

# Untersuchungen zum elektronischen Einfluß von Organoliganden XIV<sup>1</sup> Synthese und Charakterisierung von Organorhodoximen mit ungesättigten C<sub>3</sub>-Liganden

Dirk Steinborn<sup>\*</sup>, Lin Yang, A.M. Ahmed Aisa

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle, Germany

Eingegangen 16 Februar 1996; in revidierter Form den 14 Mai 1996

## Abstract

[Rh]<sup>-</sup> ([Rh] = [Rh(dmgH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]; dmgH<sub>2</sub> = dimethylglyoxime), prepared by reduction of [Rh(dmgH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl] with NaBH<sub>4</sub> in methanolic KOH, reacts with *cis/trans*-XCH=CHCH<sub>2</sub>X (X = Cl, Br) to give the  $\sigma$ -allyl complexes *cis/trans*-[Rh]-CH<sub>2</sub>CH=CHX (X = Cl: 2a/b; X = Br: 3a/b) and *cis/trans*-[Rh]-CH<sub>2</sub>CH=CHOMe (4a/b). Propargyl halides react with [Rh]<sup>-</sup> to give [Rh]-CH<sub>2</sub>C≡CH (6) as well as [Rh]-CH=C=CH<sub>2</sub> (7a) and [Rh]-C≡CMe (8). 7a isomerizes to give 8. In contrast, the dimethyl substituted propargyl chloride HC≡CCMe<sub>2</sub>Cl (9) reacts with [Rh]<sup>-</sup> to give [Rh]-CH=C=CMe<sub>2</sub> (7b) exclusively. The addition of [Rh]<sup>-</sup> on HC≡CCH<sub>2</sub>OH (10a) and on HC≡CCH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub> (10b) does not proceed regioselectively as the formation of [Rh]-CH=CHCH<sub>2</sub>OH (11a) and [Rh]-C(CH<sub>2</sub>OH)=CH<sub>2</sub> (11b) show. [Rh]<sup>-</sup> reacts with HC≡CCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (13) under addition on the C2 atom and C-Si bond cleavage to give [Rh]-CMe=CH<sub>2</sub> (14).

All compounds were characterized by <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy. With the coupling constant <sup>1</sup>J(<sup>103</sup>Rh,<sup>31</sup>P) as a measure, the following trend in the *trans* influence of organo ligands was obtained: alkyl ≥ phenyl ~ vinyl > allyl > allenyl > alkinyl ~ propargyl.

## Zusammenfassung

[Rh]<sup>-</sup> ([Rh] = [Rh(dmgH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)], dmgH<sub>2</sub> = Dimethylglyoxim), hergestellt durch Reduktion von [Rh(dmgH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl] mit NaBH<sub>4</sub> in methanolischer KOH, reagiert mit *cis/trans*-XCH=CHCH<sub>2</sub>X (X = Cl, Br) zu den  $\sigma$ -Allylkomplexen *cis/trans*-[Rh]-CH<sub>2</sub>CH=CHX (X = Cl: 2a/b; X = Br: 3a/b) und zu *cis/trans*-[Rh]-CH<sub>2</sub>CH=CHOMe (4a/b). Propargylhalogenide setzen sich mit [Rh]<sup>-</sup> zu [Rh]-CH<sub>2</sub>C≡CH (6) sowie zu [Rh]-CH=C=CH<sub>2</sub> (7a) und zu [Rh]-C≡CMe (8) um. 7a isomerisiert zu 8. Das dimethylsubstituierte Propargylchlorid HC≡CCMe<sub>2</sub>Cl (9) reagiert dagegen mit [Rh]<sup>-</sup> ausschließlich unter Bildung von [Rh]-CH=C=CMe<sub>2</sub> (7b). Die Addition von [Rh]<sup>-</sup> an HC≡CCH<sub>2</sub>OH (10a) und an HC≡CCH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub> (10b) erfolgt nicht regioselektiv wie die Bildung von [Rh]-CH=CHCH<sub>2</sub>OH (11a) und von [Rh]-C(CH<sub>2</sub>OH)=CH<sub>2</sub> (11b) belegt. HC≡CCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (13) setzt sich mit [Rh]<sup>-</sup> unter ausschließlicher Addition an das C2-Atom und C-Si-Bindungsspaltung zu [Rh]-CMe=CH<sub>2</sub> (14) um.

Alle Verbindungen sind <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Mit der Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(<sup>103</sup>Rh,<sup>31</sup>P) als Maß ergibt sich für den *trans*-Einfluß der Organoliganden der folgende Trend: Alkyl ≥ Phenyl ~ Vinyl > Allyl > Allenyl > Alkinyl ~ Propargyl.

**Keywords:** Rhodium; Organorhodoximes; Nuclear magnetic resonance; *Trans* influence; Allyl; Allenyl

## 1. Einleitung

Stabilität und Reaktivität von Metallkomplexen werden maßgeblich durch gegenseitige elektronische Wech-

selwirkungen der Liganden beeinflusst, die sich besonders ausgeprägt im *trans*-Einfluß und -Effekt manifestieren [2]. Es ist gut bekannt, daß Organoliganden im allgemeinen einen hohen *trans*-Einfluß aufweisen [3]. Weniger gut untersucht ist, wie der *trans*-Einfluß von der Natur der Organoliganden abhängt [4].

Organorhodoxime [Rh(dmgH)<sub>2</sub>(L)R] (R =  $\sigma$ -Organoligand, L = axiale Base) mit einem Phosphin als

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

<sup>1</sup> XIII. Mitteilung siehe Lit. [1].

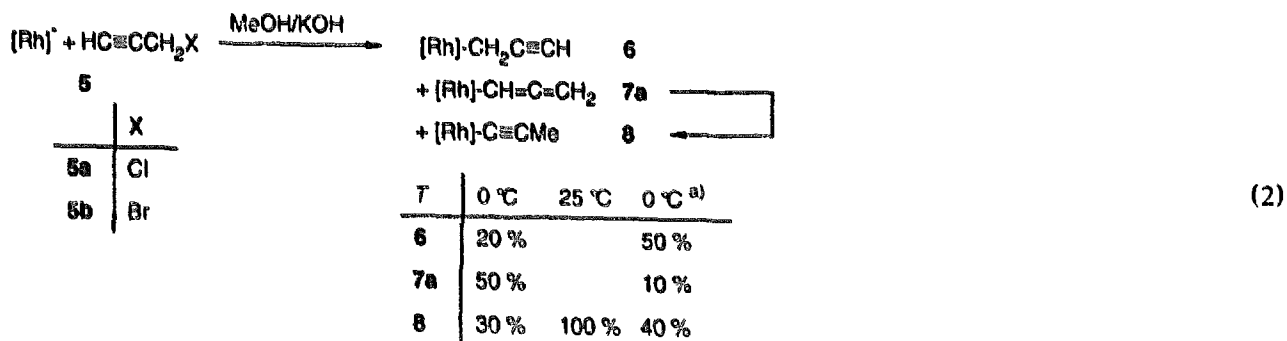
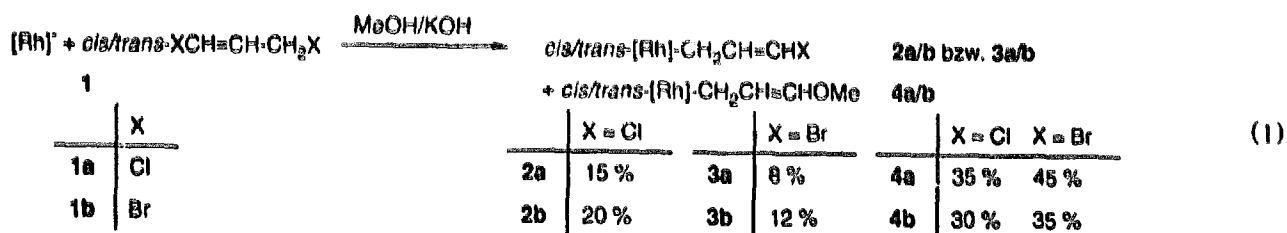
axialer Base L eignen sich besonders zur Ermittlung des *trans*-Einflusses von Organoliganden. Sie sind bei breiter Variation des Organoliganden präparativ zugänglich, und mit den Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  steht eine geeignete Meßgröße zur Verfügung [5,6].

Ungesättigte Organylliganden mit drei C-Atomen zeichnen sich durch eine große Vielfalt aus und werden zweckmäßig nach dem Hybridzustand ihres Donororbitals klassifiziert ( $sp^3$ :  $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ;  $sp^2$ :  $-\text{CH}=\text{CHMe}$ ,  $-\text{CMe}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ;  $sp$ :  $-\text{C}\equiv\text{CMe}$ ). Das zunehmende Interesse an derartigen Organometallkomplexen wird in mehreren Zusammenfassungen aus neuerer Zeit dokumentiert [7]. In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung von Rhodoximen mit funktionalisierten Allyl- und Propenylliganden sowie Propargyl- und Allenylliganden berichtet.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Synthese und Reaktivität

$[\text{Rh}]^-$ , hergestellt durch Reduktion von  $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  mit Natriumborhydrid in methanolischer Kalilauge [6,8], reagiert mit *cis/trans*- $\text{XCH}=\text{CHCH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  (**1a**),  $\text{Br}$  (**1b**)) gemäß Gl. (1)



<sup>a)</sup> Überschuß an 5, siehe Text.

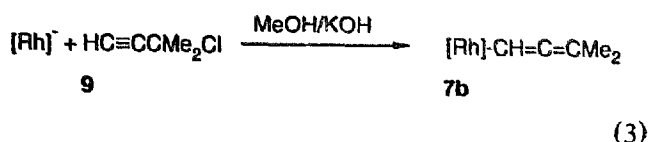
unter oxidativer Addition<sup>2</sup> zu einem Gemisch von funktionalisierten Allylverbindungen. Das Verhältnis von *cis*- und *trans*-Produkten entspricht dem in den Ausgangsverbindungen **1**. Die Bildung der 3-Methoxyprop-2-enyl-Derivate **4a/b** ist offensichtlich die Folge einer nucleophilen Substitution des vinylichen Halogens durch Methoxid. Der höhere Gehalt an **4a/b** bei Verwendung von 1,3-Dibrompropen (**1b**) als Ausgangsverbindung steht mit der leichteren Substituierbarkeit von Brom in Übereinstimmung.

Setzt man  $[\text{Rh}]^-$  mit Propargylchlorid (**5a**) oder -bromid (**5b**) bei 0 °C um, so bildet sich der Propargyl- (**6**), der Allenyl- (**7a**) und der Prop-1-ynyl-komplex (**8**), vgl. Gl. (2). Die gleiche Umsetzung bei Raumtemperatur führt ausschließlich zu **8**. In einem separaten Experiment ist gezeigt worden, daß sich **7a** in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig in **8** umwandelt. Andererseits konnte keine Isomerisierung von **6** selbst in Anwesenheit von überschüssigem  $[\text{Rh}]^-$  (50 °C, 3 d) nachgewiesen werden. Im Falle analoger Cobaloxime findet eine Isomerisierung der Propargylverbindung  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]$  in den Allenylkomplex  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2]$  in Gegenwart von  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})]^-$  statt [9].

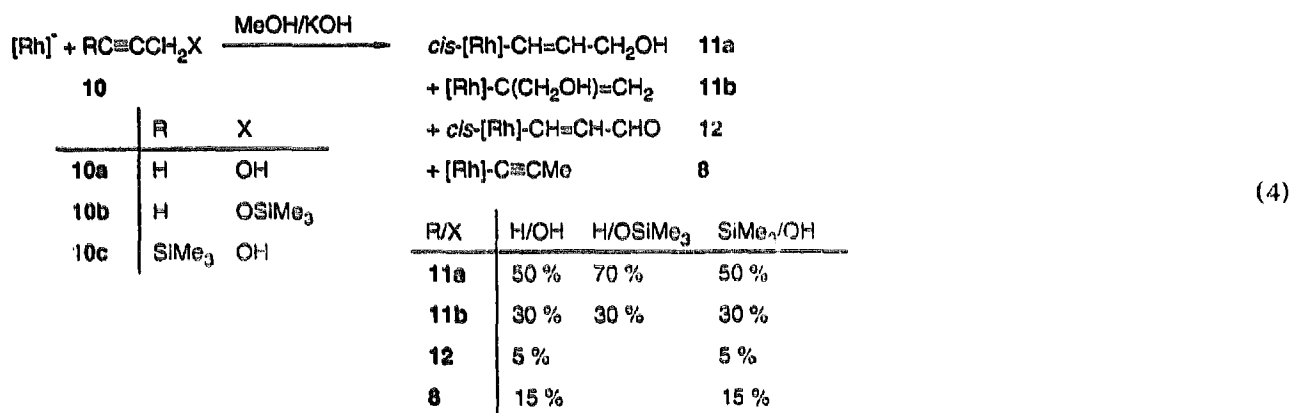
<sup>2</sup> Metallat-Organylierungen gemäß Gl. (1) können als nucleophile Substitutionen von  $\text{X}^-$  durch eine Metallbase bzw. als elektrophile Addition von  $\text{R}^+$  an eine Metallbase und — im weiteren Sinne — auch als oxidative Additionsreaktionen klassifiziert werden.

Die Reaktion zu **7a** könnte über einen 3-Halogenprop-1-enyl-Komplex ( $[\text{Rh}]\text{-CH=CH-CH}_2\text{X}$ ) als Zwischenstufe verlaufen, der in dem stark alkalischen Reaktionsmedium einer Dehydrohalogenierung unterliegt, oder im Sinne einer  $\text{S}_{\text{N}}2'$  Reaktion, wie sie bei analogen Umsetzungen von Komplexen vom Vaska Typ nachgewiesen sind [10]. Isomerisierungen von  $\sigma$ -Allenyl- zu Prop-1-ynylverbindungen (**7a**  $\rightarrow$  **8**) sind außer bei Allenyllithium- und -grignardverbindungen [11] nur wenig beschrieben. Z.B. verläuft die Deprotonierung von  $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}(\eta^2\text{-H}_2\text{C=C=CH}_2)]^+$  zu  $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}(\text{C}\equiv\text{CMe})]$  über einen  $\sigma$ -Allenylkomplex,  $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}(\text{CH=C=CH}_2)]$ , als Zwischenstufe [12].

Die Bildung der Propargylverbindung **6**, deren Anteil auf ca. 50% gesteigert werden kann, wenn zu einer Lösung von **5** bei 0°C  $[\text{Rh}]^-$  zugetropft wird, belegt, daß die oxidative Addition des Propargylhalogenids mit der nucleophilen Addition von  $[\text{Rh}]^-$  an die Dreifachbindung konkurrieren kann. Das ist nicht mehr der Fall, wenn das Halogenid sterisch abgeschirmt wird. So führt die Umsetzung von 3-Chlor-3-methylbut-1-in (**9**) zur ausschließlichen Bildung des Allenylkomplexes **7b** (Gl. (3)), der auch keiner Isomerisierung zum 3-Methylbut-1-ynyl-Komplex unterliegt. In gleicher Weise reagiert  $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})]^-$  mit  $\text{HC}\equiv\text{C-CMe}_2\text{Cl}$  [10].



Während bei den bislang beschriebenen Umsetzungen die nucleophile Addition von  $[\text{Rh}]^-$  an die Dreifachbindung streng regioselektiv am terminalen C-Atom im Sinne einer Anti-Markownikov-Hydrometallierung erfolgt, ist das bei den Umsetzungen nach Gl. (4) nicht mehr der Fall. Zu etwa 30% bildet sich auch das verzweigte Produkt **11b** unabhängig davon, ob Propargylalkohol selbst (**10a**), der silylgeschützte Alkohol **10b** oder das Trimethylalkinylsilan **10c** als Ausgangsverbindung eingesetzt wird. Wie Untersuchungen zur Reaktion von silylierten Alkinen mit  $[\text{Rh}]^-$  zeigen [1], kann bei der Umsetzung von **10c** in dem stark alkalischen Reaktionsmedium zunächst die C-Si-Bindung gespalten werden und das dabei gebildete **10a** mit  $[\text{Rh}]^-$  reagieren. In geringem Umfang erfolgt bei der Verwendung der nicht silylgeschützten Alkohole **10a** und **10c** die Bildung der Formylvinylverbindung **12** sowie des Propinylkomplexes **8**.

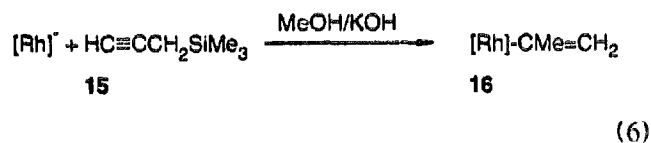


Der dimethylsubstituierte Propargylalkohol **13** mit seinem sterisch mehr abgeschirmtem C2-Atom setzt sich mit  $[\text{Rh}]^-$  deutlich langsamer (25°C; 24h) als **10a** um. Es erfolgt aber ausschließlich eine Addition an das C1-Atom zum 3-Hydroxy-3-methylbut-1-enylkomplex **14** (Gl. (5)).



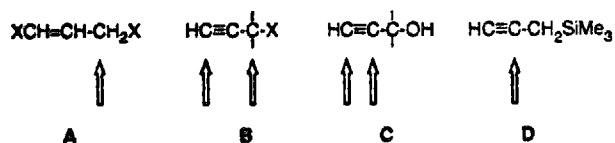
Eine ausschließliche Addition an das C2-Atom findet bei der Umsetzung von  $[\text{Rh}]^-$  mit 3-(Trimethyl-

silyl)prop-1-in (**15**) statt, die nur sehr langsam verläuft (4h, 50°C). Dabei tritt in einer bemerkenswerten C-Si-Bindungsspaltung die Bildung des Propen-2-ylkomplexes **16** ein, vgl. Gl. (6).



Die Reaktivität der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten polyfunktionellen C3-Bausteine fassen die Formelbilder A-D zusammen. Der Pfeil zeigt jeweils das C-Atom an, welches vom Rh-Nucleophil angegrif-

fen wird. Da über den Ablauf der C–Si-Bindungsspaltung bei **15** keine Untersuchungen vorliegen, kann bei **D** nicht ausgeschlossen werden, daß der primäre Angriff von  $[\text{Rh}]^-$  an einem anderen C-Atom erfolgt und **16** sich in einer anschließenden Reaktion unter Wanderung von Rh bildet.



Gemäß dem  $pK_s$  Wert 9.5 von  $[\text{Rh}]-\text{H}$  [8] liegt der Rhodium(I)-Komplex in dem stark alkalischen Reaktionsmedium (0.12 M methanolische KOH) praktisch vollständig deprotoniert als  $[\text{Rh}]^-$  vor. Dieses ist nicht nur bei den oxidativen Additionsreaktionen, die im Sinne

einer nucleophilen Substitution ( $S_N2$ ) ablaufen [13], das reagierende Teilchen, sondern auch bei den Additionsreaktionen an die Dreifachbindung. Dabei wird in allen Fällen die *trans*-Additionsregel [14] befolgt, die zu den *cis*-Produkten führt (vgl. die Gleichungen (4) und (5) sowie die in [1] beschriebenen Reaktionen).

Zusammenfassend kann festgestellt werden: (1) mit der oxidativen Addition einer allylischen C–X-Bindung kann die einer vinyllischen C–X-Bindung nicht konkurrieren (A); (2) in Propargylhalogeniden sind nucleophile und oxidative Addition Konkurrenzreaktionen (B); (3) die Regioselektivität der nucleophilen Addition bei Propargylalkoholen scheint ausgeprägt von sterischen Faktoren abzuhängen (C).

## 2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die Konstitution der in reiner Form isolierten Komplexe ist durch Elementaranalyse sowie durch NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen sicherge-

Tabelle 1  
Ausgewählte chemische Verschiebungen (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) von Organorhodoximen  $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]$

R	$\delta(^1\text{H})^a$ $^1J(\text{P,H})/{}^2J(\text{Rh,H})$	$\delta(^1\text{H}_2)$ ${}^4J(\text{P,H})/{}^3J(\text{Rh,H})$	$\delta(^1\text{H}_3)$ ${}^5J(\text{P,H})$	${}^3J(\text{H,H})^b$	$\delta(^{13}\text{C})$ ${}^1J(\text{Rh,C})/{}^2J(\text{P,C})$	$\delta(^{13}\text{C}_2)$ ${}^3J(\text{P,C})$	$\delta(^{13}\text{C}_3)$ ${}^4J(\text{P,C})$	$\delta(^{31}\text{P})$ ${}^1J(\text{Rh,P})$
<i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ (2a)	1.99 9.1/3.0	5.69(m)	5.58 2.4	9.2	27.1 19.0/75.8	125.4 13.0	111.7 8.0	10.6 70.3
<i>trans</i> - $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ (2b)	1.99 9.1/3.0	5.69(m)	5.40 3.9	12.9	31.0 19.0/74.8	128.6 10.0	110.4 11.0	11.2 70.3
<i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ (3a)	2.02 9.5/3.3	5.99(m)	5.83 3.9	6.6	24.9 20.0/76.8	123.3 13.0	112.7 7.6	10.9 68.4
<i>trans</i> - $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHBr}$ (3b)	2.02 9.5/3.3	5.90(m)	5.46 3.2	13.2	26.8 19.9/76.5	126.4 11.0	111.5 9.9	10.3 68.5
<i>cis</i> - $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHOMe}$ (4a) <sup>c</sup>	2.02 9.3/2.9	4.26(m)	5.79 3.5	5.8	31.7 18.0/73.8	144.5 9.1	110.8 8.0	10.3 67.6
<i>trans</i> - $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHOMe}$ (4b) <sup>d</sup>	2.02 9.3/2.9	4.67(m)	5.97 4.4	12.4	27.0 18.4/74.3	139.1 8.0	106.0 8.0	9.9 66.4
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (6)	2.00 11.0/2.4		1.80		39.9 18.0/64.3	61.5 <sup>e</sup> 10.0		12.8 79.4
$\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ (7a)	4.87		4.09	6.2 <sup>f</sup>	87.6 26.9/103.7	200.0	70.0	11.5 74.8
$\text{CH}=\text{C}=\text{CMe}_2$ (7b) <sup>g</sup>	4.77				87.8 25.9/102.7	194.4 3.0	93.1	10.6 70.6
$\text{C}\equiv\text{CMe}$ (8)			1.70 1.8		80.2 45.2/149.9	86.4 32.3 <sup>h</sup>	5.8	11.2 79.0
<i>cis</i> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (11a)	6.32 8.5/1.9	5.97(m)	4.01	8.5	144.5 26.4/97.7	135.3	60.4	9.5 63.0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{CH}_2$ (11b) <sup>i</sup>		5.05 <sup>j</sup> 21.4/1.5			160.2 27.9/93.8	113.6		8.5 60.9
<i>cis</i> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ (12)	7.91 5.6/2.1	6.22 22.9/2.6	9.68	10.3	— <sup>k</sup>	140.1	214.4	12.8 79.8
<i>cis</i> - $\text{CH}=\text{CH}-\text{CMe}_2\text{OH}$ (14) <sup>l</sup>	6.16 6.3/2.4	5.80 24.0/0.8		10.2	133.3 24.7/97.3	144.2	73.3	12.9 66.6
$\text{CMe}=\text{CH}_2$ (16) <sup>m</sup>		4.79 <sup>n</sup> 20.2/1.6			159.8 26.0/92.5	111.6		8.1 57.9

<sup>a</sup> Die Numerierung der Protonen folgt den Kohlenstoffatomen. <sup>b</sup> Vicinale Vinylkopplung. <sup>c</sup>  $-\text{OCH}_3$ ;  $\delta(^1\text{H}) = 3.38$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 59.1$  ppm. <sup>d</sup>  $-\text{OCH}_3$ ;  $\delta(^1\text{H}) = 3.32$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 55.3$  ppm. <sup>e</sup> Zuordnung durch ein APT-Spektrum gesichert. <sup>f</sup>  $\equiv\text{CH}$  nicht detektiert. <sup>g</sup>  ${}^4J(\text{H,H})$ . <sup>h</sup>  $-\text{CH}_3$ ;  $\delta(^1\text{H}) = 4.40$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 11.4$  ppm,  ${}^5J(\text{H,H}) = 2.7$  Hz,  ${}^6J(\text{P,H}) = 4.4$  Hz. <sup>i</sup>  ${}^2J(^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}) = 8.3$  Hz. <sup>j</sup>  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $\delta(^1\text{H}) = 3.92$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 70.0$  ppm,  ${}^5J(\text{P,H}) = 5.9$  Hz,  ${}^3J(\text{P,C}) = 5.0$  Hz. <sup>k</sup> Werte für  $=\text{CH}_{\text{trans}}$ ,  $=\text{CH}_{\text{cis}}$ ;  $\delta(^1\text{H}) = 4.92$  ppm,  ${}^4J(\text{P,H}) = 9.0$  Hz,  ${}^3J(\text{Rh,H}) = 1.0$  Hz. <sup>l</sup> Wegen zu geringer Intensität nicht gefunden. <sup>m</sup>  $-\text{CH}_3$ ;  $\delta(^1\text{H}) = 1.19$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 30.5$  ppm. <sup>n</sup>  $-\text{CH}_3$ ;  $\delta(^1\text{H}) = 1.67$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 26.8$  ppm,  ${}^5J(\text{P,H}) = 6.1$  Hz,  ${}^3J(\text{P,C}) = 4.0$  Hz. <sup>o</sup> Werte für  $=\text{CH}_{\text{trans}}$ ,  $=\text{CH}_{\text{cis}}$ ;  $\delta(^1\text{H}) = 4.71$  ppm,  ${}^4J(\text{P,H}) = 9.3$  Hz.

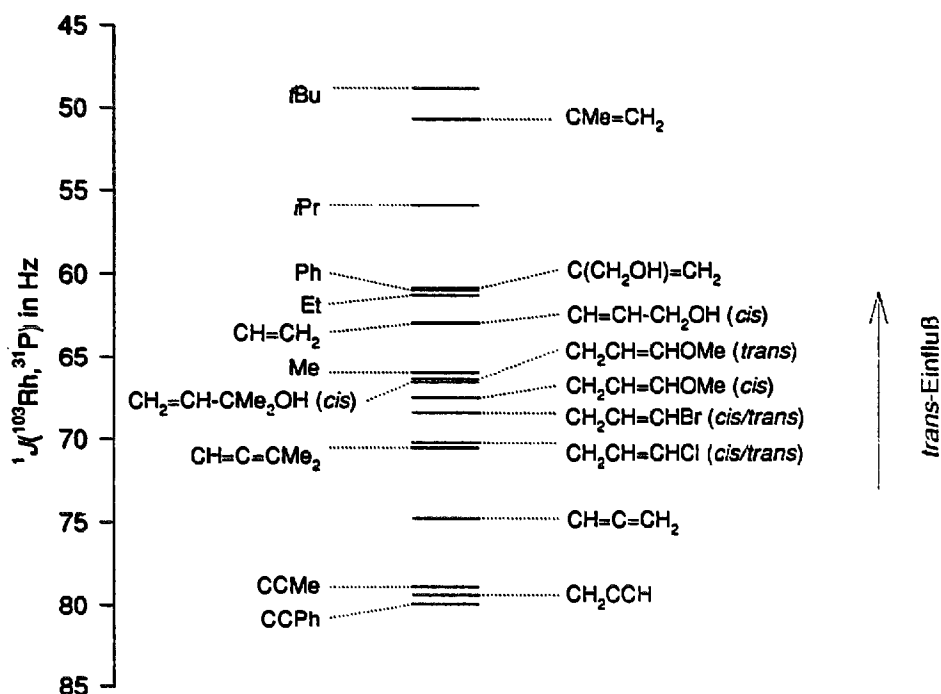


Fig. 1. Zum *trans*-Einfluß von  $\sigma$ -Organoliganden R in Organorhodoximen  $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]$  mit der Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  als Maß. Die Kopplungskonstanten sind der Table 1 bzw. der Lit. [6] entnommen.

Tabelle 2  
Zur Synthese und analytischen Charakterisierung von Organorhodoximen  $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{R}]$

R	Ausgangsverbindung Reaktionstemperatur / -zeit	Reinigungsmethode <sup>a</sup> Ausbeute (%)	Fp. (Zers.)	C (%) gef. (ber.)	H (%) gef. (ber.)	N (%) gef. (ber.)
CH <sub>2</sub> CH=CHCl ( <i>cis/trans</i> ) (2a/2b)	ClCH=CHCH <sub>2</sub> Cl 25 °C / 30 min	A 15	161.7	51.81 (51.93)	4.97 (4.92)	8.36 (8.35)
CH <sub>2</sub> CH=CHBr ( <i>cis/trans</i> ) (3a/3b)	BrCH=CHCH <sub>2</sub> Br 25 °C / 30 min	A 11	149.3	51.01 (48.71)	4.90 (4.61)	7.85 (7.84)
CH <sub>2</sub> CH=CHOMe ( <i>cis/trans</i> ) (4a/4b)	XCH=CHCH <sub>2</sub> X 25 °C / 30 min	A 30–35	142.8	53.68 (54.08)	5.41 (5.40)	8.42 (8.41)
CH <sub>2</sub> C=CH (6)	HC≡CCH <sub>2</sub> X <sup>b</sup> 0 °C / 3 h	B 56 <sup>c</sup>		52.06 (54.92)	5.35 (5.05)	8.13 (8.83)
CH=C=CH <sub>2</sub> (7a)	HC≡CCH <sub>2</sub> X 0 °C / 1 h	B 70 <sup>d</sup>		55.12 (54.92)	5.18 (5.05)	8.45 (8.83)
CH=C=CMe <sub>2</sub> (7b)	HC≡CCMe <sub>2</sub> Cl 25 °C / 30 min	B 81	166.1	55.84 (56.23)	5.47 (5.44)	8.23 (8.46)
C≡CMe (8)	HC≡CCH <sub>2</sub> X 25 °C / 15 min	B 70	197.5	54.10 (54.92)	5.16 (5.05)	8.62 (8.83)
<i>cis</i> -CH=CH-CH <sub>2</sub> OH/ C(CH <sub>2</sub> OH)=CH <sub>2</sub> (11a/11b)	HC≡CCH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub> 25 °C / 30 min	B 60	141.7	51.21 (53.38)	5.26 (5.21)	7.84 (8.58)
<i>cis</i> -CH=CH-CHO (12)	Me <sub>3</sub> SiC≡CCH <sub>2</sub> OH/ HC≡CCH <sub>2</sub> OH 25 °C / 30 min	A — <sup>e</sup>				
<i>cis</i> -CH=CH-CMe <sub>2</sub> OH (14)	HC≡CCMe <sub>2</sub> OH 25 °C / 24 h	B 78		54.16 (54.72)	5.58 (5.59)	7.90 (8.23)
CMe=CH <sub>2</sub> (16)	HC≡CCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> 25 °C / 30 min	B 70	161.2	53.92 (54.75)	5.58 (5.34)	8.48 (8.81)

<sup>a</sup> Reinigungsmethode (siehe allgemeine Arbeitsvorschrift, Sektion 4) und Ausbeute (isoliert; nach Reinigung). In den Gleichungen (1), (2) und (4) ist dagegen das Produktverhältnis im Rohprodukt angegeben. <sup>b</sup> Umgekehrte Verfahrensweise: Zu einer Lösung von HC≡CCH<sub>2</sub>X (3.0 mmol) in Methanol (25 ml) tropft man eine Lösung von [Rh]<sup>-</sup>, die gemäß Sektion 4 hergestellt worden ist. <sup>c</sup> Im Gemisch mit 8 isoliert (6/8 = 40/60). <sup>d</sup> Im Gemisch mit 8 isoliert (7a/8 = 45/55). <sup>e</sup> Im Gemisch mit 8 isoliert (12/8 = 30/70).

stellt. Dabei tritt der Molpeak mit einer Intensität von 1–6% auf. Ausgewählte NMR-spektroskopische Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Signale der Methylprotonen der Dimethylglyoximatoliganden sind in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu einem Dublett aufgespalten ( $^5J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 1.5\text{--}3.0\text{ Hz}$ ). Charakteristisch für die  $\sigma$ -Allylderivate 2-4 ist die Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen zu einem Dublett von einem dublettierten Dublett ( $^2J(^{103}\text{Rh}, ^1\text{H})$  ca. 3 Hz;  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  ca. 9 Hz;  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$  ca. 9 Hz). Die Stereoisomeren können durch die vicinale Kopplungskonstante der Vinylprotonen  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$  zweifelsfrei unterschieden werden (*cis*: ca. 6–9 Hz; *trans*: ca. 12–13 Hz). Den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 2-4 sind im Allylteil die Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$  sowie  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  ( $n = 1\text{--}4$ ) zu entnehmen.

Die den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren entnommenen Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  zeigen den *trans*-Einfluß von R an, der in Abb. 1 dargestellt ist. Z. Vgl. sind einige charakteristische Organoliganden mit  $sp^3$ -,  $sp^2$ - und  $sp$ -hybridisiertem Donororbital einbezogen. Es ergibt sich folgender Trend im *trans*-Einfluß: Alkyl  $\geq$  Phenyl  $\sim$  Vinyl  $>$  Allyl  $>$  Allenyl  $>$  Alkynyl  $\sim$  Propargyl. Die Reihung wird durch elektronische und sterische Faktoren bestimmt. So ist der außerordentlich hohe *trans*-Einfluß des  $\text{CMe}=\text{CH}_2$  Liganden, der sich zwischen dem  $^1\text{Pr}$ - und  $^1\text{Bu}$ -Liganden einordnet, sicherlich auf sterische Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und dem äquatorialen  $(\text{dmgH})_2$  Liganden zurückzuführen. Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  innerhalb der 3-funktionalisierten Allylkomplexe unterscheiden sich nur um 7 Hz. Soweit die sehr geringen Unterschiede signifikant sind (Genauigkeit von  $J$ :  $< 1$  Hz), lassen sie sich zwanglos mit den induktiven und mesomeren Effekte der Substituenten (Cl, Br, OMe) erklären.

*Trans*-Einfluß und Elektronegativität der Liganden brauchen nicht parallel zu verlaufen [2]. Trotzdem fällt angesichts des großen Unterschiedes in den Elektronegativitäten der Propargyl- und Prop-1-ynylgruppe (2.55 vs. 2.92 [15]) der besonders kleine *trans*-Einfluß des Propargylliganden, der dem von Alkynylliganden mit ihren  $sp$ -hybridisierten Donororbitalen entspricht, auf. Demgegenüber ordnet sich die Allenylgruppe in die *trans*-Einflußreihe entsprechend ihrer Elektronegativität (2.60 [15]) zwischen der Vinyl- (2.48 [15]) und der Propinylgruppe (2.92 [15]) ein.

Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  werden durch den Fermi-Kontakt-Term determiniert [16]. Sie spiegeln demzufolge den  $s$ -Charakter in der  $\text{Rh}\text{--}\text{P}$ -Bindung wider, und der so gemessene *trans*-Einfluß kann als eine durch R induzierte Rehybridisierung von Rh interpretiert werden. Sie wird sowohl durch die elektronischen Eigenschaften von R bestimmt, als auch durch sterische Wechselwirkungen der axialen Liganden ( $\text{PPh}_3$ , R) mit den äquatorialen  $\text{dmgH}$ -Liganden. Das ist

an einer Reihe von Organorhodoximen  $[\text{Rh}]\text{--}\text{R}$  gezeigt worden, bei denen eine gute lineare Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und den Bindungslängen  $d(\text{Rh}\text{--}\text{P})$  besteht, obwohl erhebliche strukturelle Unterschiede in den Auslenkungen von Rh aus der Ebene der vier N-Atome und in den Abwinklungen der beiden  $\text{dmgH}$ -Liganden untereinander zu verzeichnen sind [5,17].

Eine weitere strukturelle Besonderheit, die sich auf die Größe der Kopplungskonstanten  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  und damit auf den *trans*-Einfluß auswirken kann, ist im *cis*-3-Hydroxy-3-methylbut-1-enyl-Komplex 14 gefunden worden. Die OH-Gruppe des Organoliganden fungiert sowohl als H-Donor als auch als H-Akzeptor und bildet zwei ausgesprochen starke Wasserstoffbrücken zu den äquatorialen Dimethylglyoximatoliganden ( $\text{O}\cdots\text{O} = 2.519(6), 2.521(6)\text{ \AA}$ ), wobei eine O–H–O-Brücke zwischen den beiden Dimethylglyoximatoliganden aufgespalten wird [18].

Die vorliegenden Untersuchungen leisten einen Beitrag zum Verständnis des Reaktionsverhaltens von funktionalisierten Olefinen und Acetylenen gegenüber Metallnucleophilen und zum *trans*-Einfluß ungesättigter  $\text{C}^{\text{--}}$ -Organoliganden.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Operationen mit  $\text{Rh(I)}$ -Verbindungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt, wobei die Schlenk-Technik angewendet wurde. Methanol ist über Natriumborhydrid–Eisenphthalocyanin destilliert worden.  $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  wurde nach Literaturangaben hergestellt [19]. Die Alkine und Dihalogenpropene standen als handelsübliche Substanzen zur Verfügung.

Die NMR-Spektren wurden an einem Gemini 200 bzw. Unity 500 (Bruker) in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur aufgenommen (Referenz:  $\delta(^1\text{H}) = 7.24\text{ ppm}$  für die Restprotonen vom Lösungsmittel;  $\delta(^{13}\text{C}) = 77.0\text{ ppm}$  für  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta(^{31}\text{P}) = 0\text{ ppm}$  für  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , extern) und die Massenspektren an einem AMD 402 der AMD Intectra (70 eV; EI). Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Fachbereiches Chemie der Universität Halle durchgeführt.

### 4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Organorhodoximen

Zu einer Lösung von  $[\text{Rh}]^+$  in alkalischem Methanol (100 ml, 0.15 M), bereitet durch Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{dmgH})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  (0.95 g, 1.5 mmol) mit  $\text{NaBH}_4$  (75 mg, 2.0 mmol), tropft man im Verlaufe von etwa 15 min eine Lösung des entsprechenden Organylhalogenids bzw. Alkyls (3.0 mmol) in MeOH (25 ml), vgl.

die Angaben in Tabelle 2. Nachdem gegebenenfalls noch einige Zeit gerührt worden ist, wird Wasser zugesetzt und soange Trockeneis eingetragen, bis ein pH-Wert von 7–8 erreicht ist. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Heptan gewaschen und getrocknet. Fällt kein Produkt aus, wird die Lösung mit Methylchlorid mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Der nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum verbleibende Rückstand wird mit Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird entweder (A) säulenchromatographisch gereinigt (ca. 50 g Kieselgel, 0.063–0.100 mm, Merck;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –Ether = 1:1 (v/v)) oder (B) aus Methylchlorid-Heptan umgefällt (vgl. Tabelle 2).

Die wesentlichen NMR-spektroskopischen Daten enthält die Tabelle 1. Die Signallagen der  $\text{dmgH}$ - und  $\text{PPh}_3$ -Liganden weisen keine ausgeprägte Ligandabhängigkeit auf.  $\text{dmgH}$ :  $\delta(\text{C}=\text{N}) = 148\text{--}150$  ppm;  $\delta(\text{CH}_3) = 11.4\text{--}11.8$  ppm;  $\delta(\text{CH}_2) = 1.7\text{--}1.9$  ppm (d;  $^5J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 1.5\text{--}3.0$  Hz).  $\text{PPh}_3$ :  $\delta(\text{C}_i) = 128\text{--}131$  ppm (d;  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 26\text{--}37$  Hz; z.T. ist infolge Signalüberlagerung nur eine Linie des Dubletts zu erkennen),  $\delta(\text{C}_o) = 133\text{--}134$  ppm (d;  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5\text{--}11$  Hz),  $\delta(\text{C}_m) = 127\text{--}129$  ppm (d;  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3\text{--}10$  Hz),  $\delta(\text{C}_p) = 129\text{--}131$  ppm (d;  $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2\text{--}3$  Hz).  $\delta(\text{Ph}) = 7.2\text{--}7.5$  ppm.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützungen zu großem Dank verpflichtet. L.Y. dankt der Henan Kommission für Wissenschaften (China) für ein Stipendium.

## Literaturverzeichnis

[1] A.M.A. Aisa, F.W. Heinemann und D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

- [2] T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335. J.A. Davies und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 79. F.R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.*, 2 (1973) 163. D. Steinborn, *Wiss. Zeitschr. TH Leuna-Merseburg* 28 (1986) 203.
- [3] M.M. Gofman und V.I. Nefedov, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 1.
- [4] D. Steinborn, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 392 und dort zitierte Literatur.
- [5] M. Ludwig, L. Öhrström und D. Steinborn, *Magn. Reson. Chem.*, 33 (1995) 984.
- [6] D. Steinborn und M. Ludwig, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 65.
- [7] A. Wojcicki und C.E. Shuchart, *Coord. Chem. Rev.*, 105 (1990) 35. M.E. Welker, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 97. S. Doherty, J.F. Corrigan, A.J. Carty und E. Sappa, *Adv. Organomet. Chem.*, 37 (1995) 39.
- [8] J.H. Weber und G.N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 726. T. Ramasami und J.H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1846.
- [9] C.J. Cooksey, D. Dodd, C. Gaford, M.D. Johnson, G.J. Lewis und D.M. Titchmarsh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1972) 655.
- [10] J.P. Collman, J.N. Cawse und J.W. Kang, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2574.
- [11] P.M. Greaves, S.R. Landor und M.M. Lwanga, *Tetrahedron*, 31 (1975) 3073. X. Creary, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7632. A. Maercker und J. Fischenich, *Tetrahedron*, 51 (1995) 10209.
- [12] J. Pu, T.-S. Peng, A.M. Arif und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 11 (1992) 3232.
- [13] S. Henderson und R.A. Henderson, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 23 (1987) 1.
- [14] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4th edn., 1992, S. 741. J.I. Dickstein und S.I. Miller, in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Carbon–Carbon Triple Bond*, Pt. 2, Wiley, New York 1978, S. 813.
- [15] D. Bergmann und J. Hinze, *Structure and Bonding*, Vol. 66, Springer, Berlin, 1987, S. 145.
- [16] P.S. Pregosin und R.W. Kunz, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), *N.M.R. Basic Principles and Progress*, Vol. 16, Springer, Berlin, 1979. J.G. Verkade und J.A. Mosbo, in J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Deerfield Beach, 1987, S. 425.
- [17] M. Dunaj-Jurco, I. Potocnak, M. Ludwig und D. Steinborn, *Proc. 15th Conf. Coord. Chem., Smolenice, 5–9 June, 1995*, S. 91.
- [18] F.W. Heinemann, A.M.A. Aisa und D. Steinborn, *Z. Kristallogr.*, eingereicht.
- [19] P. Powell, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2418.