

## BASISCHE METALLE

### XXXVI\*. DIE SYNTHESE STABILER HYDRIDO(OLEFIN)RHODIUM-KOMPLEXE UND VON $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)]PF_6$

HELMUT WERNER\* und RAINER FESER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. Januar 1982)

#### Summary

The complexes  $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3R'$  ( $R' = H, Me, Ph$ ) and  $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_4$  ( $PR_3 = PMe_2Ph, PPr^i_3$ ) are prepared by reaction of  $[PMe_3(C_2H_3R')RhCl]_2$  or  $[PR_3(C_2H_4)RhCl]_2$  and  $TiC_5H_5$ , respectively. They react with  $HF_4$  in ether/propionic anhydride to form the  $BF_4$  salts of the hydrido(olefin)rhodium cations  $[C_5H_5RhH(C_2H_3R')PR_3]^+$  ( $R = Me; R' = H, Me$  and  $R = Pr^i; R' = H$ ). From  $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3Ph$  and  $CF_3COOH/NH_4PF_6$  the  $\eta^3$ -benzyl complex  $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)]PF_6$  is obtained. The reversibility of the protonation reactions is demonstrated by temperature-dependent NMR spectra and by deuteration experiments. The complexes  $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3R'$  ( $R' = H, Ph$ ) and  $C_5H_5Rh(PMe_2Ph)C_2H_4$  react with  $CH_3I$  in ether to give the salts  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3R')PR_3]I$  which in THF or  $CH_3NO_2$  yield the neutral compounds  $C_5H_5RhCH_3(PR_3)I$ .

#### Zusammenfassung

Die Komplexe  $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3R'$  ( $R' = H, Me, Ph$ ) und  $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_4$  ( $PR_3 = PMe_2Ph, PPr^i_3$ ) sind durch Reaktion von  $[PMe_3(C_2H_3R')RhCl]_2$  oder  $[PR_3(C_2H_4)RhCl]_2$  und  $TiC_5H_5$  zugänglich. Sie reagieren mit  $HF_4$  in Ether/Propionsäureanhydrid unter Bildung der  $BF_4$ -Salze der Hydrido(olefin)-rhodium-Kationen  $[C_5H_5RhH(C_2H_3R')PR_3]^+$  ( $R = Me; R' = H, Me$  und  $R = Pr^i; R' = H$ ). Ausgehend von  $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3Ph$  und  $CF_3COOH/NH_4PF_6$  erhält man den  $\eta^3$ -Benzyl-Komplex  $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)]PF_6$ . Die Reversibilität der Protonierungsreaktionen wird durch die temperaturabhängigen NMR-Spektren und durch Deuterierungsexperimente belegt. Die Komplexe  $C_5H_5Rh$ -

\* Für XXXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

$(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Ph}$ ) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4$  reagieren mit  $\text{CH}_3\text{I}$  in Ether zu den Salzen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3]\text{I}$ , die in THF oder  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  die Neutralverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{PR}_3)\text{I}$  ergeben.

---

## Einleitung

Hydrido(olefin)-Komplexe von Übergangsmetallen spielen als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung und Isomerisierung von Olefinen eine wichtige Rolle [2]. Zu ihrer Darstellung kann man entweder von einer Metallhydridverbindung und einem Olefin oder von einem Metallolefin-Komplex und einer Wasserstoffverbindung (im einfachsten Fall von  $\text{H}_2$ ) ausgehen. In der homogenen Katalyse werden vermutlich beide Wege beschritten.

Wesentlich schwieriger als die intermediäre Bildung ist die Isolierung von Hydrido(olefin)-Metallkomplexen [2]. Von Rhodium, einem Metall, das ausgezeichnete katalytische Fähigkeiten besitzt, war zu Beginn dieser Arbeit keine einzige Verbindung des Typs  $\text{L}_n\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$  bekannt. Wir interessierten uns für die Darstellung solcher Verbindungen im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Reaktivität Lewis-basischer Halbsandwich-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{R}_5\text{MLL}'$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ) [3], in denen L und L' Zweielektronendonoren wie  $\text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ , CO, CS, CNR,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  etc. sind. Der Bis(trimethylphosphin)-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$  [4] ist in dieser Reihe das beste Nucleophil (d.h. die stärkste "Metall-Base" [5]) und übertrifft diesbezüglich die strukturanalogen Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$  [6],  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  [7] und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  [8] bei weitem. Bereits mit schwachen Protonendonatoren wie  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  reagiert  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$  zu dem Kation  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{PMe}_3)_2]^+$  [4], das gegenüber einem Ligandenaustausch erstaunlich inert ist. Der Bis(ethylen)-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  ist dagegen erst durch starke Säuren wie z.B. HCl angreifbar; dabei lässt sich jedoch nicht die Bildung eines Hydrido(ethylen)-Komplexes sondern nur die der Ethylrhodium-Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}$  nachweisen [8,9].

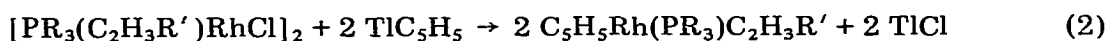
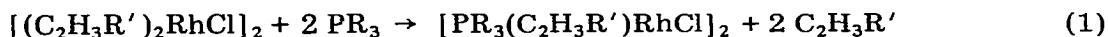
Der Ethylen(trimethylphosphin)-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4$  sollte nun eine Zwischenstellung zwischen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  einnehmen. Nach unseren Erfahrungen mit entsprechenden Aromaten(ethylen)ruthenium- und -osmium-Verbindungen [10,11] war damit zu rechnen, dass der Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4$  mit Brönsted-Säuren glatt reagiert und ein stabiles Hydrido(olefin)metall-Kation bildet. Der starke Elektronendonator  $\text{PMe}_3$  sollte dabei die beiden sonst labilen Bindungen  $\text{Rh}-\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{Rh}-\text{H}$  stabilisieren.

Wir berichten im folgenden über die Synthese der Olefin-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{R}'$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PPR}_3^i$ ;  $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) und der  $\text{BF}_4$ -Salze der entsprechenden Hydrido(olefin)-Kationen, über die Gleichgewichte zwischen diesen Kationen und ihren Alkyl-Isomeren, über die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^3\text{-CH}_3\text{CHC}_6\text{H}_5)]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) und über Reaktionen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{R}'$  mit Methyljodid. Eine kurze Mitteilung über einige dieser Ergebnisse ist bereits erschienen [12].

## Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$

Für die Darstellung der Komplexe  $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$  schienen uns die chloroverbrückten Zweikernverbindungen  $[PR_3(C_2H_3R')RhCl]_2$  die geeignetsten Ausgangssubstanzen zu sein. Wir hatten, in Anlehnung an die von Chatt und Venanzi [13] beschriebene Synthese von  $C_5H_5RhC_8H_{12}$  aus  $[C_8H_{12}RhCl]_2$  und  $NaC_5H_5$ , schon früher gezeigt, dass die Komplexe  $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$  [14] und  $(C_5H_4R)Rh(PMe_3)_2$  [15] mit sehr hohen Ausbeuten aus  $[(P(OR)_3)_2RhCl]_2$  und  $NaC_5H_5$  bzw.  $[(PMe_3)_2RhCl]_2$  und  $TiC_5H_5R$  zugänglich sind. Die nach den Erfahrungen von Maisonnat und Poilblanc [16] vermutlich zeitraubende und mit Ausbeuteverlusten verbundene, mehrstufige Synthese der Verbindungen  $[PR_3(C_2H_3R')RhCl]_2$  versuchten wir dadurch zu umgehen, dass die aus  $[(C_2H_3R')_2RhCl]_2$  und  $PR_3$  erhaltenen gemischten Zweikernkomplexe in Lösung direkt mit  $TiC_5H_5$  umgesetzt wurden.

Diese Strategie hatte tatsächlich Erfolg. Gemäss Gl. 1 und 2 entstehen die Verbindungen  $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$  (I–V); die Ausbeuten an isolierter Substanz betragen 60–70%.



(I–V)

	$PR_3$	$R'$
I	$PMe_3$	H
II	$PMe_3$	Me
III	$PMe_3$	Ph
IV	$PMe_2Ph$	H
V	$PPr^i_3$	H

Während der Bis(ethylen)-Komplex  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  schon länger bekannt und gut charakterisiert ist [17], sind die analogen Verbindungen  $[(C_3H_6)_2RhCl]_2$  und  $[(C_2H_3Ph)_2RhCl]_2$  (in Lösung) durch Ligandenaustausch aus  $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$  und Propen bzw. aus  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  und Styrol erhältlich. Cramer [18] hatte bereits früher in einer Kurzmitteilung erwähnt, dass durch Umsetzung von  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  und Cycloocta-1,5-dien der Komplex  $[C_8H_{12}RhCl]_2$  zugänglich ist und dass eine Verdrängung des Ethylens auch mit Acrylnitril gelingt.

Nach unseren Beobachtungen ist  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  allerdings keine allgemein verwendbare Ausgangssubstanz für die Darstellung der Verbindungen  $[(alken)_2RhCl]_2$ . Bei der Umsetzung mit Propen in Benzol bei 25°C liegen auch nach 6 Stunden (unter einer ständig erneuerten Propen-Atmosphäre) noch ca. 10% unumgesetztes  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  vor. Mit iso-Buten ist unter den gleichen Bedingungen (laut NMR-Spektrum) überhaupt keine Reaktion festzustellen. Mit Acrylnitril reagiert, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Cramer [18],  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  sehr rasch unter Freisetzung von Ethylen; wir halten es jedoch nicht für erwiesen, dass dabei der Komplex  $[(C_2H_3CN)_2RhCl]_2$  entsteht.  $[(C_3H_6)_2RhCl]_2$  ist vorteilhafter als aus  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  durch Umsetzung von  $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$  und Propen erhältlich.

Die "in-situ"-Darstellung der Olefin(phosphin)-Komplexe  $[PR_3(C_2H_3R')RhCl]_2$  nach Gl. 1 verläuft ohne Komplikationen. Triisopropylphosphin reagiert

überraschenderweise mit  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  nicht zu  $[PPr^i_3(C_2H_4)RhCl]_2$  sondern zu der einkernigen Verbindung  $trans-[(PPr^i_3)_2(C_2H_4)RhCl]$ , die bereits früher auf einem anderen Wege dargestellt worden ist [19]. Sie spaltet auch bei längerem Trocknen im Hochvakuum kein Ethylen ab. Ihre bevorzugte Bildung hat möglicherweise sterische Gründe, zumal zwei weitere Komplexe des Typs  $trans-[(PR_3)_2(C_2H_4)RhCl]$  ( $R = Ph$  [20],  $C_6H_{11}$  [21]) von ähnlich grosser Stabilität bekannt sind. In ihnen liegen ebenfalls sehr raumerfüllende Phosphinliganden vor.

Die Synthese der Cyclopentadienyl-Verbindungen I–V nach Gl. 2 bietet ebenfalls keine Probleme. Oliver und Graham [22] hatten den mit I, IV und V eng verwandten Komplex  $C_5H_5Rh(PPh_3)C_2H_4$  in einer Dreistufenreaktion ausgehend von  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  über  $(acac)Rh(C_2H_4)_2$  und  $(acac)Rh(PPh_3)C_2H_4$  erhalten, doch ist der hier vorgeschlagene Weg der älteren Methode sicher vorzuziehen.  $C_5H_5Rh(PPr^i_3)C_2H_4$  (V) kann nicht nur im "Eintopf-Verfahren" sondern, allerdings mit wesentlich schlechterer Ausbeute, auch aus  $trans-[(PPr^i_3)_2(C_2H_4)RhCl]$  und  $TiC_5H_5$  dargestellt werden. Bei dieser Reaktion entsteht zunächst ein öliges Produkt, das laut NMR-Spektrum ein Gemisch von V und  $C_5H_5Rh(PPr^i_3)_2$  [23] ist; aus diesem lässt sich V nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  in reiner Form isolieren.

Eine von uns schliesslich noch versuchte alternative Möglichkeit zur Darstellung der Olefin-Komplexe  $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$  hat zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Nach Wakatsuki und Yamazaki [24] reagiert  $C_5H_5Rh(PPh_3)_2$  bei höherer Temperatur mit aktivierten Olefinen unter Substitution eines Phosphinliganden. Die Autoren konnten so die Verbindungen  $C_5H_5Rh(PPh_3)C_2H_3CN$  und  $C_5H_5Rh(PPh_3)C_2H_3COOMe$  darstellen. Der Bis(trimethylphosphin)-Komplex geht weder mit Ethylen noch mit Styrol eine Umsetzung ein; auch nach 3-stündigem Erwärmen auf  $60^\circ C$  ist keine  $PMe_3$ -Abspaltung zu beobachten. Mit Acrylnitril entsteht bei  $70^\circ C$  in Benzol eine neue Verbindung, deren NMR-Spektrum dem gewünschten Komplex  $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3CN$  zugeordnet werden könnte ( $\delta$  4.96(t),  $J(PH) = J(RhH) = 0.7$  Hz [ $C_5H_5$ ]; 4.50(m) [ $C_2H_3CN$ ]; 0.65 (dd),  $J(PH) = 9.5$ ,  $J(RhH) = 1.1$  Hz [ $PMe_3$ ]). Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten beträgt das Verhältnis Edukt/Produkt etwa 1/1. Weiteres Erwärmen führt zwar zu einer vollständigen Umsetzung von  $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ , zugleich tritt aber auch Zersetzung des Monophosphin-Komplexes  $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3CN$  ein, so dass dieser nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Im Gegensatz zu  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3Ph$  und  $C_2H_3CN$  reagiert  $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$  mit CO praktisch quantitativ zu  $C_5H_5Rh(PMe_3)CO$  [23].

Die Verbindungen I und III–V bilden gelbbraune, luftempfindliche Feststoffe, die in allen üblichen organischen Solvenzien gut löslich sind. II ist nur als Öl erhältlich, das leicht Propen abgibt und durch das NMR-Spektrum sowie durch die Umsetzung mit  $HBF_4$  charakterisiert wird.

Die  $^1H$ -NMR-Daten von I–V sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Protonen der Olefinliganden geben in allen Fällen Signale mit einem komplizierten Aufspaltungsmuster, das auf der Grundlage der vorliegenden Spektren nicht näher interpretiert werden kann. Die stark verbreiterten Multipletts für die Olefinprotonen von I, II, IV und V deuten auf eine Rotation des Olefins um die  $Rh-C_2H_3R$ -Bindungsachse hin, wie sie auch bei anderen Cyclopentadienyl(olefin)-rhodium-Komplexen beobachtet wird [25].

TABELLE 1

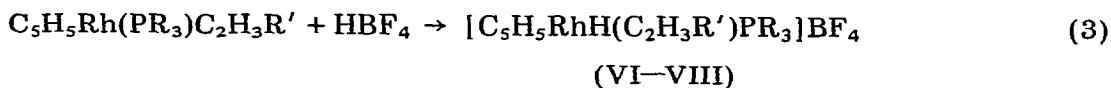
<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–V IN C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ in ppm, TMS int.; J in Hz; s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; m, Multiplett; br, verbreitertes Signal)

Komplex	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	J(RhH)	J(PH)	δ(PR <sub>3</sub> )	J(RhH)	J(PH)	δ(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> R')
I	5.18 t	0.7	0.7	0.85 dd	1.0	9.0	1.48 t,br [2H] 2.78 d,br [2H]
II	5.20 t	0.7	0.7	0.87 dd	1.0	9.0	1.60 m,br [1H] 1.87 d <sup>a</sup> [3H] 2.60 m,br [2H]
III	4.83 t	0.8	0.8	0.87 dd	1.0	9.0	1.43 m [1H] 3.43 m [2H] 7.20 m [5H]
IV	5.12 t	0.6	0.6	1.10 dd 7.10 m [3H] 7.60 m [2H]	1.1	8.6	1.40 t,br [2H] 2.80 d,br [2H]
V	5.22 dd	1.0	0.6	1.10 dd <sup>b</sup> 1.70 m		12.0	1.65 m [2H] 2.77 m [2H]

<sup>a</sup> J(PH) = 5.0 Hz. <sup>b</sup> J(HH) = 6.0 Hz.

### Bildung und Dynamik der Hydrido(olefin)metall-Kationen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhH(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R')-PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Im Gegensatz zu den Bis(phosphin)-Komplexen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [4] und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PMe<sub>3</sub>)PPr<sup>i</sup><sub>3</sub> [23] werden die Verbindungen I–V von der schwachen Brönsted-Säure NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> nicht protoniert. Dies steht in Einklang mit der Erwartung, dass die Metallbasizität in der Reihe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PR<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R' > C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R')<sub>2</sub> abnimmt. Mit HBF<sub>4</sub> reagieren die Olefin-Komplexe jedoch sehr rasch. In Ether fallen die BF<sub>4</sub>-Salze der Kationen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhH(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R')PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (VI–VIII) praktisch analysenrein aus; sie sind nur in Lösung, nicht aber in festem Zustand, gegen einen Überschuss von HBF<sub>4</sub> labil. Die Protonierung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PMe<sub>2</sub>Ph)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (IV) führt ebenfalls zu einem Hydrido(olefin)metall-Kation, das allerdings als PF<sub>6</sub>-Salz (IX) nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte; seine Isolierung in analytisch reiner Form misslang.



	R'	PR <sub>3</sub>
VI	H	PMe <sub>3</sub>
VII	Me	PMe <sub>3</sub>
VIII	H	PPr <sup>i</sup> <sub>3</sub>

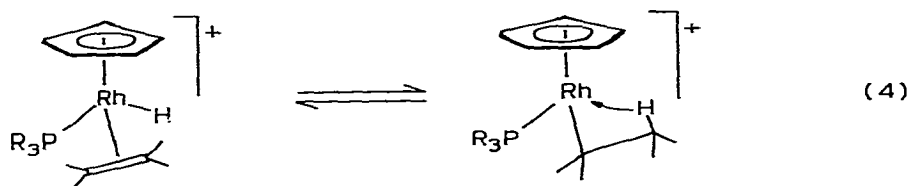
Die Verbindungen VI–VIII bilden farblose, luftempfindliche Kristalle mit sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften wie der Carbonyl(hydrido)metall-Komplex [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhH(CO)PMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> [23]. In polaren Solvenzien ist nur VIII längere Zeit stabil. In CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>-Lösungen von VI und VII kann nach eintägigem

Stehen bei Raumtemperatur u.a. die Bildung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{PMe}_3)_2]\text{BF}_4$  [4] nachgewiesen werden.

Die in den IR-Spektren von VI–IX auftretenden Banden bei 2020–2060  $\text{cm}^{-1}$  sind Rh–H-Valenzschwingungen zuzuordnen; sie beweisen damit das Vorliegen einer Metall–Hydrid-Bindung. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind stark temperaturabhängig. Im Fall von VI, VIII und IX werden bei 35°C in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  für die olefinischen und hydridischen Protonen nur breite Buckel beobachtet. Bei Erniedrigung der Temperatur tritt gleichzeitig eine Verschärfung der Ethen-signale und Hydridsignals auf. Bei –20°C werden schliesslich die erwarteten Aufspaltungsmuster beobachtet (siehe Tab. 2).

Die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen der Hydrido(olefin)metall-Kationen von VI, VIII und IX ergeben ebenso wie die  $\text{PMe}_3$ -Protonen von VI über den gesamten Temperaturbereich ein scharfes Signal. Für die Methylgruppen des  $\text{PPr}^i_3$ -Liganden von VIII und des  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ -Liganden von IX, die an ein prochirales C- bzw. P-Atom gebunden sind, sind jeweils 2 Signale zu erwarten, die im Fall von VIII allerdings erst bei –20°C beobachtet werden. Auffallend ist, dass sich die chemische Verschiebung der Signale der diastereotopen Methylgruppen von IX bei Temperaturerniedrigung ändert; eine Veränderung der Linienbreite tritt jedoch nicht ein.

Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren legt für die Hydrido(ethylen)metall-Komplexe in Lösung einen Protonenaustausch nahe, an dem die olefinischen und hydridischen Protonen beteiligt sind. Durch Erhöhung der Temperatur sollte der Platzwechsel dieser Protonen beschleunigt werden, so dass bei genügend hoher Geschwindigkeit nur noch ein Signal auftritt. Tatsächlich verschwinden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von VI bei 60°C und in den Spektren von VIII und IX bei 83°C die Signale der olefinischen und hydridischen Protonen praktisch im Untergrund; der Koaleszenzpunkt liegt jedoch wegen des grossen Unterschiedes der chemischen Verschiebung der beiden Signale vermutlich bei noch höheren Temperaturen. Die oberhalb 60 bzw. 83°C rasch eintretende Zersetzung der Hydrido(olefin)-Komplekkationen lässt eine exakte Bestimmung des Koaleszenzpunktes nicht zu. Aus der stets synchron verlaufenden Verbreiterung der  $\text{C}_2\text{H}_4$ - und Hydrid-Signale bei Erhöhung der Temperatur über –10°C ist jedoch zu schliessen, dass diese Protonen einem gemeinsamen Austauschprozess unterliegen. Dieser ist für VI, VIII und IX, ganz analog wie im Fall des schon früher untersuchten Kations  $[\text{MoH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{diphos})_2]^+$  (diphos =  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ ) [26], wie folgt zu formulieren (Gl. 4).



Das möglicherweise solvensstabilisierte 16-Elektronen-Teilchen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{PR}_3)]^+$  muss dabei in sehr geringer Konzentration vorhanden sein, da es weder im  $^1\text{H}$ - noch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (für Angaben zu VI und VII siehe Tab. 3) nachgewiesen werden kann. Dass es in einer  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ -Lösung von VI ( $\text{PR}_3 =$

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VI-IX BEI -20°C IN CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	J(RhH)	J(PH)	δ(PR <sub>3</sub> )	J(RhH)	J(PH)	δ(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> R')	δ(RhH)	J(RhH)	J(PH)
VI	5.88 dd	0.4	1.0	1.63 dd	1.0	11.8	3.00 m [2H] 3.50 m [2H]	-10.5 dd	18	25
VII	5.72 s			1.60 dd <sup>a</sup>	0.8	12.0	1.90 m [3H]	-10.3 dd <sup>b</sup>	16	27
	5.74 s <sup>a</sup>			1.72 dd	0.8	12.0	2.40 m [2H] 4.20 m [1H]			
VIII	5.90 d		1.2	1.26 dd <sup>c</sup>		14.6	3.16 m [2H]	-10.3 dd	14	20
				1.28 dd <sup>c</sup> 2.30 m						
IX	5.83 dd	0.3	1.2	1.98 dd	1.0	11.2	2.80 m [2H]	-10.3 dd	15	24
				2.00 dd 7.20 m						

<sup>a</sup> Signal mit der höheren Intensität. <sup>b</sup> Es wird nur ein Signal beobachtet. Die RhH-Protonen der Diastereomeren (siehe Text) absorbieren offensichtlich bei der gleichen chemischen Verschiebung. <sup>c</sup> Bei 95°C nur ein Signal für die diastereotopen Methylgruppen bei δ 1.27 ppm; <sup>3</sup>J(HH) 7.0 Hz.

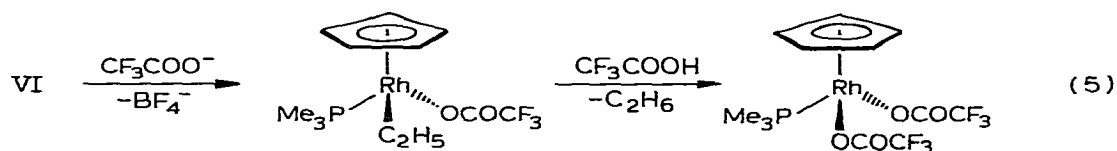
TABELLE 3

 $^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE VI UND VII IN  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	Temperatur (°C)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J$	$J'$	$\delta(\text{PR}_3)$	$J(\text{RhC})$	$J(\text{PC})$	$\delta(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')$	$J(\text{PC})$
VI	+20	93.3 dd <sup>a</sup>	1.5	3.3	19.9 dd	1.5	39.2	45.4 d	9.8
VII	-20	93.9 t <sup>b</sup>	2.6	2.6	19.3 dd <sup>b</sup>	1.4	38.3	25.0 s	
		94.2 dd <sup>a</sup>	1.4	3.6	20.4 d			25.6 s <sup>b</sup>	
								46.5 d	10.2
								47.7 d <sup>b</sup>	10.2
								72.9 d <sup>b</sup>	7.4
							73.4 d	7.4	

<sup>a</sup> Eine sichere Zuordnung von  $J(\text{RhC})$  und  $J(\text{PC})$  ist nicht möglich. <sup>b</sup> Signal mit höherer Intensität.

$\text{PMe}_3$ ) vorliegt, lässt sich zumindest durch eine Folgereaktion wahrscheinlich machen. Versetzt man die Lösung von VI mit überschüssiger Trifluoressigsäure so beobachtet man nach mehrstündigem Rühren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neben einem Singulett bei  $\delta$  0.8 ppm (für  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) die  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{PMe}_3$ -Signale des Komplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ , der von uns in anderem Zusammenhang synthetisiert und analytisch charakterisiert worden ist [27]. Ein Reaktionsverlauf gemäss Gl. 5 ist damit nahegelegt. Er steht mit der Erfahrung im Einklang, dass Alkylmetall-Komplexe mit Säuren unter Spaltung der Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung und Bildung des entsprechenden Alkans reagieren.

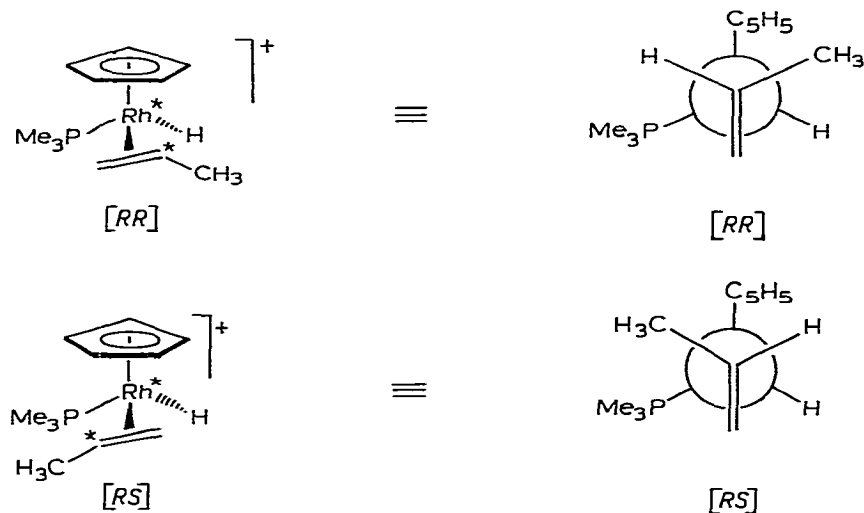


Die Existenz des in Gl. 4 angegebenen Gleichgewichtes beweisen nicht nur die NMR-Messungen sondern auch Deuterierungsexperimente. Bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  zu einer  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ -Lösung von VI verschwinden die vorher beobachteten  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Rh-H- und  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen. Rührt man die Lösung 15 Minuten und behandelt sie anschliessend mit KOH, so erhält man eine pentan-lösliche Verbindung, deren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, mit Ausnahme der fehlenden Signale für die Ethylenprotonen, mit demjenigen von I übereinstimmt. Ein von dieser Probe aufgenommenes Massenspektrum (siehe Experimenteller Teil) zeigt Peaks bei  $m/e = 272$  bis 281. Die Linie höchster Intensität bei  $m/e = 276$  entspricht einem Ion der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{D}_4^+$ . Schwächere Peaks bei  $m/e = 277$  bis 281 deuten an, dass nicht nur eine Deuterierung des Ethylens sondern zumindest teilweise auch eine Deuterierung des Fünfrings eingetreten ist. Dies drückt sich auch in der geringen Intensität des Cyclopentadienylsignals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus. Wir nehmen an, dass nach Bildung des Kations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhD}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$  eine Wanderung des  $\text{D}^+$ -Ions vom Metall zum Ring eintritt und dann gemäss (a) oder (b) der ringdeuterierte Komplex entsteht.





ten Signalen für die Cyclopentadienyl- und Trimethylphosphin-Protonen lässt auf jeden Fall die gleichzeitige Anwesenheit eines Alkyrhodium-Kations, d.h. eines 16-Elektronen-Teilchens, vermuten. Das bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zwar schärfere Linien, enthält jedoch keine Signale für eine am Rhodium gebundene Propylgruppe. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (siehe Tab. 3) liefert ebenfalls keine Hinweise für ein solches Teilchen. Die Tautomeren des Hydrido(propen)metall-Komplexes müssen folglich ebenso wie diejenigen der Verbindung VI, VIII und IX in so geringer Konzentration vorliegen, dass sie NMR-spektroskopisch nicht erfassbar sind.



Die Beobachtung von je zwei  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{PMe}_3$ -Gruppen von VII kann mit der Stereochemie des Komplexes erklärt werden. Dieser besitzt nämlich zwei Chiralitätszentren, und zwar eines am Rhodium und das andere am methylsubstituierten Kohlenstoff des Propens. Es existieren folglich 4 Diastereomere, von denen zwei oben dargestellt sind.

Die beiden nicht-gezeigten Diastereomeren  $SS$  und  $SR$  bilden mit den oben angegebenen die Paare  $SS$ - $RR$  und  $SR$ - $RS$ , die sich NMR-spektroskopisch unterscheiden. Dies wird durch die Daten in Tab. 2 und 3 belegt. Bemerkenswerterweise entstehen die Diastereomerenpaare nicht zu gleichen Teilen (50/50) sondern etwa im Verhältnis 70/30, d.h. es tritt eine asymmetrische Induktion [29] ein. Da sich wegen des in Gl. 6 formulierten Gleichgewichts die Konfiguration an den beiden Chiralitätszentren ständig ändert, wird ein Diastereomeres rasch in ein anderes umgewandelt. Dieser dynamische Prozess drückt sich in einer Linienverbreiterung der zweifach vorhandenen Signale der  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{PMe}_3$ -Protonen bzw. -Kohlenstoffatome aus. Aufgrund dieser bei Raumtemperatur beobachtbaren Umwandlung dürfte das NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis von 70/30 die thermodynamische Stabilität der Diastereomerenpaare  $SS$ - $RR$  und  $SR$ - $RS$  widerspiegeln.

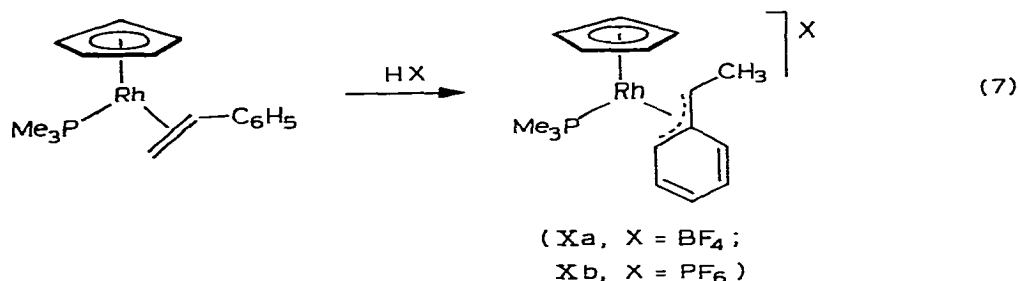
Insgesamt lässt sich zu den Protonierungsreaktionen der Komplexe I–V sagen, dass wir aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht ausschliessen können, dass der Angriff des Protons der Säure  $\text{HBF}_4$  am koordinierten Olefin erfolgt und sich danach sehr rasch gemäss einer  $\beta$ -Eliminierung der Hydrido(olefin)-

Komplex bildet. Da in strukturanalogen Halbsandwich-Verbindungen wie z.B.  $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$  [4],  $C_5H_5Rh[P(OMe)_3]_2$  [6] und  $C_5H_5Rh(PMe_3)CO$  [23] das Proton jedoch stets am Metall addiert wird und nach den Ergebnissen von MO-Rechnungen [38] in den Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $C_5H_5MLL'$  ( $M = Co, Rh, Ir$ ;  $L, L' =$  Zweielektronendonoren) ein freies, nicht-bindendes Elektronenpaar am Metall vorliegen sollte, gehen wir davon aus, dass auch bei der Protonierung der Olefin-Verbindungen das Teilchen  $H^+$  am Metall angreift. Die der Protonierung folgende und durch die Deuterierungsexperimente belegte intramolekulare Umlagerung (Gl. 4) verläuft so schnell, dass selbst bei sofortiger Aufnahme des  $^1H$ -NMR-Spektrums der bei  $-78^\circ C$  hergestellten Lösung von I und  $CF_3COOD$  in  $(CD_3)_2CO$  neben den Signalen der Ethylenprotonen von  $[C_5H_5RhD(C_2H_4)PMe_3]^+$  auch das Hydridsignal des Kations  $[C_5H_5RhH(C_2H_3D)PMe_3]^+$  zu beobachten ist.

### Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)] X$

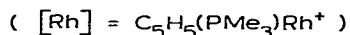
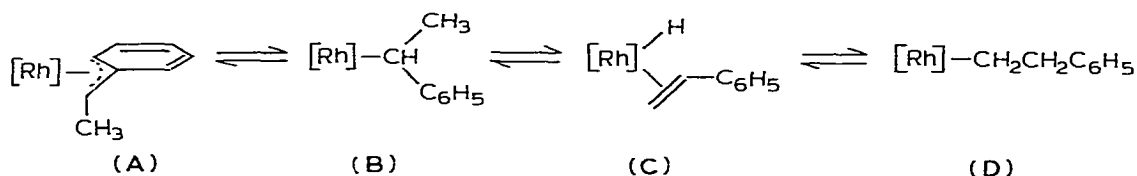
Ebenso wie die Ethylen- und Propen-rhodium(I)-Verbindungen I, II, IV und V reagiert auch der Styrol-Komplex III mit  $HBF_4$  in Ether sehr rasch. Man erhält ein Produkt, dessen Elementaranalyse der erwarteten Zusammensetzung  $[C_5H_5RhH(C_2H_3Ph)PMe_3]BF_4$  entspricht. Im IR-Spektrum ist jedoch keine Bande für eine  $Rh-H$ -Valenzschwingung und im  $^1H$ -NMR-Spektrum kein Signal eines hydridischen Wasserstoffatoms zu beobachten. Die NMR-Daten stehen vielmehr mit dem Vorliegen der Verbindung  $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)]BF_4$  (Xa) in Einklang. Das Signal der  $CH_3$ -Protonen des Benzylliganden erscheint bei relativ tiefem Feld (siehe Tab. 4) und kann in Analogie zu den NMR-Daten anderer Allylrhodium-Komplexe einer Methylgruppe in *syn*-Position zugeordnet werden [30].

Das  $PF_6$ -Salz Xb entsteht bei der Protonierung von III mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von  $NH_4PF_6$ . Es bildet wie das  $BF_4$ -Salz Xa rote Kristalle, die gegenüber Luft ziemlich stabil und in polaren Solvenzien wie  $CH_3NO_2$  oder  $CH_2Cl_2$  gut löslich sind. In Aceton zersetzen sich die Komplexe Xa und Xb relativ rasch.



In einer  $CD_3NO_2$ -Lösung von Xa oder Xb findet bei Zugabe von  $D_2O$  ein Austausch sowohl der  $CH_3$ -Protonen des Benzyliganden als auch des einzelnen benzylichen Wasserstoffatoms gegen Deuterium statt. Diese Beobachtung und der Befund, dass die beiden Komplexe Xa und Xb mit  $NaOH$  in  $CH_3NO_2/H_2O$  quantitativ zu III reagieren, weisen darauf hin, dass das Kation A in Lösung mit den 3 Isomeren B, C und D im Gleichgewicht steht. Diese Isomeren können allerdings nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sein, da sie weder NMR-

noch IR-spektroskopisch nachweisbar sind.



Der Hydrido(styrol)-Komplex **C** dürfte das primäre Produkt der Reaktion von III mit  $HF_4$  bzw.  $CF_3COOH$  sein; er lagert sich dann über **B** in **A** um. Für diese Vermutung spricht u.a., dass bei Zugabe von  $HF_4$  zu der etherischen Lösung von III zunächst ein farbloser Niederschlag ausfällt (vgl. die Farbe von VI–VIII), der dann ölig wird und sich schliesslich in einen roten Feststoff umwandelt.

Die Kristallstrukturanalyse von Xb bestätigt die  $\eta^3$ -Koordination des 7-Methylbenzyl-Liganden und die *syn*-Position der Methylgruppe (siehe Gl. 7) [31]. Die  $C_5H_5$ - und  $C_6H_9$ -Ebenen sind annähernd koplanar und die Abstände des Rhodiums zu den Cyclopentadienyl- und den an der Bindung zum Metall beteiligten Benzylkohlenstoffatomen unterscheiden sich nur wenig (Mittelwerte Rh–C 2.24 bzw. 2.21 Å). Es liegt somit eine quasi-oktaedrische Koordination von Rhodium(III) vor. Diese bevorzugte Anordnung könnte erklären, warum das Kation von Xa und Xb in Lösung keine fluktuierende Struktur besitzt. Eine solche wurde sowohl für die Verbindung  $(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)Rh(C_2H_3Ph)C_8H_{12}$  [32] als auch für die kationischen Palladiumkomplexe  $[(\eta^3-RCHC_6H_5)Pd(PEt_3)_2]^+$  (R = H, D) [33] nachgewiesen. In beiden Fällen findet eine antarafaciale Wanderung des Metalls statt; auch suprafaciale Umlagerungen sind für  $\eta^3$ -Benzyl-palladium- und -molybdän-Verbindungen bekannt [33].

Die NMR-Spektren von  $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)]^+$  geben keine Hinweise auf ähnliche dynamische Prozesse. Im Gegensatz zu dem Komplex  $(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)Rh(C_2H_3Ph)C_8H_{12}$  [32], dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum oberhalb  $-30^\circ$  nur ein Signal für die beiden Phenylprotonen in *ortho*-Stellung zu der  $CHCH_3$ -Gruppe aufweist, werden in den Spektren von Xa und Xb bei  $35^\circ C$  zwei Signale für diese Protonen beobachtet. Das Multiplett bei  $\delta$  4.40 ppm resultiert dabei von dem Proton, welches an das an der Koordination teilnehmende Ring-C-Atom gebunden ist, während das Signal des anderen *ortho*-ständigen Protons im üblichen Bereich (und zwar entweder bei 7.40 oder 7.80 ppm) erscheint.

Auch das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum spricht für eine starre Struktur, zumindest in bezug auf die NMR-Zeitskala. Da von den 6 Signalen der Ring-Kohlenstoffatome des Benzyliliganden nur zwei durch Rhodium- und Phosphor-Kopplung aufgespalten sind und diese beiden Signale bei wesentlich höherem Feld als die übrigen auftreten, kann man folgern, dass im zeitlichen Mittel nicht drei sondern nur zwei C-Atome des Sechsrings an das Rhodium koordiniert sind. In Tab. 4 sind die beobachteten  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten von Xb zusammengestellt.

$\eta^3$ -Benzyl-Metallkomplexe stellen, wie vor allem kürzlich publizierte Arbeiten von Muetterties et al. [34] zeigen, wichtige Zwischenstufen bei katalytischen Prozessen, insbesondere bei der katalytischen Hydrierung von Aromaten, dar.

TABELLE 4

<sup>1</sup>H- UND <sup>13</sup>C-NMR-DATEN VON [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PMe<sub>3</sub>)(η<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]PF<sub>6</sub> IN CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

	δ( <sup>1</sup> H)	J(RhH)	J(PH)	δ( <sup>13</sup> C)	J	J'
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	4.93 t	0.7	0.7	94.0 dd <sup>a</sup>	2.2	5.1
PMe <sub>3</sub>	1.77 dd	1.0	10.6	18.3 dd <sup>b</sup>		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4.40 m [1H]			74.4 d <sup>a</sup>	6.6	
	7.40 m [3H]			102.5 dd <sup>a</sup>	2.2	5.2
	7.80 m [1H]			127.2 s		
				127.5 s		
				132.4 s		
			137.9 s			
CHCH <sub>3</sub>	2.20 d <sup>c</sup>			21.5 s		
CHCH <sub>3</sub>	2.53 m			58.2 dd <sup>a</sup>	7.2	11.5

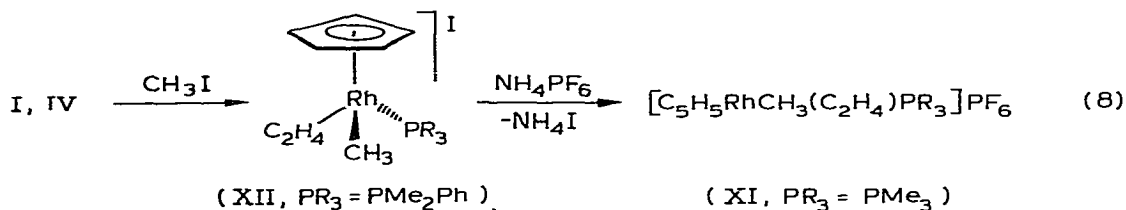
<sup>a</sup> Eine sichere Zuordnung von J(RhC) und J(PC) ist nicht möglich. <sup>b</sup> J(RhC) = 1.5, J(PC) = 33.8 Hz.

<sup>c</sup> J(HH) = 7.0 Hz.

Die Synthese solcher Komplexe erfolgte bisher vorwiegend durch Umsetzung von Benzylhalogeniden mit anionischen oder neutralen Metallverbindungen, im letzteren Fall im Sinn einer oxidativen Addition [33]. Die von uns gefundene Methode der Protonierung eines entsprechenden Olefin-Komplexes ist ein neuer Weg zu Verbindungen des allgemeinen Typs (η<sup>3</sup>-RCHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)ML<sub>n</sub>, der sein Pendant in der soeben von Su und Wojcicki [35] beobachteten Bildung eines η<sup>3</sup>-Benzyl-Komplexes (und zwar (η<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) aus einer Metallhydrido-Verbindung (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>3</sub>H) und einem Olefin (Styrol) hat.

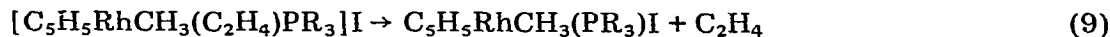
### Reaktionen der Olefin(phosphin)-Komplexe mit Methyljodid

Die Metall-Basizität der Olefin(phosphin)-Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PR<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R' wird nicht nur durch die Protonierung (zu den Hydrido(olefin)-Komplexkationen) sondern auch durch die Methylierung belegt. Die Ethylen-Verbindungen I und IV reagieren mit überschüssigem Methyljodid bei Raumtemperatur in Ether rasch zu den Komplexsalzen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhCH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PR<sub>3</sub>]I. Mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh(PPR<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> tritt unter den gleichen Bedingungen keine Umsetzung ein. Stabiler als die Iodide sind die entsprechenden PF<sub>6</sub>-Salze, die, wie am Beispiel der Trimethylphosphin-Verbindung gezeigt wurde (siehe Gl. 8), durch Umfällen mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Methanol erhältlich sind.



Die Darstellung von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhCH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>2</sub>Ph]PF<sub>6</sub> in analysenreiner Form ist nicht gelungen, da das Iodid XII bereits bei Raumtemperatur in Nitromethan

unter Abspaltung von Ethylen zu  $C_5H_5RhCH_3(PMe_2Ph)I$  (XV) reagiert. Eine analoge Reaktion von  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$  findet dagegen erst beim Erwärmen statt (Gl. 9).



(XIV,  $PR_3 = PMe_3$ ;

XV,  $PR_3 = PMe_2Ph$ )

Die positive Ladung des Kations  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PR_3]^+$  wird offensichtlich mit zunehmender Basizität (d.h. des Donorcharakters) des Phosphins stabilisiert. Daher ist es verständlich, dass die bereits früher von Oliver und Graham [22] dargestellte Verbindung  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PPh_3]I$  in  $CH_2Cl_2$  spontan Ethylen eliminiert und in den Neutralkomplex  $C_5H_5RhCH_3(PPh_3)I$  übergeht.

Das aus  $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3Ph$  (III) und Methyljodid erhaltene Salz  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]I$  ist in Lösung ebenfalls sehr labil. In  $CH_3NO_2$  reagiert es rasch unter Bildung von XIV. Zur Charakterisierung des Kations  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]^+$  haben wir das Iodid in das entsprechende  $PF_6^-$ -Salz  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]PF_6$  (XIII) umgefällt. Da, wie die Strukturformel in Gl. 10 zeigt, das Komplexkation  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]^+$  zwei Chiralitätszentren besitzt, ist die Bildung von zwei Diastereomerenpaaren zu erwarten. Dass dies zutrifft, ist am Auftreten von je zwei Signalen für die  $C_5H_5^-$ ,  $PMe_3^-$  und  $RhCH_3$ -Protonen im  $^1H$ -NMR-Spektrum (Tab. 5) zu sehen. Aus der relativen Intensität der Cyclopentadienylsignale lässt sich auf ein Verhältnis der Diastereomerenpaare von ca. 70/30 schliessen.

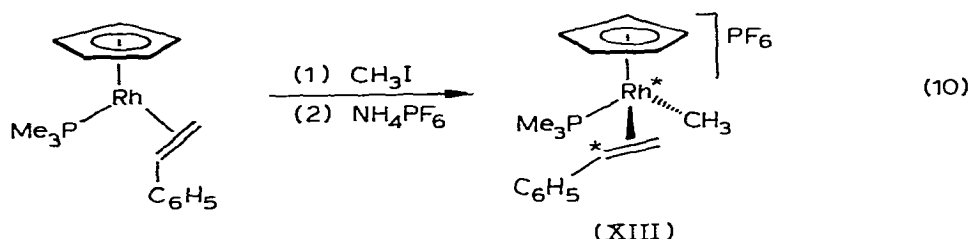
$C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$  (I) wurde nicht nur mit  $HBF_4$  und  $CH_3I$  sondern auch mit Iod umgesetzt. Dabei entsteht sehr rasch unter  $C_2H_4$ -Eliminierung der Komplex  $C_5H_5Rh(PMe_3)I_2$  (XVI). Bei der analogen Reaktion von  $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$  wird das Salz  $[C_5H_5RhI(PMe_3)_2]I$  gebildet, das auch in Lösung stabil ist und selbst beim Erwärmen nicht unter Abspaltung von Trimethylphosphin zu XVI reagiert [4].

TABELLE 5

$^1H$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE XI–XVI IN  $CD_3NO_2$  ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta(C_5H_5)$	$J(RhH)$	$J(PH)$	$\delta(PR_3)$	$J(RhH)$	$J(PH)$	$\delta(RhCH_3)$	$J(RhH)$	$J(PH)$
XI <sup>a</sup>	5.83 dd	0.4	1.4	1.60 dd	0.9	11.4	0.83 dd	2.2	6.0
XII <sup>a</sup>	5.70 dd	0.4	1.4	1.93 dd 7.60 m	0.8	11.0	1.03 dd	2.2	6.4
XIII <sup>b</sup>	5.40 dd <sup>c</sup>	0.4	1.5	1.63 dd <sup>c</sup>	0.9	11.0	0.40 dd	2.2	6.0
	5.63 dd	0.4	1.2	1.73 dd	0.9	11.0	1.53 dd <sup>c</sup>	2.2	6.0
XIV <sup>d</sup>	4.87 dd	0.5	1.6	1.23 dd	0.8	10.8	1.17 dd	2.5	6.2
XV	5.19 dd	0.5	1.8	1.87 dd <sup>e</sup>	1.0	11.0	1.13 dd	2.5	6.5
				2.00 dd <sup>e</sup> 7.60 m	0.8	11.0			
XVI	5.67 dd	0.4	1.8	2.03 dd	0.8	11.8			

<sup>a</sup> Signal der  $C_2H_4$ -Protonen bei  $\delta$  3.4 m. <sup>b</sup> Signal der  $C_2H_3Ph$ -Protonen bei  $\delta$  2.7 m und der Phenylprotonen bei  $\delta$  7.3 m. <sup>c</sup> Signal mit der höheren Intensität (siehe Text). <sup>d</sup> Solvens  $C_6D_6$ . <sup>e</sup> Getrennte Signale für diastereotope  $PCH_3$ -Protonen.



## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $N_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  [17],  $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$  [36] und  $PMe_3$  [37] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Für die spektroskopischen Messungen dienten die folgenden Geräte: Varian T 60, Varian XL 100 und Bruker WH 90 für NMR, Perkin-Elmer 457 für IR; MAT CH7 (70 eV) für MS.

### Darstellung von $trans-(PPr^i)_2(C_2H_4)RhCl$

Eine Lösung von 548 mg (1.4 mMol)  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  und 1.45 ml (5.8 mMol) Triisopropylphosphin in 50 ml Benzol wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die Gasentwicklung ( $C_2H_4$ ) beendet ist. Danach wird das Solvens und überschüssiges Phosphin im Hochvakuum entfernt. Der verbleibende gelbe Feststoff wird NMR-spektroskopisch charakterisiert; die erhaltenen Daten stimmen gut mit Literaturwerten [19] überein. Ausbeute 1.34 g (98%).

### Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ (I)

Zu einer Lösung von 780 mg (2 mMol)  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  in 40 ml THF tropft man langsam unter kräftigem Rühren 0.4 ml (4 mMol)  $PMe_3$ . Nach 20 Min wird die Lösung mit einem geringen Überschuss (ca. 4.2 mMol)  $TlC_5H_5$  versetzt und noch 3 Std. gerührt. Danach wird filtriert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Einengen der Pentan-Lösung und Abkühlen auf  $-78^\circ C$  kristallisieren gelbbraune Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 760 mg (70%). Smp.  $45^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 43.64; H, 6.79; Rh, 37.60.  $C_{10}H_{18}PRh$  ber.: C, 44.14; H, 6.79; Rh, 37.81%).

### Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_3)C_3H_6$ (II)

In eine gesättigte Lösung von 717 mg (1 mMol)  $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$  in THF wird mittels einer Kapillare Propen eingeleitet. Der nach 6 Std. quantitativ (Kontrolle durch NMR-Spektrum) gebildete Komplex  $[(C_3H_6)_2RhCl]_2$  wird analog wie für I beschrieben mit  $PMe_3$  und  $TlC_5H_5$  umgesetzt und das Produkt ebenfalls analog zu I isoliert. Wegen der Labilität, auch unter  $N_2$  (Propengeruch), wird II NMR-spektroskopisch, massenspektroskopisch und durch die Umsetzung zu  $[C_5H_5RhH(C_3H_6)PMe_3]BF_4$  (siehe unten) charakterisiert.

### Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3Ph$ (III)

Eine Lösung von 450 mg (1.16 mMol)  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  und 5 ml Styrol in

60 ml Benzol wird 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens im Wasserstrahlvakuum langsam entfernt und überschüssiges Styrol im Hochvakuum abgetrennt. Das verbleibende hellgelbe Pulver wird in 25 ml THF gelöst und die Lösung tropfenweise mit 0.23 ml (2.3 mMol)  $\text{PMe}_3$  versetzt. Die weitere Reaktion mit  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  und die Isolierung von III erfolgt ähnlich wie für I beschrieben. Es wird lediglich zur Extraktion des Reaktionsrückstandes Ether statt Pentan verwendet. Gelbbraune Nadeln. Ausbeute 485 mg (60%). (Gef.: C, 54.81; H, 6.39.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{PRh}$  ber.: C, 55.19; H, 6.37%).

#### *Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4$ (IV)*

Die Darstellung erfolgt ausgehend von  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  und  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  analog wie für I beschrieben. Aus Pentan erhält man bei  $-78^\circ\text{C}$  gelbbraune Kristalle. Ausbeute 65%. Smp.  $59^\circ\text{C}$ . (Gef.: C, 54.08; H, 5.96; Rh, 30.65.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{PRh}$  ber.: C, 53.91; H, 6.03; Rh, 30.79%).

#### *Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)\text{C}_2\text{H}_4$ (V)*

Die Darstellung erfolgt ausgehend von  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ ,  $\text{PPr}^i_3$  und  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  analog wie für I beschrieben. Aus der sehr stark eingeeengten Pentanlösung erhält man kleine gelbbraune Kristalle. Ausbeute 62%. Smp.  $72^\circ\text{C}$ . (Gef.: C, 54.06; H, 8.34; Rh, 29.06.  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{PRh}$  ber.: C, 53.94; H, 8.49; Rh, 28.88%).

#### *Reaktion von $\text{trans}-(\text{PPr}^i_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{RhCl}$ mit $\text{TlC}_5\text{H}_5$*

Eine Lösung von 1.1 g (2.26 mMol)  $(\text{PPr}^i_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{RhCl}$  und 680 mg (2.52 mMol)  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  in 40 ml THF wird 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Solvens im Hochvakuum wird der verbleibende Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch Einengen der Pentanlösung wird ein rotbraunes Öl erhalten, das sich laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus den Verbindungen V und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)_2$  [23] zusammensetzt. Der Versuch, das Gemisch durch Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) zu trennen, liefert V in geringer Ausbeute, während sich  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)_2$  unter diesen Bedingungen zersetzt.

#### *Darstellung der Hydrido(olefin)-Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3]\text{BF}_4$ (VI–VIII)*

Zu einer Lösung von 1 mMol  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)\text{C}_2\text{H}_3\text{R}'$  (I, II, V) in 10 ml Ether tropft man unter Rühren solange ein Gemisch aus 4 Teilen Propionsäureanhydrid und 1 Teil 50%ige  $\text{HBF}_4$ , bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Filtrieren werden die erhaltenen hellbraunen, luftempfindlichen Kristalle mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 75–80%.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]\text{BF}_4$  (VI): (Gef.: C, 33.40; H, 5.05; Rh, 28.81.  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{PRh}$  ber.: C, 33.37; H, 5.32; Rh, 28.59%).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PMe}_3]\text{BF}_4$  (VII): (Gef.: C, 35.22; H, 5.56; Rh, 27.77.  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{PRh}$  ber.: C, 35.34; H, 5.66; Rh, 27.52%).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPr}^i_3]\text{BF}_4$  (VIII): (Gef.: C, 42.48; H, 6.52.  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{PRh}$  ber.: C, 43.28; H, 7.04%).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{RhH}) = 2020$  (VI), 2030 (VII), 2060 (VIII)  $\text{cm}^{-1}$ .



*Versuche zur Darstellung von  $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_2Ph]X$  ( $X = BF_4, PF_6$ )*

A. Die Durchführung der Reaktion von  $C_5H_5Rh(PMe_2Ph)C_2H_4$  (IV) mit  $HBF_4$ /Propionsäureanhydrid, analog wie für VI–VIII beschrieben, liefert ein in Ether unlösliches Produktgemisch, das laut  $^1H$ -NMR-Spektrum ein Salz des Komplexkations  $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_2Ph]^+$  enthält. Versuche, das Produktgemisch durch Kristallisation aus Nitromethan/Ether aufzutrennen, führten zu keinem Erfolg.

B. Zu einer Lösung von 67 mg (0.2 mMol) IV und 100 mg (0.6 mMol)  $NH_4PF_6$  in 3 ml Methanol werden unter Rühren 0.3 ml  $CF_3COOH$  getropft. Danach werden sofort im Hochvakuum die flüchtigen Bestandteile entfernt. Es verbleibt ein Gemisch von  $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_2Ph]PF_6$  (IX),  $NH_4PF_6$  und weiteren salzartigen Komponenten, aus dem der Komplex IX nicht in analytisch reiner Form abgetrennt werden kann. Er wurde durch das IR- und das  $^1H$ -NMR-Spektrum (Tab. 2) charakterisiert.

IR (Nujol):  $\nu(RhH) = 2030\text{ cm}^{-1}$ .

*Reaktion von  $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$  (VI) mit KOH in  $D_2O$*

Eine Lösung von 100 mg (0.28 mMol) VI in 2 ml  $D_2O$  wird 15 Min. gerührt. Danach gibt man 200 mg (3.6 mMol) KOH zu, rührt nochmals 15 Min. und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Der Rückstand wird mit 10 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösung filtriert und zur Trockne gebracht. Das Massenspektrum des gelbbraunen, öligen Rückstandes zeigt folgende Ionen [Angaben gemäss:  $m/e$  ( $I_r$  in %)]:

$C_5H_5-mD_mRh(PMe_3)C_2H_4-nD_n^+$	$C_5H_5-mD_mRh(PMe_3)^+$	$C_5H_5-mD_mRh^+$
281 (4)	249 (20)	173 (8)
280 (5)	248 (27)	172 (10)
279 (4)	247 (20)	171 (10)
278 (3)	246 (16)	170 (9)
277 (5)	245 (27)	169 (15)
276 (16)	244 (100)	168 (41)
275 (4)		
274 (2)		
273 (2)		
272 (4)		

*Darstellung von  $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)]BF_4$  (Xa)*

Die Darstellung von Xa gelingt ausgehend von III wie für VI–VIII beschrieben. Man erhält rote Kristalle, deren  $^1H$ -NMR-Spektrum identisch mit demjenigen von Xb ist.

*Darstellung von  $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3-CH_3CHC_6H_5)]PF_6$  (Xb)*

Zu einer Lösung von 140 mg (0.4 mMol) III und 150 mg (0.92 mMol)  $NH_4PF_6$  in 3 ml Methanol tropft man unter Rühren 0.3 ml  $CF_3COOH$ . Es bildet sich sofort ein roter, feinkristalliner Niederschlag, der filtriert und im Hochvakuum getrocknet wird. Nach Lösen in  $CH_2Cl_2$  und Übersichten der Lösung mit Ether erhält man lange rote Nadeln. Ausbeute: 141 mg (71%). (Gef.: C, 38.12; H, 4.82; Rh, 20.73.  $C_{16}H_{23}F_6P_2Rh$  ber.: C, 38.89; H, 4.69; Rh, 20.82%).

*Darstellung von  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$  und  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]PF_6$  (XI)*

Eine Lösung von 270 mg (1 mMol) I in 10 ml Ether wird mit einem Überschuss (ca. 3 mMol) Methyljodid versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, von dem die überstehende Lösung nach kurzem Stehenlassen abdekantiert wird. Nach Umkristallisation aus Nitromethan/Ether erhält man schwach bräunliche Kristalle. Ausbeute an  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$ : 370 mg (90%). (Gef.: C, 31.63; H, 4.94; Rh, 24.20.  $C_{11}H_{21}IPRh$  ber.: C, 31.91; H, 5.11; Rh, 24.85%).

Zur Überführung in das entsprechende  $PF_6$ -Salz XI wird das Iodid in Methanol gelöst und mit einem Überschuss an  $NH_4PF_6$  versetzt. Der gebildete Niederschlag wird filtriert, im Hochvakuum getrocknet und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Nach erneutem Trocknen wird aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Man erhält nahezu farblose, luftstabile Kristalle. Ausbeute 88%. (Gef.: C, 30.20; H, 4.91.  $C_{11}H_{21}F_6P_2Rh$  ber.: C, 30.57; H, 4.90%).

*Darstellung von  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_2Ph]I$  (XII)*

Die Darstellung erfolgt ausgehend von IV wie für  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$  beschrieben. Wegen der Labilität des Komplexes wird dieser nur im Hochvakuum getrocknet und nicht umkristallisiert. Ausbeute 96%. (Gef.: C, 41.03; H, 5.24.  $C_{16}H_{23}IPRh$  ber.: C, 40.36; H, 4.87%).

*Darstellung von  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]PF_6$  (XIII)*

Die Darstellung erfolgt ausgehend von III wie für XI beschrieben. Wegen der Labilität des zunächst gebildeten Iodids  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]I$  muss das Umfällen mit  $NH_4PF_6$  möglichst rasch durchgeführt werden. Ausbeute 72%. (Gef.: C, 40.62; H, 5.03.  $C_{17}H_{25}F_6P_2Rh$  ber.: C, 40.17; H, 4.96%).

*Darstellung von  $C_5H_5RhCH_3(PMe_3)I$  (XIV)*

Eine Lösung von 132 mg (0.32 mMol)  $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$  in 20 ml THF wird 2 Std. auf 50° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat bis auf 2 ml im Vakuum eingengt. Nach Zugabe von ca. 20 ml Pentan bilden sich rotbraune Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 80 mg (65%). Smp. 130° C (Zers.). (Gef.: C, 27.73; H, 4.47; Rh, 26.80.  $C_9H_{17}IPRh$  ber.: C, 28.00; H, 4.44; Rh, 26.66%).

*Darstellung von  $C_5H_5RhCH_3(PMe_2Ph)I$  (XV)*

50 mg (0.1 mMol) XII werden in 5 ml Nitromethan gelöst und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt wie für XIV beschrieben. Ausbeute 25 mg (52%). Die Charakterisierung erfolgte durch das  $^1H$ -NMR-Spektrum (Tab. 5).

*Darstellung von  $C_5H_5Rh(PMe_3)I_2$  (XVI)*

Zu einer Lösung von 164 mg (0.6 mMol) I in 10 ml Ether tropft man eine Lösung von 170 mg (0.63 mMol) Iod in 20 ml Ether. Es bildet sich rasch ein rotbrauner Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 282 mg (94%). (Gef.: C, 19.25; H, 2.82; Rh, 20.19.  $C_8H_{14}I_2PRh$  ber.: C, 19.30; H, 2.83; Rh, 20.67%).

*Massenspektren*

- I:  $m/e$  ( $I_r$ ) 272 (29;  $M^+$ ), 244 (100;  $M^+ - C_2H_4$ ), 168 (39;  $C_5H_5Rh^+$ ).  
 II:  $m/e$  ( $I_r$ ) 286 (46;  $M^+$ ), 244 (100;  $M^+ - C_3H_6$ ), 168 (61;  $C_5H_5Rh^+$ ).  
 III:  $m/e$  ( $I_r$ ) 348 (21;  $M^+$ ), 272 (2;  $M^+ - PMe_3$ ), 244 (100;  $C_5H_5RhPMe_3^+$ ), 168 (22;  $C_5H_5Rh^+$ ).  
 IV:  $m/e$  ( $I_r$ ) 334 (24;  $M^+$ ), 306 (100;  $M^+ - C_2H_4$ ), 168 (57;  $C_5H_5Rh^+$ ).  
 V:  $m/e$  ( $I_r$ ) 356 (15;  $M^+$ ), 328 (100;  $M^+ - C_2H_4$ ), 168 (86;  $C_5H_5Rh^+$ ).  
 XIV:  $m/e$  ( $I_r$ ) 386 (68;  $M^+$ ), 371 (93;  $M^+ - CH_3$ ), 295 (45;  $C_5H_5RhI^+$ ), 244 (100;  $C_5H_5RhPMe_3^+$ ), 168 (64;  $C_5H_5Rh^+$ ).

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung mit Sachmitteln, den Firmen BASF AG und Degussa für wertvolle Chemikalienspenden, Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen sowie Fr. R. Schedl, Frau E. Ullrich und Frau M. Rothenburger für die Ausführung von Elementaranalysen. Herrn Dr. Ch. Burschka und Herrn Dr. A. Kühn sind wir für die Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes Xb und für die Mitteilung der Ergebnisse sehr zu Dank verbunden.

**Literatur**

- 1 H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, *J. Organometal. Chem.* 219 (1981) C29.
- 2 M. Herberhold, *Metal  $\pi$ -Complexes*, Elsevier, Amsterdam-London-New York (1974), Vol. II, Part 2, Kap. X.
- 3 H. Werner, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 177.
- 4 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834.
- 5 D.F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 231.
- 6 H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 326.
- 7 E.O. Fischer und K. Bittler, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 225; siehe auch: W.A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 653.
- 8 R.D. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4717.
- 9 L.P. Seiwel, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2560.
- 10 H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) C63.
- 11 H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) C7.
- 12 H. Werner und R. Feser, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 157.
- 13 J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.
- 14 H. Neukomm und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1067.
- 15 H. Werner und R. Feser, Publikation in Vorbereitung.
- 16 A. Maisonnat und R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, 29 (1978) 203.
- 17 R. Cramer, *Inorg. Synth.*, XV (1974) 14.
- 18 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 722.
- 19 C. Busetto, A.D. Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 1828.
- 20 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.
- 21 H.L.M. van Gaal und F.L.A. van den Bekerom, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 237.
- 22 A.J. Oliver und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1165.
- 23 R. Feser und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 233 (1982) 193.
- 24 Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 393.
- 25 R. Cramer, J.B. Kline und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2519; R. Cramer und J.J. Mrowca, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 528.
- 26 J.W. Byrne, H.V. Blaser und J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3871; J.W. Byrne, J.R.

- Kress, J.A. Osborn, L. Picard und R.E. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 662.
- 27 E. Hörner, Diplomarbeit Univ. Würzburg (1980).
- 28 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2084.
- 29 H.R. Christen "Grundlagen der organischen Chemie", Verlag Sauerländer Aarau 1. Auflage (1970), S. 228, 506; K. Stanley und M.C. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6598; H. Brunner, *Adv. Organometal. Chem.*, Vol. 18 (1980) 186.
- 30 H.O. Stühler und J. Müller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1359.
- 31 Ch. Burschka und A. Kühn, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 32 H.O. Stühler, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 468.
- 33 Y. Becker und J.K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 845.
- 34 J.R. Bleeke und E.L. Muettterties, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 324.
- 35 A. Wojcicki, persönliche Mitteilung; siehe auch: Shiu-Chin H. Su und A. Wojcicki, *Abstracts of Papers, X. Int. Conf. Organometal. Chem.*, Toronto, Canada (1981) S. 47.
- 36 A. van der Ent und A.L. Onder de Linden, *Inorg. Synth.*, XIV (1973) 93.
- 37 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 38 R. Hoffmann, Persönliche Mitteilung.