

# Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe XXXVIII. <sup>☆</sup> Alkin-, Alkynyl-, Vinyliden-, Allenyliden- und Benzyl-Rhodiumkomplexe mit dem Phosphinoether iPr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe als ein- und zweizähligen Liganden

Bettina Windmüller, Justin Wolf, Helmut Werner <sup>\*</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

Eingegangen den 7. Juni 1995

## Abstract

The monomeric four-coordinate rhodium(I) compound [RhCIL<sub>2</sub>] (L = <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe) (**1**) reacts with terminal alkynes HC≡CR (R = <sup>t</sup>Bu, Tol, CH(Ph)OH, C(Ph)<sub>2</sub>OH, C(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH, C(Me)<sub>2</sub>OH) to give the vinylidene complexes *trans*-[RhCl(=C=CHR)L<sub>2</sub>] (**5–10**) as the final products. Whereas for R = C(Ph)<sub>2</sub>OH, the stepwise conversion of the initially formed square-planar alkyne derivative **2** to the octahedral alkynyl(hydrido)compound **3** and further to the vinylidene complex **5** has been confirmed, for R = C(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH a complete rearrangement of the isolated compound [RhH(C≡CR)Cl(κ(*P*)-L)(κ<sup>2</sup>(*P,O*)-L)] (**4**) to the vinylidenerhodium isomer **6** could not be achieved. The abstraction of water from **10** (R = C(Me)<sub>2</sub>OH) induced by catalytic amounts of CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H leads to the formation of the vinylvinylidenerhodium(I) compound *trans*-[RhCl(=C=CHC(Me)=CH<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>] (**11**); in contrast, the corresponding reaction of **5** (R = C(Ph)<sub>2</sub>OH) with acidic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yields the allenylidene complex *trans*-[RhCl(=C=C=CPh<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>] (**12**). The η<sup>3</sup>-benzylrhodium(I) compounds [Rh(η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-R)L<sub>2</sub>] (**14, 15**), which are prepared from **1** and Grignard reagents 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>MgCl (R = H, CH<sub>3</sub>), react with CO to give the η<sup>1</sup>-benzyl derivatives [Rh(η<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-R)(CO)L<sub>2</sub>] (**16, 17**). The reaction of **14** with HC≡CC(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH yields the bis(alkynyl)hydridorhodium(III) compound [RhH(C≡CR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (R = C(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH) (**20**), the structure of which has been determined by X-ray crystallography. While compound **14** reacts with HC≡CC(Me)<sub>2</sub>OH under an ethene atmosphere to give *trans*-[Rh(C≡C-C(Me)<sub>2</sub>OH)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)L<sub>2</sub>] (**21**), on treatment of **14** with HC≡CTol in the presence of HBF<sub>4</sub> the cationic complex [RhL<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (**22a**) is obtained. The corresponding PF<sub>6</sub> salt **22b** is prepared from [Rh(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>(OCMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> and L.

## Zusammenfassung

Die monomere, vierfach koordinierte Rhodium(I)-Verbindung [RhCIL<sub>2</sub>] (L = <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe) (**1**) reagiert mit terminalen Alkinen HC≡CR (R = <sup>t</sup>Bu, Tol, CH(Ph)OH, C(Ph)<sub>2</sub>OH, C(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH, C(Me)<sub>2</sub>OH) unter Bildung der Vinylidenkomplexe *trans*-[RhCl(=C=CHR)L<sub>2</sub>] (**5–10**) als Endprodukten. Während sich für R = C(Ph)<sub>2</sub>OH die schrittweise Umwandlung des zuerst entstehenden quadratisch-planaren Alkinderivats **2** zu der oktaedrischen Alkynyl(hydrido)-Verbindung **3** und schließlich zu dem Vinylidenkomplex **5** nachweisen läßt, kann im Fall von R = C(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH eine vollständige Isomerisierung der isolierten Verbindung [RhH(C≡CR)Cl(κ(*P*)-L)(κ<sup>2</sup>(*P,O*)-L)] (**4**) zu dem entsprechenden Vinylidenkomplex **6** nicht erreicht werden. Die durch eine katalytische Menge CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H induzierte Abspaltung von Wasser aus **10** (R = C(Me)<sub>2</sub>OH) führt zur Bildung der Vinylvinylidenerhodium(I)-Verbindung [RhCl(=C=CHC(Me)=CH<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>] (**11**), während im Gegensatz dazu die entsprechende Reaktion von **5** (R = C(Ph)<sub>2</sub>OH) mit saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den Allenylidenkomplex *trans*-[RhCl(=C=C=CPh<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>] (**12**) liefert. Die η<sup>3</sup>-Benzylrhodium(I)-Verbindungen [Rh(η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-R)L<sub>2</sub>] (**14, 15**), die aus **1** und Grignard-Reagenzien 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>MgCl (R = H, CH<sub>3</sub>) hergestellt werden, reagieren mit CO zu den η<sup>1</sup>-Benzylderivaten *trans*-[Rh(η<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-R)(CO)L<sub>2</sub>] (**16, 17**). Die Reaktion von **14** mit HC≡C-C(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH liefert die

<sup>☆</sup> Für XXXVII. Mitteilung siehe Ref. [1]. Herrn Professor Henri Brunner mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

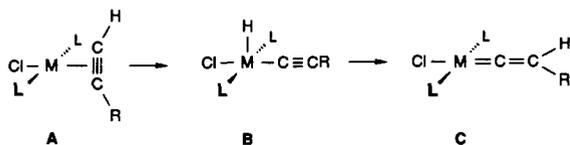
<sup>\*</sup> Corresponding author.

Bis(alkinyl)hydridorhodium(III)-Verbindung  $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_2]$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{Pr})_2\text{OH}$ ) (**20**), von der die Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Während die Verbindung **14** mit  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{Me})_2\text{OH}$  unter Ethen-Atmosphäre zu *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{Me})_2\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_2]$  (**21**) reagiert, entsteht bei Einwirkung von  $\text{HC}\equiv\text{CTol}$  auf **14** in Gegenwart von  $\text{HBF}_4$  der kationische Komplex  $[\text{RhL}_2]\text{BF}_4$  (**22a**). Das entsprechende  $\text{PF}_6^-$ -Salz **22b** ist aus  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{OCMe}_2)_2]\text{PF}_6$  und L erhältlich.

**Keywords:** Rhodium complexes; Vinylidene complexes; Alkyne complexes; Allenylidene complexes; Phosphine, functionalized; Hydrido complexes

## 1. Einleitung

Für die Metall-assistierte Umwandlung terminaler Alkine in Vinylidenliganden haben wir in den letzten Jahren zahlreiche Beispiele gefunden [2]. Für Iridium als Zentralatom ließ sich problemlos der schrittweise Übergang von A nach C (siehe Schema 1) beweisen, da die Zwischenstufe B nur sehr langsam zu C isomerisiert und daher isoliert werden kann [3]. Im Fall des Rhodiums ist die Geschwindigkeit der beiden Reaktionsschritte sehr stark von dem Substituenten R abhängig: Während für  $\text{R} = \text{CH}_3$  die Alkinyl(hydrido)-Verbindung noch nicht einmal spektroskopisch nachweisbar ist und spontan zu dem Vinyliden-Komplex *trans*- $[\text{RhClC}=\text{C}=\text{CHCH}_3](\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  isomerisiert [4], ließ sich für  $\text{R} = \text{tBu}$  die fünffach koordinierte Verbindung  $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  vollständig charakterisieren [5].

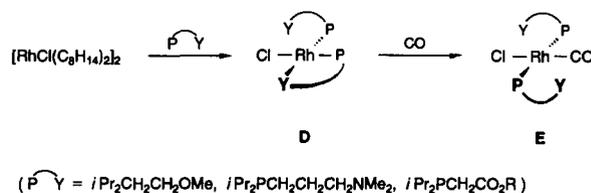


(M = Rh, Ir; L = P/Pr<sub>3</sub>)

Schema 1.

Eine höhere Stabilität für die aus dem Alkin-Komplex zuerst entstehende Alkinyl(hydrido)rhodium(III)-Zwischenstufe erwarteten wir bei Verwendung eines bifunktionellen, hemilabilen Chelatphosphans an Stelle von  $\text{P}^i\text{Pr}_3$ . Wir hatten in jüngster Zeit mehrere monomere Komplexe des Typs D mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OME}$  [6],  ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  [7] und  ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) [8] als Liganden synthetisiert und gezeigt, daß der labile Teil der Chelatbindung sehr leicht mit CO unter Bildung von E geöffnet werden kann (Schema 2). Die mit dem Phosphinoether  ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OME}$  erhaltene Verbindung **1** (die aufgrund ihres fluktuierenden Verhaltens in Lösung als "maskiertes" 14-Elektronen-Teilchen betrachtet werden kann) haben wir jetzt mit verschiedene 1-Alkinen umgesetzt und sowohl Alkin- als auch isomere

Alkinyl(hydrido)- und Vinyliden-Komplexe isoliert. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit nicht nur über diese Ergebnisse, sondern auch über die Darstellung der  $\eta^3$ -Benzylmetall-Verbindungen  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-R})(\kappa\text{-P})\text{-}{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OME})_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ), die den Zugang zu  $\eta^1$ -Benzyl(carbonyl)-, Bis(alkinyl)hydrido- und Alkinyl(ethen)rhodium(I)-Komplexen ermöglichen.

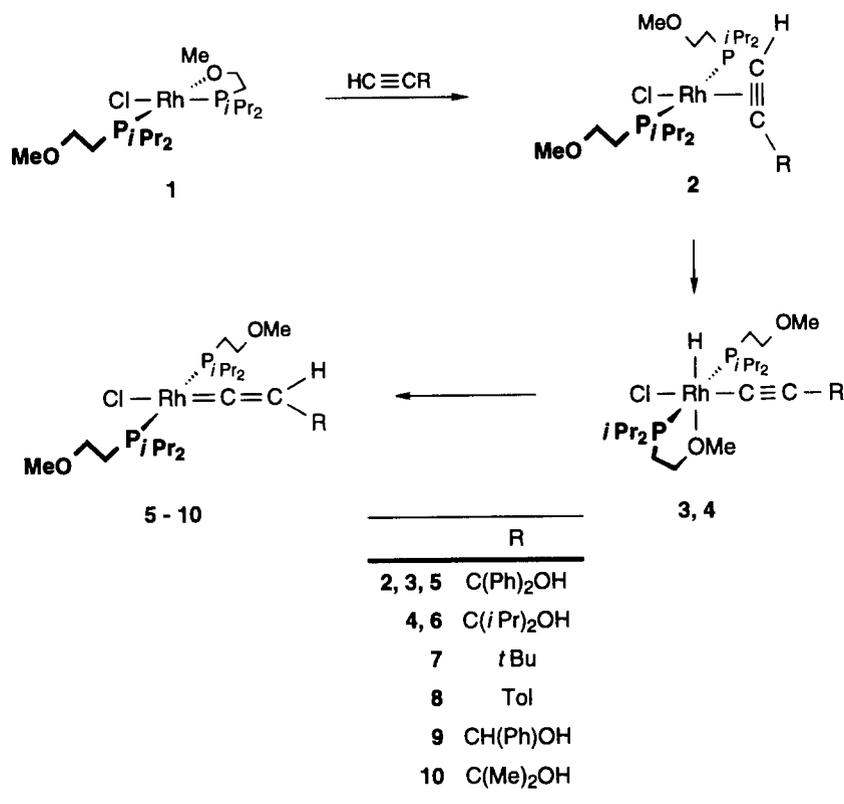


( $\text{P}^i\text{Y} = {}^i\text{Pr}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OME}, {}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2, {}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}$ )

Schema 2.

## 2. Synthese von Rhodiumkomplexen mit dem Molekülbaustein $[\text{Rh}({}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OME})_2]$ und Rh = C-Doppelbindungen

Die Ausgangsverbindung **1**, die im Kristall und in Lösung monomer ist [6], reagiert mit den 1-Alkinen  $\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CTol}$  und  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{Ph})\text{OH}$  bei Raumtemperatur in Pentan zu den Vinylidenkomplexen **7–9** (Schema 3). Die mit 70–75%iger Ausbeute isolierten Produkte sind für  $\text{R} = \text{tBu}$  ein violetter Feststoff, für  $\text{R} = p\text{-Tol}$  und  $\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$  jedoch violette Öle, die relativ schwierig zu reinigen sind. Die schlechte Kristallisationsfähigkeit von Metallverbindungen mit  ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OME}$  [9] und dem entsprechenden Arsan  ${}^i\text{Pr}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{OME}$  [10] als Liganden haben wir schon mehrfach beobachtet. Problematisch ist bei den Verbindungen **7–9** und ihren Analoga eine Reinigung auf üblichem Wege durch Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , da die Methoxyfunktionen der Seitenkette des Phosphans von dem Trägermaterial stark adsorbiert wird. Bewährt hat sich jedoch eine rasche chromatographische Aufarbeitung mit einer sehr kurzen Säule (ca. 1 cm Säulenhöhe), was eher einer Filtration entspricht und vorzugsweise mit einem 1:1-Gemisch aus Aceton und Pentan durchgeführt wird.



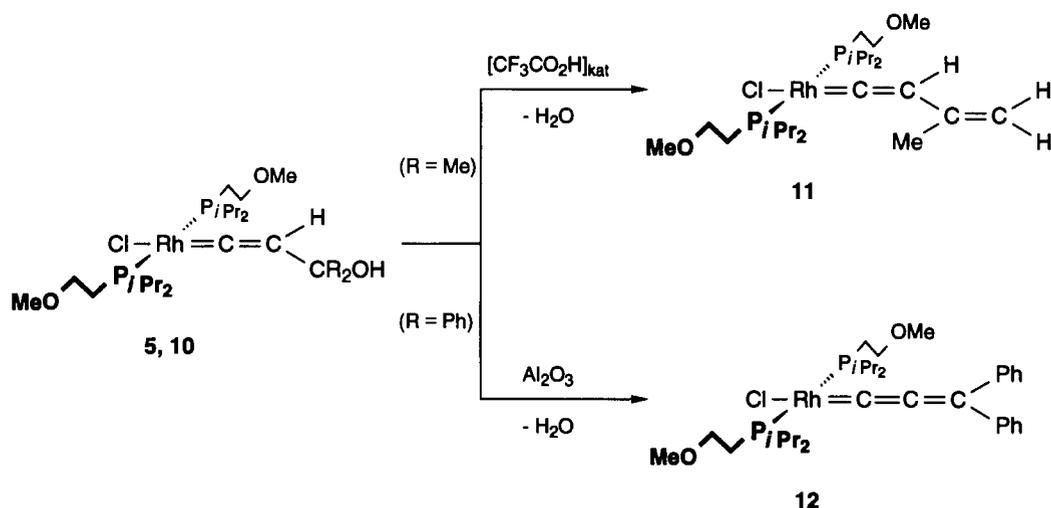
Schema 3.

Führt man die Reaktion von **1** mit  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ , Tol,  $\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$ ) nicht bei Raumtemperatur, sondern bei  $-78^\circ\text{C}$  durch und entfernt das Lösungsmittel etwa eine Minute nach der Alkinzugabe im Vakuum, so isoliert man gelbe Öle, die sich jedoch sehr rasch violett färben. Die Vermutung, daß es sich bei den gelben Substanzen um die entsprechenden Alkinkomplexe  $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]$  handelt, wird durch die Eigenschaften des aus **1** und dem Alkinol  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})_2\text{OH}$  erhaltenen Primärprodukts gestützt. Dieses ist ein gelber Feststoff, dessen sofort nach der Isolierung aufgenommenes IR-Spektrum zwei Banden bei  $3100$  und  $1830\text{ cm}^{-1}$  für die  $\equiv\text{CH}$  und die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen erkennen läßt. Eine Zusammensetzung gemäß  $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})_2\text{OH})(\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$  (**2**) ist somit wahrscheinlich. Bewahrt man diesen Feststoff bei Raumtemperatur auf und vermißt in Abständen von ca. 10 Minuten das IR-Spektrum (in KBr), so beobachtet man eine stetige Abnahme der Bande bei  $1830\text{ cm}^{-1}$  und die Zunahme einer neuen Bande bei  $2060\text{ cm}^{-1}$ , die der Streckschwingung einer  $\text{RhC}\equiv\text{CR}$ -Einheit zugeordnet werden kann. Bevor die Umwandlung vollständig abgeschlossen ist, tritt eine weitere Bande bei  $1648\text{ cm}^{-1}$  auf, die charakteristisch für eine  $\text{Rh}=\text{C}=\text{CHR}$ -Gruppierung ist [4,5].

Die Vermutung, daß die bei der beschriebenen Umlagerung beobachtete Zwischenstufe der oktaedrischen Alkynyl(hydrido)rhodium(III)-Verbindung **3** entspricht,

wird auch durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigt. Das erstere zeigt im Hochfeldbereich ein Hydridsignal bei  $\delta -23.35$ , das durch  $\text{Rh}-\text{H}$ - und  $\text{P}-\text{H}$ -Kopplung in ein Dublett-von-Tripletts aufgespalten ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Dublett bei  $\delta 44.24$ , das unter off-resonance-Bedingungen aufgrund der Kopplung mit dem  $\text{RhH}$ -Kern ein Dublett-von-Dubletts ergibt. Des weiteren weist die  $\text{Rh}-\text{P}$ -Kopplungskonstante von  $99.3\text{ Hz}$  auf eine  $\text{trans}$ -Anordnung der Phosphoratome der beiden Phosphanliganden hin. Da das IR-Spektrum von **3** zwei Banden für die asymmetrische  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Streckschwingung (bei  $1130\text{ cm}^{-1}$  für den freien und bei  $1060\text{ cm}^{-1}$  für den koordinierten  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ -Arm) zeigt, die NMR-Spektren jedoch für das Vorliegen äquivalenter Phosphane sprechen, ist anzunehmen, daß der Komplex **3** ähnlich wie die strukturverwandte oktaedrische Iridiumverbindung  $[\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}(\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$  [11] in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzt.

Zur Reindarstellung des aus **2** über die Zwischenstufe **3** gebildeten Vinylidenkomplexes **5** ist es sinnvoll, die Ausgangsverbindung **1** mit einer äquimolaren Menge  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})_2\text{OH}$  in Triethylamin als Solvens umzusetzen. Man erhält **5** dann als grünen kristallinen Feststoff mit 70% Ausbeute. Von den spektroskopischen Daten sind in erster Linie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $\delta 287.34$  und  $118.24$  (jeweils Dubletts-von-Tripletts) hervorzu-



Schema 4.

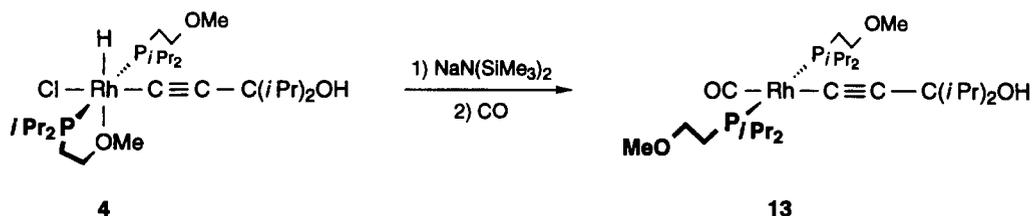
heben, die den  $\alpha$ -C- und  $\beta$ -C-Atomen der Vinylideneinheit entsprechen. Auch die chemische Verschiebung des Dubletts im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum und die Größe der Rh-P-Kopplungskonstante ordnen sich in den Erwartungsbereich für die Verbindungen des Typs  $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PR}'_2)_2]$  ein [4,5,12].

Die Isolierung eines stabilen Alkynyl(hydrido)-rhodium(III)-Komplexes (**4**) gelingt durch Umsetzung von **1** mit  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{iPr})_2\text{OH}$ . Die IR- und NMR-Daten (vor allem die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  und das Signal des RhH-Protons bei  $\delta -23.50$ , aufgespalten in ein Dublett-von-Tripletts) bestätigen den in Schema 3 angegebenen Strukturvorschlag. Für den gelben Feststoff liegt eine korrekte Elementaranalyse vor. Bemerkenswert ist, daß weder beim Erwärmen einer benzolischen Lösung auf  $40^\circ\text{C}$  noch beim Rühren in  $\text{NEt}_3$  eine Isomerisierung von **4** zu dem entsprechenden Vinylidenkomplex **6** eintritt. Eine teilweise Umlagerung ist lediglich photochemisch zu erreichen. Im Unterschied zu der entsprechenden Bis(triisopropylphosphan)-Verbindung  $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{iPr})_2\text{OH})\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2]$ , die bei Bestrahlung vollständig zu dem Vinylidenkomplex  $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHC}(\text{iPr})_2\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2]$  isomerisiert [13], läßt sich das Gleichgewicht zwischen **4** und **6** jedoch nur bis zu einem Verhältnis von 10:90 auf die Seite der Vinylidenverbindung verschieben. Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der nach 12 h Bestrahlung erhaltenen Lösung weist mit dem Auftreten von zwei Dubletts-

von-Tripletts bei  $\delta 290.29$  und  $107.09$  zweifelsfrei auf das Vorliegen eines Teilchens mit einem  $\text{Rh}=\text{C}=\text{CHR}$ -Molekülfragment hin. Beim Stehenlassen der Lösung hellt sich deren rotviolette Farbe etwas auf und nach zwei Tagen beträgt das Verhältnis der Isomeren **4**:**6** = 30:70. Hieran ändert sich auch nach längerer Zeit nichts.

Im Gegensatz zu  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{iPr})_2\text{OH}$  reagiert das analoge Alkinol  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Me})_2\text{OH}$  mit **1** in  $\text{NEt}_3$  als Solvens glatt zu dem Vinylidenkomplex **10** (Schema 3). Der mit 90% Ausbeute isolierte violette Feststoff ist nur mäßig luftempfindlich und besitzt ansonsten sehr ähnliche Eigenschaften wie die Verbindung **5**. Beide Komplexe, **5** und **10**, spalten säurekatalysiert Wasser ab und bilden die Vinylvinyliden- bzw. Allenylidenrhodium(I)-Verbindungen **11** und **12** (siehe Schema 4). Während die Umwandlung von **10** nach **11** durch Zugabe einer katalytischen Menge  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  gelingt, hat sich für die Darstellung von **12** die Umsetzung von **5** mit saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bewährt. Der Allenylidenkomplex **12** ist ein schwarzer kristalliner Feststoff, der - wie in erster Linie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten belegen - eine vergleichbare Struktur wie die kürzlich von uns beschriebene Verbindung  $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  [13,14] besitzt.

Die Versuche zur Synthese eines Alkynylkomplexes der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{iPr}_2\text{PX})_2]$  mit  $\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  hatten nur bedingt



Schema 5.

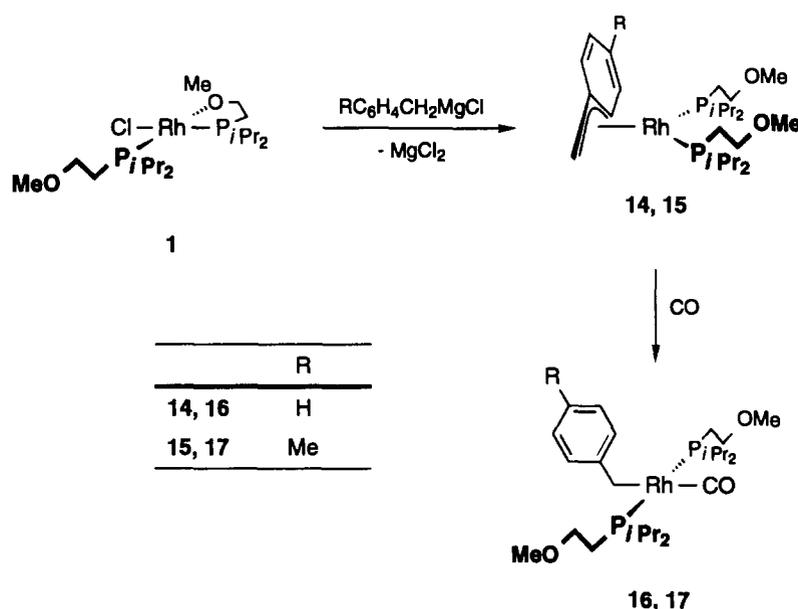
Erfolg. Setzt man eine Lösung von **4** in Toluol bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit einer äquimolaren Menge  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  um, so kann zwar eine graduelle Farbänderung von Hellgelb nach Gelborange beobachtet werden, doch gelingt die Isolierung eines stabilen, durch  $\text{HCl}$ -Abspaltung aus **4** entstandenen Reaktionsprodukts nicht. Beim Einleiten von  $\text{CO}$  in die nach Zugabe von  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  erhaltene Lösung bildet sich die Alkynyl(carbonyl)-Verbindung **13** (Schema 5), die mit 65% Ausbeute in Form gelber, luftempfindlicher Kristalle isoliert wird. Sie ordnet sich mit ihren Eigenschaften und ihrer Struktur in die Reihe anderer Alkynyl(carbonyl)rhodium(I)-Komplexe des Typs  $\text{trans}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})(\text{PR}'_3)_2]$  ein, die auf vergleichbarem [15] oder etwas unterschiedlichem Weg [12,16] synthetisiert wurden.

### 3. Darstellung und Reaktionen der $\eta^3$ -Benzyl-Verbindungen $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{PX})_2]$ ( $\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ )

Ähnlich wie  $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]$  [17] eignet sich auch der monomere Komplex **1** zur Synthese von  $\eta^3$ -Benzylrhodium(I)-Verbindungen. Wir waren an diesen nicht nur aufgrund ihrer erwarteten Reaktivität gegenüber CH-aciden Substraten, sondern auch wegen ihrer Moleküldynamik und der Möglichkeit der Umlagerung in einen stabilen  $\eta^1$ -Benzyl-Komplex  $\text{trans}[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-R})(\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\kappa^2(P,O)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$  (vergleichbar in der Struktur mit dem aus **4** und  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  vermutlich primär entstehenden Alkynylkomplex) interessiert.

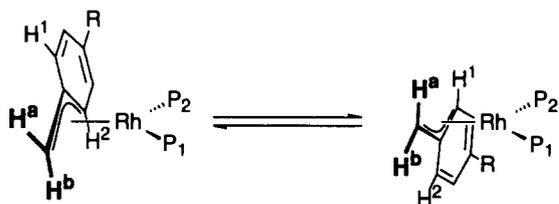
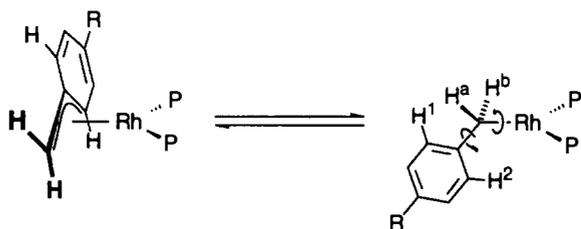
Die Umsetzung von **1** mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$  bzw.  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{MgCl}$  in THF/Ether führt zu den erwarteten Verbindungen **14** und **15** mit einer Ausbeute von 60–65% (siehe Schema 6). Die gelben Feststoffe sind äußerst oxidationsempfindlich und selbst unter Argon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nur wenige Stunden stabil. Ihre Zusammensetzung ist elementaranalytisch gesichert. Aus den NMR-Daten von **14** und **15** geht schlüssig hervor, daß die beiden Komplexe in Lösung bei Raumtemperatur nur einer suprafacialen, nicht jedoch wie die Verbindungen  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  [18] einer suprafacialen und einer antarafacialen Umlagerung unterliegen. Ihr dynamisches Verhalten entspricht damit demjenigen des Chelatkomplexes  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\kappa^2(P,P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}^i\text{Pr}_2)]$  [19]. Da bei der in Schema 7 skizzierten suprafacialen Umlagerung das betreffende Molekül in beiden Anordnungen keine Spiegelebene besitzt, sind die Phosphoratome inäquivalent und ergeben im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts-von-Dubletts. Wir ordnen dasjenige bei  $\delta$  48.50 (**14**) bzw. 48.62 (**15**), das die größere Rh-P-Kopplung zeigt, dem in *trans*-Stellung zur  $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -Einheit stehenden Phosphorkern  $\text{P}_1$  und demzufolge das zweite Signal bei  $\delta$  36.98 (**14**) bzw. 36.63 (**15**) dem Phosphorkern  $\text{P}_2$  zu. Eine entsprechende Zuordnung wurde von Spencer et al. auch für den strukturverwandten kationischen Platinkomplex  $[\text{Pt}(\eta^3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)(\kappa^2(P,P)\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}^t\text{Bu}_2)]^+$  getroffen [20].

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **14** und **15** zeigen einen Signalsatz für die Protonen  $\text{H}_1$  und  $\text{H}_2$  und einen weiteren für die Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  und bestätigen damit, daß nur eine suprafaciale Umlagerung stattfindet. Die Aufspaltung des Signals der Methylenprotonen  $\text{H}_a$  und



Schema 6.

## Suprafaciale Umlagerung

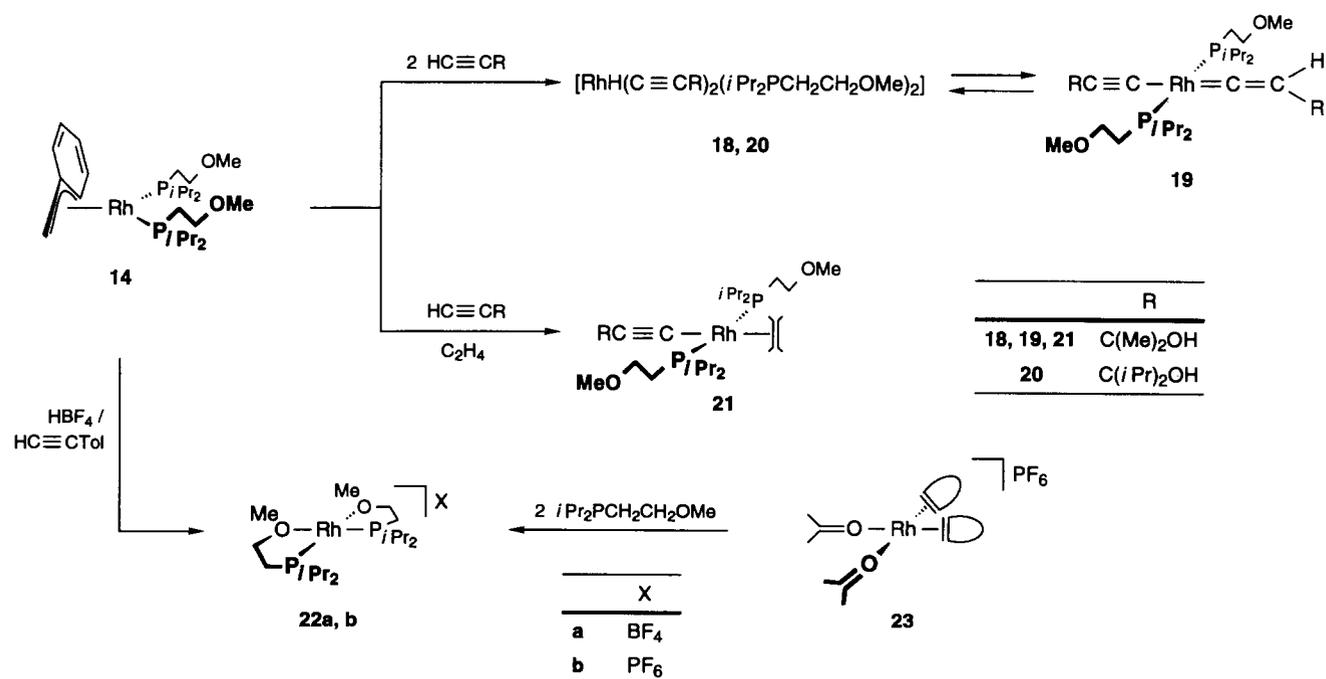
Antarafaciale Umlagerung ( $\pi$ - $\sigma$ )Schema 7. (P =  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ; R = H, Me)

$H_b$  in ein Dublett (wahrscheinlich durch Kopplung mit dem *trans*-ständigen Phosphorkern) ändert sich auch beim Erwärmen der Lösung auf  $80^\circ\text{C}$  nicht; es ist lediglich eine geringe Signalverbreiterung festzustellen. Ähnliches beobachtet man auch in den Tieftemperaturspektren, die bis  $-95^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden. Bei

einem Einfrieren der Moleküldynamik wie im Fall von  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2]$  [18] würden alle im Raumtemperaturspektrum auftretenden Signale doppelt erscheinen, was jedoch nicht festzustellen ist. Der Austausch von  $\text{P}^1\text{Pr}_3$  gegen  $^1\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  bewirkt also, daß die suprafaciale Umlagerung des betreffenden  $\eta^3$ -Benzylrhodium(I)-Komplexes selbst bei tiefer Temperatur noch schnell ist, während die antarafaciale Umlagerung auch bei höherer Temperatur nicht eintritt.

Bei Einwirkung von CO auf die Verbindungen **14** und **15** findet eine  $\eta^3/\eta^1$ -Umlagerung der Benzylgruppierung statt und es entstehen die quadratisch-planar konfigurierten Komplexe **16** und **17**. Bei ihnen handelt es sich um leuchtend gelbe, oxidationsempfindliche Feststoffe, die in allen gängigen organischen Solventien gut löslich sind. Ihre spektroskopischen Daten entsprechen denen der schon früher beschriebenen  $\eta^1$ -Benzyl(carbonyl)-Verbindungen *trans*- $[\text{Ir}(\eta^1\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  [21] und *trans*- $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{P}^1\text{Pr}_3)_2]$  [18] und lassen an dem in Schema 6 angegebenen Strukturvorschlag keinen Zweifel.

Die Reaktion von **14** mit einer äquimolaren Menge von  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{Me})_2\text{OH}$  führt nicht zu einem einheitlichen Produkt. Wir hatten erwartet, daß sich im einleitenden Schritt ähnlich wie bei der Umsetzung mit CO ein  $\eta^1$ -Benzyl(alkin)-Komplex der Zusammensetzung *trans*- $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{HC}\equiv\text{CR})(\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{OMe})_2]$  bildet, der nach intramolekularer Abspaltung von Toluol die Alkinylverbindung  $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$  ergibt. Das Experiment zeigt jedoch, daß für



Schema 8.

einen vollständigen Umsatz von **14** zwei Äquivalente des Alkinols notwendig sind und dann zwei isomere Produkte entstehen. Laut  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren handelt es sich dabei um die Komplexe **18** und **19**, die in einem Verhältnis von 3:1 vorliegen. Beim Rühren des Produktgemisches in  $\text{NEt}_3$  oder auf photochemischem Wege kann das Produktverhältnis von **18/19** nach 1:3 verschoben werden. Bemerkenswert ist, daß beim Stehenlassen der Lösung in Benzol eine Rückisomerisierung bis zu einem Verhältnis der beiden Isomere von 1:1 stattfindet. Die Anreicherung oder Isolierung einer der beiden Verbindungen ist allerdings nicht möglich.

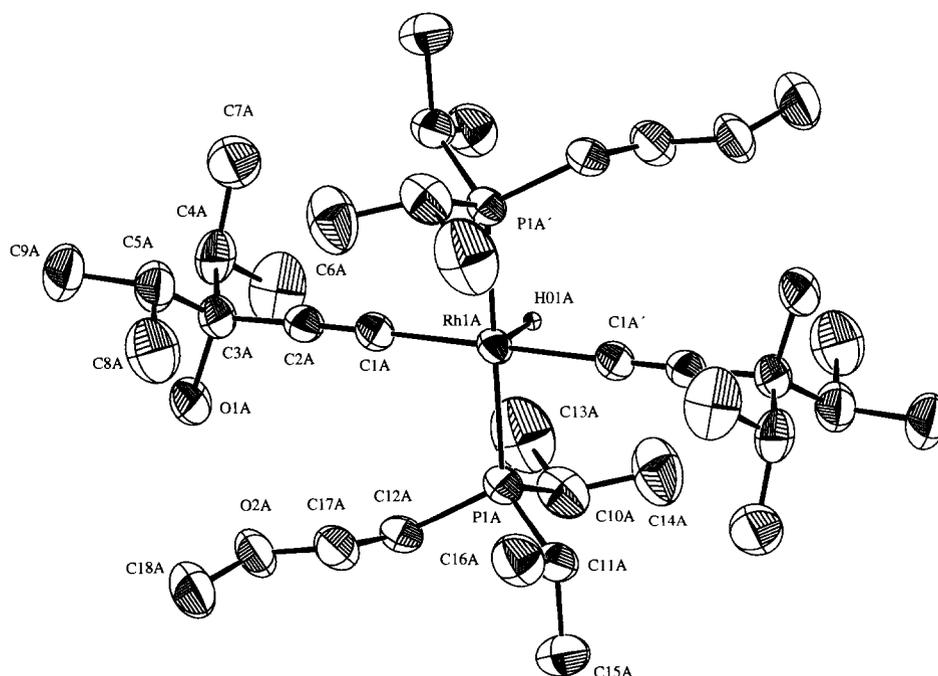
Auf bereits beschriebenen Erfahrungen aufbauend [13,15], sollte man mit dem sterisch anspruchsvoller substituierten Alkinol  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{iPr})_2\text{OH}$  eine höhere Stabilität der Bis(alkinyl)hydridorhodium(III)-Verbindung erwarten. Tatsächlich entsteht bei der Umsetzung von **14** mit 2 Äquivalenten  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{iPr})_2\text{OH}$  mit 93% Ausbeute der Komplex  $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{iPr})_2\text{OH})_2(\text{iPr}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$  (**20**), welcher auch in  $\text{NEt}_3$  oder bei Bestrahlung nicht in den isomeren Alkinyl(vinyliden)-Komplex umgelagert werden kann. Im IR-Spektrum von **20** (KBr oder  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) findet man bei  $1090\text{ cm}^{-1}$  eine Bande für die antisymmetrische  $\text{C}_2\text{O}$ -Streckschwingung [22] des freien und bei  $1040\text{ cm}^{-1}$  des koordinierten Phosphinoethers. Unter Berücksichtigung der weiteren spektroskopischen Daten sollte **20** somit in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzen, bei der die Phosphane abwechselnd  $\kappa(\text{P})$  und  $\kappa^2(\text{P},\text{O})$  an das Metallzentrum gebunden sind.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von **20** (Standardabweichungen in Klammern); **A** und **B** beziehen sich auf die zwei voneinander unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle

|               |          |               |          |
|---------------|----------|---------------|----------|
| Rh1A–P1A      | 2.320(2) | C1A–C2A       | 1.206(7) |
| Rh1B–P1B      | 2.317(2) | C1B–C2B       | 1.206(7) |
| Rh1A–C1A      | 2.027(6) | C2A–C3A       | 1.474(7) |
| Rh1B–C1B      | 2.016(5) | C2B–C3B       | 1.486(7) |
| O1A–C3A       | 1.448(6) | (Rh1A–H01A)   | 1.54(3)  |
| O1B–C3B       | 1.448(6) | (Rh1B–H01B)   | 1.57(3)  |
| C1–Rh–C1'     | 180.0    | C1A–C2A–C3A   | 178.5(5) |
| P1–Rh–P1'     | 180.0    | C1B–C2B–C3B   | 178.8(6) |
| C1A–Rh1A–P1A  | 91.0(2)  | P1A–Rh1A–H01A | 83.0(4)  |
| C1B–Rh1B–P1B  | 89.6(2)  | P1B–Rh1B–H01B | 86.72(4) |
| C1A'–Rh1A–P1A | 89.0(2)  | C1A–Rh1A–H01A | 90.0(4)  |
| C1B'–Rh1B–P1B | 90.4(2)  | C1B–Rh1B–H01B | 96.0(4)  |
| Rh1A–C1A–C2A  | 179.4(5) |               |          |
| Rh1B–C1B–C2B  | 178.2(5) |               |          |

Im Kristall liegt **20** überraschenderweise als fünffach koordinierte Rhodium(III)-Verbindung vor, d.h. keiner der Phosphinoetherliganden ist chelatartig gebunden. Es zeigt sich, daß in der asymmetrischen Einheit zwei voneinander unabhängige Moleküle **A** und **B** vorhanden sind, wobei sich beide Rhodiumatome auf kristallographischen Symmetriezentren befinden. Die Bindungsabstände und -winkel (siehe Tabelle 1) sind in beiden Molekülen nahezu identisch. Wie das ZORTEP-Diagramm (Abb. 1) deutlich macht, bilden die Atome P1, P1', C1 und C1' die Basis einer quadratischen Pyramide, in deren apikaler Position das Wasserstoffatom plaziert ist. Aus den schon genannten Symmetriegründen ergeben sich Winkel  $\text{C–Rh–C}'$  und  $\text{P–Rh–P}'$  von  $180^\circ$ .

Abb. 1. ZORTEP-Plot der Molekülstruktur von **20**.

Die Position des zwangsläufig fehlgeordneten Hydridliganden (H01A und H01B) wurde in einer Fourier-Analyse ermittelt und anschließend mit fixiertem Rh–H-Abstand (1.54 Å) sowie fixiertem Temperaturfaktor [ $U(\text{H01}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{Rh})$ ] verfeinert. Die Rh1–C1–C2-Einheit ist mit einem Winkel von  $179.4(5)^\circ$  (A) bzw.  $178.2(5)^\circ$  (B) nahezu linear. In der Alkynyl-Einheit sind die Abstände im typischen Bereich von Rh–C-Einfach- bzw. C≡C-Dreifachbindungen und korrelieren gut mit denen anderer Alkynyl(hydrido)- [23–25] und Bis(alkynyl)hydrido-Komplexe [26].

Unter Ethenatmosphäre kann **14** mit genau einem Äquivalent  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Me})_2\text{OH}$  zur vollständigen Reaktion gebracht werden. Man erhält den Alkynyl(ethen)-Komplex *trans*-[Rh(C≡C–C(Me)<sub>2</sub>OH)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] (**21**) als sehr oxidationsempfindliches Öl, das noch geringfügig verunreinigt ist und sich beim Versuch der chromatographischen Reinigung zersetzt. Neben den Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **21** für die Phosphanliganden erscheint bei δ 1.70 ein Singulett für die Methylprotonen der Alkynylgruppierung. Das charakteristische Signal bei δ 3.12 in Form eines Dublett-von-Tripletts kann dem side-on-kordinierten Ethenliganden zugeordnet werden, dessen äquivalente Protonen sowohl eine Kopplung mit den Phosphorkernen [ $J(\text{PH})$  3.6 Hz] als auch mit dem Metallzentrum [ $J(\text{RhH})$  1.5 Hz] aufweisen und den in Schema 8 gezeigten Strukturvorschlag bestätigen [9a,15,27].

Die Isolierung eines kationischen Vinylidenrhodium-Komplexes mit einer *trans*-Anordnung des Vinylidenliganden und der Methoxygruppe eines Phosphinoethers gelang uns ausgehend von **14** nicht. Bei der in Analogie zur Darstellung von [Rh(=C=CHR)(py)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> [28] versuchten Protonierung von **14** in Gegenwart von  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Me})_2\text{OH}$  entsteht nicht die erwartete Verbindung [Rh(=C=CHC(Me)<sub>2</sub>OH)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)(κ<sup>2</sup>(P,O)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)]BF<sub>4</sub>, sondern der erstmals von uns [7] und inzwischen auch von Lindner et al. [29] beschriebene Komplex **22a** (siehe Schema 8). Eine dem erwarteten Produkt entsprechende Iridiumverbindung [IrC=C=CHCO<sub>2</sub>Me)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)(κ<sup>2</sup>(P,O)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)]SbF<sub>6</sub> ist bekannt und wurde auch strukturell charakterisiert [30].

Alternativ und auf sehr einfachem Wege erhält man das PF<sub>6</sub>-Salz **22b** durch Umsetzung von *cis*-[Rh(OCMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (**23**) mit 2 Äquivalenten <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe. Der Komplex **23** ist seinerseits sehr leicht durch Reaktion von [RhCl(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit AgPF<sub>6</sub> in Aceton zugänglich. Aufgrund der spektroskopischen Daten nehmen wir an, daß in **23** jeder der Cyclooctenliganden *trans*-ständig zu einem Acetonmolekül ist und das Komplexkation damit eine ähnliche Struktur wie die Cycloocta-1.5-dien-Verbindung [C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Rh(OCMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [31] besitzt.

## 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturvorschrift [6] hergestellt; die verwendeten Alkine waren entweder Handelsprodukte der Firmen ABCR, Aldrich bzw. Merck oder stammten von anderen Mitgliedern des Arbeitskreises. Die Bestimmung der Zersetzungspunkte erfolgte durch DTA; Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan. Für NMR-Messungen dienten die Geräte Bruker AC 200 und Bruker AMX 400; für IR-Messungen die Geräte Perkin-Elmer 397 und 1420.

### 4.1. Synthese von *trans*-[RhCl(HC≡CC(Ph)<sub>2</sub>OH)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] (**2**)

Eine Suspension von 94 mg (0.19 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 40 mg (0.19 mmol)  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})_2\text{OH}$  versetzt, wobei eine spontane Farbänderung von Orange nach Hellgelb zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird sofort im Vakuum entfernt, der verbleibende gelbe, oxidationsempfindliche Feststoff mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 108 mg (81%); Schmp.  $42^\circ\text{C}$  (Zers.). Die Substanz muß unterhalb  $0^\circ\text{C}$  aufbewahrt werden, da sonst eine ziemlich rasche Isomerisierung eintritt. (Gef.: C, 56.35; H, 8.02. C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh ber.: C, 56.70; H, 7.79%). IR (KBr):  $\nu(\equiv\text{CH})$  3100,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1830,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, frei}}$  1120 cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 81.0 MHz): δ 24.40 (d,  $J(\text{RhP})$  115.8 Hz).

### 4.2. Umwandlung von **2** in [RhH(C≡CC(Ph)<sub>2</sub>OH)Cl(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)(κ<sup>2</sup>(P,O)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)] (**3**)

Beim Aufbewahren einer festen Probe von **2** bei Raumtemperatur unter Argon tritt nach ca. 10 min eine graduelle Farbaufhellung ein. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß außer **3** auch bereits der Komplex **5** entstanden ist. **3**: IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2060,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, frei}}$  1130,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, koord}}$  1060 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ  $-23.35$  (dt,  $J(\text{RhH})$  30.7,  $J(\text{PH})$  13.6 Hz, RhH). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 81.0 MHz): δ 44.24 (d,  $J(\text{RhP})$  99.3 Hz).

### 4.3. Synthese von [RhH(C≡CC(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH)Cl(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)(κ<sup>2</sup>(P,O)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)] (**4**)

Eine Suspension von 91 mg (0.19 mmol) in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 26 mg (0.19 mmol, 30 μl)  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Pr})_2\text{OH}$  versetzt und 30 min gerührt, wobei eine Farbänderung von Orange nach Gelb zu beobachten ist. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, löst den Rückstand in 1 ml Pentan und kühlt die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$ . Es bilden sich hell-

gelbe, mäßig oxidationsempfindliche Kristalle, die mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 78 mg (65%); Schmp. 54°C (Zers.), (Gef.: C, 51.32; H, 9.69.  $C_{27}H_{58}ClO_3P_2Rh$  ber.: C, 51.39; H, 9.62%). IR (KBr):  $\nu(OH)$  3400,  $\nu(C\equiv C)$  2110,  $\nu(COC)_{\text{asym, frei}}$  1110,  $\nu(COC)_{\text{asym, koord}}$  1040  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  3.65 (m,  $CH_2O$ ), 3.23 (s,  $OCH_3$ ), 2.66 (m,  $PCH_2$ ), 2.07 und 2.00 (m,  $CHCH_3$  und  $PCHCH_3$ ), 1.28 (dvt,  $N$  14.4,  $J(HH)$  7.2 Hz,  $PCHCH_3$ ), 1.26 (dvt,  $N$  12.9,  $J(HH)$  6.4 Hz,  $PCHCH_3$ ), 1.19 (d,  $J(HH)$  6.4 Hz,  $CHCH_3$ ), 1.15 (d,  $J(HH)$  6.7 Hz,  $CHCH_3$ ), -23.50 (dt,  $J(RhH)$  30.8,  $J(PH)$  14.0 Hz,  $RhH$ ); Signal von  $OH$  nicht beobachtet;  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ , 162.0 MHz):  $\delta$  42.43 (d,  $J(RhP)$  100.3 Hz).

#### 4.4. Synthese von *trans*-[ $RhCl(=C=CHC(Ph)_2OH)(\kappa(P)-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)_2$ ] (5)

Eine Suspension von 117 mg (0.24 mmol) **1** in 10 ml  $NEt_3$  wird bei Raumtemperatur mit 50 mg (0.24 mmol)  $HC\equiv CC(Ph)_2OH$  versetzt, wobei eine sofortige Farbänderung von Orange nach Grünviolett zu beobachten ist. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in 1 ml Pentan gelöst und die Lösung auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Es bilden sich grüne, oxidationsempfindliche Kristalle, die von der überstehenden Lösung abgetrennt, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 117 mg (70%); Schmp.  $86^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 56.46; H, 7.90.  $C_{33}H_{54}ClO_3P_2Rh$  ber.: C, 56.70; H 7.79%). IR (KBr):  $\nu(OH)$  3360,  $\nu(C=C)$  1648,  $\nu(COC)_{\text{asym, frei}}$  1105  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 400 MHz): 7.30 (m,  $C_6H_5$ ), 3.72 (m,  $CH_2O$ ), 2.99 (s,  $OCH_3$ ), 2.39 (m,  $PCHCH_3$ ), 2.27 (m,  $PCH_2$ ), 1.27 (dvt,  $N$  15.1,  $J(HH)$  7.1 Hz,  $PCHCH_3$ ), 1.12 (dvt,  $N$  13.7,  $J(HH)$  7.0 Hz,  $PCHCH_3$ ); Signal des  $=CH$ -Protons vermutlich von Signalen der  $PCHCH_3$ -Protonen verdeckt; Signal von  $OH$  nicht beobachtet.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  287.34 (dt,  $J(RhC)$  60.0,  $J(PC)$  16.6 Hz,  $=C=CH$ ), 149.77 (s, *ipso*-C von  $C_6H_5$ ), 128.05, 126.78, 126.10 (jeweils s,  $C_6H_5$ ), 118.24 (dt,  $J(RhC)$  15.6,  $J(PC)$  6.2 Hz,  $=C=CH$ ), 69.72 (vt,  $N$  5.8 Hz,  $OCH_2$ ), 69.24 (s,  $CPh_2OH$ ), 57.68 (s,  $OCH_3$ ), 24.28 (vt,  $N$  23.0 Hz,  $PCHCH_3$ ), 21.40 (vt,  $N$  20.5 Hz,  $PCH_2$ ), 20.16 und 18.79 (beides s,  $PCHCH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ , 162.0 MHz):  $\delta$  32.75 (d,  $J(RhP)$  135.6 Hz).

#### 4.5. Versuch der photochemischen Umlagerung von **4** in *trans*-[ $RhCl(=C=CHC(^iPr)_2OH)(\kappa(P)-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)_2$ ] (6)

Eine Lösung von 100 mg (0.16 mmol) **4** in 2 ml  $C_6D_6$  wird 12 h mit einer Quecksilberdampfampe Osram HBO 500 W bestrahlt. Dabei tritt eine Farbände-

rung von Gelb nach Tiefrot ein. Laut  $^{31}P$ -NMR-Spektrum liegen die Verbindungen **6** und **4** im Verhältnis 9/1 vor. Eine vollständige Isomerisierung von **4** zu **6** findet auch bei längerer Bestrahlungsdauer nicht statt. Charakteristische NMR-Daten für **6**:  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  290.29 (dt,  $J(RhC)$  57.8,  $J(PC)$  16.6 Hz,  $=C=CH$ ), 107.09 (dt,  $J(RhC)$  16.7,  $J(PC)$  6.2 Hz,  $=C=CH$ ).  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ , 162.0 MHz):  $\delta$  30.33 (d,  $J(RhP)$  137.4 Hz). - Läßt man die nach der Bestrahlung erhaltene Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur stehen, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren **4** und **6** ein; das Verhältnis beträgt 3/7.

#### 4.6. Synthese von *trans*-[ $RhCl(=C=CH^iBu)(\kappa(P)-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)_2$ ] (7)

Eine Suspension von 117 mg (0.24 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 20 mg (0.24 mmol, 31  $\mu$ l)  $HC\equiv C^iBu$  versetzt, wobei innerhalb weniger Minuten eine Farbänderung von Orange nach Rotviolett zu beobachten ist. Nach 30 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand so aufgearbeitet, wie für **5** beschrieben. Man erhält violette, mäßig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 102 mg (75%); Schmp.  $51^\circ C$ . (Gef.: C, 50.79; H, 9.48.  $C_{24}H_{52}ClO_2P_2Rh$  ber.: C, 50.31; H, 9.15%). IR (KBr):  $\nu(C=C)$  1645,  $\nu(COC)_{\text{asym, frei}}$  1120  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 400 MHz):  $\delta$  3.77 (m,  $CH_2O$ ), 3.15 (s,  $OCH_3$ ), 2.51 (m,  $PCHCH_3$ ), 2.44 (m,  $PCH_2$ ), 1.34 (dvt,  $N$  15.5,  $J(HH)$  7.1 Hz,  $PCHCH_3$ ), 1.19 (dvt,  $N$  13.6,  $J(HH)$  7.1 Hz,  $PCHCH_3$ ), 1.11 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 0.15 (dt,  $J(PH)$  3.3,  $J(RhH)$  1.0 Hz,  $=C=CH$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  292.60 (dt,  $J(RhC)$  57.7,  $J(PC)$  16.5 Hz,  $=C=CH$ ), 118.40 (dt,  $J(RhC)$  15.4,  $J(PC)$  6.4 Hz,  $=C=CH$ ), 69.81 (s, br,  $OCH_2$ ), 58.13 (s,  $OCH_3$ ), 32.36 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 25.33 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 24.22 (vt,  $N$  22.8 Hz,  $PCHCH_3$ ), 21.59 (vt,  $N$  19.9 Hz,  $PCH_2$ ), 20.21 und 18.93 (beides s,  $PCHCH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ , 162.0 MHz):  $\delta$  30.78 (d,  $J(RhP)$  137.4 Hz).

#### 4.7. Synthese von *trans*-[ $RhCl(=C=CHC_6H_4-4-CH_3)(\kappa(P)-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)_2$ ] (8)

Analog wie für **7** beschrieben, ausgehend von 158 mg (0.32 mmol) **1** und 37 mg (0.32 mmol, 41  $\mu$ l)  $HC\equiv CC_6H_4-4-CH_3$ . Der nach Abziehen des Solvens erhaltene ölige Rückstand wird in 1 ml Pentan gelöst und die Lösung an  $Al_2O_3$  (neutral, Aktiv. Stufe V, Säulenhöhe 1 cm) mit einem 1/1-Gemisch von Aceton und Pentan chromatographiert. Aus dem violetten Eluat isoliert man nach Abziehen des Solvens ein violettes Öl, das auch nach längerem Aufbewahren bei  $-78^\circ C$  nicht kristallisiert. Ausbeute 135 mg (70%). (Gef.: C, 53.82; H, 8.18.  $C_{27}H_{50}ClO_2P_2Rh$  ber.: C, 53.43; H, 8.30%). IR ( $C_6H_6$ ):  $\nu(C=C)$  1640,  $\nu(COC)_{\text{asym, frei}}$  1120  $cm^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  7.04 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 3.78 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.10 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.40 (m,  $\text{PCH}_2$  und  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.12 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1.69 (t, br,  $J(\text{PH})$  3.1,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 1.31 (dvt,  $N$  15.2,  $J(\text{HH})$  7.1 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.16 (dvt,  $N$  13.9,  $J(\text{HH})$  7.1 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  298.54 (dt,  $J(\text{RhC})$  57.9,  $J(\text{PC})$  17.2 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 134.65, 129.42, 125.63 und 121.77 (jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 111.95 (dt,  $J(\text{RhC})$  15.5,  $J(\text{PC})$  6.5 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 69.78 (vt,  $N$  4.6 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 58.00 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 23.29 (vt,  $N$  23.3 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 21.79 (vt,  $N$  20.1 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 21.00 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 20.11 und 18.87 (beides s,  $\text{PCHCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta$  33.11 (d,  $J(\text{RhP})$  135.1 Hz).

#### 4.8. Synthese von *trans*-[ $\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHCH}(\text{Ph})\text{OH})$ -( $\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) $_2$ ] (9)

Analog wie für **8** beschrieben, ausgehend von 98 mg (0.20 mmol) **1** und 26 mg (0.20 mmol)  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{Ph})\text{OH}$ . Man erhält ein violettes Öl. Ausbeute 89 mg (71%). (Gef.: C, 52.50; H, 8.00.  $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{ClO}_3\text{P}_2\text{Rh}$  ber.: C, 52.05; H, 8.09%). IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{OH})$  3425,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1645,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym.frei}}$  1105  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  7.30 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.87 (d,  $J(\text{HH})$  9.5 Hz,  $\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$ ), 3.82 und 3.72 (jeweils m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.10 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.54 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.42 (m,  $\text{PCH}_2$  und  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.24 (m,  $\text{PCH}_2$ ), 1.30 (dvt,  $N$  14.7,  $J(\text{HH})$  7.2 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.26 (dvt,  $N$  15.2,  $J(\text{HH})$  7.1 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.12 (dvt,  $N$  14.2,  $J(\text{HH})$  6.9 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.08 (dvt,  $N$  13.7,  $J(\text{HH})$  7.0 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ); Signal des  $=\text{CH}$ -Protons vermutlich von Signalen der  $\text{PCHCH}_3$ -Protonen verdeckt; Signal von  $\text{OH}$  nicht beobachtet.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  289.44 (dt,  $J(\text{RhC})$  57.6,  $J(\text{PC})$  16.5 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 145.58 (s, *ipso*-C von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.43, 127.50, 126.30 (jeweils s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 112.61 (dt,  $J(\text{RhC})$  15.8,  $J(\text{PC})$  6.1 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 69.94 (vt,  $N$  6.9 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 61.52 (s,  $\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}$ ), 58.09 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 24.71 (vt,  $N$  23.7 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 23.42 (vt,  $N$  23.1 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 21.00 (vt,  $N$  20.6,  $\text{PCH}_2$ ), 20.44, 19.88, 18.95 und 17.97 (s,  $\text{PCHCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta$  33.65 (d,  $J(\text{RhP})$  131.2 Hz).

#### 4.9. Synthese von *trans*-[ $\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})_2\text{OH})$ -( $\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) $_2$ ] (10)

Eine Suspension von 116 mg (0.24 mmol) **1** in 10 ml  $\text{N}\ddot{\text{E}}\text{t}_3$  wird bei Raumtemperatur mit 20 mg (0.24 mmol, 23  $\mu\text{l}$ )  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Me})_2\text{OH}$  versetzt, wobei eine sofortige Farbänderung von Orange nach Rotviolett eintritt. Nach 30 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand aufgearbeitet wie für **5** beschrieben. Man isoliert violette, mäßig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 124 mg (90%); Schmp. 58°C (Zers.). (Gef.: C, 48.22; H, 9.12.  $\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{ClO}_3\text{P}_2\text{Rh}$  ber.: C, 48.05; H, 8.77%). IR (KBr):  $\nu(\text{OH})$  3460,  $\nu(\text{C}=\text{C})$

1652,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym.frei}}$  1110  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  3.70 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.10 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.46 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.31 (m,  $\text{PCH}_2$ ), 1.44 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (dvt,  $N$  15.3,  $J(\text{HH})$  7.2 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.10 (dvt,  $N$  13.7,  $J(\text{HH})$  7.0 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 0.51 (t, br,  $J(\text{PH})$  3.3 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ); Signal von  $\text{OH}$  nicht beobachtet.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  290.99 (dt,  $J(\text{RhC})$  58.1,  $J(\text{PC})$  16.5 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 118.21 (dt,  $J(\text{RhC})$  15.2,  $J(\text{PC})$  6.1 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 69.50 (vt,  $N$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 62.58 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 58.08 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 32.25 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.25 (vt,  $N$  23.1 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 21.51 (vt,  $N$  20.0 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 20.36 und 18.79 (beides s,  $\text{PCHCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta$  31.66 (d,  $J(\text{RhP})$  136.8 Hz).

#### 4.10. Synthese von *trans*-[ $\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ -( $\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) $_2$ ] (11)

Eine Lösung von 135 mg (0.23 mmol) **10** in 10 ml Hexan wird bei Raumtemperatur mit einem Tropfen  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt, was zu einer graduellen Farbänderung von Rotviolett nach Grünviolett führt. Nach 10 min Rühren engt man die Lösung im Vakuum auf ca. 1 ml ein und kühlt das Konzentrat auf  $-78^\circ\text{C}$ . Es bilden sich violette Kristalle, die von der überstehenden Lösung abgetrennt, mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 78 mg (60%); Schmp. 68°C (Zers.). (Gef.: C, 49.95; H, 8.59.  $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Rh}$  ber.: C, 49.60; H, 8.69%). IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1640 (br),  $\nu(\text{COC})_{\text{asym.frei}}$  1110  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  4.60 und 4.15 (jeweils br, je ein H von  $=\text{CH}_2$ ), 3.72 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.13 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.42 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 2.36 (m,  $\text{PCH}_2$ ), 1.84 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ), 1.40 (t, br,  $J(\text{PH})$  3.2 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 1.27 (dvt,  $N$  15.2,  $J(\text{HH})$  7.2 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.15 (dvt,  $N$  13.9,  $J(\text{HH})$  7.0 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  297.25 (dt,  $J(\text{RhC})$  58.4,  $J(\text{PC})$  16.8 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 127.89 (t,  $J(\text{PC})$  2.9 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ), 114.74 (dt,  $J(\text{RhC})$  15.3,  $J(\text{PC})$  6.1 Hz,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 106.54 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ), 69.73 (vt,  $N$  5.4 Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 58.01 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 24.34 (vt,  $N$  23.2 Hz,  $\text{PCHCH}_3$ ), 22.89 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ), 21.83 (vt,  $N$  20.1 Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 20.06 und 18.88 (beides s,  $\text{PCHCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 162.0 MHz):  $\delta$  32.09 (d,  $J(\text{RhP})$  131.1 Hz).

#### 4.11. Synthese von *trans*-[ $\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)$ -( $\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) $_2$ ] (12)

Eine Lösung von 90 mg (0.13 mmol) **5** in 10 ml Hexan wird mit einer Spatelspitze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer, Aktiv. Stufe I) versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt eine Farbänderung von Grünviolett nach Tieforange ein. Die Reaktionslösung wird filtriert, der Filtrerrückstand zweimal mit je 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der Rückstand

wird aufgearbeitet wie für **11** beschrieben. Man isoliert schwarze Kristalle. Ausbeute 63 mg (72%); Schmp. 69°C (Zers.). (Gef.: C, 57.90; H, 7.30. C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>ClO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh ber.: C, 58.20; H, 7.70%). IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  1863,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, frei}}$  1115 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  7.36 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.80 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.05 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.59 (m, PCH<sub>2</sub>), 2.52 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.29 (dvt, N 13.5, J(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.22 (dvt, N 15.2, J(HH) 7.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  244.01 (dt, J(RhC) 15.6, J(PC) 7.3 Hz, Rh=C=C=C), 223.00 (dt, J(RhC) 64.3, J(PC) 17.9 Hz, Rh=C=C=C), 154.31 (s, Rh=C=C=C), 143.29 (s, ipso-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.90, 127.31, 123.89 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 69.50 (vt, N 5.8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 57.45 (s, OCH<sub>3</sub>), 24.43 (vt, N 23.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 21.50 (vt, N 20.5 Hz, PCH<sub>2</sub>), 20.21 und 18.87 (beides s, PCHCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz):  $\delta$  27.75 (d, J(RhP) 130.9 Hz).

#### 4.12. Synthese von *trans*-[Rh(C≡CC(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH)(CO)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] (**13**)

Eine Lösung von 101 mg (0.16 mmol) **4** in 10 ml Pentan wird bei -40°C mit 29 mg (0.16 mmol) Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] versetzt. Anschließend leitet man ca. 1 min CO ein und rührt 20 min bei Raumtemperatur. Die hellgelbe Reaktionslösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird erneut in 1 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Nach 12 h Stehenlassen bilden sich gelbe Kristalle, die mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 65 mg (65%); Schmp. 53°C (Zers.). (Gef.: C, 54.30; H, 9.52. C<sub>28</sub>H<sub>57</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Rh ber.: C, 54.02; H, 9.23%). IR (KBr):  $\nu(\text{OH})$  3465,  $\nu(\text{CO})$  1945,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, frei}}$  1125 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  3.82 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.17 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.39 (m, PCH<sub>2</sub>), 2.11 (m, CHCH<sub>3</sub> und PCHCH<sub>3</sub>), 1.28 und 1.26 (jeweils d, J(HH) 6.7 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.22 (dvt, N 15.4, J(HH) 7.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.14 (dvt, N 14.1, J(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>); Signal von OH nicht beobachtet. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  194.68 (dt, J(RhC) 57.6, J(PC) 14.4 Hz, RhCO), 120.84 (dt, J(RhC) 11.8, J(PC) 3.2 Hz, Rh-C≡C), 114.34 (dt, J(RhC) 41.4, J(PC) 21.2 Hz, Rh-C≡C), 77.65 (s, C(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>OH), 70.40 (vt, N 9.1 Hz, OCH<sub>2</sub>), 58.25 (s, OCH<sub>3</sub>), 35.45 (s, CHCH<sub>3</sub>), 24.49 (vt, N 24.3 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 24.43 (vt, N 22.5 Hz, PCH<sub>2</sub>), 20.00 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 18.96 (s, PCHCH<sub>3</sub> und CHCH<sub>3</sub>), 17.42 (s, CHCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz):  $\delta$  41.23 (d, J(RhP) 128.8 Hz).

#### 4.13. Synthese von *trans*-[Rh(η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] (**14**)

Eine Lösung von 123 mg (0.25 mmol) **1** in 15 ml THF wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0.5 ml

einer 0.48 M Lösung (0.26 mmol) von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>MgCl in OEt<sub>2</sub> versetzt, was zu einer Farbvertiefung von Orangerot nach Tiefrot führt. Nach 10 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in 1 ml Methanol gelöst und die Lösung 15 h auf -78°C gekühlt. Es bilden sich orangefarbene, sehr luftempfindliche Kristalle, die nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 85 mg (62%); Schmp. 36°C (Zers.). (Gef.: C, 54.79; H, 8.90. C<sub>25</sub>H<sub>49</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh ber.: C, 54.94; H, 9.04%). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  6.54 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.66 und 3.49 (beides m, CH<sub>2</sub>O), 3.15 und 3.13 (beides s, OCH<sub>3</sub>), 2.18 (m, PCH<sub>2</sub>), 2.01 (d, J(PH) 6.4 Hz, CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 2.00 (m, PCHCH<sub>3</sub> und PCH<sub>2</sub>), 1.17 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.20 (dd, J(PH) 14.8, J(HH) 7.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.10 (dd, J(PH) 13.0, J(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.01 (dd, J(PH) 12.6, J(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 0.97 (dd, J(PH) 15.3, J(HH) 7.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>); für Zuordnung der Protonen H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> siehe Schema 7. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz):  $\delta$  48.50 (dd, J(RhP) 262.6, J(PP') 21.1 Hz, P), 36.98 (dd, J(RhP') 176.9, J(PP') 21.1 Hz, P').

#### 4.14. Synthese von [Rh(η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub>)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] (**15**)

Analog wie für **14** beschrieben, ausgehend von 123 mg (0.25 mmol) **1** und 0.5 ml einer 0.52 M Lösung (0.26 mmol) von 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>MgCl in OEt<sub>2</sub>. Man isoliert einen gelben Feststoff. Ausbeute 84 mg (60%); Schmp. 39°C (Zers.). (Gef.: C, 55.45; H, 8.43. C<sub>26</sub>H<sub>51</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh ber.: C, 55.71; H, 9.17%). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  6.49 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.62 und 3.48 (beides m, CH<sub>2</sub>O), 3.16 und 3.13 (beides s, OCH<sub>3</sub>), 2.18 (m, PCH<sub>2</sub>), 2.08 (d, J(RhH) 1.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1.99 (d, J(PH) 5.8 Hz, CH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 1.98 (m, PCHCH<sub>3</sub> und PCH<sub>2</sub>), 1.70 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.22 (dd, J(PH) 14.8, J(HH) 7.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.12 (dd, J(PH) 12.9, J(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.02 (dd, J(PH) 12.1, J(HH) 7.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 0.99 (dd, J(PH) 14.4, J(HH) 7.2 Hz, PCHCH<sub>3</sub>); für Zuordnung der Protonen H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> siehe Schema 7. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz):  $\delta$  48.62 (dd, J(RhP) 263.9, J(PP') 20.2 Hz, P), 36.63 (dd, J(RhP') 177.2, J(PP') 20.2 Hz, P').

#### 4.15. Synthese von *trans*-[Rh(η<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CO)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] (**16**)

Durch eine Lösung von 109 mg (0.20 mmol) **14** in 15 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 30 s CO geleitet, was zu einem Farbwechsel von Rotorange nach Hellgelb führt. Nach 20 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 1 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Es bilden

sich hellgelbe, luftempfindliche Kristalle, die von der überstehenden Lösung abgetrennt, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 86 mg (75%); Schmp. 53°C (Zers.). (Gef.: C, 54.15; H, 8.61. C<sub>26</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh ber.: C, 54.36; H, 8.60%). IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\nu(\text{CO})$  1935,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, frei}}$  1110 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  7.22 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.67 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.14 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.11–2.00 (m, PCHCH<sub>3</sub>, PCH<sub>2</sub> und RhCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.18 (dvt, *N* 13.6, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.09 (dvt, *N* 13.1, *J*(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  193.10 (dt, *J*(RhC) 57.5, *J*(PC) 14.6 Hz, CO), 154.73 (s, *ipso*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.75, 127.50 und 122.11 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 70.04 (s, br, OCH<sub>2</sub>), 58.12 (s, OCH<sub>3</sub>), 26.24 (vt, *N* 21.6 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 23.03 (vt, *N* 17.6 Hz, PCH<sub>2</sub>), 19.74 und 18.95 (beides s, PCHCH<sub>3</sub>); Signal von RhCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> konnte nicht lokalisiert werden. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz):  $\delta$  36.75 (d, *J*(RhP) 145.3 Hz).

#### 4.16. Synthese von *trans*-[Rh( $\eta^1$ -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub>)(CO)( $\kappa$ (P)-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] *(17)*

Analog wie für **16** beschrieben, ausgehend von 112 mg (0.20 mmol) **15** und CO. Man isoliert hellgelbe, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 85 mg (72%); Schmp. 43°C (Zers.). (Gef.: C, 55.06; H, 8.88. C<sub>27</sub>H<sub>51</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh ber.: C, 55.10; H, 8.73%). IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\nu(\text{CO})$  1925,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, frei}}$  1110 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  7.20 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.68 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.14 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13–2.00 (m, PCHCH<sub>3</sub>, PCH<sub>2</sub> und RhCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R), 1.19 (dvt, *N* 14.4, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.10 (dvt, *N* 13.4, *J*(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  193.17 (dt, *J*(RhC) 56.6, *J*(PC) 15.2 Hz, CO), 151.11, 130.87, 129.25 und 128.73 (jeweils s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 70.03 (s, br, OCH<sub>2</sub>), 58.09 (s, OCH<sub>3</sub>), 26.20 (vt, *N* 22.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 23.00 (vt, *N* 17.4 Hz, PCH<sub>2</sub>), 21.04 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 19.73 und 18.95 (beides s, PCHCH<sub>3</sub>); Signal von RhCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> konnte nicht lokalisiert werden. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz):  $\delta$  36.79 (d, *J*(RhP) 146.2 Hz).

#### 4.17. Reaktion von [Rh( $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)( $\kappa$ (P)-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] *(14)* mit HC≡CC(Me)<sub>2</sub>OH

Eine Lösung von 104 mg (0.19 mmol) **14** in 10 ml Pentan wird bei -40°C mit 32 mg (0.38 mmol, 36  $\mu$ l) HC≡CC(Me)<sub>2</sub>OH versetzt. Es ist eine Farbänderung von Rotorange nach Grün zu beobachten. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zeigen sofort aufgenommene <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren das Vorliegen der Verbindungen [RhH(C≡CC(Me)<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OMe)<sub>2</sub>] *(18)* und *trans*-[Rh(C≡CC(Me)<sub>2</sub>OH)(=C=CHC(Me)<sub>2</sub>OH)( $\kappa$ (P)-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] *(19)* im

Verhältnis 3 : 1. Rührt man die Reaktionsmischung aus **18** und **19** 1 h bei Raumtemperatur in 5 ml NEt<sub>3</sub> und nimmt nach Entfernen des Lösungsmittels erneut <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren auf, so liegt das Verhältnis von **18** : **19** bei 1 : 3. Das gleiche Verhältnis erreicht man durch 6 h Bestrahlung des Reaktionsansatzes in 2 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit einer Quecksilberdampfampe Osram HBO 500 W. Eine vollständige Isomerisierung von **18** zu **19** findet in keinem Fall statt. Charakteristische NMR-Daten für **18**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  3.69 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.21 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.43 (m, PCH<sub>2</sub>), 2.36 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 1.64 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (dvt, *N* 15.2, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.14 (dvt, *N* 13.5, *J*(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), -23.89 (dt, *J*(RhH) 27.0, *J*(PH) 12.0 Hz, RhH); Signal von OH nicht beobachtet. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz):  $\delta$  47.55 (dd, *J*(RhP) 99.6 Hz). Charakteristische NMR-Daten für **19**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  3.80 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.12 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.51 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 2.02 (m, PCH<sub>2</sub>), 1.64 und 1.50 (beides s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (dvt, *N* 15.3, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.23 (dvt, *N* 14.6, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 0.54 (t, br, *J*(PH) 3.6 Hz, RhH); Signal von OH nicht beobachtet. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz):  $\delta$  36.30 (d, *J*(RhP) 136.3 Hz). Läßt man die nach der Bestrahlung erhaltene Lösung 1 Tag bei Raumtemperatur stehen, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren **18** und **19** ein; das Verhältnis beträgt 1/1.

#### 4.18. Synthese von [RhH(C≡CC(<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] *(20)*

Eine Lösung von 97 mg (0.14 mmol) **14** in 10 ml Diethylether wird bei -40°C mit 39 mg (0.28 mmol, 47  $\mu$ l) HC≡CC(<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>OH versetzt. Es ist eine Farbänderung von Rotorange nach Gelb zu beobachten. Nach 20 min Rühren unter Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 1 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Es bilden sich hellgelbe, mäßig luftempfindliche Kristalle, die von der überstehenden Lösung abgetrennt, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 96 mg (93%); Schmp. 78°C (Zers.). (Gef.: C, 58.99; H, 10.11. C<sub>36</sub>H<sub>73</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Rh ber.: C, 58.84; H, 10.01%). IR (KBr):  $\nu(\text{OH})$  3400,  $\nu(\text{RhH})$  2168,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2077,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, frei}}$  1090,  $\nu(\text{COC})_{\text{asym, koord}}$  1040 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  3.66 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.21 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.61 (m, PCH<sub>2</sub>), 2.05 (m, PCHCH<sub>3</sub>), 2.02 (sept, *J*(HH) 6.8 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.24 (dvt, *N* 14.4, *J*(HH) 6.7 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.22 (dvt, *N* 11.8, *J*(HH) 6.5 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.20 (d, *J*(HH) 7.2 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.19 (d, *J*(HH) 6.6 Hz, CHCH<sub>3</sub>), -24.29 (dt, *J*(RhH) 34.8, *J*(PH) 14.0 Hz, RhH). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  111.69 (d, *J*(RhC) 9.1 Hz, Rh-C≡CR), 107.24 (dt, *J*(RhC) 34.2, *J*(PC) 16.1, Rh-C≡C), 78.06 (s, C(<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>OH), 70.88 (vt, *N* 5.8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 59.94 (s,

OCH<sub>3</sub>), 35.48 (s, CHCH<sub>3</sub>), 25.20 (vt, *N* 26.5 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 23.15 (vt, *N* 20.9 Hz, PCH<sub>2</sub>), 19.55 (s, PCHCH<sub>3</sub>), 18.95 (s, PCHCH<sub>3</sub> und CHCH<sub>3</sub>), 17.46 (s, CHCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz): δ 46.63 (d, *J*(RhP) 100.6 Hz).

#### 4.19. Synthese von *trans*-[Rh(C≡CC(Me)<sub>2</sub>OH)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>]**(21)**

Eine Lösung von 104 mg (0.19 mmol) **14** in 6 ml Aceton wird unter Ethenatmosphäre bei -40°C mit 16 mg (0.19 mmol, 18 μl) HC≡CCMe<sub>2</sub>OH versetzt. Die Lösung wird 15 min bei einem Ethenüberdruck von 1.5 atm gerührt, wobei eine graduelle Farbänderung von Rotorange nach Orange zu beobachten ist. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein orangefarbenes, luftempfindliches Öl, das neben **21** noch geringe Mengen an Nebenprodukten enthält. Versuche zur Reinigung durch Chromatographie oder Umkristallisation führten vorwiegend zur Zersetzung. Spektroskopische Daten von **21**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 3.75 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.17 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.12 (dt, *J*(PH) 3.6 *J*(RhH) 1.5 Hz, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.10 (m, PCHCH<sub>3</sub> und PCH<sub>2</sub>), 1.70 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.23 (dvt, *N* 14.4, *J*(HH) 7.0 Hz, PCHCH<sub>3</sub>), 1.14 (dvt, *N* 13.0, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH<sub>3</sub>); Signal von OH nicht beobachtet. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162.0 MHz): δ 31.40 (d, *J*(RhP) 125.8 Hz).

#### 4.20. Reaktion von [Rh(η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>]**(14)** mit HC≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub> und HBF<sub>4</sub>

Eine Lösung von 97 mg (0.14 mmol) **14** in 10 ml OEt<sub>2</sub> wird bei -40°C zuerst mit 22 mg (0.19 mmol, 24 μl) HC≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub> und danach tropfenweise mit einer Lösung von HBF<sub>4</sub> in OEt<sub>2</sub> versetzt. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Laut <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum handelt es sich um die Verbindung *cis*-[Rh(κ<sup>2</sup>(P,O)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>]**BF<sub>4</sub>** [7].

#### 4.21. Synthese von *cis*-[Rh(OCMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>]**PF<sub>6</sub>** (**23**)

Eine Suspension von 404 mg (0.56 mmol) [RhCl(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 30 ml Aceton wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 276 mg (1.09 mmol) AgPF<sub>6</sub> und 2 ml Aceton versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch noch 10 min gerührt, das gebildete AgCl durch Filtration abgetrennt und das Filtrat im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt. Nach Zugabe von OEt<sub>2</sub> erhält man einen gelben feinkristallinen Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 471 mg (74%); Zers. Pkt. 68°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ = 80 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. (Gef.: C, 44.98; H, 6.61.

C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>PrH ber.: C, 45.21; H, 6.90%). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 200 MHz): δ 2.97 (m, =CH von C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>), 2.42 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.25, 1.62 und 1.42 (jeweils m, CH<sub>2</sub> von C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>).

#### 4.22. Reaktion von *cis*-[Rh(OCMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>]**PF<sub>6</sub>** (**23**) mit <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe

Eine Lösung von 90 mg (0.15 mmol) **23** in 10 ml Aceton wird mit 54 mg (0.31 mmol, 58 μl)

Tabelle 2  
Atomkoordinaten von **20** mit Standardabweichungen<sup>a</sup>

|        | x        | y        | z        | U(eq)  |
|--------|----------|----------|----------|--------|
| Rh(1A) | 0        | 0        | 0        | 34(1)  |
| Rh(1B) | -5000    | 0        | -5000    | 33(1)  |
| P(1A)  | -131(1)  | 1188(1)  | 504(1)   | 41(1)  |
| P(1B)  | -5274(1) | 1064(1)  | -5779(1) | 35(1)  |
| O(1A)  | -3082(2) | 32(2)    | 1789(3)  | 63(1)  |
| O(2A)  | -2819(2) | 1351(2)  | 826(3)   | 60(1)  |
| O(1B)  | -7832(3) | -1708(2) | -5659(2) | 61(1)  |
| O(2B)  | -2736(2) | 1776(2)  | -6166(2) | 52(1)  |
| C(1A)  | -1146(4) | -288(3)  | 636(3)   | 40(1)  |
| C(2A)  | -1830(4) | -454(3)  | 1013(3)  | 41(1)  |
| C(3A)  | -2671(4) | -636(3)  | 1480(4)  | 46(1)  |
| C(4A)  | -2472(4) | -1088(4) | 2314(4)  | 58(2)  |
| C(5A)  | -3339(4) | -1025(3) | 844(4)   | 59(2)  |
| C(6A)  | -1814(5) | -687(5)  | 2930(4)  | 95(3)  |
| C(7A)  | -2113(5) | -1842(4) | 2127(5)  | 82(2)  |
| C(8A)  | -3577(5) | -541(4)  | 55(5)    | 86(2)  |
| C(9A)  | -4207(4) | -1271(4) | 1301(5)  | 81(2)  |
| C(10A) | 596(4)   | 1398(4)  | 1471(4)  | 62(2)  |
| C(11A) | 173(4)   | 1874(3)  | -316(4)  | 49(2)  |
| C(12A) | -1237(3) | 1446(3)  | 937(4)   | 47(1)  |
| C(13A) | 382(5)   | 897(5)   | 2244(5)  | 110(3) |
| C(14A) | 1594(4)  | 1372(4)  | 1265(5)  | 89(2)  |
| C(15A) | 95(5)    | 2669(3)  | -13(5)   | 74(2)  |
| C(16A) | -321(4)  | 1749(4)  | -1185(4) | 69(2)  |
| C(17A) | -2017(4) | 1419(3)  | 307(4)   | 54(2)  |
| C(18A) | -3611(4) | 1521(4)  | 349(5)   | 82(2)  |
| C(1B)  | -6126(4) | -440(3)  | -5531(3) | 41(1)  |
| C(2B)  | -6803(4) | -715(3)  | -5828(3) | 45(1)  |
| C(3B)  | -7636(4) | -1066(3) | -6178(3) | 48(1)  |
| C(4B)  | -7479(4) | -1334(4) | -7120(4) | 63(2)  |
| C(5B)  | -8435(4) | -527(3)  | -6104(4) | 57(2)  |
| C(6B)  | -7392(5) | -719(4)  | -7792(4) | 82(2)  |
| C(7B)  | -6675(5) | -1842(4) | -7180(5) | 90(2)  |
| C(8B)  | -8613(4) | -309(4)  | -5151(4) | 78(2)  |
| C(9B)  | -9309(4) | -807(4)  | -6518(4) | 86(2)  |
| C(10B) | -5737(3) | 934(3)   | -6905(3) | 42(1)  |
| C(11B) | -6087(4) | 1683(3)  | -5251(4) | 51(2)  |
| C(12B) | -4296(3) | 1668(3)  | -5892(3) | 44(1)  |
| C(13B) | -5200(4) | 366(3)   | -7418(4) | 55(2)  |
| C(14B) | -5837(5) | 1638(3)  | -7434(4) | 74(2)  |
| C(15B) | -7047(4) | 1388(4)  | -5261(5) | 86(2)  |
| C(16B) | -5779(5) | 1875(4)  | -4309(5) | 99(3)  |
| C(17B) | -3511(3) | 1365(3)  | -6408(3) | 46(1)  |
| C(18B) | -2009(4) | 1625(4)  | -6743(4) | 67(2)  |

<sup>a</sup> Atomkoordinaten (×10<sup>4</sup>) und equiv. isotrope Temperaturfaktoren (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>). Die Temperaturfaktoren U(eq) der anisotrop verfeinerten Atome sind wie folgt definiert: U<sub>equiv</sub> = (1/3)Σ<sub>j</sub>[U<sub>ij</sub>a<sub>j</sub><sup>\*</sup>a<sub>j</sub><sup>\*</sup>A<sub>i</sub>A<sub>j</sub>], wobei A die realen und a<sup>\*</sup> die reziproken Achsenlängen sind.

$^1\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingengt und nach Zugabe von 20 ml  $\text{OEt}_2$  zu dem Konzentrat ein gelber Niederschlag gefällt. Dieser wird nach Filtration, Waschen mit Ether und Trocknen im Vakuum durch Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten als *cis*- $[\text{Rh}(\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-}^1\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$  [7] identifiziert.

#### 4.23. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 20

Kristalle aus Diethylether; Kristallgröße  $0.08 \times 0.1 \times 0.3$  mm; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 14.805(13)$ ,  $b = 18.366(5)$ ,  $c = 15.156(13)$  Å,  $\beta = 90.39(5)^\circ$ ,  $V = 4121(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.18$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  für Mo  $K_\alpha = 5.1$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.70930$  Å, Graphitmonochromator, Zirkon-Filter (Faktor 16.4), Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega/\theta$ -scan, Meßbereich max.  $2\theta = 46^\circ$ , gemessene Reflexe 5975, unabhängige Reflexe 5719 [ $R(\text{int}) = 0.0295$ ], beobachtete Reflexe 3564 [ $I > 2\sigma(I)$ ]; Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome (für Atomkoordinaten siehe Tabelle 2) durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Position der Wasserstoffatome berechnet und nach der Riding-Methode verfeinert, Position der fehlgeordneten Hydrid-Wasserstoffatome in einer Fourier-Analyse ermittelt und anschließend unter Abstandfixierung (1.54(3) Å) sowie Fixierung der Temperaturfaktoren unter Berücksichtigung der Besetzungszahl 0.5 verfeinert (SHELXL-93 [a]); Lp-Korrektur, Zerfallskorrektur; verfeinerte Parameter 415;  $R$  [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0382$ ,  $wR_2 = 0.0776$ ;  $R$  [all data]:  $R_1 = 0.0988$ ,  $wR_2 = 0.1069$ ; Restelektronendichte  $+0.494/-0.305$  eÅ<sup>-3</sup>; Goodness-of-fit auf  $F^2$  1.141. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58991, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau M.L. Schäfer und Herrn B. Stempfle für NMR-Messungen, Frau U. Neumann, Frau A. Burger und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen und Frau R. Schedl für DTA-Messungen. Der Degussa AG sind wir für wertvolle Chemikalienspenden zu besonderem Dank verpflichtet.

#### Literatur

- [1] J. Wolf, R. Lass, M. Manger und H. Werner, *Organometallics*, 14 (1995), 2649.
- [2] Übersichten: (a) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 40 (1992) 435; (b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 475 (1994) 45.
- [3] (a) F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406; (b) A. Höhn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 255.
- [4] H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 722.
- [5] H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1438.
- [6] H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E.M. Peters, L. Walz und H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1548.
- [7] H. Werner, A. Hampp und B. Windmüller, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 169.
- [8] W. Wolfsberger, W. Burkart, S. Bauer, A. Hampp, J. Wolf und H. Werner, *Z. Naturforsch., Teil B*, 49 (1994) 1659.
- [9] (a) A. Hampp, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1992; (b) G. Henig, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, 1993; (c) A. Stark, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1994; (d) B. Weber, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1995.
- [10] P. Schwab und H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 3415.
- [11] M. Schulz und H. Werner, *Organometallics*, 11 (1992) 2790.
- [12] F. Kukla und H. Werner, *Inorg. Chim. Acta*, 235 (1995) 253.
- [13] H. Werner, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf und N. Mahr, *Organometallics*, 13 (1994) 2721.
- [14] H. Werner und T. Rappert, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 669.
- [15] T. Rappert, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1992.
- [16] M. Schäfer, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1994.
- [17] (a) Isolierung: H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1988) 395; (b) Kristallstruktur: P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1927.
- [18] H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg und J. Wolf, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 27.
- [19] M.D. Fryzuk, D.H. McConville und S.J. Rettig, *Organometallics*, 9 (1990) 1359.
- [20] L.E. Craswell, S.A. Litster, A.D. Redhouse und J.L. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) C35.
- [21] L. Dahlenburg, F. Mirzaei und A. Yardimcioglu, *Z. Naturforsch., Teil B*, 37 (1982) 310.
- [22] R.S.P. Coutts, R.L. Martin und P.C. Wailes, *Aust. J. Chem.*, 24 (1971) 2533.
- [23] (a) C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini, J.A. Ramirez, A. Vacca und F. Zanobini, *Organometallics*, 8 (1989) 2179; (b) C. Bianchini, C. Mealli, M. Peruzzini, F. Vizza und F. Zanobini, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) C53.
- [24] P. Chow, D. Zargarian, N.J. Taylor und T.B. Marder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1545.
- [25] T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Organometallics*, 11 (1992) 4256.
- [26] (a) H. Werner, M. Baum, D. Schneider und B. Windmüller, *Organometallics*, 13 (1994) 1089; (b) N. Mahr, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1994.
- [27] (a) M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 476 (1994) 85; (b) M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 485 (1995) 85.
- [28] O. Nürnberg und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 460 (1993) 163.

- [29] E. Lindner, Q. Wang, H.A. Mayer und A. Bader, *J. Organomet. Chem.*, 458 (1993) 229.
- [30] H. Werner, M. Schulz und B. Windmüller, *Organometallics*, 14 (1995) im Druck.
- [31] R.R. Schrock und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3089.
- [32] G.M. Sheldrick, "SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement", Universität Göttingen, 1993.