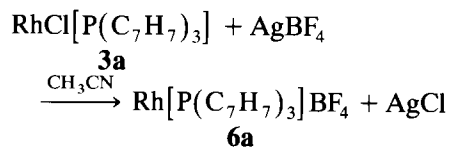


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** in Kristall. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°): Rh–P 215.3(1), Rh–Cl 246.0(1), Rh–C(4) 228.3(2), Rh–C(5) 228.2(2), Rh–C(11) 227.9(2), Rh–C(12) 228.0(2), Rh–C(18) 229.5(2), Rh–C(19) 228.7(2), P–C(1) 186.0(2), P–C(8) 185.7(2), P–C(15) 186.1(2), C(4)–C(5) 140.2(3), C(11)–C(12) 140.8(3), C(18)–C(19) 141.1(3); P–Rh–Cl 178.9(1), P–Rh–C(4) 90.3(1), Cl–Rh–C(4) 90.8(1), P–Rh–C(5) 90.7(1), Cl–Rh–C(5) 90.7(1), Cl–Rh–C(5) 90.0(1), C(4)–Rh–C(5) 35.8(1), C(11)–Rh–C(12) 36.0(1), C(18)–Rh–C(19) 35.9(1).

phans können die entsprechenden Komplexe des Tri(but-3-enyl)phosphans und des Tri(*o*-vinylphenyl)phosphans, **4a** [3] und **5a** [7], höchstens die Molekülsymmetrie C_3 erreichen. In beiden Fällen ist das Rhodium um 10.0 pm aus der Äquatorialebene zum Halogen hin verschoben. **4a** tritt in Form von zwei Enantiomeren auf; die koordinierten Doppelbindungen sind um durchschnittlich 13.7° gegen die Äquatorial-

ebene geneigt. In **5a** bildet die Normale der Phenylring-Ebenen mit der dreizähligen Achse einen Winkel von 78° ; die Vinylgruppen sind nicht mit den Sechsringen koplanar und um 8° gegen die Äquatorialebene geneigt. Tab. 1 enthält einen Vergleich charakteristischer Bindungslängen der strukturanalogen Komplexe **3a**, **4a** und **5a**.

Unter dem Einfluß des Fragments [RhCl] (zehn Valenzelektronen) formt sich **1** zu einem käfigartigen Liganden, in dem nun alle C_7H_7 -Ringe axial durch P substituiert sind. Dabei werden die C–P–C Winkel von durchschnittlich 100.4° in **1** auf 106.4° aufgeweitet. Die Rh–P–C Winkel in **3a** betragen im Mittel 112.4° . Bemerkenswert ist auch die Flexibilität der wannenförmigen Cycloheptatrienyl-Ringe, die in der Änderung der Diederwinkel α und β bei der Komplexbildung von **1** zum Ausdruck kommt. Mit $AgBF_4$ kann der Chloroligand aus **3a** abgezogen werden:

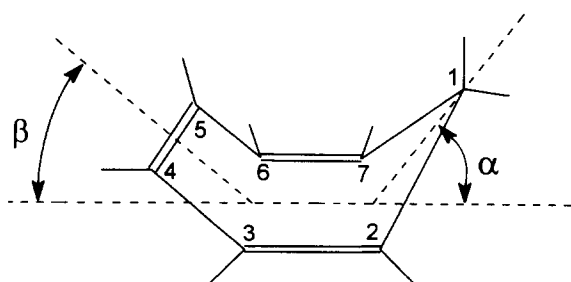


Dabei entsteht ein Kation $Rh[P(C_7H_7)_3]^+$ mit einer offenen Koordinations-Hemisphäre. In polaren Lösungsmitteln (Acetonitril, THF) wird die freie Koordinationsstelle am Metall wohl durch das Solvens besetzt. Die kinetische Labilität der Rh–Cl Bindung in **3a** läßt erwarten, daß eine Reihe neuer Derivate des nahezu kugelförmigen Fragments $M[P(C_7H_7)_3]^+$ ($M = Rh, Ir$) zugänglich sein werden, in denen das Metall halbseitig durch den starren vierzähligen Dreifußliganden $[P(C_7H_7)_3]$ fixiert ist.

Tabelle 1
Bindungslängen [pm] im Vergleich

RhCl[P(C ₇ H ₇) ₃] 3a	RhCl[P(CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ₃] 4a [3]	RhBr[P(C ₆ H ₄ CH=CH ₂) ₃] 5a [7]
Rh–Cl	Rh–Cl	Rh–Br
246.0(1)	250.1(3) ^a	258.7(3)
Rh–P	Rh–P	Rh–P
215.3(1)	216.3(3) ^a	217.6(10)
Rh–C	Rh–C	Rh–C
228.4(3) ^a	222.6(10) ^a	220.8(14)
		225.3(15)
C=C	C=C	C=C
140.7(3) ^a	137.4(14) ^a	149.2(2)

^a Gemittelte Werte.



1 [8]: $\alpha = 46.0 - 46.4^\circ$
 $\beta = 23.3 - 23.8^\circ$

3a: $\alpha = 32.7 - 33.5^\circ$
 $\beta = 29.9 - 30.4^\circ$

3. NMR-Spektren

Eine Übersicht über die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans **1** und seiner Komplexe **3a**, **3b** und **6a** findet sich in Tab. 2. Die η^2 -Koordination der Cycloheptatrienyl-Ringe über die "mittlere" Doppelbindung macht sich in einer deutlichen Verschiebung der Signale $\delta(\text{H}^4, \text{H}^5)$ und $\delta(\text{C}^4, \text{C}^5)$ zu höherem Feld bemerkbar, beim schwereren Iridium (**3b**) erwartungsgemäß stärker als bei Rhodium (**3a**, **6a**). Auffallend ist die ungewöhnlich große Tieffeldverschiebung der ^{31}P -Signale, die zum einen mit der kurzen und starken Rh–P Bindung (vgl. [3]), zum anderen mit der Ausbildung mehrerer P-haltiger Chelatringe zusammenhängt (vgl. [10]). Obwohl die Molekülstrukturen von **3a** und **4a** ähnlich sind, unterscheiden sich sowohl die chemische Verschiebung $\delta(^{31}\text{P})$ als auch die Kopplungskonstante $\{^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})\}$ bei **3a** (322.7 {190.4}, Tab. 1) und **4a** (134.0 {120}) [11] ganz erheblich.

4. Experimenteller Teil

Die Synthese der Ausgangskomplexe $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]_2$ (**2a**) [12] bzw. $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]_2$ (**2b**) [13] und des Dreifußliganden $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) [8] ist in der Literatur beschrieben.

Chloro-tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-rhodium (3a). Eine Lösung von 0.5 mmol (247 mg) **2a** in 15 mL Benzol wurde mit 0.5 mmol (304 mg) **1** versetzt und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Benzol gewaschen, im Hochvakuum (10^{-2} mbar) getrocknet und aus CH_2Cl_2 /Hexan-Gemischen bei -28°C kristallisiert. Dabei wurden 354 mg (Ausbeute 80%) gelb-orange Kristalle von **3a** erhalten, die bis ca. 250°C beständig sind. EI–MS: [m/z (rel. Int. in %): 442 (25) [M^+], 407 (1) [$M^+ - \text{Cl}$], 351 (16) [$(M - \text{C}_7\text{H}_7)^+$], 91 (100) [C_7H_7^+].

Chloro-tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-rhodium (3b). Analog zu **3a** wurden aus 0.5 mmol (336 mg) **2b** und der äquimolaren Menge (304 mg) **1** in 15 mL Benzol gelbe Kristalle von **3b** (452 mg, Ausb. 85%) erhalten, die bis ca. 250°C beständig bleiben. EI–MS: [m/z (rel. Int. in %): 532 (30) [M^+], 496 (1) [$M^+ - \text{HCl}$], 441 (4) [$(M - \text{C}_7\text{H}_7)^+$], 91 (100) [C_7H_7^+].

Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-rhodium tetrafluoroborat (6a). Zu einer Acetonitril-Lösung (20 mL) von 221 mg (0.5 mmol) **3a** wurde eine Acetonitril-Lösung (10 mL) von 97 mg (0.5 mmol) AgBF_4 zutropft. Es fiel AgCl aus, das abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne gebracht, mit Hexan gewaschen und das gelbe Produkt **6a** im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 230 mg (93%), langsame Zers. oberhalb 250°C .

Bestimmung der Molekülstruktur von $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2$ (3a). Kristallstrukturdaten von $\text{3a} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: Diffraktometer Siemens P4 (Mo $\text{K}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator); oranger, isometrischer Kristall der Abmessung $0.40 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm} \times 0.30 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.897(2)$, $b = 16.119(2)$, $c = 14.130(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.01(2)^\circ$, $Z = 4$, Absorptionskoeffizient: $\mu = 1.053 \text{ mm}^{-1}$. Datensammlung: Meßbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, hkl und hkl, $T = 173 \text{ K}$, gemessene Reflexe: 6106, unabhängige und beobachtete Reflexe: 4635 ($F > 0\sigma(F)$); empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan), min./max. Transmissionsfaktoren: 0.2763/0.3377. Strukturlösung: Direkte Methoden (System SHELXTL PLUS), Anzahl der verfeinerten Parameter: 245, $R = 0.0266$, $wR = 0.0189$, ($w^{-1} = \sigma^2(F)$), max./min. Restelektronendichte: $0.61 / -0.29 \text{ e \AA}^{-3}$. Wei-

Tabelle 2
NMR-Daten^a

	1 (CDCl_3)	3a (CDCl_3)	3b (CDCl_3)	6a (CD_3CN)
H-NMR				
$\delta(\text{H}^1)$ (m, 3H)	2.30	1.84	1.95	2.24
$\delta(\text{H}^2, \text{H}^7)$ (m, 6H)	5.13	5.76	5.69	5.85
$\delta(\text{H}^3, \text{H}^6)$ (m, 6H)	6.15	5.90	5.87	6.08
$\delta(\text{H}^4, \text{H}^5)$ (m, 6H)	6.49	5.35	4.81	5.39
^{13}C-NMR^b				
$\delta(\text{C}^1)$	35.8 [16.1]	35.9 [16.5]	31.1 [23.9]	36.6 [18.3]
$\delta(\text{C}^2, \text{C}^7)$	118.3 [11.5]	124.0	125.1 [2.2]	127.4
$\delta(\text{C}^3, \text{C}^6)$	126.6 [7.2]	131.9 [7.8]	131.1 [7.8]	131.6 [7.8]
$\delta(\text{C}^4, \text{C}^5)$	130.8	80.0 {6.5}	65.4	79.3 {6.6}
^{31}P-NMR^c				
$\delta(^{31}\text{P})$	-14.9	322.7 {190.4}	265.2	327.7 {188.0}

^a Messungen bei 25°C ; δ -Werte (ppm). Spektrometer: Bruker AC 300 (^1H und ^{13}C) und Jeol FX 90Q (^{31}P).

^b Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$] und [$^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$] in Hz.

^c Kopplungskonstanten [$^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$] in Hz.

tere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401929 angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn Professor Dr. B. Wrackmeyer für anregende Diskussionen und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

Literatur

- [1] P.W. Clark und G.E. Hartwell, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1948.
- [2] P.E. Garrou und G.E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.*, 55 (1973) 331.
- [3] M.O. Visscher, J.C. Huffman und W.E. Streib, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 792.
- [4] P.W. Clark und G.E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 117; P.W. Clark und A.J. Jones, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) C41; P.W. Clark, P. Hanisch und A.J. Jones, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2067.
- [5] D.I. Hall und R.S. Nyholm, *Chem. Commun.* (1970) 488.
- [6] D.I. Hall und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc. A* (1971) 1491.
- [7] C.N. Nave und M.R. Truter, *Chem. Commun.* (1971) 1253.
- [8] M. Herberhold, K. Bauer und W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620 (1994) 2108.
- [9] M. Herberhold, K. Bauer und W. Milius, in Vorbereitung.
- [10] P.E. Garrou, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1435; *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- [11] P.E. Garrou, J.L.S. Curtis und G.E. Hartwell, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1435.
- [12] J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* (1957) 4735.
- [13] J.L. Herde, J.C. Lambert und C.V. Senoff, *Inorg. Syntheses*, 15 (1974) 18.