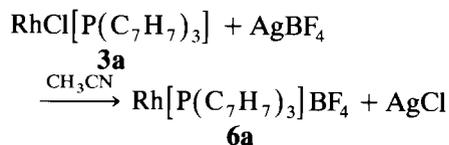


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** in Kristall. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ): Rh–P 215.3(1), Rh–Cl 246.0(1), Rh–C(4) 228.3(2), Rh–C(5) 228.2(2), Rh–C(11) 227.9(2), Rh–C(12) 228.0(2), Rh–C(18) 229.5(2), Rh–C(19) 228.7(2), P–C(1) 186.0(2), P–C(8) 185.7(2), P–C(15) 186.1(2), C(4)–C(5) 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  $13.7^{\circ}$  gegen die Äquatorial-

ebene geneigt. In **5a** bildet die Normale der Phenylring-Ebenen mit der dreizähligen Achse einen Winkel von  $78^{\circ}$ ; die Vinylgruppen sind nicht mit den Sechsringen koplanar und um  $8^{\circ}$  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  $100.4^{\circ}$  in **1** auf  $106.4^{\circ}$  aufgeweitet. Die Rh–P–C Winkel in **3a** betragen im Mittel  $112.4^{\circ}$ . Bemerkenswert ist auch die Flexibilität der wannenförmigen Cycloheptatrienyl-Ringe, die in der Änderung der Diederwinkel  $\alpha$  und  $\beta$  bei der Komplexbildung von **1** zum Ausdruck kommt. Mit  $AgBF_4$  kann der Chloroligand aus **3a** abgezogen werden:

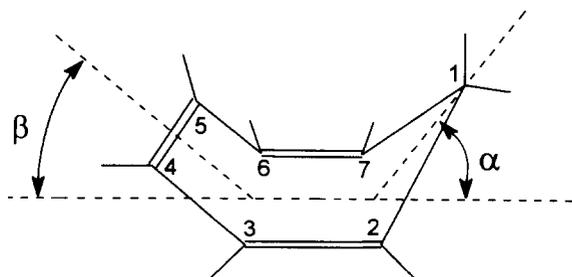


Dabei entsteht ein Kation  $Rh[P(C_7H_7)_3]^+$  mit einer offenen Koordinations-Hemisphäre. In polaren Lösungsmitteln (Acetonitril, THF) wird die freie Koordinationsstelle am Metall wohl durch das Solvens besetzt. Die kinetische Labilität der Rh–Cl Bindung in **3a** läßt erwarten, daß eine Reihe neuer 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 <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ] <b>3a</b>	RhCl[P(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <b>4a</b> [3]	RhBr[P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <b>5a</b> [7]
Rh–Cl	Rh–Cl	Rh–Br
246.0(1)	250.1(3) <sup>a</sup>	258.7(3)
Rh–P	Rh–P	Rh–P
215.3(1)	216.3(3) <sup>a</sup>	217.6(10)
Rh–C	Rh–C	Rh–C
228.4(3) <sup>a</sup>	222.6(10) <sup>a</sup>	220.8(14)
		225.3(15)
C=C	C=C	C=C
140.7(3) <sup>a</sup>	137.4(14) <sup>a</sup>	149.2(2)

<sup>a</sup> 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  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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  $\eta^2$ -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  $^{31}\text{P}$ -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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan-Gemischen bei  $-28^\circ\text{C}$  kristallisiert. Dabei wurden 354 mg (Ausbeute 80%) gelb-orange Kristalle von **3a** erhalten, die bis ca.  $250^\circ\text{C}$  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) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

*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.  $250^\circ\text{C}$  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) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

*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)  $\text{AgBF}_4$  zugegeben. Es fiel  $\text{AgCl}$  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  $250^\circ\text{C}$ .

*Bestimmung der Molekülstruktur von  $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (3a)*. Kristallstrukturdaten von  $\text{3a} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Diffraktometer Siemens P4 (Mo  $K_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , 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 ( $\psi$ -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<sup>a</sup>

	<b>1</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	<b>3a</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	<b>3b</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	<b>6a</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )
<b>H-NMR</b>				
$\delta(\text{H}^1)$ (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
<b><math>^{13}\text{C}</math>-NMR<sup>b</sup></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}
<b><math>^{31}\text{P}</math>-NMR<sup>c</sup></b>				
$\delta(^{31}\text{P})$	-14.9	322.7 {190.4}	265.2	327.7 {188.0}

<sup>a</sup> Messungen bei  $25^\circ\text{C}$ ;  $\delta$ -Werte (ppm). Spektrometer: Bruker AC 300 ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) und Jeol FX 90Q ( $^{31}\text{P}$ ).

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

<sup>c</sup> 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.