

# Tripod-Rhodium-COD-Komplexe: Synthese, Struktur, Dynamik und Katalyse

Johannes Scherer, Gottfried Huttner\*, Olaf Walter, Bernd Christian Janssen und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

Received July 11, 1996

**Key Words:** Tripod rhodium(I) complexes / Pentacoordinate rhodium COD complexes / Phosphane complexes / Phosphite complexes / Hydrogenation

## Tripod Rhodium COD Complexes: Synthesis, Structure, Dynamics and Catalysis

The reaction of the tripod ligands  $R'C(CH_2PR_2)_3$  (**1a-c**) and  $X_2POCH[CH_2P(Ph)_2]_2$  (**2a-c**) with  $[Rh^I(COD)Cl]_2$  is investigated. It yields tripod rhodium COD complexes  $[(1a-c)Rh^I(COD)]Y$  (**3a-c**) and  $[(2a-c)Rh^I(COD)]Y$  [**4a-c**;  $Y = B(Ph)_4, PF_6$ ]. The tripod ligand is coordinated by all three donor groups in each case, irrespective of the different donor capabilities of the coordinating groups. The solid state structure of compounds **3a-c** and **4a** is determined by X-ray ana-

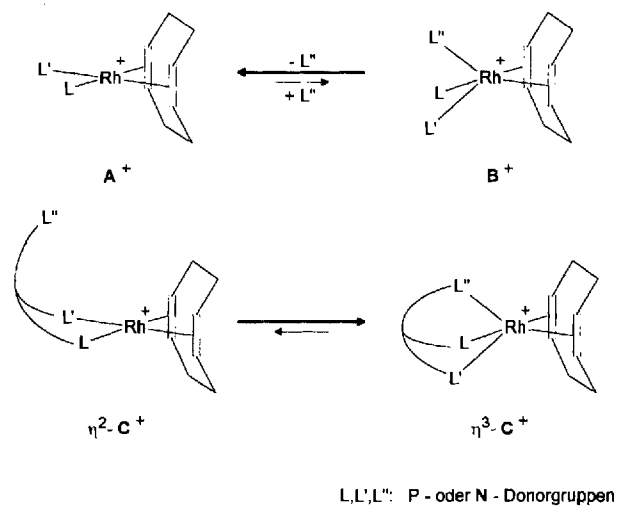
lysis. The observed coordination polyhedra delineate the variation from the idealized trigonal bipyramide to an idealized quadratic pyramid. In solution the analysis of the NMR spectra shows a rapid intramolecular interconversion according to a turnstile pseudo rotation. The complexes **3a** and **4a** are found to be catalysts for the hydrogenation of prochiral olefines.

## 1. Einleitung

Rhodium-COD-Komplexe des Typs  $[LL'Rh(COD)]^+X^-$  ( $A^+$ ;  $X^-$ ;  $L, L' =$  Liganden mit P- oder N-Donorgruppen;  $X^- =$  Anion; Schema 1, oben) mit vierfacher Koordination des Rhodiumatoms bilden eine große Verbindungsklasse<sup>[1,2]</sup>, die sowohl in ihrer Komplex- als auch in ihrer Katalysechemie ausgiebig untersucht worden ist. So gehören zu dieser Gruppe einige der wichtigsten Präkatalysator-komplexe für die homogene, katalytische Hydrierung<sup>[1,3,4]</sup>. Von Komplexen des Typs  $[LL'L''Rh(COD)]^+X^-$  ( $B^+$ ;  $X^-$ ; Schema 1, oben), die sich von den Komplexen des Typs  $A^+$  durch die Anwesenheit eines zusätzlichen Liganden  $L''$  unterscheiden, sind dagegen in der Literatur nur wenige beschrieben<sup>[1]</sup>. Zudem sind viele dieser Komplexe nur äußerst unvollständig oder überhaupt nicht charakterisiert<sup>[1]</sup>. Dies ist wahrscheinlich zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß die Komplex-Kationen  $B^+$  über eine reversible Dissoziation des Liganden  $L''$  mit den Kationen  $A^+$  im Gleichgewicht stehen und somit leicht zu diesen zerfallen<sup>[5]</sup> (Schema 1, oben). Eine Erhöhung der Ligandkonzentration zur Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des Komplexes mit fünffacher Koordination des Zentralatoms ist nur innerhalb enger Grenzen möglich, da bei zu hoher Konzentration der Liganden unter COD-Abspaltung Komplexe des Typs  $[L_4Rh]^+X^-$  entstehen<sup>[6]</sup>. Der Einbau der drei Donorfunktionen  $L, L', L''$  in ein einziges dreizähniges Ligand-Molekül in der Verbindung  $[(LL'L'')Rh(COD)]^+X^-$  ( $C^+$ ;  $X^-$ ) sollte durch den dann wirksamen Chelateffekt die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts in Richtung der fünffachen Koordination zur Folge haben ( $\eta^3-C^+$ , Schema 1, unten).

Einige derartige Komplexe konnten synthetisiert werden<sup>[7-11]</sup>. Tatsächlich liegt in allen diesen Fällen das Dissoziationsgleichgewicht nach Schema 1 so weit auf der Seite

Schema 1

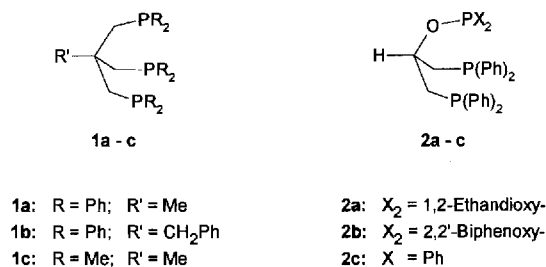


des  $\eta^3$ -Komplexes, daß nur in einem Fall die Existenz des  $\eta^2$ -Komplexes neben dem  $\eta^3$ -Komplex nachgewiesen werden konnte<sup>[7]</sup>.

In dieser Arbeit wird nun untersucht, wie die Ausbildung der Fünffach-Koordination von der Art der Donorgruppen abhängt, d.h., ob die trihaptische Koordination auch dann noch vorliegt, wenn die Donorgruppen im Liganden unterschiedliche Donoreigenschaften besitzen. Zudem sollte die Art der Donorgruppen einen Einfluß darauf ausüben, welche der möglichen Koordinationsgeometrien verwirklicht werden (trigonale Bipyramide, quadratische Pyramide, bzw. Zwischenformen).

Zu diesen Untersuchungen wurden die literaturbekanntesten, dreizähnigen Liganden "Tripod" **1a-c**<sup>[12]</sup> [ $R'C(CH_2PR_2)_3$ ;  $R = Ph, R' = Me$  (**1a**<sup>[12a]</sup>);  $R = Ph, R' =$

Schema 2

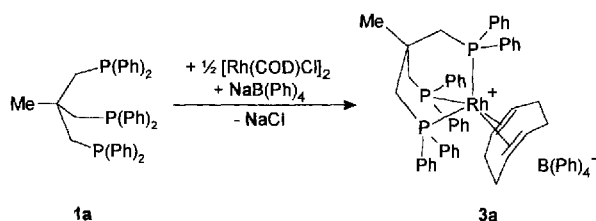


CH<sub>2</sub>Ph (**1b**<sup>[12b]</sup>); R,R' = Me (**1c**<sup>[12c]</sup>) und **2a-c**<sup>[11]</sup> {X<sub>2</sub>POCH[CH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; X<sub>2</sub> = Ethandioxy- (**2a**); X<sub>2</sub> = 2,2'-Biphenoxy- (**2b**); X = Ph (**2c**)} verwendet, da sie aufgrund ihres starren Neopentan-„Rückgrates“ nur facial an ein Metall koordinieren können (Schema 2). In den Tripod-Liganden des Typs **1** können die Ligandeneigenschaften durch Veränderung der Reste R der Phosphan-Donorgruppen gesteuert werden. In den Liganden des Typs **2** ist eine Variation der Donoreigenschaften der X<sub>2</sub>PO-Gruppe durch Veränderung der Reste X in weiten Grenzen möglich, wobei die Donoreigenschaften der beiden Phosphanyldonorgruppen unverändert bleiben.

## 2. Synthese, Struktur und Dynamik

### 2.1. Tripod-Komplexe mit drei gleichen Donorgruppen

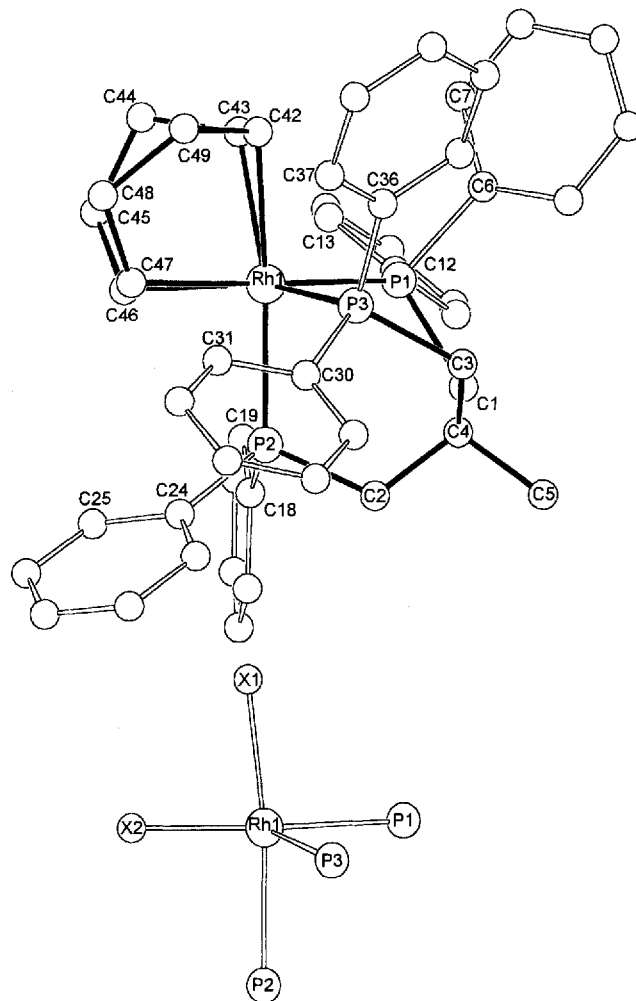
Schema 3



Der Tripod-Rhodium-Komplex [(**1a**)Rh(COD)]B(Ph)<sub>4</sub> (**3a**) entsteht bei Umsetzung von **1a** mit [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> und NaB(Ph)<sub>4</sub> in Dichlormethan (Schema 3). Der Komplex fällt aus der Dichlormethan-Lösung des Rohproduktes nach Zugabe von Diethylether in Form seines analysenreinen Adduktes **3a** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus. Die guten Kristallisationseigenschaften ermöglichen die Züchtung großer, wohl ausgebildeter Kristalle der Verbindung **3a** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung von **3a** innerhalb von 1–2 Stunden.

Die Röntgenstrukturanalyse beweist eindeutig die trihaptsche Koordination des Liganden **1a** (Abb. 1 und Abb. 2). Die Struktur läßt sich in einem Fehlordnungmodell im Sinne der Anwesenheit von zwei Konformeren im Verhältnis von 61:39 lösen. In beiden Konformeren ist der COD-Ligand tetrahaptisch an das Rhodiumatom koordiniert. Einer der Phenylringe und der COD-Ligand unterliegen einer Orientierungs-Fehlordnung, die sich auflösen läßt<sup>[13]</sup>. Die Koordinationsgeometrie der stärker populierten Spezies [COD-Atome C(42)–C(49)] entspricht einer nur geringfügig verzerrten trigonalen Bipyramide mit dem Phosphor-

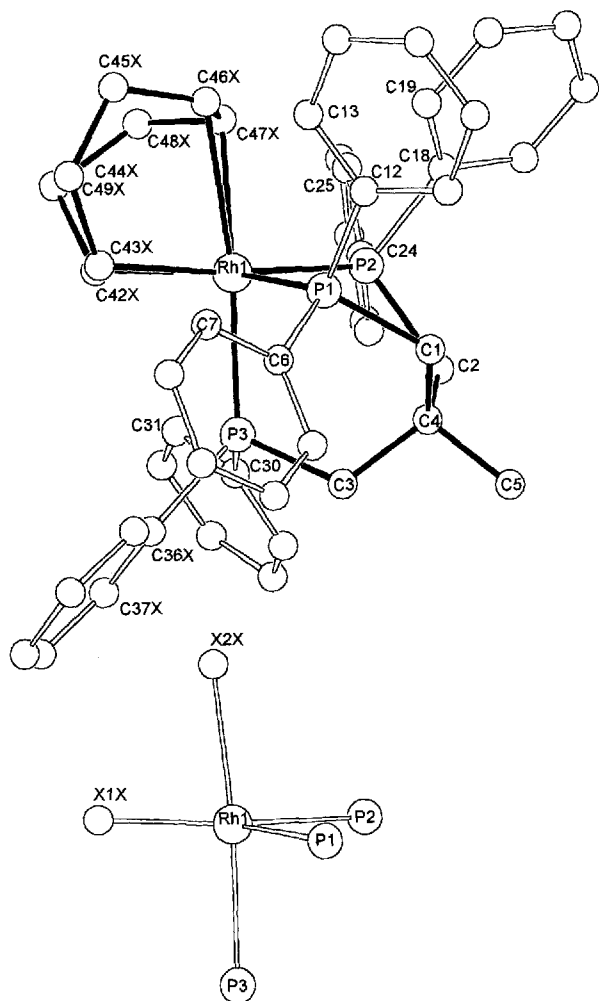
Abb. 1. Röntgenstruktur von **3a**: Kation mit der zu 61% populierten Orientierung des COD-Liganden [C(42)–C(49), oben] und dazugehöriges Koordinationspolyeder mit den Pseudoatomen X(1) und X(2) auf den Bindungsmittelpunkten der Doppelbindungen C(42)=C(43) bzw. C(46)=C(47) (unten)



atom P2 und der Rhodium-Olefin-Bindung zu C(42), C(43) in den beiden apicalen Positionen (Abb. 1). Die C–Rh-Abstände (Tab. 1) der beiden Kohlenstoffatome C(46), C(47) der equatorialen Olefingruppe sind mit 215 pm bzw. 219 pm erwartungsgemäß deutlich kürzer als die C–Rh-Abstände der beiden apicalen Kohlenstoffatome C(42) (226 pm) und C(43) (234 pm), wie dies für Übergangsmetall-d<sup>8</sup>-Komplexe<sup>[14]</sup> zu erwarten ist. Ebenfalls erwartungsgemäß ist die Rh–P-Bindungslänge des apicalen P2 mit 233.4 pm kürzer als die Längen der Bindungen zu den beiden anderen Phosphoratomen P(1) (240.4 pm) und P(3) (235.3 pm). Zur besseren Beschreibung der Koordinationsgeometrie wird hier ein Pseudoatom auf dem Mittelpunkt jeder olefinischen Doppelbindung erzeugt (Abb. 1, unten). Das apicale Pseudoatom X1 auf dem Bindungsmittelpunkt von C(42)–C(43) bildet mit dem zentralen Rhodiumatom und dem apicalen Phosphoratom einen Winkel von 173.2°, der nur wenig kleiner ist als der Winkel von 180° in der idealisierten trigonal-bipyramidalen Anordnung. Die Winkel zu dem equatorialen Pseudoatom X(2) [Bindungsmittelpunkt

C(46)–C(47)] und den ebenfalls equatorial-ständigen Atomen P(1) und P(3) sind mit  $89.3^\circ$ ,  $88.8^\circ$  bzw.  $85.8^\circ$  nur geringfügig kleiner als die im Idealfall zu erwartenden  $90^\circ$ . In der geringer populierten Orientierung des COD-Liganden [C(42X)–C(49X)] bildet der COD-Ligand mit dem Tripod-Rhodium-Fragment ebenfalls eine verzerrte trigonale Bipyramide (Abb. 2). Der Unterschied zwischen den Bindungslängen der Kohlenstoffatome der apicalen und der equatorialen Olefingruppe drückt sich hier in den Zahlenwerten noch stärker aus (Tab. 1). Auch wenn das Fehlordnungsproblem<sup>[13]</sup> die Zuverlässigkeit der gefundenen Zahlenwerte beeinträchtigt, bleiben die beobachteten Unterschiede zwischen den apicalen und equatorialen Bindungslängen signifikant. P(3), das in diesem Fall die zweite apicale Position besetzt, schließt mit dem Rhodiumatom und einem auf dem Mittelpunkt der Bindung C(46X)–C(47X) sitzenden Pseudoatom X(2X) einen Winkel von  $163.0^\circ$  ein, was die etwas stärkere Verzerrung der trigonal bipyramidalen Koordinationsgeometrie dieser Spezies anzeigt (Abb. 2, unten).

Abb. 2. Röntgenstruktur von **3a**: Kation mit der zu 39% populierten Orientierung des COD-Liganden [C(42X)–C(49X)], oben] und dazugehöriges Koordinationspolyeder mit den Pseudoatomen X(1X) und X(2X) auf den Bindungsmittelpunkten der Doppelbindungen C(42X)=C(43X) bzw. C(46X)=C(47X) (unten)



Tab. 1. Röntgenstruktur von **3a**: Ausgewählte Bindungslängen [pm], Torsions- und Bindungswinkel  $[\circ]$  (die mit der Erweiterung X gekennzeichneten Atomnummern beziehen sich auf Atome des zu 39% im Kristall vorhandene Konformers)

Bindungslängen		Torsionswinkel		Bindungswinkel	
Rh(1)–C(43X)	214(2)	Rh(1)–P(1)–C(1)–C(4)	-30.9	C(46)–Rh(1)–P(1)	129.7(7)
Rh(1)–C(42X)	206(2)	Rh(1)–P(2)–C(2)–C(4)	-25.2	C(47)–Rh(1)–P(1)	170.5(4)
Rh(1)–C(47X)	240(4)	Rh(1)–P(3)–C(3)–C(4)	-31.0	C(43)–Rh(1)–P(1)	89.8(4)
Rh(1)–C(46X)	251(2)			C(42)–Rh(1)–P(1)	103.7(3)
Rh(1)–C(46)	215(2)			P(2)–Rh(1)–P(1)	88.78(7)
Rh(1)–C(47)	219(1)			P(3)–Rh(1)–P(1)	90.79(8)
Rh(1)–C(43)	226(2)			C(43X)–Rh(1)–C(47X)	93.9(10)
Rh(1)–C(42)	234(1)			C(42X)–Rh(1)–C(47X)	79.4(9)
Rh(1)–P(2)	233.4(2)			P(2)–Rh(1)–C(47X)	78.3(8)
Rh(1)–P(3)	235.3(3)			P(3)–Rh(1)–C(47X)	146.3(8)
Rh(1)–P(1)	240.4(2)			C(42X)–Rh(1)–C(47X)	118.0(8)
C(42)–C(43)	140(2)			C(43X)–Rh(1)–C(46X)	74.5(8)
C(46)–C(47)	152(3)			C(42X)–Rh(1)–C(46X)	83.2(7)
C(42X)–C(43X)	144(3)			P(2)–Rh(1)–C(46X)	100.9(4)
C(46X)–C(47X)	149(4)			P(3)–Rh(1)–C(46X)	172.7(4)
				P(1)–Rh(1)–C(46X)	92.0(5)
Rh(1)–X(1)	219.4			C(43)–C(42)–C(49)	123(13)
Rh(1)–X(2)	203.1			C(46)–Rh(1)–P(3)	138.5(6)
Rh(1)–X(1X)	197.6			C(47)–Rh(1)–P(3)	98.7(4)
Rh(1)–X(2X)	234.0			C(43)–Rh(1)–P(3)	114.1(5)
				C(46)–C(47)–C(48)	121(1)
				C(49X)–C(42X)–C(43X)	122(2)
				P(2)–Rh(1)–P(3)	85.82(8)
				C(44X)–C(43X)–C(42X)	121(2)
				C(43X)–Rh(1)–P(1)	99.3(6)
				C(47X)–C(46X)–C(45X)	128(2)
				C(42X)–Rh(1)–P(1)	138.7(5)
				C(46X)–C(47X)–C(48X)	118(3)

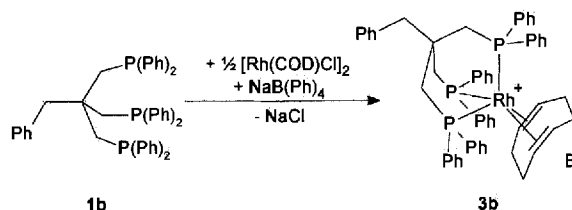
Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **3a** erscheint nur ein einziges Signal bei  $\delta = 7.0$ , das durch eine Kopplung zu dem zentralen Rhodiumatom von  $J(\text{Rh},\text{P}) = 104\text{ Hz}$  zu einem Dublett aufgespalten ist. D.h., die drei Phosphoratome in **3a** sind in Lösung bei Raumtemperatur äquivalent. Auch beim Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  tritt keine Aufspaltung der Phosphorsignale in zwei Gruppen ein, die auf die equatoriale bzw. axiale Lage der Phosphoratome zurückzuführen wäre. Dieser Befund deckt sich mit den Untersuchungen an dem zu **3a** homologen Komplex<sup>[15]</sup> [(**1a**)Ir(COD)]BF<sub>4</sub>, in dem selbst bei Temperaturen von  $-130^\circ\text{C}$  keine Signalaufspaltung eintritt. Dieser Effekt muß somit darauf beruhen, daß in **3a** und [(**1a**)Ir(COD)]BF<sub>4</sub> die Aktivierungsbarriere für die Pseudorotation der Liganden nach dem „Turnstile“-Mechanismus im Vergleich zu vielen, analogen Rh- und Ir(dien)-Komplexen<sup>[16]</sup> deutlich niedriger ist.

Die dem „Turnstile“-Austausch entsprechende, schnelle Rotation des Cyclooctadien-Liganden sowie seine tetrahapatische Koordination sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gut zu erkennen. Das Signal der vier äquivalenten Protonen an den koordinierten Olefingruppen erfährt mit einer Verschiebung von  $\delta = 4.14$  die Koordinations-Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = -1.44$ , die noch etwas größer ist als im Ausgangskomplex [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>. Die acht Methylen-Protonen des Cyclooctadien-Liganden zerfallen in vier *endo*- bzw. *exo*-ständige Protonen, die jeweils ein Multipllett bei  $\delta = 2.71$  bzw.  $2.50\text{--}2.41$  erzeugen (vgl. Lit.<sup>[11b]</sup>). Dem Signal der *exo*-ständigen Protonen ist das Signal der Methylen-Protonen des Tripod-Liganden überlagert. Das Signal der Methyl-Protonen bei  $\delta = 1.15$  ist durch eine heteronukleare Kopplung zu den drei Phosphoratomen von  $^4J(\text{P},\text{H}) = 3.0\text{ Hz}$  zu einem Quartett aufgespalten.

Die Anwesenheit der drei Phosphoratome im Tripod-Gerüst macht sich auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bemerkbar: Hier sind sowohl das Signal des Methyl-Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 40.4$  durch eine  $^3J(\text{P},\text{C})$ -Kopplung von 11 Hz als auch das quaternäre Kohlenstoffatom im Brückenkopf des Tri-

phos-Liganden bei  $\delta = 38.5$  durch eine  $^2J(P,C)$ -Kopplung von 4 Hz jeweils zu einem Quartett aufgespalten.

Schema 4



Setzt man  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  mit dem Tripod-Liganden **1b** um, der anstelle der Methylengruppe von **1a** eine Benzylgruppe trägt, so erhält man unter analogen Reaktionsbedingungen den zu **3a** analogen Komplex  $[(\text{1b})\text{Rh}(\text{COD})]\text{B}(\text{Ph})_4$  (**3b**, Schema 4). Von dem als orangefelbes Pulver anfallenden **3b** können aus einer Dichlormethan-Lösung durch Gasphasendiffusion von Diethylether Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Im Festkörper ist auch in **3b** der Tripod-Ligand trihap-tisch an das zentrale Rhodium-Kation koordiniert (Abb. 3).

Auch hier läßt sich die Koordinationsgeometrie wieder am besten als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben<sup>[17]</sup>. Die Abweichung von der Idealgeometrie ist hier allerdings noch stärker als in den beiden Spezies der Verbindung **3a**. So beträgt der Winkel, den das Rhodiumatom mit dem apicalen Phosphoratom P(2) und dem Pseudoatom X(1) {Bindungsmittelpunkt der apicalen Olefingruppe [C(48), C(49)]} bildet, nur noch  $157.6^\circ$ . Die Rhodium-Olefin-Bindungen zu den Kohlenstoffatomen C(52), C(53) der equatorialen Olefingruppe sind mit 220.7 pm bzw. 220.6 pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang und im Mittel 4.6 pm kürzer als die Bindungen zu den apicalen Atomen C(48) (225.4 pm) und C(49) (225.0 pm). Auch hier ist von den drei Rhodium-Phosphor-Bindungen die Bindung zum apicalen Atom P(2) mit 228.7 pm die kürzeste (Tab. 2).

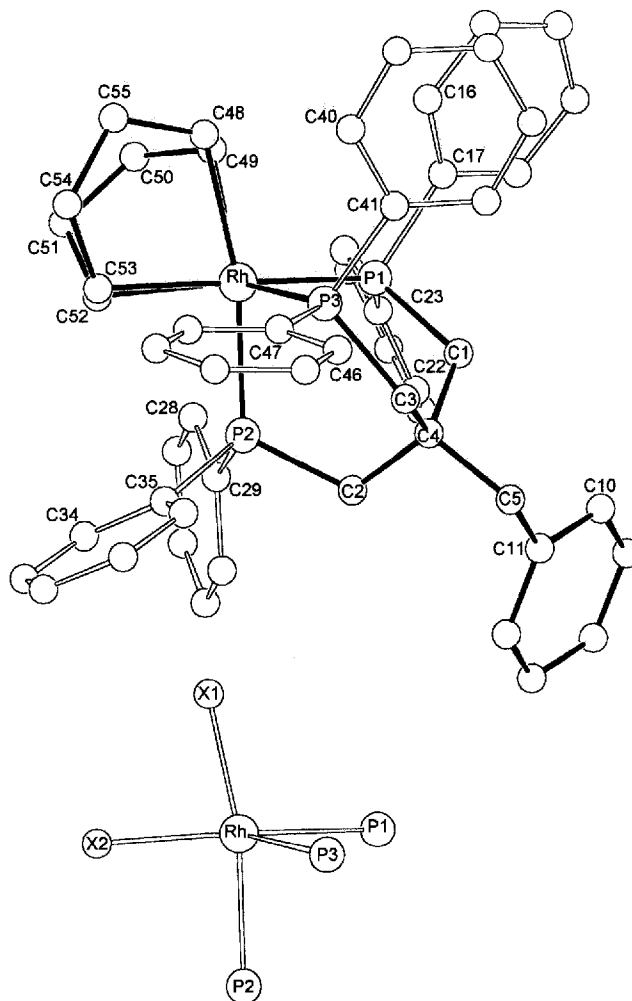
Auch in der Verbindung **3b** ist die Pseudorotation der Liganden bei Raumtemperatur so schnell, daß im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $25^\circ\text{C}$  für die drei Phosphoratome nur ein einziges Dublettssignal bei  $\delta = 3.4$  mit  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 102$  Hz beobachtet wird.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Olefinprotonen von **3b** erscheinen bei  $\delta = 4.04$  und sind damit durch die Koordination noch stärker zu tiefem Feld verschoben als die Signale der Olefinprotonen im Komplex **3a**.

Auch die Verwendung des Tripod-Liganden **1c** läßt sich ein zu **3a** analoger Tripod-Rhodium-COD-Komplex  $[(\text{1c})\text{Rh}(\text{COD})]\text{PF}_6$  (**3c**) synthetisieren (Schema 5). Man setzt hierzu in einem Dichlormethan/Wasser-Zweiphasensystem **1c** mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und  $\text{KPF}_6$  um. Man erhält so den Komplex **3c** als orangefelbes Pulver, aus dem sich mit Hilfe des Diffusionsverfahrens zur Röntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle züchten lassen.

Die Koordinationsgeometrie von **3c** im Festkörper ist im Gegensatz zu denen der Verbindungen **3a** und **3b**, die verzerrt trigonal-bipyramidal sind, als nahezu ideal quadra-

Abb. 3. Röntgenstruktur von **3b**: Kation (oben) und dazugehöriges Koordinationspolyeder mit den Pseudoatomen X(1) und X(2) auf den Bindungsmittelpunkten der Doppelbindungen C(48)=C(49) bzw. C(52)=C(53) (unten)

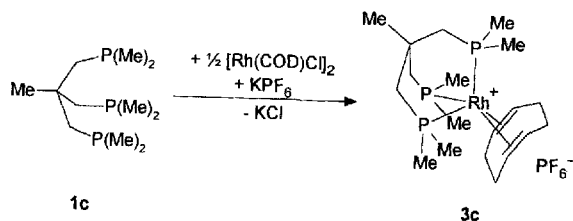
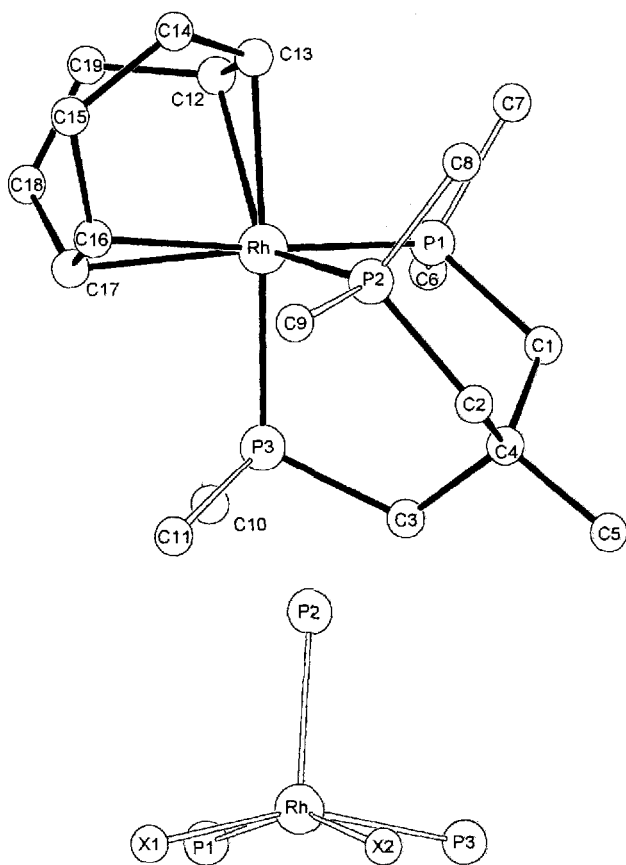


Tab. 2. Röntgenstruktur von **3b**<sup>[17]</sup>; Ausgewählte Bindungslängen [pm], Torsions- und Bindungswinkel [°]

Bindungslängen		Torsionswinkel		Bindungswinkel	
Rh-C(53)	220.6(4)	Rh(1)-P(1)-C(1)-C(4)	21.6	C(52)-Rh-P(1)	133.2(1)
Rh-C(52)	220.7(4)	Rh(1)-P(2)-C(2)-C(4)	5.0	C(49)-Rh-P(1)	84.6(1)
Rh-C(49)	225.0(4)	Rh(1)-P(3)-C(3)-C(4)	17.5	C(48)-Rh-P(1)	104.1(1)
Rh-C(48)	225.4(4)			C(53)-Rh-P(3)	102.4(1)
Rh-P(2)	228.7(1)	Bindungswinkel		C(52)-Rh-P(3)	137.8(1)
Rh-P(1)	234.4(1)	C(53)-Rh-C(49)	91.3(2)	C(49)-Rh-P(3)	126.1(1)
Rh-P(3)	247.0(1)	C(52)-Rh-C(49)	77.2(2)	C(48)-Rh-P(3)	96.8(1)
C(48)-C(49)	138.4(6)	C(53)-Rh-C(48)	77.2(2)	P(2)-Rh-P(1)	84.87(3)
C(52)-C(53)	139.5(5)	C(52)-Rh-C(48)	85.4(2)	P(2)-Rh-P(3)	90.52(4)
		C(53)-Rh-P(2)	92.8(1)	P(1)-Rh-P(3)	87.35(4)
		C(52)-Rh-P(2)	83.3(1)	C(49)-C(48)-C(55)	122.0(4)
Rh-X(1)	214.4	C(49)-Rh-P(2)	141.2(1)	C(48)-C(49)-C(50)	125.1(4)
Rh-X(2)	209.3	C(48)-Rh-P(2)	168.6(1)	C(53)-C(52)-C(51)	123.3(4)
		C(53)-Rh-P(1)	170.1(1)	C(52)-C(53)-C(54)	122.9(4)

tisch-pyramidal zu bezeichnen (Abb. 4). Die Längen der vier Rhodium-Kohlenstoff-Bindungen zerfallen, wie auch in **3a**, **b**, in zwei Gruppen (je zwei kurze und zwei lange Bindungen). Anders als in **3a**, **b** gehören in **3c** die Kohlenstoffatome mit den kürzeren Bindungen zum Rhodium nicht der selben Olefingruppe an. Hier zeigt jede der beiden Olefingruppen jeweils einen kleinen Kohlenstoff-Metall-Abstand [C(12)=C(13): C(13)-Rh = 218.2 pm;

Schema 5


 Abb. 4. Röntgenstruktur von **3c**: Kation (oben) und dazugehöriges Koordinationspolyeder mit den Pseudoatomen X(1) und X(2) auf den Bindungsmittelpunkten der Doppelbindungen C(12)=C(13) bzw. C(16)=C(17) (unten)


C(16)=C(17): C(16)–Rh = 219.8 pm; Tabelle 3] und einen großen Abstand [C(12)–Rh = 222.7 pm; C(17)–Rh = 221.6 pm]. Die Abstände des Rhodiums zu den zwei Pseudoatomen X(1) und X(2), die man auf den Bindungsmittelpunkten der beiden olefinischen Doppelbindungen C(12)=C(13) bzw. C(16)=C(17) erzeugen kann, sind mit 209.2 pm (X1–Rh) und 209.3 pm (X2–Rh) innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich lang. Die Pseudoatome X(1), X(2) bilden zusammen mit den Phosphoratomen P(1) und P(3), die mit 228.4 pm bzw. 228.7 pm nahezu identische Rhodium–Phosphor–Bindungslängen besitzen, die Grundfläche der Koordinationspyramide (Abb. 4, unten). Die Abweichung der vier Basisatome aus der idealen Ebene ist mit 0.9 pm für P(1), P(3) und 1.0 pm für X(1), X(2) nur minimal. Die Winkel, die die Basisatome untereinander mit dem zen-

tralen Rhodiumatom bilden, liegen alle nahe bei 90°. Die apicale Position des Koordinationspolyeders wird von dem Phosphoratom P2 besetzt, dessen Rhodiumbindung mit 234.8 pm deutlich länger als die der basalen Atome P1, P3 ist. Die Koordinationspyramide ist durch eine Verkipfung der P2–Rh-Bindung um 14.2° aus der Senkrechten geringfügig verzerrt (Abb. 4, unten). Die leicht verzerrt quadratisch pyramidale Koordination entspricht der Koordination des zu **3c** homologen Salzes<sup>[15]</sup> [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ir(COD)]Cl im Festkörper. Die Verklammerung der drei Trialkylphosphan-Donoren zu einem Tripod-Liganden in **3c** scheint somit keinen dominanten Einfluß darauf zu haben, ob die Verbindung trigonal-bipyramidal oder quadratisch-pyramidal koordiniert ist. Vielmehr muß hier der Einfluß der Donorfähigkeiten der Phosphan-Liganden der sturkturbestimmende Faktor sein.

 Tab. 3. Röntgenstruktur von **3c**: Ausgewählte Bindungslängen [pm], Torsions- und Bindungswinkel [°]

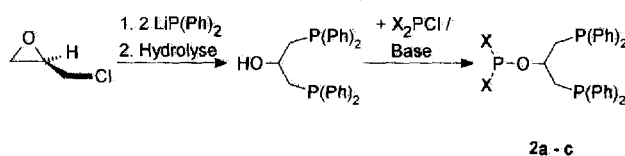
Bindungslängen	Torsionswinkel	Bindungswinkel
Rh–C(13)	Rh(1)–P(1)–C(1)–C(4)	C(16)–Rh–P(1)
Rh–C(16)	Rh(1)–P(2)–C(2)–C(4)	C(17)–Rh–P(1)
Rh–C(17)	Rh(1)–P(3)–C(3)–C(4)	C(12)–Rh–P(1)
Rh–C(12)		P(3)–Rh–P(1)
Rh–P(3)		C(13)–Rh–P(2)
Rh–P(1)		C(16)–Rh–P(2)
Rh–P(2)		C(17)–Rh–P(2)
C(12)–C(13)		C(12)–Rh–P(2)
C(16)–C(17)		P(3)–Rh–P(2)
		C(13)–Rh–P(2)
		P(1)–Rh–P(2)
		C(13)–C(12)–C(19)
		C(17)–Rh–P(3)
		C(12)–C(13)–C(14)
		C(17)–C(16)–C(15)
		C(13)–Rh–P(1)
		C(16)–C(17)–C(18)

Auch in **3c** ist die Aktivierungsbarriere für die Pseudorotation der Liganden so gering, daß im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei –80° bis +25°C nur ein einziges Dublettsignal bei δ = –10.5 mit <sup>1</sup>J(Rh,P) = 107 Hz beobachtet wird. Im Spektrum des homologen Salzes [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ir(COD)]Cl wird eine Aufspaltung des Signales erst bei –130°C beobachtet<sup>[15]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint das Signal der Olefinprotonen bei δ = 3.65. Dieses Signal besitzt mit einer Koordinationsverschiebung von Δδ = –1.93 die stärkste Hochfeldverschiebung sämtlicher hier beschriebener Rhodium-COD-Komplexe. Das Gleiche gilt für das <sup>13</sup>C-NMR-Signal der zugehörigen olefinischen Kohlenstoffatome bei δ = 80.3.

## 2.2. Tripod-Komplexe mit elektronisch differenzierten Donorgruppen

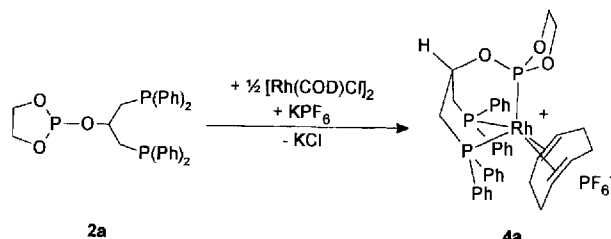
Die Tripod-Liganden **2a–c** können in einer kurzen Synthese in breiter Variation hergestellt werden<sup>[11]</sup> (Schema 6). Sie besitzen drei potentielle Donorgruppen, so daß sie in einer zu **1a–c** analogen Weise als tripodale Liganden an Rhodium koordinieren sollten.

Schema 6



So entsteht bei der Umsetzung von **2a** mit einem halben Äquivalent  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  unter Zugabe des nicht koordinierenden Anions  $\text{PF}_6^-$  (in Form einer methanolischen Lösung von  $\text{KPF}_6$ ) der Rhodium-Komplex  $[(\mathbf{2a})\text{Rh}^I(\text{COD})]\text{PF}_6^-$  (**4a**, Schema 7). Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **4a** in Dichlormethan können zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

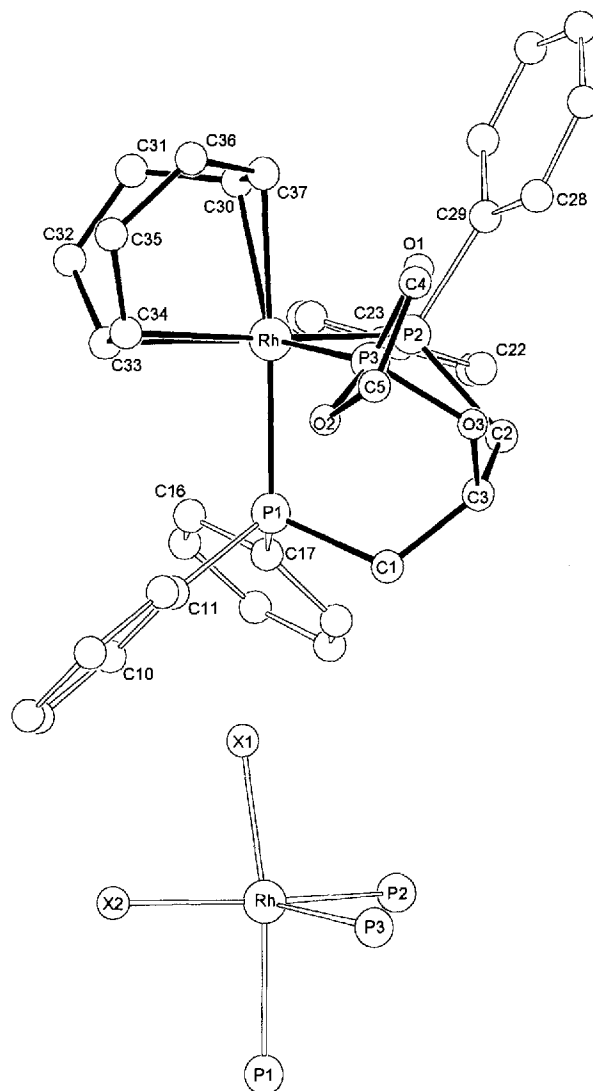
Schema 7



Der Tripod-Ligand **2a** ist in Verbindung **4a** analog zu den Liganden **1a–c** in den Verbindungen **3a–c** trihaptisch über die drei Phosphoratome an das zentrale Rhodium-Kation koordiniert (Abb. 5). Es bildet sich somit das typische Heterobicyclo[2.2.2]octan-Gerüst aus, in dem gegenüber zu den Verbindungen **3a–c** eine der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Gerüsts durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist. Die im Vergleich zu den Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen  $\text{C}(1)–\text{C}(3)$ ,  $\text{C}(2)–\text{C}(3)$  und Kohlenstoff–Phosphor-Bindungen  $\text{C}(1)–\text{P}(1)$ ,  $\text{C}(2)–\text{P}(2)$  etwas kürzeren Sauerstoff-Bindungen  $\text{O}(1)–\text{C}(3)$  und  $\text{O}(1)–\text{P}(3)$  wirken sich auf den Koordinationsmodus von **2a** im Komplex **4a** weder strukturell noch konformativ signifikant aus (Tab. 4).

Das Koordinationspolyeder, das die zwei Olefinliganden und die drei Phosphorliganden um das zentrale Rhodiumatom in **4a** bilden, läßt sich, wie auch schon in den Verbindungen **3a, b**, am besten als verzerrte trigonale Bipyramide beschreiben (Abb. 5). Die beiden apicalen Polyederpositionen werden durch das Phosphoratom  $\text{P}(1)$  und die Olefingruppe mit den beiden Atomen  $\text{C}(30)$  und  $\text{C}(37)$  besetzt. Der Winkel  $\text{P}(1)–\text{Rh}–\text{X}(1)$  [ $\text{X}(1)$  = Pseudoatom auf dem Bindungsmittelpunkt der Doppelbindung  $\text{C}(30)=\text{C}(37)$ ] beträgt  $165^\circ$ . Auch in Verbindung **4a** sind die Rhodium-Bindungen der Kohlenstoffatome  $\text{C}(33)$  und  $\text{C}(34)$  des equatorialen Olefin-Liganden mit  $218.5 \text{ pm}$  bzw.  $220.5 \text{ pm}$  kürzer als die entsprechenden Bindungen der Atome  $\text{C}(30)$  ( $225.6 \text{ pm}$ ) und  $\text{C}(37)$  ( $222.7 \text{ pm}$ ), die apical gebunden sind. Dementsprechend ist auch die Bindungslänge  $\text{Rh}–\text{P}$  für das apicale Phosphan-Phosphoratom  $\text{P}(1)$  mit  $229.2 \text{ pm}$  kürzer als die des equatorialen Atoms  $\text{P}(2)$  ( $232.7 \text{ pm}$ ). Da in den equatorialen Koordinationspositionen aus geometrischen Gründen eine deutlich bessere Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Liganden und derjenigen Orbitale des Metalls möglich ist, die aufgrund ihrer Symmetrie keine Ligand–Metall  $\sigma$ -Bindung ausbilden können, sollten starke  $\pi$ -Akzeptorliganden bevorzugt diese Positionen einnehmen<sup>[14]</sup>. Im Komplex **4a** erscheint die Phosphitgruppe, die deutlich bessere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften<sup>[18]</sup> als die Phosphangruppen besitzt, somit erwartungsgemäß in einer der equatorialen Positionen. Die Bindungslänge  $\text{Rh}–\text{P}(3)$  beträgt  $227.8 \text{ pm}$ .

Abb. 5. Röntgenstruktur von **4a**: Kation (oben) und dazugehöriges Koordinationspolyeder mit den Pseudoatomen  $\text{X}(1)$  und  $\text{X}(2)$  auf den Bindungsmittelpunkten der Doppelbindungen  $\text{C}(30)=\text{C}(37)$  bzw.  $\text{C}(33)=\text{C}(34)$  (unten)



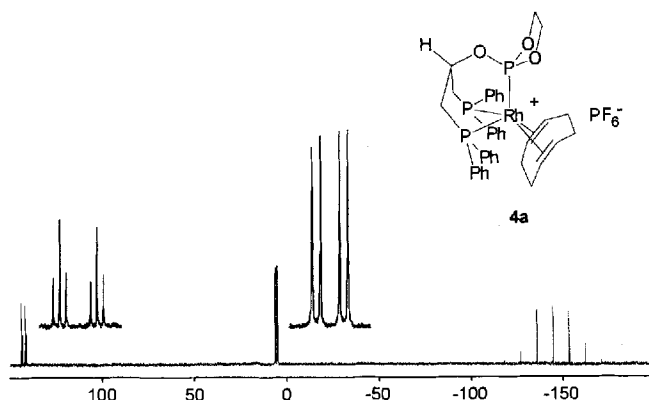
Tab. 4. Röntgenstruktur von **4a**: Ausgewählte Bindungslängen [pm], Torsions- und Bindungswinkel [°]

Bindungslängen	Torsionswinkel	Bindungswinkel
Rh–C(34)	Rh(1)–P(1)–C(1)–C(3)	C(33)–Rh–P(2)
Rh–C(33)	Rh(1)–P(2)–C(2)–C(3)	C(37)–Rh–P(2)
Rh–C(37)	Rh(1)–P(3)–O(3)–C(3)	C(30)–Rh–P(2)
Rh–C(30)		P(3)–Rh–P(2)
Rh–P(3)		P(1)–Rh–P(2)
Rh–P(1)		
Rh–P(2)		
P(1)–C		
P(2)–C		
P(3)–O		
C(3)–O		
C(30)–C(37)		
C(33)–C(34)		
Rh–X(1)		
Rh–X(2)		

Auch aus dem charakteristischen  $^{13}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4a** geht eindeutig hervor, daß der Tripod-

Ligand **2a** mit allen drei Phosphor-Donorgruppen an das zentrale Rh(I)-Kation koordiniert (Abb. 6): Das Signal der beiden Phosphan-Donorgruppen erscheint aufgrund der für Phosphane typischen, positiven Koordinationsverschiebung<sup>[19]</sup> ( $\Delta\delta = +31.1$ ) bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.9$ . Die skalare, homonukleare  $J(\text{P,P})$ -Kopplung zum Phosphit-Phosphoratom beträgt mit 31 Hz mehr als das Dreifache der entsprechenden Kopplung im freien Liganden **2a**<sup>[11a]</sup>, was beweist, daß im Komplex **4a** der  $^2J(\text{P,P})$ -Anteil der Kopplung über das Metall gegenüber dem  $^4J(\text{P,P})$ -Anteil über das Ligand-Rückgrat dominiert. Das Signal ist zusätzlich durch eine Rhodium-Phosphor-Kopplung von  $^1J(\text{Rh,P}) = 101$  Hz zu einem Dublett von Dublett weiter aufgespalten (Abb. 6). Das Signal des Phosphoratoms der Phosphit-Donorgruppe bei  $\delta = 142.7$  ist entsprechend durch die  $^2J(\text{P,P})$ -Kopplungen zu einem Triplet aufgespalten, das wiederum durch die Rhodium-Kopplung von  $^1J(\text{Rh,P}) = 177$  Hz insgesamt ein Dublett von Triplet bildet. Das Phosphoratom des Hexafluorophosphat-Anions erzeugt schließlich ein Signal bei  $\delta = -144.3$ , das durch die  $^1J(\text{P,F})$ -Kopplung von 712 Hz zu den sechs Fluorkernen zu einem Septett aufgespalten ist.

Abb. 6.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a** ( $\delta$ -Skala)



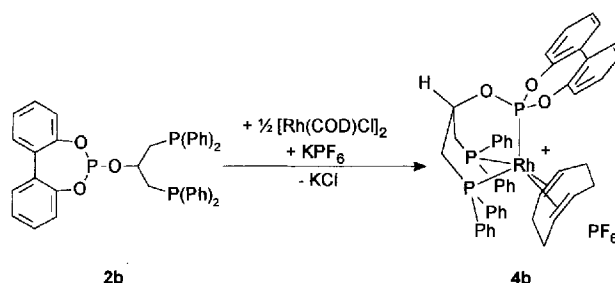
Da nur ein einziges Signal für die beiden Phosphan-Phosphoratom auftritt, diese aber im Festkörper zwei unterschiedliche Polyeder-Positionen des Komplex-Kations einnehmen, muß auch in **4a** ein schneller Austausch der equatorialen und axialen Polyeder-Positionen nach dem „Turnstile“-Mechanismus stattfinden. Auch beim Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  tritt keine Aufspaltung der Phosphorsignale auf, und zwar weder für das Phosphan- noch für das Phosphit-Phosphorsignal. Somit liegt für **4a** die Aktivierungsenergie der Pseudorotation bei einem ähnlichen kleinen Wert wie für **3a** und **3c**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfährt das Signal der vier äquivalenten Protonen an den koordinierten Olefingruppen mit einer Verschiebung von  $\delta = 3.79$  die starke Koordinations-Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = -1.79$ . Die acht Methylen-Protonen des Cyclooctadien-Liganden zerfallen in zwei Gruppen von je vier *endo*- bzw. *exo*-ständige Protonen, die jeweils ein Multiplett bei  $\delta = 3.08$ – $2.93$  und  $2.85$ – $2.74$  erzeugen. Das Methin-Proton des Tripod-Liganden zeigt bei  $\delta = 5.50$  ein breites Multiplett, das annähernd Quartett-

struktur besitzt. Dieses Signalmuster entsteht durch die sehr große  $^3J(\text{P,H})$ -Kopplung von 24.3 Hz mit den drei Phosphoratomen, wie es von den Eisenkomplexen des zu **2a** isostrukturellen Tripod-Liganden  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_3$ <sup>[20]</sup> bekannt ist. Für die Größe der Kopplung ist es offenbar gleichgültig, ob im Gerüst ausschließlich Methylen-„Henkel“ vorhanden sind oder ob einer dieser Methylen-„Henkel“ durch einen Sauerstoff-„Henkel“ ersetzt ist.

Im Gegensatz zu dem hydrolyseempfindlichen Liganden **2a** ist der Rhodiumkomplex **4a** so unempfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation, daß er ohne Zersetzung längere Zeit an der Luft und auch in protischen Lösungsmitteln gehandhabt werden kann. Einen weiteren, indirekten Nachweis für die hohe Stabilität des Tripod-Rhodium-Fragmentes bildet das FAB-Massenspektrum, in dem die Ionen der Massen 729 {100%;  $[(\mathbf{2a})\text{Rh}(\text{COD})]^+$ } und 621 {69%;  $[(\mathbf{2a})\text{Rh}]^+$ } die bei weitem stärksten Intensitäten besitzen.

Schema 8



Setzt man zur Komplexbildungsreaktion statt des Liganden **2a**, der eine aliphatische Phosphit-Gruppe besitzt, den Liganden **2b** mit einer gemischt aromatisch-aliphatischen Phosphit-Donorgruppe ein, so erhält man die Verbindung  $[(\mathbf{2b})\text{Rh}^+(\text{COD})]\text{PF}_6^-$  (**4b**, Schema 8). Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphit-Liganden ist es vorteilhaft, bei der Komplexbildung zu dem Rhodiumkomplex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  zuerst das Salz  $\text{KPF}_6$  zuzufügen und damit die Chlor-Brücken in  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  unter Ausfällung von  $\text{KCl}$  aufzuspalten<sup>[21]</sup>. Hierbei wird zu einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in Dichlormethan das in wasserhaltigem Aceton gelöste  $\text{KPF}_6$  zugegeben, wobei unter Ausfällen von  $\text{KCl}$  ein solvensstabilisiertes Rh-COD-Kation entsteht. Wird zur Lösung dieses Ions der in Dichlormethan gelöste Ligand **2b** zugespritzt, so entsteht der Komplex **4b** innerhalb weniger Sekunden unter Farbvertiefung der Reaktionslösung. Die Komplexbildung erfolgt auf diese Weise so schnell, daß eine eventuell konkurrierende Hydrolyse von **2b** durch vorhandene Feuchtigkeitsreste vollständig unterdrückt werden kann.

Die Verbindung **4b** kann wiederum durch ihr  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden. Die Signale der Phosphan-Donorgruppen bei  $\delta = 2.5$  erfahren die erwartete Hochfeldverschiebung<sup>[19]</sup> von  $\Delta\delta = 28.2$ . Die  $^2J(\text{P,P})$ -Kopplung zu dem Phosphit-Phosphoratom ist mit 27 Hz etwas kleiner als die entsprechende Kopplung in Verbindung **4a**. Zusammen mit der  $^1J(\text{Rh,P})$ -Kopplung von 100 Hz ergibt sich eine zu dem Spektrum von **4a** analoge Dublett-von-Dublett-Struktur. Auch die gemischt aliphatisch-aromatische Phos-

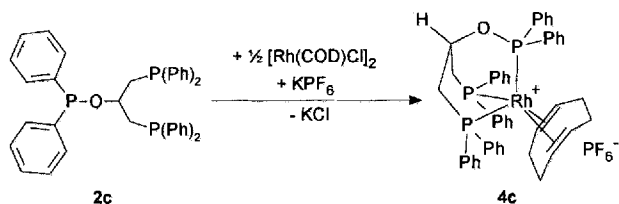
phitgruppe der Verbindung **4b** koordiniert an das zentrale Rhodium-Kation, wie die Koordinationshochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = 2.3$  und die große  $^1J(\text{Rh},\text{P})$ -Kopplung von 181 Hz des Phosphitphosphor-Signals bei  $\delta = 145.4$  zeigen, das auch hier eine Dublett-von-Triplett-Struktur besitzt.

Auch in der Verbindung **4b** ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal des Methinprotons am Brückenkopf (an C-2) bei  $\delta = 5.81$  durch homo- und heteronukleare Kopplungen zu einem breiten Multiplett aufgespalten, das durch die dominante  $^4J(\text{P},\text{H})$ -Kopplung von 24.0 Hz annähernd Quartett-Struktur besitzt. Das Signal der olefinischen Protonen des COD-Liganden bei  $\delta = 3.94$  erscheint in der Verbindung **4b** mit aliphatisch-aromatischer Phosphit-Donorgruppe bei tieferem Feld als in der Verbindung **4a** mit rein aliphatischer Phosphitgruppe, aber bei höherem Feld als das entsprechende Signal der Verbindungen **3a** und **3b**, die nur Diphenylphosphanyl-Donorgruppen besitzen.

Wie schon im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des freien Liganden **2b**<sup>[11a]</sup> sind auch im Spektrum des Komplexes **4b** die drei unterschiedlich großen  $J(\text{P},\text{C})$ -Kopplungen von  $^1J = 24$  Hz,  $^3J_a = 14$  Hz und  $^3J_b = 5$  Hz im Signal der Kohlenstoffatome der beiden Methylen-„Henkel“ bei  $\delta = 31.6$  deutlich zu erkennen.

Bei der zur Synthese von **4b** analogen Umsetzung des Liganden **2c** mit  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  entsteht der bereits beschriebene<sup>[11a]</sup> Tripod-Rhodium-Komplex  $[(\mathbf{2c})\text{Rh}(\text{COD})]\text{PF}_6$  (**4c**, Schema 9).

Schema 9



### 3. Katalytische Hydrierung

Tripod-Rhodium-Komplexe wurden schon vereinzelt als Katalysatoren für Hydrierungen von Alkenen eingesetzt<sup>[10b,22]</sup>. Der Tripod-Komplex  $[(\mathbf{1a})\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  erwies sich hierbei bei der Hydrierung des einfachen Olefins 1-Hexen als sehr reaktiver Katalysator<sup>[22a,c]</sup>.

Die Komplexe **3a** und **4a** wurden als Katalysatoren für die Hydrierung des Standardsubstrats<sup>[3,4]</sup> Itaconsäuredimethylester zu Methylbernsteinsäuredimethylester getestet. Man erreicht im THF als Lösungsmittel unter Verwendung von 1 mol-% Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von 1 bar vollständige Umsetzung in 7 Tagen. In Methanol erfolgt vollständige Hydrierung mit **3a** als Katalysator in 5 d. Bei Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf 30 bar kann die Reaktionszeit auf 36 h reduziert werden. Bei der Hydrierung des Standardsubstrats<sup>[3,4]</sup>  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure zeigt **3a** eine vergleichbare Aktivität (1 bar  $\text{H}_2$ ). Die geringe Aktivität von Rhodium-Komplexen mit dreizähligen Phosphan-Liganden bei der Hydrierung von  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure und Itaconsäuredimethylester ist schon von M. J.

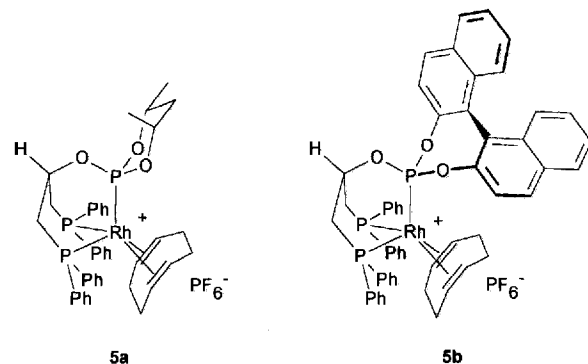
Burk et al. beobachtet worden<sup>[10b]</sup>. Der Grund für die gegenüber dem System  $[(\mathbf{1a})\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)]/1\text{-Hexen}$ <sup>[22a,c]</sup> verringerte Aktivität könnte dadurch bedingt sein, daß  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure und Itaconsäuredimethylester neben der Olefinfunktion zusätzlich eine koordinierende Carbonylfunktion aufweisen. Während dieser Chelateffekt bei Rhodiumkatalysatoren mit zweizähligen Liganden ausschlaggebend für deren hohe Enantioselektivität ist<sup>[3]</sup>, könnte er im Fall der Tripod-Liganden durch Blockade einer freien Koordinationsstelle des Katalysator-Substrat-Komplexes mitverantwortlich für die geringen Umsatzraten sein.

### 4. Vergleichende Betrachtung der Tripod-Rhodium-COD-Komplexe

Die Liganden **1a–c** und **2a–c** reagieren alle mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  zu Tripod-Rhodium-COD-Komplexen, in denen sie über alle drei Donorgruppen an das Rhodiumatom koordiniert sind. Somit konnte gezeigt werden, das auch bei starker Variation der Donorgruppen in den Tripod-Liganden der Typen **1** und **2** vergleichbare Komplexeigenschaften zu beobachten sind. Alle Verbindungen gehören zu der kleinen Gruppe der Rhodium-COD-Komplexe des Typs<sup>[1,7–11]</sup>  $[(\text{LL}'\text{L}'')\text{Rh}(\text{COD})]\text{X}$ . Die gute Zugänglichkeit und die hohe Stabilität des Komplex-Kations  $[(\eta^3\text{-Tripod})\text{Rh}(\text{COD})]^+$  müssen somit ihre Begründung in dem stark stabilisierend wirkenden Chelateffekt des Tripod-Liganden haben, der die Koordination von fünf Donorgruppen erzwingt.

Bei den Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen zur Abhängigkeit der  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Parameter der Phosphor-Donorliganden von der Metallkoordination konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Koordinationsverschiebungen  $\Delta\delta$  und der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebung des freien Liganden  $\delta$  festgestellt werden<sup>[19b,c]</sup>.

Schema 10

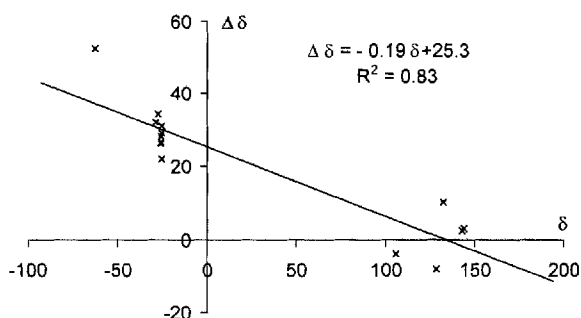


Bei Auftragung der Koordinationsverschiebung  $\Delta\delta$  der verschiedenen Phosphor-Signale der hier synthetisierten dreizähligen Tripod-Rhodium-Komplexe **3a–c**, **4a–c** und der gleichartigen Verbindung **5a**, **b**<sup>[11b]</sup> (Schema 10) gegen die jeweiligen Verschiebungen in den Spektren der freien Liganden deutet sich auch hier ein Zusammenhang zwischen den beiden Größen an. Unterlegt man die an anderen Verbindungen<sup>[19b,c]</sup> beobachtete Linearität des Zusammen-



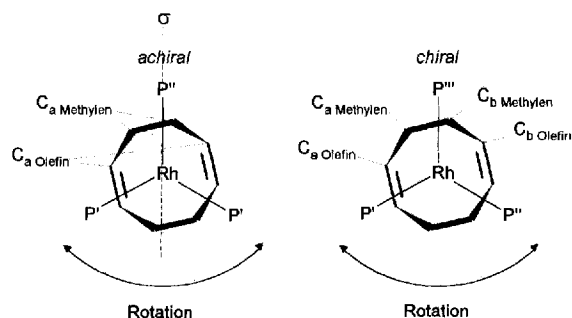
hangs, so erhält man eine Ausgleichsgerade (Abb. 7), deren Gültigkeit erst dann zu prüfen sein wird, wenn Daten zu Verbindungen im bisher experimentell nicht belegten Zwischenbereich vorliegen. Somit scheint die  $\Delta\delta/\delta$ -Korrelation auch für Tripod-Liganden mit gleichartigen oder unterschiedlichen Donorgruppen in Tripod-Rhodium-COD-Komplexen zu gelten.

Abb. 7.  $\Delta\delta/\delta$ -Diagramm der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Komplexe **3a–c**, **4a–c** und **5a, b** mit Regressionsgerade



Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfahren die Signale der olefinischen Protonen der COD-Liganden eine Koordinations-Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta = -1.40$  (**4c**,  $\delta = 4.18$ ) bis  $\Delta\delta = -1.93$  (**3a**,  $\delta = 3.65$ ). Der vom Betrag größte  $\Delta\delta$ -Wert wird von der Verbindung **3a** erreicht, die Bisalkylphosphanyl-Donorgruppen besitzt. Doch auch der Ersatz nur einer Diphenylphosphanylmethyl-Gruppe des Liganden **1a, b** (**3a** und **3b**,  $\Delta\delta = -1.44$ , bzw.  $-1.54$ ) durch eine Phosphinit- (**4c**) oder verschiedene Phosphit-Gruppen (**4a, b** und **5a, b**) hat eine deutliche Veränderung der chemischen Verschiebung zur Folge. Die Substitution durch eine Phosphonit-Gruppe bewirkt eine Verringerung der Hochfeldverschiebung ( $\Delta\delta = -1.40$ , für **4c**), während die Substitution durch Phosphitgruppen deren Vergrößerung zur Folge hat ( $\Delta\delta = -1.79, -1.64, -1.75, -1.68$  für **4a, b** und **5a, b**).

Abb. 8. Die verschiedenen Typen der Kohlenstoffatome in achiralen (links) und chiralen (rechts) Tripod-Rhodium-COD-Komplexen ( $\sigma$ : Spiegelebene (bei schneller Rotation!); P'P'',P''': Phosphor-Donorgruppen)

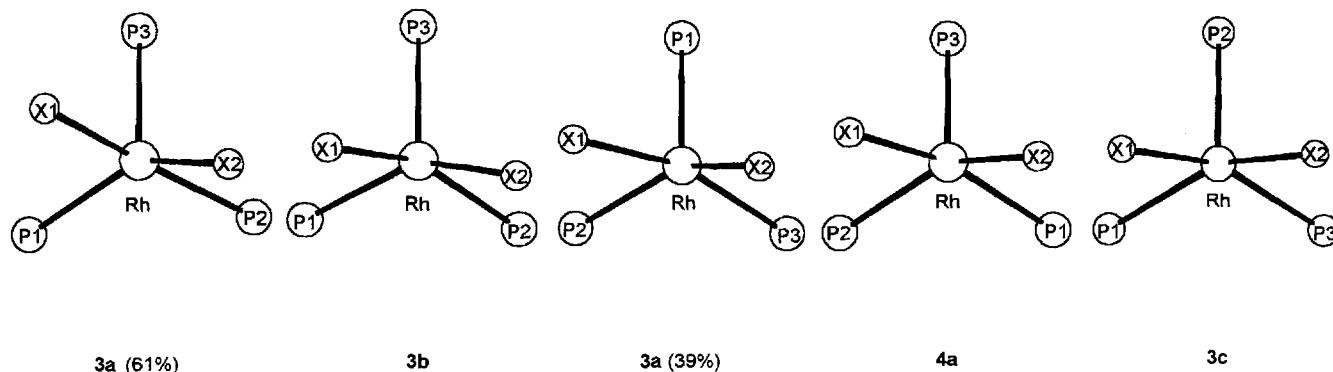


Die Folgen der schnellen Rotation des COD-Liganden aufgrund der Pseudorotation nach dem „Turnstile“-Mechanismus lassen sich sehr gut in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erkennen. Der COD-Ligand besitzt jeweils vier olefinische bzw. methylenische Kohlenstoffatome. Durch die im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Rotation des COD-Liganden sind jeweils diejenigen Olefin- bzw. Methylen-Koh-

lenstoffatome paarweise zueinander äquivalent, die bezüglich ihrer Ringposition *trans* zueinander stehen (Abb. 8). Dementsprechend erhält man in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des chiralen Komplexes **5b** jeweils zwei Signale für die beiden Paare zueinander diastereotoper Olefin- bzw. Methylen-Kohlenstoffatome (Abb. 8, rechts). In den achiralen Komplexen **3a–c**, und **4a–c** besitzt dagegen der Komplex bei schneller Ligand-Rotation noch mindestens eine Spiegelebene  $\sigma$ , durch die mittels Spiegelung auch die zueinander *cis*-ständigen Olefin- bzw. Methylen-Kohlenstoffatome ineinander überführt werden können. Somit wird in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dieser Komplexe nur jeweils ein einziges Olefin- bzw. Methylen-Signal beobachtet (Abb. 8, links).

Der Vergleich der Festkörper-Strukturen der Tripod-Rhodium-COD-Komplexe **3a, 3b, 3c** und **4a** zeigt für diese Verbindungen Koordinationspolyeder mit Geometrien, die von nur gering verzerrter trigonal-bipyramidaler bis nahezu quadratisch pyramidaler Geometrie reichen (Abb. 9). Daß die der quadratischen Pyramide am nächsten stehende Geometrie gerade von Komplex **3c** eingenommen wird, scheint durch die deutlich anderen Donoreigenschaften der Dimethylphosphanyl-Reste des Tripod-Liganden **1c** im Vergleich zu den Diphenylphosphanyl-Resten bzw. dem Dioxaphospholanyl-Rest der Liganden **1a, b** und **2a** in den Komplexen **3a–b** bzw. **4a** begründet zu sein. Dafür spricht auch, daß die Struktur des zu **3a** homologen Iridium-Komplexes<sup>[15]</sup> [(**1a**)Ir<sup>I</sup>(COD)]B(Ph)<sub>4</sub> ebenfalls eine nur leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie aufweist, während der zu **3c** homologe Komplex<sup>[15]</sup> [(Me<sub>2</sub>P)<sub>3</sub>Ir<sup>I</sup>(COD)]Cl eine zum Bau von **3c** analoge Struktur besitzt. Allerdings sind die Energiebarrieren für die Umwandlung von einer der beiden Koordinationsgeometrien in die andere sehr niedrig, und es reicht schon eine geringfügige Umorientierung der Liganden aus, um die beiden Geometrien ineinander überzuführen. Dies zeigt auch der Vergleich der Strukturen untereinander (Abb. 9), in denen ein gradueller Übergang der Geometrie zwischen der fast ungestörten trigonal-bipyramidalen (**3a**) über drei Zwischenformen (**3b, 3a** und **4a**) zur nahezu idealen quadratisch-pyramidalen Anordnung (**3c**) zu erkennen ist (Abb. 9).

Dies wird deutlich, wenn man die P<sub>3</sub>Rh(COD)-Fragmente der Verbindungen **3a–c** und **4a** so miteinander überlagert, daß jeweils die Rhodiumatome Rh und die drei Phosphoratome P(1)–(3) bestmöglich in Deckung geraten (Abb. 10). Man erkennt, daß die Bindungsmittelpunkte [X(2)] der in Abbildung 10 rechts liegenden olefinischen Doppelbindung in allen Verbindungen nahezu zur Deckung kommen, während dies für die linke Doppelbindung [Bindungsmittelpunkte X(1)] nicht der Fall ist. Da die rechte Doppelbindung [Bindungsmittelpunkt X(2)] in den als verzerrt trigonal bipyramidal zu bezeichnenden Verbindungen **3a, b** und **4a** eine equatoriale Position einnimmt und die linke Doppelbindung eine apicale Position, kann man anhand von Abbildung 10 gut erkennen, daß sich die fünf unterschiedlichen Koordinationspolyeder aller Verbindungen **3a–c** und **4a** dann ineinander überführen lassen, wenn

Abb. 9. Koordinationspolyeder der Kationen in den Kristallstrukturen der Verbindungen **3a**, **3b**, **3c** und **4a**Abb. 10. Überlagerung der  $P_3Rh(COD)$ -Fragmente der Verbindungen **3a**, **3b**, **3c** und **4a**

man den COD-Liganden – bei nahezu feststehendem Bindungsmittelpunkt X(2) – über dem  $P_3Rh$ -Dreibein bewegt.

## 5. Schlußfolgerung

Es konnte gezeigt werden, das für Tripod-Liganden mit Phosphor-Donorgruppen das Gleichgewicht zwischen  $\eta^2$ -(Tripod)Rh(COD)- und  $\eta^3$ -(Tripod)Rh(COD)-Komplexen vollständig auf der Seite der fünffach koordinierten  $\eta^3$ -(Tripod)Rh(COD)-Komplexe liegt (Schema 1). Hierbei ist es gleichgültig, ob im Liganden gleiche (**1a–c**) oder unterschiedliche Donorgruppen (**2a–c**) vorhanden sind. Dies muß auf das Zusammenspiel zwischen den guten  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften der Phosphan-, Phosphit- und Phosphinit-Gruppen und dem Chelateffekt des Tripod-Gerüsts zurückgeführt werden, die diesen an sich labilen Komplex-Typ stabilisieren.

Die NMR-Spektren belegen das fluktuierende Verhalten der Komplexe in Lösung; hier findet eine schnelle Rotation des COD-Liganden gegenüber dem Tripod-Rhodium-Templet nach dem „Turnstile“-Mechanismus statt.

Im Festkörper nehmen die Komplexe Koordinationsgeometrien ein, die von nur gering verzerrter trigonal-bipyramidaler bis nahezu idealer quadratisch-pyramidaler Geometrie reichen. Die Form des Übergangs zwischen den Idealgeometrien konnte durch Strukturanalysen einzelner Individuen belegt werden, die sich wie Stichproben an verschiedenen Stellen der Reaktionskoordinate vorstellen lassen.

Eine wichtige, wenn auch im Resultat negative Feststellung ist die, daß Tripod-Rhodium-Templates für die Hydrierung funktionalisierter Olefine keine gute Wahl sind.

Die Autoren danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 247, Graduierten-Kolleg: „Selektivität in der organischen und metallorganischen Synthese und Katalyse“), dem *Fonds der chemischen Industrie*, dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* und der *Stiftung Volkswagenwerk*. Die Arbeit wurde durch die Firma *Degussa AG* durch eine Sachspende gefördert. J. S. dankt dem *Fonds der chemischen Industrie* für die Gewährung eines Fonds-Stipendiums. Für die Durchführung der Elementaranalysen danken die Autoren der Belegschaft des Mikroanalytischen Laboratoriums des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg, für die Anfertigung von Abbildung 10 Herrn Dipl.-Chem. *Stefan Beyreuther*.

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines

Sämtliche Arbeiten wurden unter getrocknetem Stickstoff als Schutzgas in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten, absoluten Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether: Na-Metall;  $CH_2Cl_2$ , Petrolether:  $CaH_2$ ; Aceton:  $K_2CO_3$ ). Die käuflichen Verbindungen  $NaB(Ph)_4$  und  $KPF_6$  wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Herstellung von  $[Rh(COD)Cl]_2$ <sup>[23]</sup>, **1a**<sup>[12a]</sup>, **1b**<sup>[12b]</sup>, **1c**<sup>[12c]</sup>, **2a–c**<sup>[11a]</sup> und **4c**<sup>[11a]</sup> erfolgte gemäß Literatur. – NMR-Spektren: Bruker AC-200 ( $T = 298\text{ K}$ ) ( $^1H$ : 200 MHz;  $^{13}C$ : 50 MHz;  $^{31}P$ : 81 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel  $CDCl_3$  ( $\delta = 7.27$  für  $^1H$ , 77.0 für  $^{13}C$ ) oder  $CD_2Cl_2$  ( $\delta = 5.31$  für  $^1H$ , 53.7 für  $^{13}C$ ) relativ zu TMS extern.  $^{31}P$ : Standard  $H_3PO_4$  (85%) extern. Die  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren wurden  $^1H$ -entkoppelt aufgenommen. – Massenspektren: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300. Ionisierung: Fast-Atom-Bombardement (FAB), Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol; die  $m/z$ -Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop. – Schmelzpunkte: Apparat MFB 595010 (Fa. Gallenkamp), Werte nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg.

### 2. Synthesen der Rhodiumkomplexe

2.1.  $\{(\eta^4-1,5\text{-Cyclooctadien})[1,1,1\text{-tris(diphenylphosphanyl)methyl]ethan\}rhodium(I)\}$ -teträphenylborat (**3a**): In einem Schlenk Kolben mit Septum werden 247 mg (0.50 mmol)  $[Rh(COD)Cl]_2$  in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu gibt man die in ebenfalls 5 ml Dichlormethan gelösten 625 mg (1.00 mmol) **1a**. Man läßt 30 min rühren, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach rotbraun

verfärbt. Nach der Zugabe von 353 mg (1.03 mmol)  $\text{NaB(Ph)}_4$  in 3 ml Dichlormethan wird noch 10 min gerührt und danach das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml entgastem Wasser aufgeschlämmt, die entstandene Suspension 30 min kräftig gerührt und danach durch eine Umkehrfritte filtriert. Der Filterkuchen wird in 30 ml entgastem Dichlormethan aufgenommen und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt fällt nach Zugabe der dreifachen Menge Diethylether in Form von 750 mg (60%) eines orangegelben Pulvers aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung der Substanz erhalten werden. – Schmp. 180 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.41\text{--}6.83$  (m, 50H, arom. H), 4.14 [s, 4H, Olefin-H(COD)], 2.71 [m, 4H,  $J = 10.4$  Hz, Methylen- $\text{H}_{\text{endo}}$ (COD)], 2.50–2.41 [m, 10H, Methylen- $\text{H}_{\text{exo}}$ (COD) und  $\text{CH}_2\text{-P}$ ], 1.55 [q, 3H,  $^4J(\text{P,H}) = 3.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 166.1$  [m,  $\text{C}_i(\text{B-Ph})$ ], 137.9 [s,  $\text{C}_o(\text{B-Ph})$ ], 136.8 [m,  $\text{C}_i(\text{P-Ph})$ ], 134.0 [m,  $\text{C}_o(\text{P-Ph})$ ], 132.3 [s,  $\text{C}_p(\text{P-Ph})$ ], 130.8 [m,  $\text{C}_m(\text{P-Ph})$ ], 127.8 [m,  $\text{C}_m(\text{B-Ph})$ ], 123.6 [s,  $\text{C}_p(\text{B-Ph})$ ], 86.8 [breites m,  $\text{C}_{\text{Olefin}}$ (COD)], 40.4 [q,  $^3J(\text{P,C}) = 11$  Hz,  $\text{C}_q\text{-CH}_3$ ], 38.5 [q,  $^2J(\text{P,C}) = 4$  Hz,  $\text{C}_q\text{-CH}_3$ ], 37.8 (m,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 34.0 [m,  $\text{C}_{\text{Methylen}}$ (COD)]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.0$  [d,  $^2J(\text{Rh,P}) = 104$  Hz]. – MS,  $m/z$  (%) [Frag.]: 835 (52) [(1a)Rh(COD)]<sup>+</sup>, 727 (100) [(1a)Rh]<sup>+</sup>. –  $\text{C}_{73}\text{H}_{71}\text{BP}_3\text{Rh} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1239.94): ber. C 71.68, H 5.93, Cl 5.72, P 7.49; gef. C 71.97, H 6.04, Cl 5.48, P 7.60.

2.2.  $\{(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})[2\text{-phenyl-}1,1,1\text{-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan}]\text{rhodium}(I)\}\text{-tetraphenylborat}$  (3b): In einem Schlenk Kolben mit Septum werden 122 mg (0.25 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu gibt man die in ebenfalls 5 ml Dichlormethan gelösten 367 mg (0.52 mmol) 1b und die in 5 ml Aceton gelösten 169 mg (0.49 mmol)  $\text{NaB(Ph)}_4$ . Man läßt 10 min rühren, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach rotbraun verfärbt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und von dem unlöslichen Natriumchlorid durch Zentrifugieren abgetrennt. Man engt die Lösung auf 5 ml ein und fällt das Produkt durch Zugabe von 25 ml Diethylether in Form von 602 mg (98%) eines orangegelben Pulvers aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung der Substanz erhalten. – Schmp. 135 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.49\text{--}6.82$  (m, 55H, arom. H), 4.04 [s, 4H, Olefin-H(COD)], 2.95 (s,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 2.70 [m, 4H, Methylen- $\text{H}_{\text{endo}}$ (COD)], 2.50 (m, 6H, u.  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 2.37 [m, 4H, Methylen- $\text{H}_{\text{exo}}$ (COD)]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.6\text{--}121.3$  (aromat. C), 84.4 [m,  $\text{C}_{\text{Olefin}}$ (COD)], 55.2 [q,  $^4J(\text{P,C}) = 9$  Hz,  $\text{C}_q\text{-CH}_2\text{-Ph}$ ], 39.6 [q,  $^3J(\text{P,C}) = 4$  Hz,  $\text{C}_q\text{-CH}_2$ ], 33.2 (m,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 32.9 [s,  $\text{C}_{\text{Methylen}}$ (COD)]. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.4$  [d,  $^2J(\text{Rh,P}) = 102$  Hz]. – MS;  $m/z$  (%) [Frag.]: 911 (14) [(1b)Rh(COD)]<sup>+</sup>, 803 (100) [(1b)Rh]<sup>+</sup>. –  $\text{C}_{70}\text{H}_{75}\text{BP}_3\text{Rh}$  (1231.10): ber. C 77.07, H 6.14; gef. C 70.37, H 5.94<sup>[24]</sup>.

2.2.  $\{(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})[1,1,1\text{-tris(dimethylphosphanylmethyl)ethan}]\text{rhodium}(I)\}\text{-hexafluorophosphat}$  (3c): In einem Schlenk Kolben mit Septum werden 250 mg (0.51 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu gibt man die ebenfalls 5 ml Dichlormethan gelösten 252 mg (1.00 mmol) 1c und läßt 1 h rühren, wobei sich die Farbe der Lösung von orange nach rotbraun verfärbt. Danach werden die in 10 ml entgastem Wasser gelösten 190 mg (1.03 mmol)  $\text{KPF}_6$  zugespritzt und 16 h kräftig gerührt. Man zieht das Dichlormethan im Ölpumpenvakuum ab, filtriert durch eine Umkehrfritte und wäscht den Filterkuchen zweimal mit 10 ml entgastem Wasser. Der Filtrückstand wird in 30 ml entgastem Dichlormethan aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und danach auf ein Volumen von 5 ml eingengt. Man fällt das Produkt durch Zugabe von 25 ml Diethylether in

Form von 420 mg (67%) eines orangegelben Pulvers aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung der Substanz erhalten werden. – Schmp. 195 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.65$  [s, 4H, Olefin-H(COD)], 2.45 [m, 8H, Methylen-H(COD)], 1.55 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 1.47 (m, 18H,  $\text{P-CH}_3$ ), 1.17 [q, 3H,  $^4J(\text{P,H}) = 3.0$  Hz,  $\text{C}_q\text{-CH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 80.3$  [m,  $\text{C}_{\text{Olefin}}$ (COD)], 38.0 (m,  $\text{C}_q\text{-CH}_3$ ), 37.5 (m,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 34.0 [s,  $\text{C}_{\text{Methylen}}$ (COD)], 19.3 (m,  $\text{P-CH}_3$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = \delta = -10.5$  [d,  $^1J(\text{Rh,KP}) = 107$  Hz,  $-\text{PMe}_2$ ],  $-144.3$  [sep,  $^1J(\text{P,F}) = 712$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ]. – MS;  $m/z$  (%) [Frag.]: 463 (100) [(1c)Rh(COD)]<sup>+</sup>, 355 (51) [(1c)Rh]<sup>+</sup>. –  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{P}_4\text{Rh}$  (608.31): ber. C 37.52, H 6.46, P 20.37; gef. C 36.10, H 6.26, P 18.97.

2.4.  $\{(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\{2\text{-}[1,3\text{-bis(diphenylphosphanyl)-2-propyloxy]-}1,3,2\text{-dioxaphospholan}\}\text{rhodium}(I)\}\text{-hexafluorophosphat}$  (4a): In einem Schlenk Kolben mit Septum werden 247 mg (0.50 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. Dazu gibt man die ebenfalls 5 ml Dichlormethan gelösten 519 mg (1.00 mmol) 2a und die in 10 ml Methan gelösten 221 mg (1.20 mmol)  $\text{KPF}_6$  und läßt 1 h rühren, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach orange verfärbt. Man zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab, nimmt in Dichlormethan auf und filtriert durch eine Umkehrfritte. Das Filtrat wird danach auf ein Volumen von 5 ml eingengt. Man fällt das Produkt durch Zugabe von 25 ml Diethylether in Form von 596 mg (68%) eines orangefarbenen Pulvers aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung der Substanz erhalten werden. – Schmp. 205 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.55\text{--}7.23$  (m, 20H, arom. H), 5.50 [pseudo q, 1H,  $^4J(\text{P,H}) = 24.3$  Hz, 2-H], 4.59–4.28 [m, 4H, H(Phospholan)], 3.79 [s, 4H, Olefin-H(COD)], 3.08–2.93 (m, 2H, 1- $\text{H}_a$  u. 3- $\text{H}_a$ ), 2.85–2.74 (m, 2H, 1- $\text{H}_b$  u. 3- $\text{H}_b$ ), 2.65–2.60 [m, 4H, Methylen- $\text{H}_{\text{endo}}$ (COD)], 2.38–2.30 [m, 4H, Methylen- $\text{H}_{\text{exo}}$ (COD)]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 134.4\text{--}128.3$  (aromat. C), 86.5 [m,  $\text{C}_{\text{Olefin}}$ (COD)], 74.0 (s, C-2), 65.5 [d,  $^2J(\text{P,C}) = 10$  Hz, C(Phospholan)], 33.0 [m,  $\text{C}_{\text{Methylen}}$ (COD)], 32.3 (m, C-1 u. C-3). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 142.7$  [dt, 1P,  $^1J(\text{Rh,P}) = 177$  Hz,  $^2J(\text{P,P}) = 31$  Hz,  $\text{PO}_3$ ], 5.9 [dd, 2P,  $^1J(\text{Rh,P}) = 101$  Hz,  $^2J(\text{P,P}) = 31$  Hz,  $\text{P(Ph)}_2$ ],  $-144.3$  [sep, 1P,  $^1J(\text{P,F}) = 712$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ]. – MS,  $m/z$  (%) [Frag.]: 729 (100) [(2a)Rh(COD)]<sup>+</sup>, 621 [(2a)Rh]<sup>+</sup>. –  $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{F}_6\text{P}_4\text{Rh}$  (874.52): ber. C 50.82, H 4.73; gef. C 42.16, H 4.18<sup>[25]</sup>.

2.5.  $\{(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\{2\text{-}[1,3\text{-bis(diphenylphosphanyl)-2-propyloxy]dibenzo[d,f]-}1,3,2\text{-dioxaphosphepin}\}\text{rhodium}(I)\}\text{-hexafluorophosphat}$  (4b): In einem Schlenk Kolben mit Septum werden 184 mg (0.37 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. In einem zweiten Schlenk Kolben löst man 138 mg (0.75 mmol)  $\text{KPF}_6$  unter Zugabe eines Tropfens entgastem Wassers in 5 ml Aceton. Diese Lösung wird zur Rhodiumsalz-Lösung zugespritzt und 5 min gerührt, wobei unter Verblässen der Lösung ein farbloser Kaliumchlorid-Niederschlag ausfällt. Hierzu gibt man die in ebenfalls 5 ml Dichlormethan gelösten 480 mg (0.75 mmol) 2b und läßt 20 min rühren, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach orange verfärbt. Man zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, trocknet über Natriumsulfat und filtriert durch eine Umkehrfritte vom Trockenmittel und dem Kaliumchlorid ab. Das Filtrat wird danach auf ein Volumen von 5 ml eingengt. Man fällt das Produkt durch Zugabe von 20 ml Diethylether in Form von 603 mg (82%) eines orangegelben Pulvers aus. – Schmp. 176 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.59\text{--}7.681$  (m, 28H, arom. H), 5.81 [pseudo q, 1H,  $^4J(\text{P,H}) = 24$  Hz, 2-H], 3.94 [s, 4H, Olefin-H(COD)], 3.14 (m, 4H, 1-H u. 3-H), 2.46–2.38 [m, 4H, Methylen- $\text{H}_{\text{endo}}$ (COD)], 2.32–2.17

[m, 4H, Methylen- $H_{exo}$ (COD)]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.9\text{--}121.0$  (aromat. C), 85.6 [m,  $C_{olefin}$ (COD)], 75.8 (s, C-2), 33.1 [m,  $C_{Methylen}$ (COD)], 31.6 [ddd,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 24$  Hz,  $^3J(\text{P},\text{C}) = 14$  Hz u. 5 Hz, C-1 u. C-3]. –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.4$  [dt, 1P,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 181$  Hz,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 27$  Hz,  $\text{PO}_3$ ], 2.5 [dd, 2P,  $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 100$  Hz,  $^2J(\text{P},\text{P}) = 27$  Hz,  $\text{P}(\text{Ph})_2$ ],  $-146.0$  [sep, 1P,  $^1J(\text{P},\text{F}) = 712$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ]. – MS,  $m/z$  (%) [Frag.]: 853 (67) [(**2b**)Rh(COD)] $^+$ , 745 (100) [(**2b**)Rh] $^+$ . –  $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{F}_6\text{P}_4\text{Rh}$  (998.66): ber. C 56.53, H 4.54, P 12.41; gef. C 54.70, H 4.62, P 11.37.

### 3. Katalysen

Normaldruck (1 bar  $\text{H}_2$ ): thermostatisierbare Hydrierapparatur nach Marhan (Fa. Normag). Hochdruck (30 bar  $\text{H}_2$ ): 250-ml Labor-Autoklav (Fa. Berghof). Temperatur: 25°C. Substrate: 141  $\mu\text{l}$  (158.5 mg, 1.00 mmol) Itaconsäuredimethylester (ITA) 210.0 mg (1.02 mmol)  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure (AAZ), Lösungsmittel: 25 ml THF oder Methanol (Autoklav: 50 ml) und 140  $\mu\text{l}$  (1 mmol)  $\text{NEt}_3$  für ITA bzw. 25 ml Methanol und 280  $\mu\text{l}$  (2 mmol)  $\text{NEt}_3$  für AAZ, Katalysatoren: 8.0 mg (0.8 mmol) **3a**, 8.0 mg (1.1 mmol) **4a**.

Aufarbeitung, Analytik, siehe Lit.<sup>[11b]</sup>.

### 4. Röntgenstrukturanalysen

Messung mit Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo- $K_{\alpha}$ , Graphit-Monochromator; Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme *SHELXS-86* (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1986) und *SHELX93* (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993).

**3a**: Monoklin,  $\text{C}_{73}\text{H}_{71}\text{BP}_3\text{Rh} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Molmasse 1204.12; Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $a = 991.9(2)$ ,  $b = 1884.1(5)$ ,  $c = 3205(1)$  pm,  $\alpha = 90.00(0)$ ,  $\beta = 89.06(2)$ ,  $\gamma = 90.00(0)^\circ$ ,  $V = 5989(3) \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.335$  g/cm $^3$ , Kristalldimension:  $0.30 \times 0.20 \times 0.40$  mm,  $T = 210$  K, 23 Reflexe zur Zellparameterverfeinerung, Meßbereich:  $3.3^\circ \leq 2\Theta \leq 44.1^\circ$ , Meßverfahren:  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.65^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit:  $6^\circ/\text{min} \leq d\omega/dt \leq 29.3^\circ/\text{min}$ , gemessene Reflexe: 7863, unabhängige Reflexe 7352, beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ) 5300, 830 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $2.02 \times 10^{-6}$  e/pm $^3$ , Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktoren, exp. Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan,  $\Delta\psi = 10^\circ$ ), Übereinstimmungsfaktoren:  $R_1 = 0.068$ ,  $R_2 = 0.189$  ( $F^2$ -Verfeinerung).

**3b**: Monoklin,  $\text{C}_{79}\text{H}_{75}\text{BP}_3\text{Rh} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fehlordnung: 4%), Molmasse 1273.48; Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $a = 1034.1(4)$ ,  $b = 1972.0(8)$ ,  $c = 3126.3(9)$  pm,  $\alpha = 90.00(0)$ ,  $\beta = 96.41(3)$ ,  $\gamma = 90.00(0)^\circ$ ,  $V = 6335 \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.335$  g/cm $^3$ , Kristalldimension:  $0.30 \times 0.30 \times 0.30$  mm,  $T = 200$  K, 27 Reflexe zur Zellparameterverfeinerung, Meßbereich:  $4.3^\circ \leq 2\Theta \leq 47.2^\circ$ , Meßverfahren:  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.60^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit:  $6^\circ/\text{min} \leq d\omega/dt \leq 29.3^\circ/\text{min}$ , gemessene Reflexe: 10009, unabhängige Reflexe 9420, beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ) 7512. Im Kristall von **3b** sind 4% der Komplekationen fehlgeordnet (vgl. Lit.<sup>[17]</sup>). In der abschließenden Verfeinerungsrechnung wurde das  $\text{RhP}_3$ -Fragment dieser fehlgeordneten Kationen mit berücksichtigt. 793 verfeinerte Parameter, Maximale Restelektronendichte:  $0.66 \cdot 10^{-6}$  e/pm $^3$ , Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktoren, exp. Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan,  $\Delta\psi = 10^\circ$ ), Übereinstimmungsfaktoren:  $R_1 = 0.043$ ,  $R_2 = 0.102$  ( $F^2$ -Verfeinerung).

**3c**: Monoklin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{P}_4\text{Rh}$ , Molmasse 608.29; Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $a = 924.1(3)$ ,  $b = 1038.7(2)$ ,  $c = 2630.1(6)$  pm,  $\alpha = 90.000(0)$ ,  $\beta = 82.25(2)$ ,  $\gamma = 90.00(0)^\circ$ ,  $V = 2502 \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.615$  g/cm $^3$ , Kristalldimension:  $0.30 \times 0.30 \times 0.30$  mm,  $T = 200$  K, 22 Reflexe zur Zellparameterverfeinerung, Meßbereich:  $4.2^\circ \leq 2\Theta \leq 48.1^\circ$ , Meßverfahren:  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.60^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit:  $6^\circ/\text{min} \leq d\omega/dt \leq 29.3^\circ/\text{min}$ , gemessene Reflexe: 4169, unabhängige Reflexe 3901, beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ )

3413, 374 verfeinerte Parameter, Maximale Restelektronendichte:  $0.49 \cdot 10^{-6}$  e/pm $^3$ , Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktoren, exp. Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan,  $\Delta\psi = 10^\circ$ ), Übereinstimmungsfaktoren:  $R_1 = 0.028$ ,  $R_2 = 0.075$  ( $F^2$ -Verfeinerung).

**4a**: Monoklin,  $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{F}_6\text{P}_4\text{Rh}$ , Molmasse 874.49; Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $a = 1083.0(4)$ ,  $b = 1876.8(7)$ ,  $c = 1810.6(8)$  pm,  $\alpha = 90.000(0)$ ,  $\beta = 79.81(3)$ ,  $\gamma = 90.00(0)^\circ$ ,  $V = 3622 \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.604$  g/cm $^3$ , Kristalldimension:  $0.32 \times 0.35 \times 0.30$  mm,  $T = 200$  K, 23 Reflexe zur Zellparameterverfeinerung, Meßbereich:  $4.6^\circ \leq 2\Theta \leq 46.1^\circ$ , Meßverfahren:  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.60^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit:  $6^\circ/\text{min} \leq d\omega/dt \leq 29.3^\circ/\text{min}$ , gemessene Reflexe: 5373, unabhängige Reflexe 5066, beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ) 3786, 583 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $0.37 \cdot 10^{-6}$  e/pm $^3$ , Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktoren, exp. Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan,  $\Delta\psi = 10^\circ$ ), Übereinstimmungsfaktoren:  $R_1 = 0.040$ ,  $R_2 = 0.095$  ( $F^2$ -Verfeinerung).

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405480–405483 angefordert werden.

- [1] [14a] R. P. Hughes in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 5 (Hrsg.: F. G. A. Stone, E. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 277. – [17b] P. R. Sharp in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 8 (Hrsg.: F. G. A. Stone, E. Abel, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995, S. 115.
- [2] [2a] J. R. Shapley, R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 2816. – [2b] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 2397.
- [3] M. Nögrádi, *Stereoselective Synthesis*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1995.
- [4] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, 1993.
- [5] [5a] B. Denise, G. Pannetier, *J. Organomet. Chem.* 1978, 148, 155. – [5b] M. L. Wu, M. J. Desmond, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 679. – [5c] A. J. Naaktgeboren, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 3350.
- [6] F. A. Jardine, P. S. Sheridan in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 901.
- [7] [7a] M. Cocivera, G. Ferguson, B. Kaitner et al., *Organometallics* 1982, 1, 1132. – [7b] M. Cocivera, G. Ferguson, F. J. Lalor, P. Szczecinski, *Organometallics* 1982, 1, 1139.
- [8] M. P. Anderson, B. M. Mattson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 2644.
- [9] M. Estruelas, L. A. Oro, M. C. Apreda et al., *J. Organomet. Chem.* 1988, 344, 93.
- [10] [10a] M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1467. – [10b] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry* 1991, 2, 569.
- [11] [11a] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, *Chem. Ber.* 1996, 129, 697. – [11b] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* 1996, im Druck.
- [12] [12a] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* 1962, 84, 1490. – [12b] B. C. Janssen, V. Sernau, G. Huttner, A. Asam, O. Walter, M. Büchner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 1995, 128, 63. – [12c] A. M. Arif, J. G. Hefner, R. A. Jones, B. R. Wittlesey, *Inorg. Chem.* 1986, 26, 1080.
- [13] Die Untersuchungen schließen nicht aus, daß es sich bei dem untersuchten, wohl ausgebildeten Kristall um ein Exemplar mit Domänenstruktur gehandelt haben könnte. Selbst die erfolgreiche, chemisch akzeptable Lösung der Struktur mit einem Fehlorderungsansatz schließt dies nicht aus.
- [14] [14a] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 365. – [14b] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Problems in Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [15] J. F. Frazier, J. S. Merola, *Polyhedron* 1992, 11, 2917.
- [16] [16a] D. P. Rice, J. A. Osborn, *J. Organomet. Chem.* 1971, 30, C84. – [16b] J. R. Shapley, J. A. Osborn, *Acc. Chem. Res.* 1973, 6, 305.
- [17] Die nach Verfeinerung der Struktur verbleibende Restelektro-

- nendichte deutet an, daß in etwa 4% der Kristalldomänen die Orientierung des P<sub>3</sub>Rh-Dreibeins gegenüber der hauptsächlich gefundenen Anordnung annähernd invertiert ist. Die Lage von P(2) entspricht in beiden Anordnungen der Lage eines Phosphoratoms, während die anderen Phosphoratome gegenüber den Ausgangslagen verschoben sind.
- [18] C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 989.
- [19] [19a] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 16 (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin, **1979**. – [19b] K. R. Dixon in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum, New York, **1987**, S. 369, S. 47. – [19c] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3 (<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie), Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [20] B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 501.
- [21] H. Berger, R. Nesper, P. S. Pregosin, H. Rügger, M. Wörle, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1520.
- [22] [22a] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, Y. Fujiwara, T. Jintoku, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 299. – [22b] C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4429. – [22c] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, J. A. Ramirez, *Organometallics* **1990**, *9*, 226. – [22d] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, A. Albinati, *Organometallics* **1990**, *9*, 2283.
- [23] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 88.
- [24] Die Substanz hält hartnäckig NaCl fest, so daß die Analysenwerte nur das ungefähre C:H-Verhältnis belegen können.
- [25] Die Substanz hält hartnäckig KCl fest, so daß die Analysenwerte nur das ungefähre C:H-Verhältnis belegen können. [96139]