J*(RhH) = 2.4, *J*(PH) = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 1.20 [dvt, *N* = 13.2, *J*(HH) = 6.9 Hz, 36H, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 46.86$  [d, *J*(RhP) = 143.6 Hz]. –  $C_{26}H_{49}OP_2Rh$  (542.5): ber. C 57.56, H 9.10; gef. C 57.06, H 9.31.

11. *Darstellung von [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]* (**14**)

a) Eine Lösung von 51 mg (0.11 mmol) **3** oder 53 mg (0.11 mmol) **4** in 5 ml THF wird tropfenweise mit 0.33 ml (0.11 mmol) einer 0.3 M Lösung von CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H in Ether versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe von Gelb nach Rotviolett. Anschließend wird das Solvens i.Vak. entfernt, der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und der Extrakt bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach Abkühlen der Lösung auf  $-78^\circ C$  bilden sich rotviolette Kristalle, die abfiltriert, zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet werden; Ausb. 36 mg (60%).

b) Eine Lösung von 98 mg (0.19 mmol) **11** in 8 ml Ether wird bei  $-10^\circ C$  mit 0.47 ml einer 0.4 M Lösung von CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H in Et<sub>2</sub>O versetzt, wobei eine spontane Farbänderung der Reaktionslösung von Orange nach Rotviolett eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben; Ausb. 76 mg (74%).

c) Eine Suspension von 64 mg (0.11 mmol) **19** oder 65 mg (0.11 mmol) **20** in 4 ml Benzol wird 30 min bei  $40^\circ C$  gerührt. Die Aufarbeitung der entstandenen rotvioletten Reaktionslösung erfolgt wie unter a) beschrieben; Ausb. 48 mg (80%), Schmp.  $136^\circ C$  (Zers.). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1610$  (OCO<sub>as</sub>),  $1455\text{ cm}^{-1}$  (OCO<sub>sym</sub>). –  $^1H$ -NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 1.79$  (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.22 [dd, *J*(PH) = 12.8, *J*(HH) = 6.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 69.79$  [d, *J*(RhP) = 208.4 Hz]. –  $C_{20}H_{42}F_3O_2P_2Rh$  (536.4): ber. C 44.78, H 7.89; gef. C 44.85, H 8.06. – Molmasse 564 (kryoskopisch in Benzol).

12. *Darstellung von [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]* (**15**)

a) Eine Lösung von 130 mg (0.28 mmol) **3** oder 134 mg (0.28 mmol) **4** in 5 ml Benzol wird mit 16  $\mu$ l (0.28 mmol) CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Solvens i.Vak. entfernt, der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die nach Abkühlen auf  $-78^\circ C$  entstandenen Kristalle werden abfiltriert, mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet; Ausb. 116 mg (86%).

b) Eine Lösung von 288 mg (0.56 mmol) **11** in 5 ml Ether wird bei  $-10^\circ C$  mit 32  $\mu$ l (0.56 mmol) CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H versetzt, wobei eine Farbänderung von Orange nach Rot eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben; Ausb. 219 mg (81%), Schmp.  $110^\circ C$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 1535$  (OCO<sub>as</sub>),  $1440\text{ cm}^{-1}$  (OCO<sub>sym</sub>). –  $^1H$ -NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.92$  (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.82 (s, O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 1.37 [dd, *J*(PH) = 12.5, *J*(HH) = 6.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 68.05$  [d, *J*(RhP) = 199.5 Hz]. –  $C_{20}H_{45}O_3P_2Rh$  (482.4): ber. C 49.79, H 9.40; gef. C 49.50, H 9.65. – Molmasse 482 (MS).

13. *Darstellung von [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]* (**16**): Eine Lösung von 130 mg (0.28 mmol) **3** oder 134 mg (0.28 mmol) **4** in 5

ml Benzol wird mit 34 mg (0.28 mmol) Benzoesäure versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie für **16** beschrieben isoliert man rote, luftempfindliche Kristalle; Ausb. 100 mg (66%), Schmp.  $103^\circ C$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 1510$  (OCO<sub>as</sub>),  $1430\text{ cm}^{-1}$  (OCO<sub>sym</sub>). –  $^1H$ -NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 8.27$  (m, 2H, *o*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.15–6.99 (m, 3H, *m*- und *p*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.97 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.37 [dd, *J*(PH) = 12.5, *J*(HH) = 7.0 Hz, 36H, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 68.42$  [d, *J*(RhP) = 199.3 Hz]. –  $C_{25}H_{47}O_2P_2Rh$  (544.5): ber. C 55.15, H 8.70; gef. C 55.19, H 8.99.

14. *Darstellung von [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OMe)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]* (**17**): Eine Lösung von 131 mg (0.28 mmol) **3** in 5 ml Benzol wird mit 43 mg (0.28 mmol) *p*-Anissäure versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie für **16** beschrieben isoliert man einen orangefarbenen, luftempfindlichen Feststoff; Ausb. 126 mg (78%), Schmp.  $101^\circ C$  (Zers.). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1540$  (OCO<sub>as</sub>),  $1420\text{ cm}^{-1}$  (OCO<sub>sym</sub>). –  $^1H$ -NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 8.26$  (m, 2H, *o*-H von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe), 6.66 (m, 2H, *m*-H von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe), 3.10 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.03 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.38 [dd, *J*(PH) = 12.7, *J*(HH) = 7.1 Hz, 36H, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 69.58$  [d, *J*(RhP) = 199.8 Hz]. –  $C_{26}H_{49}O_3P_2Rh$  (574.5): ber. C 54.36, H 8.60; gef. C 54.35, H 8.97.

15. *Darstellung von [Rh( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-NO<sub>2</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]* (**18**): Eine Lösung von 111 mg (0.24 mmol) **3** in 5 ml Benzol wird mit 40 mg (0.24 mmol) *p*-Nitrobenzoesäure in 3 ml Benzol versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie für **16** beschrieben isoliert man schwarze, luftempfindliche Kristalle; Ausb. 102 mg (72%), Schmp.  $121^\circ C$  (Zers.). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1540$  (OCO<sub>as</sub>),  $1525$  (ONO<sub>as</sub>),  $1415$  (OCO<sub>sym</sub>),  $1335\text{ cm}^{-1}$  (ONO<sub>sym</sub>). –  $^1H$ -NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.93$  (m, 2H, *o*-H von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>), 7.73 (m, 2H, *m*-H von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>), 1.98 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.35 [dd, *J*(PH) = 12.8, *J*(HH) = 7.2 Hz, 36H, PCHCH<sub>3</sub>]. –  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 69.57$  [d, *J*(RhP) = 202.0 Hz]. –  $C_{25}H_{46}NO_4P_2Rh$  (589.5): ber. C 50.94, H 7.86, N 2.38; gef. C 51.23, H 7.89, N 2.36.

16. *Darstellung von [Rh( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(H)( $\eta^1$ -O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]* (**19**): Zu einer Lösung von 51 mg (0.11 mmol) **3** in 4 ml Pentan werden bei  $-20^\circ C$  langsam 0.28 ml (0.11 mmol) einer 0.4 M Lösung von CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H in Ether getropft. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet wird; Ausb. 57 mg (90%), Schmp.  $55^\circ C$  (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2145$  (RhH),  $1675\text{ cm}^{-1}$  (OCO<sub>as</sub>). –  $^1H$ -NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 203 K):  $\delta = 4.94$  (m, 1H, H<sup>1</sup>), 3.59 [dd, *J*(PH) = 8.3, *J*(HH) = 11.7 Hz, 2H, H<sup>1</sup>], 3.39 [dd, *J*(PH) = 2.4, *J*(HH) = 7.3 Hz, 2H, H<sup>2</sup>], 2.30 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.20 [dd, *J*(PH) = 13.7, *J*(HH) = 7.3 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.12 [dd, *J*(PH) = 14.6, *J*(HH) = 7.3 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>], –26.17 [dt, *J*(RhH) = 11.2, *J*(PH) = 15.1 Hz, 1H, RhH]. –  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 203 K):  $\delta = 45.60$  [d, *J*(RhP) = 138.5 Hz; dd in off resonance]. –  $C_{23}H_{48}F_3O_2P_2Rh$  (578.5): ber. C 47.75, H 8.36; gef. C 48.00, H 8.57.

17. *Darstellung von [Rh( $\eta^3$ -2-MeC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(H)( $\eta^1$ -O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]* (**20**): Zu einer Lösung von 53 mg (0.11 mmol) **4** in 4 ml Pentan werden bei  $-20^\circ C$  langsam 0.28 ml (0.11 mmol) einer 0.4 M Lösung von CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H in Ether getropft. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet wird; Ausb. 60 mg (92%), Schmp.  $60^\circ C$  (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2150$  (RhH),  $1670\text{ cm}^{-1}$  (OCO<sub>as</sub>). –  $^1H$ -NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 203 K):  $\delta = 3.63$  [d, *J*(PH) = 8.3 Hz, 2H, H<sup>1</sup>], 3.35 (s, br, 2H, H<sup>2</sup>), 2.26 (m, 6H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.86 [d, *J*(RhH) = 2.0 Hz, 3H, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>], 1.19 [dd, *J*(PH) = 12.7, *J*(HH) = 6.8 Hz, 18H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.09 [dd, *J*(PH) = 12.7,

$J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$ , 18H, PCHCH<sub>3</sub>],  $-27.05$  [dt,  $J(\text{RhH}) = 13.9$ ,  $J(\text{PH}) = 13.9 \text{ Hz}$ , 1H, RhH]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 203 K):  $\delta = 45.33$  [d,  $J(\text{RhP}) = 134.8 \text{ Hz}$ ; dd in off resonance]. – C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh (592.5): ber. C 48.65, H 8.51; gef. C 48.38, H 8.72.

18. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12**<sup>[39]</sup>: Kristalle aus Toluol/Pentan ( $-30^\circ\text{C}$ ); C<sub>26</sub>H<sub>51</sub>P<sub>2</sub>Rh (528.5); Kristallgröße  $0.2 \times 0.3 \times 0.35 \text{ mm}$ ; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $Z = 4$ ;  $a = 8.652(4)$ ,  $b = 19.226(5)$ ,  $c = 16.796(7) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 98.90(2)^\circ$ ;  $V = 2760 \text{ \AA}^3$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$ ; Messung bei 223 K, Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ ); Graphitmonochromator; Zr-Filter (Faktor 15.41), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $\omega/2\theta$ -Scan; Meßbereich  $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$ ; gemessene Reflexe: 2903; unabhängige Reflexe: 2449; davon beobachtet: 1719 [ $F_o > 2\sigma(F_o)$ ]; L<sub>p</sub>- und empirische Absorptionskorrekturen ( $\Psi$ -Scan-Verfahren, min. Transmission 56.7%); lineare Zerfallskorrektur (Intensitätsverlust 6.0%); Lösung der Struktur nach Patterson-Methode (SHELX-86); anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome, für letzte Verfeinerungszyklen Verwendung eines Gewichtungsschemas („Non Poisson Contribution“) und nur Reflexe mit  $(\sin\theta)/\lambda > 0.1$  berücksichtigt; Wasserstoff-Positionen nach Reitermodell;  $R = 0.063$ ;  $R_w = 0.071$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis: 6.5; Restelektronendichte:  $+1.19/-0.87 \text{ e\AA}^{-3}$ . Die 5 höchsten Peaks der abschließend durchgeführten Differenz-Fourier-Synthese liegen alle im Bereich von  $1.4 \text{ \AA}$  um das Rhodiumatom, was auf die starken Absorptionseffekte zurückzuführen ist.

19. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **15**<sup>[39]</sup>: Kristalle aus Pentan ( $-30^\circ\text{C}$ ); C<sub>20</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh (482.4); Kristallgröße  $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$ ; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $Z = 4$ ;  $a = 8.141(2)$ ,  $b = 16.667(3)$ ,  $c = 16.621(5) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99.22(1)^\circ$ ;  $V = 2494 \text{ \AA}^3$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$ ; Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ ); Graphitmonochromator; Zr-Filter (Faktor 15.41), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $\omega/2\theta$ -Scan; Meßbereich  $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$ ; gemessene Reflexe: 2657; unabhängige Reflexe: 2438; davon beobachtet: 1878 [ $F_o > 3\sigma(F_o)$ ]; L<sub>p</sub>- und empirische Absorptionskorrekturen ( $\Psi$ -Scan-Verfahren, min. Transmission 90.3%); lineare Zerfallskorrektur (Intensitätsverlust 6.0%); Lösung der Struktur durch Direkte Methoden (SHELX-86); anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome; Wasserstoff-Positionen nach Reitermodell;  $R = 0.025$ ;  $R_w = 0.031$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis: 8.3; Restelektronendichte:  $+0.23/-0.23 \text{ e\AA}^{-3}$ .

- [1] <sup>[1a]</sup> Isolierung: H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 395–407. – <sup>[1b]</sup> Molmassebestimmung: D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 700–702.
- [2] P. Binger, J. Haas, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe J. Haas, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1990**.
- [3] <sup>[3a]</sup> H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 397–411. – <sup>[3b]</sup> H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, 43, 722–726. – <sup>[3c]</sup> H. Werner, U. Brekau, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, 44, 1438–1446. – <sup>[3d]</sup> H. Werner, T. Rappert, J. Wolf, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 377–384. – <sup>[3e]</sup> T. Dirnberger, H. Werner, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2007–2014. – <sup>[3f]</sup> T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1992**, 11, 4156–4164. – <sup>[3g]</sup> H. Werner, T. Rappert, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 669–678. – <sup>[3h]</sup> T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, 12, 1359–1364.
- [4] H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 435–444.
- [5] D. L. Thorn, J. A. Ibers, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, 196, 117–131.
- [6] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1341–1343.
- [7] W. B. Jennings, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 307–322.
- [8] <sup>[8a]</sup> C. A. Reilly, H. Thyret, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5144–5149. – <sup>[8b]</sup> A. J. Sivak, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4878–4887. – <sup>[8c]</sup> H. O. Stühler, J. Müller,

- Chem. Ber.* **1979**, 112, 1359–1364. – <sup>[8d]</sup> H. O. Stühler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, 35, 340–342. – <sup>[8e]</sup> M. D. Fryzuk, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2134–2139.
- [9] <sup>[9a]</sup> H. C. Volger, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 527–536. – <sup>[9b]</sup> K. Vrieze, H. C. Volger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 537–548. – <sup>[9c]</sup> K. Vrieze, H. C. Volger, P. W. N. M. van Leeuwen, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1969**, 109–128.
- [10] J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 211–239.
- [11] <sup>[11a]</sup> H. C. Clark, M. J. Hampden-Smith, H. Ruegger, *Organometallics* **1988**, 7, 2085–2093. – <sup>[11b]</sup> H. Kurosawa, N. Asada, A. Urabe, M. Emoto, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 321–329. – <sup>[11c]</sup> H. Kurosawa, N. Asada, *Organometallics* **1983**, 2, 251–257.
- [12] <sup>[12a]</sup> R. Cramer, J. B. Kleine, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2519–2524. – <sup>[12b]</sup> Y. Peng, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2192.
- [13] R. Daus, Dissertation, Universität Würzburg, **1990**.
- [14] F. A. Cotton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1339–1346.
- [15] <sup>[15a]</sup> M. A. Bennett, L. Y. Goh, I. J. McMahon, T. R. B. Mitchell, G. B. Robertson, T. W. Turney, W. A. Wrickmasinghe, *Organometallics* **1992**, 11, 3069–3085. – <sup>[15b]</sup> M. A. Bennett, I. J. McMahon, T. W. Turney, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 379. – <sup>[15c]</sup> M. Brookhart, R. C. Buck, E. Danielson III, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 567–574.
- [16] H. O. Stühler, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 475–476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 468–469.
- [17] L. E. Crascall, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3445–3452.
- [18] B. E. Mann in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Bd. 3, Kap. 20, S. 141–143.
- [19] <sup>[19a]</sup> M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 245–256. – <sup>[19b]</sup> B. E. Mann, A. Keasey, A. Sonada, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 338–345. – <sup>[19c]</sup> Y. Becker, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 845–850. – <sup>[19d]</sup> R. R. Stevens, G. D. Shier, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 495–499.
- [20] J. R. Bleeke, R. R. Burch, C. L. Coulman, B. C. Schardt, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1316–1318.
- [21] A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley, New York, **1986**, S. 178–182.
- [22] <sup>[22a]</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 306–313. – <sup>[22b]</sup> F. Friebohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH-Verlag, Weinheim, **1988**, S. 245–251.
- [23] H. O. Stühler, J. Pickardt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, 36, 315–321.
- [24] S. D. Chappel, D. J. Cole-Hamilton, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, *Polyhedron* **1985**, 121–125.
- [25] <sup>[25a]</sup> F. A. Cotton, M. D. La Prade, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5418–5422. – <sup>[25b]</sup> A. Sonoda, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 346–350. – <sup>[25c]</sup> L. E. Crascall, S. A. Litster, A. D. Redhouse, J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, C35–C38.
- [26] L. Dahlenburg, F. Mirzaei, A. Yardimcioglu, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, 37, 310–317.
- [27] O. Nürnberg, Dissertation, Universität Würzburg, **1992**.
- [28] <sup>[28a]</sup> M. O. Albers, D. C. Liles, E. Singleton, J. E. Yates, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, C62–C66. – <sup>[28b]</sup> B. Heiser, E. A. Broger, Y. Cramcri, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 51–62.
- [29] M. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1989**.
- [30] <sup>[30a]</sup> S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1912–1920. – <sup>[30b]</sup> D. A. Tocher, R. O. Gould, T. A. Stephenson, M. A. Bennett, J. P. Ennett, T. W. Matheson, L. Sawyer, V. K. Shah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1571–1581. – <sup>[30c]</sup> G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227–250.
- [31] <sup>[31a]</sup> F. Bianchi, M. C. Gallazzi, L. Porri, P. Diversi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 99–105. – <sup>[31b]</sup> M. A. Arthurs, S. M. Nelson, *J. Coord. Chem.* **1983**, 13, 29–40.
- [32] <sup>[32a]</sup> D. N. Lawson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1900–1907. – <sup>[32b]</sup> F. J. Lahoz, A. Martin, M. A. Esteruelas, E. Sola, J. L. Serrano, L. A. Oro, *Organometallics* **1991**, 10, 1794–1799.
- [33] M. Schulz, Dissertation, Universität Würzburg, **1991**.
- [34] T. H. Tulip, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4201–4211.

- [<sup>35</sup>] A. H. Reis jr., C. Willi, S. Siegel, B. Tani, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1859–1863.
- [<sup>36</sup>] H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E.-M. Peters, L. Walz, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1548–1558.
- [<sup>37</sup>] A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92–95.
- [<sup>38</sup>] R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14–18.
- [<sup>39</sup>] Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57486, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[246/93]