

BASISCHE METALLE

XLIX *. HALBSANDWICHVERBINDUNGEN DES TYPUS $C_5H_5RhL_2$ UND C_5H_5RhLL' ALS SYNTHESEBAUSTEINE FÜR CARBENOID- UND YLIDRHODIUM(III)-KOMPLEXE **

H. WERNER*, L. HOFMANN, R. FESER und W. PAUL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 2. August 1984)

Summary

Half-sandwich type compounds C_5H_5RhLL' ($L = PMe_3$, $L' = PR_3$, $P(OR')_3$; $L = PR_3$, $L' = P(OMe)_3$; $L = C_2H_4$, $L' = P(OMe)_3$, SMe_2 ; $L = L' = CNR$) are prepared starting from $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ and $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ by stepwise displacement of the olefinic ligands and final cleavage of the chloride bridges with NaC_5H_5 . The compounds $C_5H_5RhL_2$ and C_5H_5RhLL' react with CH_2I_2 to form the carbenoid-rhodium(III) complexes $C_5H_5RhCH_2I(L)I$ and $[C_5H_5RhCH_2I(L)L']^+$, the latter being isolated as the BF_4 or PF_6 salts. For $L' = P(OR)_3$ ($R = Me, Et$), successive reaction with NaI gives the dialkylphosphonate compounds $C_5H_5RhCH_2I(L)P(O)(OR)_2$. The carbenoid complexes $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)_2]X$ and $[C_5H_5RhCH_2I(PR_3)L]PF_6$ isomerize thermally or on addition of NEt_3 to produce the ylido-rhodium(III) compounds $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)I]PF_6$ and $[C_5H_5Rh(CH_2PR_3)(L)I]PF_6$, respectively. In all cases, the ligand with the strongest donor properties migrates from the metal to the carbon. Kinetic studies of the reaction of $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)P(OMe)_3]PF_6$ to give $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(P(OMe)_3)I]PF_6$ show a distinct dependence of the isomerization rate on the NEt_3 concentration and suggest an intramolecular exchange mechanism similar to that of dyotropic rearrangements. Substitution of the carbon-bonded iodide in $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)_2]I$ and $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)P(O)(OMe)_2$ leads to the formation of the ylide complexes $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)_2]I_2$ and $[C_5H_5Rh(CH_2L)(PMe_3)P(O)(OMe)_2]I$. The syntheses of the compounds $[C_5H_5RhCH_2X(PMe_3)_2]PF_6$ ($X = Cl, CN$), $[C_5H_5RhCH_2X(PMe_3)P(OMe)_3]PF_6$ ($X = Cl, Br$), $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)Br]PF_6$, $C_5H_5RhCH_3(PMe_3)P(O)(OMe)_2$ and $C_5H_5RhCH_3(PMe_3)P(O)(OMe)_2 \cdot NaI$ are also described.

* Für XLVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

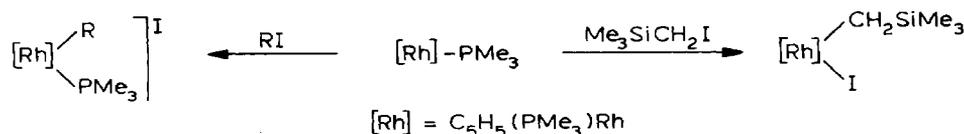
** Herrn Professor Dr. W. Strohmeier zum 65. Geburtstag gewidmet.

Zusammenfassung

Ausgehend von $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ werden durch schrittweisen Austausch der Olefinliganden und abschliessende Spaltung der Chloridbrücken durch NaC_5H_5 Halbsandwichverbindungen des Typs C_5H_5RhLL' ($L = PMe_3$, $L' = PR_3$, $P(OR')_3$; $L = PR_3$, $L' = P(OR')_3$; $L = C_2H_4$, $L' = P(OMe)_3$, SMe_2 ; $L = L' = CNR$) synthetisiert. Diese Verbindungen reagieren mit CH_2I_2 zu den Carbenoidrhodium(III)-Komplexen $C_5H_5RhCH_2I(L)I$ bzw. $[C_5H_5RhCH_2I(L)L']^+$, von denen die letzteren als BF_4^- oder PF_6^- -Salze isoliert werden. Für $L' = P(OR)_3$ ($R = Me, Et$) ergibt die nachfolgende Reaktion mit NaI die Dialkylphosphonat-Verbindungen $C_5H_5RhCH_2I(L)P(O)(OR)_2$. Die Carbenoid-Komplexe $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)_2]X$ und $[C_5H_5RhCH_2I(PR_3)L]PF_6$ isomerisieren thermisch oder bei Zugabe von NEt_3 zu den Ylidrhodium(III)-Verbindungen $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)I]X$ und $[C_5H_5Rh(CH_2PR_3)(L)I]PF_6$, wobei stets der Ligand mit den besten Donoreigenschaften vom Metall zum Kohlenstoff wandert. Kinetische Untersuchungen für die Umsetzung von $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)P(OMe)_3]PF_6$ zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von der NEt_3 -Konzentration und machen einen intramolekularen Austauschmechanismus, ähnlich demjenigen dyotroper Umlagerungen, wahrscheinlich. Die Substitution des C-gebundenen Iodids in $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)_2]I$ und $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)P(O)(OMe)_2$ führt zu den Ylid-Komplexen $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)_2]I_2$ und $[C_5H_5Rh(CH_2L)(PMe_3)P(O)(OMe)_2]I$. Die Synthese der Verbindungen $[C_5H_5RhCH_2X(PMe_3)_2]PF_6$ ($X = Cl, CN$), $[C_5H_5RhCH_2X(PMe_3)P(OMe)_3]PF_6$ ($X = Cl, Br$), $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)Br]PF_6$, $C_5H_5RhCH_3(PMe_3)P(O)(OMe)_2$ und $C_5H_5RhCH_3(PMe_3)P(O)(OMe)_2 \cdot NaI$ wird ebenfalls beschrieben.

Einleitung

Der von uns vor einigen Jahren beschriebene Rhodiumkomplex $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (I) ist eine typische Metall-Base und reagiert mit zahlreichen Elektrophilen unter oxidativer Addition [2,3]. Während mit Methyl- und Ethyliodid Kationen des Typs $[C_5H_5RhR(PMe_3)_2]^+$ gebildet werden [2], findet bei der Umsetzung von I mit Me_3SiCH_2I die Abspaltung eines Phosphanliganden statt, und es entsteht die Neutralverbindung $C_5H_5RhCH_2SiMe_3(PMe_3)I$ [4].

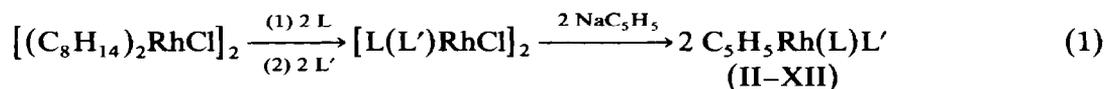


Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen interessierte uns auch die Frage, wie sich Methylendiiodid und andere Dihalogenmethane gegenüber I verhalten und welche Eigenschaften die hierbei als Reaktionsprodukte zu erwartenden Carbenoidrhodium-Verbindungen haben. Bei diesen Untersuchungen, über die wir bereits in zwei Kurzmitteilungen berichteten [5,6], stellten wir fest, dass Komplexe mit der Struktureinheit $Rh-CH_2X$ ($X = Br, I$) gegenüber Nucleophilen äusserst reaktiv sind und dabei auf dem Weg einer Substitution oder einer Isomerisierung neuartige Ylid-Metallverbindungen bilden.

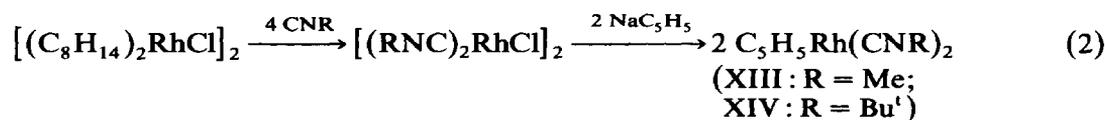
Um den Ablauf dieser Vorgänge besser verstehen zu können, haben wir auch verschiedenartige Analoga von I mit der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5Rh(PMe_3)PR_3$, $C_5H_5Rh(PR_3)P(OR')_3$ und $C_5H_5Rh(CNR)_2$ hergestellt und ihre Reaktivität untersucht. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten informiert die vorliegende Publikation; parallel dazu haben wir ebenfalls in ausführlicher Form über unsere Studien zur Synthese von Carbenoid- und Ylid-Rhodiumkomplexen aus $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ berichtet [7].

Darstellung der Ausgangsverbindungen C_5H_5RhLL' und $C_5H_5RhL_2$

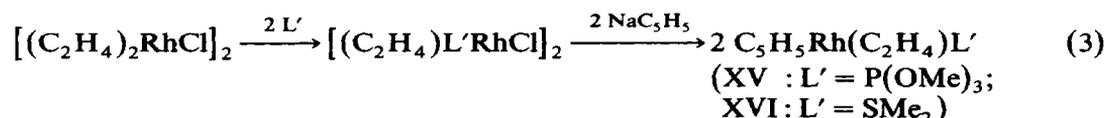
Für die Synthese der Bis(phosphan)- und Bis(phosphit)-Komplexe, $C_5R_5Rh(PMe_3)_2$ ($R = H$ [2], Me [8]) und $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$ [9], hatte sich die Umsetzung von $[(PMe_3)_2RhCl]_2$ bzw. $[(P(OR)_3)_2RhCl]_2$ mit NaC_5H_5 bewährt. Auf gleiche Weise sind auch die Verbindungen II–XIV erhältlich. Die chloroverbrückten Zweikernkomplexe $[LL'RhCl]_2$ bzw. $[(RNC)_2RhCl]_2$ werden dabei aus $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und stöchiometrischen Mengen L bzw. L' in situ hergestellt und zur Vermeidung von Ausbeuteverlusten bei Isolierung und Reinigung sofort mit NaC_5H_5 umgesetzt. Vergleichende Versuche haben gezeigt, dass bei der Synthese von II–IV vorteilhaft zuerst die phenylhaltigen Phosphane und danach PMe_3 zugegeben werden. Bei der Darstellung der gemischten Phosphan(phosphit)-Komplexe V–XII lässt sich ein ähnlich allgemein gültiges Rezept nicht angeben, obwohl in den meisten Fällen die Einführung des Phosphans (und nicht des Phosphits) im ersten Schritt günstig ist. In allen Fällen hat sich THF als Lösungsmittel bewährt. Die Ausbeuten sind teilweise sehr gut, teilweise aber auch nur mässig, was möglicherweise auf die unterschiedliche Stabilität der gebildeten Zwischenverbindungen zurückzuführen ist.



	L	L'		L	L'
II	PMe_3	PMe_2Ph	VII	PMe_3	$P(OPr^i)_3$
III	PMe_3	$PMePh_2$	VIII	PMe_3	$P(OPh)_3$
IV	PMe_3	PPh_3	IX	PEt_3	$P(OMe)_3$
V	PMe_3	$P(OMe)_3$	X	PPr_3^i	$P(OMe)_3$
VI	PMe_3	$P(OEt)_3$	XI	PMe_2Ph	$P(OMe)_3$
			XII	$PMePh_2$	$P(OMe)_3$



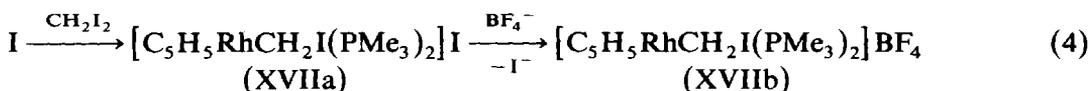
Für Vergleichszwecke wurden auch die Ethylen(phosphit)- und Ethylen(thioether)-Komplexe XV und XVI hergestellt, wobei $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ als Ausgangsverbindung diente.



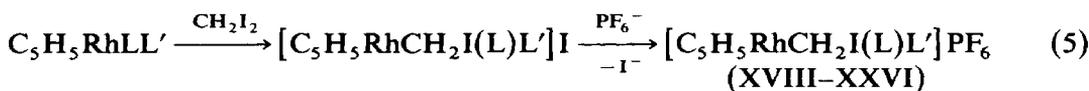
Die nach Gl. 1–3 erhaltenen Komplexe sind tieffarbige, teilweise sehr niedrig schmelzende kristalline Feststoffe, die in den meisten Fällen nur unter Inertgas gehandhabt werden können. Ihre $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. In den Spektren der Ethylen-Verbindungen XV und XVI beobachtet man für die C_2H_4 -Protonen ein komplexes Aufspaltungsmuster, so dass eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Die hohe Linienbreite der Signale deutet an, dass bei Raumtemperatur wahrscheinlich eine rasche Rotation des Olefins um die $\text{Rh-C}_2\text{H}_4$ -Bindungsachse erfolgt, was mit Befunden an vergleichbaren Komplexen übereinstimmt [10,11].

Carbenoidrhodium(III)-Komplexe durch Reaktion mit Diiodmethan

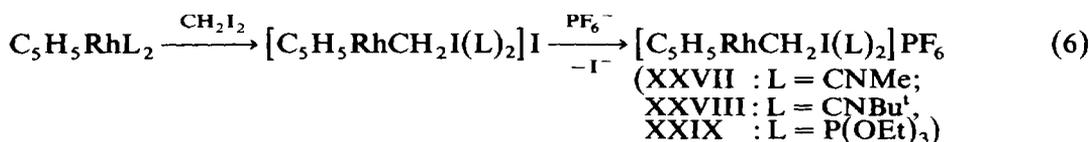
Ähnlich wie mit Methyl- und Ethyliodid setzt sich der Bis(phosphan)-Komplex I auch mit CH_2I_2 sehr rasch um. In Benzol erhält man ausschliesslich die erwartete Iodmethyl-Verbindung XVIIa, während in Ether neben XVIIa auch eine geringe Menge (ca. 5–10%) von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{I}]\text{I}$ [2] entsteht. In Methanol wird nur dieses Produkt gebildet. Wie Untersuchungen zur Reaktivität von I gegenüber sekundären und tertiären Alkylhalogeniden gezeigt haben [3,4], ist die Bildung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{X}]\text{X}$ bei diesen Reaktionen als Hinweis auf einen Radikalmechanismus zu werten. Nach Umsetzung von XVIIa mit $[\text{CPh}_3]\text{BF}_4$ wird das entsprechende BF_4 -Salz XVIIb isoliert.



Für die Reaktionen der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhLL}'$ (II–XII), $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CNR})_2$ (XIII, XIV) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$ mit CH_2I_2 spielt das Lösungsmittel ebenfalls eine wichtige Rolle. Die Salze der Komplexkationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})\text{L}']^+$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})_2]^+$ bilden sich vorzugsweise in Pentan als Solvens, während in Methanol oder Ether stets auch $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{L}')\text{I}]\text{I}$ und/oder Neutralverbindungen wie z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})\text{I}$ als Nebenprodukte entstehen. Zur besseren Handhabung wurden die nach Gl. 5 und 6 zunächst erhaltenen Iodide mit NH_4PF_6 in die PF_6 -Salze überführt.



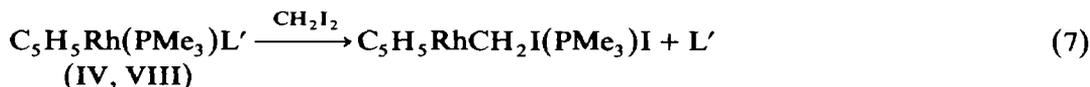
	L	L'		L	L'
XVIII	PMe_3	PMe_2Ph	XXII	PMe_3	$\text{P}(\text{OPr}^i)_3$
XIX	PMe_3	PMePh_2	XXIII	PMe_3	CNMe
XX	PMe_3	$\text{P}(\text{OMe})_3$	XXIV	PEt_3	$\text{P}(\text{OMe})_3$
XXI	PMe_3	$\text{P}(\text{OEt})_3$	XXV	PMe_2Ph	$\text{P}(\text{OMe})_3$
			XXVI	PMePh_2	$\text{P}(\text{OMe})_3$



Die Carbenoid-Komplexe XVII–XXIX bilden meist hellgelbe, kurzzeitig luftsta-

bile Kristalle, deren Zusammensetzung durch Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen gesichert ist. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) beobachtet man für die Signale der Phosphanprotonen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhLL}'$ eine Tieffeldverschiebung, was für kationische Rhodium(III)-Komplexe charakteristisch ist. Für die diastereotopen CH_2 -Protonen des Carbenoid-Liganden in den Verbindungen XVIII–XXVI resultieren stets 2 Signale, die sich sowohl in ihrer chemischen Verschiebung als auch, sofern bestimmbar, in ihren RhH- und PH-Kopplungskonstanten deutlich unterscheiden. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten der Komplexe XVIII, XX–XXII, XXV, XXVI und XXIX sind (zusammen mit denen der Verbindungen II und V) in Tab. 3 zusammengestellt.

Überraschenderweise wird bei den Reaktionen von IV und VIII mit CH_2I_2 nicht ein Komplexsalz des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{L}']\text{I}$ sondern die schon bekannte Neutralverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$ [7,12] erhalten. Vermutlich sind in den primär entstehenden Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{PPh}_3]^+$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{OPh})_3]^+$ die Bindungen Rh–PPh₃ bzw. Rh–P(OPh)₃ infolge Erhöhung der Oxidationszahl von Rh^I nach Rh^{III} so weit gelockert, dass bei Gegenwart von Iodidionen eine rasche Substitution eintritt.



(Fortsetzung s. S. 324)

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER KOMPLEXE II–XVI, IN C_6D_6 (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{RhH})$	$J(\text{PH})$	$J(\text{P'H})$	$\delta(\text{L})$	$J(\text{RhH})$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{L}')$	$J(\text{RhH})$	$J(\text{PH})$
II	5.42(dt)	0.4	0.5		1.15(dd)	1.2	8.5	1.63(dd) 7.30(m)	1.2	8.0
III	5.31(dt)	0.5	0.6		1.07(dd)	1.1	8.3	1.98(dd) 7.50(m)	1.3	7.8
IV	5.05(br)				1.31(dd)	1.2	8.8	7.10(m)		
V	5.46(ddd)	0.5	0.6	0.6	1.35(dd)	1.3	9.6	3.55(d)		13.0
VI	5.44(ddd)	0.4	0.6	0.6	1.39(dd)	1.3	9.5	1.26(t) ^a 4.40(dq) ^a		8.0
VII	5.48(ddd)	0.4	0.6	0.6	1.45(dd)	1.3	9.2	1.26(d) ^b 4.95(m)		
VIII	4.88(ddd)	0.4	0.6	0.6	1.50(dd)	1.0	9.7	7.30(m)		
IX	5.35(ddd)	0.8	0.8	0.8	^c			3.47(d)		12.5
X	5.35(ddd)	0.6	0.7	0.7	1.17(dd) ^d 1.80(m)		7.0	3.50(d)		12.4
XI	5.42(ddd)	0.7	0.7	0.7	1.67(dd) 7.30(m)	1.4	8.8	3.44(d)		12.6
XII	5.28(ddd)	0.7	0.7	0.7	2.01(dd) 7.30(m)	1.0	9.0	3.45(d)		12.6
XIII	5.60(d)	0.8			2.50(d)	2.0				
XIV	5.21(d)	0.8			1.37(s,br)					
XV	5.28(dd)	0.6	2.0		2.10(m) 2.70(m)			3.42(d)		12.6
XVI	5.10(d)	0.7			1.70(m) 3.05(m)			1.80(d)	1.5	

^a $J(\text{HH})$ 8.2 Hz. ^b $J(\text{HH})$ 6.2 Hz. ^c A_3B_2 -Spinsystem bei δ 0.75–1.60 ppm. ^d $J(\text{HH})$ 7.0 Hz.

TABELLE 2
¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XVII-XXXII (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	Solvens ^a	$\delta(\text{C}_3\text{H}_5)$	$J(\text{RhH})$	$J(\text{PH})$	$J(\text{P'H})$	$\delta(\text{L})$	$J(\text{RhH})$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{L}')$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{CH}_2\text{I})$	$J(\text{RhH})$
XVII	D	5.67(dt)	0.4	1.2		1.75(dvt) ^b	0.9				3.13(dt) ^c	3.5
XVIII	A	5.27(dt)	0.4	2.8	2.8	1.50(dd)	0.8	10.5	2.15(dd) ^d	10.2	3.00(m)	
XIX	A	5.73(br)				1.52(dd)	0.9	10.0	2.38(dd) ^e	10.0	2.80(m)	
XX	N	5.68(ddd)	0.4	2.4	2.4	1.76(dd)	1.0	11.0	3.91(d)	12.5	3.35(m)	
XXI	N	5.86(ddd)	0.4	2.4	2.4	1.86(dd)	0.9	11.6	1.40(t)' ^f		3.20(m)	
XXII	N	5.51(ddd)	0.4	3.0	3.0	1.68(dd)	0.9	10.4	4.32(dt)' ^f	6.8	2.80(m)	
XXIII	A	5.60(dd)	0.4	2.4		1.63(dd)	0.9	11.2	1.27(d)' ^g		3.64(m)	0.7
XXIV	A	5.51(ddd)	0.5	3.0	3.0	0.96(m)' ^f 1.84(m)' ^f			1.28(d)' ^g		2.84(ddd) ^h	1.0
									4.67(m)		3.65(ddd) ⁱ	
									3.53(s.br)		2.04(ddd)' ^j	2.1
									3.66(d)	11.0	3.15(ddd) ^k	2.0
											1.84(m)	
											2.94(m)	

XXV	A	5.22(ddd)	0.3	3.0	3.0	2.08(d,br) ^m 7.60(m)	11.6	3.72(d)	11.8	2.90(m) 3.40(m)
XXVI	A	5.75(ddd)	0.4	3.0	3.0	2.28(d) 7.65(m)	10.5	3.74(d)	11.3	3.20(m) 3.50(m)
XXVII	A	5.85(d)	1.0			3.71(s,br)				3.58(d)
XXVIII	A	5.87(d)	1.0			1.63(s,br)				3.58(d)
XXIX	A	5.86(dt)	0.4	2.6		1.40(t) ⁿ 4.30(tq) ⁿ	7.0			3.32(dt) ^o
XXX	B	5.15(dd)	0.5	3.2		3.48(d)	12.0			3.75(ddd) ^p 4.50(ddd) ^q
XXXI	A	5.38(ddd)	0.4	2.5	2.5	1.63(dd)	11.3	3.50(d) ^r	11.4	2.70(ddd) ^s 4.00(ddd) ^t
XXXII	B	5.55(dt)	0.3	2.6		1.28(t) ^u 4.15(dq) ^u	7.0	1.32(t) ^{u,w} 4.20(dq) ^{u,w}	7.0	

^a A = Aceton-d₆, B = Benzol-d₆, D = Dimethylsulfoxid-d₆, N = Nitromethan-d₃, ^b N 10.6 Hz, ^c J(PH) 3.5 Hz, ^d J(RhH) 0.7 Hz; Linienverbreiterung durch Diastereotopie der Methylprotonen. ^e J(RhH) 0.7 Hz, ^f J(HH) 6.1 Hz; Verdopplung der Signalgruppen durch Diastereotopie. ^h J(PH) 7.5; J(P'H) 7.5; J(HH) 5.7 Hz. ⁱ J(PH) 2.7; J(P'H) 5.8; J(HH) 5.7 Hz. ^j J(PH) 2.3; J(HH) 3.1 Hz. ^k J(PH) 3.1 Hz. ^l A₃B₂-Spinsystem. ^m Linienverbreiterung durch Diastereotopie der Methylprotonen. ⁿ J(HH) 7.0 Hz; Triplett-von-Quartetts, da ³J(PH) = ⁵J(PH), ^o J(PH) 8.7 Hz, ^p J(PH) 9.0; J(HH) 4.8 Hz. ^q J(PH) 1.5; J(HH) 4.8 Hz. ^r L' = P(O)(OMe)₂; diastereotope OCH₃-Protonen ergeben nur ein Signal. ^s J(PH) 3.7; J(P'H) 2.8; J(HH) 2.8 Hz. ^t J(PH) 2.8; J(P'H) 2.9; J(HH) 2.8 Hz. ^u J(HH) 7.0 Hz. ^v Signale der diastereotopen CH₂-Protonen nicht genau lokalisierbar. ^w L' = P(O)(OEt)₂.

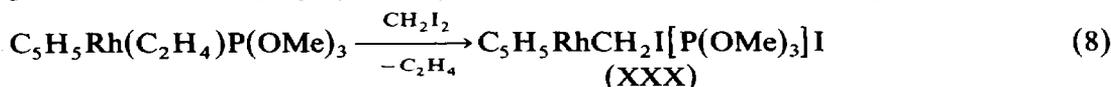
TABELLE 3

^{31}P -NMR-DATEN DER KOMPLEXE II, V, XVIII, XX–XXII, XXV, XXVI, XXIX–XXXII (δ in ppm, ext. 85% H_3PO_4 ; J in Hz)

Komplex	Solvens ^a	$\delta(\text{L})$	$J(\text{RhP})$	$J(\text{PP})$	$\delta(\text{L}')$	$J(\text{RhP})$	$J(\text{PP})$
II	B	-2.6(dd)	213.0	61.0	16.6(dd)	222.0	61.0
V	B	-1.4(dd)	202.5	84.9	160.9(dd)	338.0	84.9
XVIII	A	6.9(dd)	139.9	44.7	11.2(dd)	139.3	44.7
XX	N	10.8(dd)	134.0	75.9	123.7(dd)	226.3	75.9
XXI	A	10.7(dd)	135.5	74.4	118.2(dd)	223.3	74.4
XXII	N	9.4(dd)	137.0	72.9	114.8(dd)	220.3	72.9
XXV	N	12.7(dd)	135.6	74.4	121.8(dd)	226.3	74.4
XXVI	N	24.7(dd)	138.5	74.4	117.6(dd)	224.8	74.4
XXIX	A	114.1(d)	221.8				
XXX	B	129.5(d)	241.1				
XXXI	A	14.1(dd)	148.9	71.5	87.2(dd) ^b	186.1	71.5
XXXII	B	124.4(dd)	245.6	95.3	76.7(dd) ^c	177.2	95.3

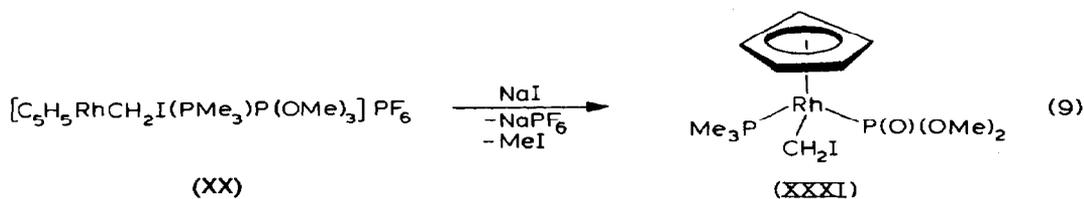
^a A = Aceton- d_6 , B = Benzol- d_6 , N = Nitromethan- d_3 . ^b L' = P(O)(OMe)₂. ^c L' = P(O)(OEt)₂.

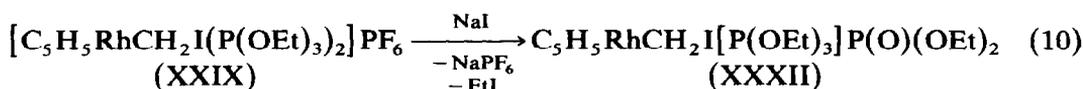
Auch bei der Umsetzung von XV mit Diiodmethan wird nicht ein zu XVIII–XXVI analoges, salzartiges Produkt sondern der vorher noch nicht beschriebene Neutralkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{I}$ (XXX) isoliert. Die gleiche Verbindung entsteht ebenfalls, allerdings nicht als einziges Produkt, bei der Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ [9] mit CH_2I_2 ; ausserdem wird hierbei die Dimethylphosphonat-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ [13–15] gebildet.



Der mit XV vergleichbare Thioether-Komplex XVI ist ebenso wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ gegenüber CH_2I_2 inert. Selbst nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur liegen bei diesen Umsetzungen die Edukte unverändert vor, während beim Erwärmen langsam Zersetzung eintritt.

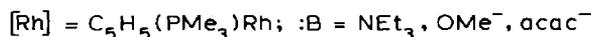
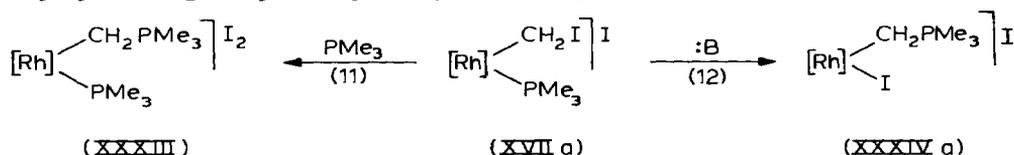
Die Möglichkeit, aus einer kationischen Trialkylphosphit-Verbindung im Sinne einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion einen neutralen Dialkylphosphonat-Komplex zu erhalten, wurde ausgehend von XX und XXIX realisiert. Hierbei hat sich wiederum THF als Lösungsmittel bewährt. Bei den Reaktionen von XXI und XXII mit NaI entsteht nicht eine Neutralverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ (R = Et, Prⁱ), sondern (in Aceton als Solvens) in mässiger Ausbeute der zu XXI bzw. XXII isomere Ylid-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{PMe}_3(\text{P}(\text{OR})_3)\text{I}]\text{PF}_6$ (XLIV, XLVII); vorteilhafter sind diese Verbindungen allerdings durch Basen-katalysierte Umlagerung (siehe späteren Abschnitt) zugänglich.





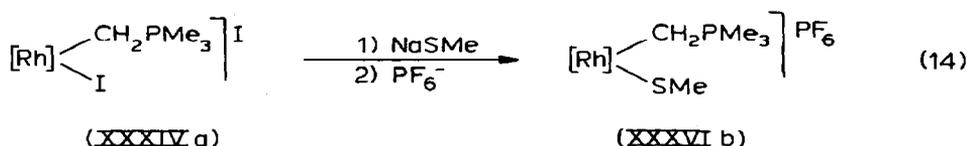
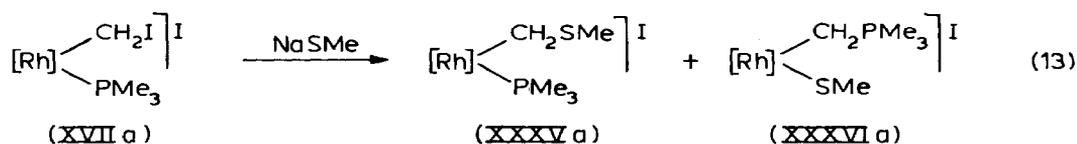
Reaktionen der Carbenoid-Komplexe mit Nucleophilen

Die Möglichkeit, durch Substitution des C-gebundenen Iodids in den Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})_2]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})\text{L}']^+$ entsprechende Ylidrhodium(III)-Komplexe herzustellen, wurde zunächst am Beispiel von XVIIa untersucht [5]. Mit Trimethylphosphan findet bei Raumtemperatur in Nitromethan eine relativ langsame Reaktion statt, die zu der Verbindung XXXIII führt. Unter gleichen Bedingungen reagieren PPh_3 und PPr_3 mit XVIIa nicht. Mit Triethylamin bildet sich nicht der zu XXXIII analoge Stickstoff-Ylid-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{NET}_3)(\text{PMe}_3)_2]\text{I}_2$ sondern überraschenderweise die zu XVIIa isomere Verbindung XXXIVa*. Für diese Umlagerung ist das Anion offensichtlich ohne Bedeutung, da auch bei der Umsetzung von XVIIb mit NEt_3 der entsprechende P-Ylid-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{BF}_4$ (XXXIVb) entsteht.



Die Isomerisierung von XVIIa zu XXXIVa findet ebenfalls bei Gegenwart von NaOMe oder $\text{Ti}(\text{acac})$ statt. NaSMe reagiert dagegen mit XVIIa in Methanol zu einem Gemisch der Verbindungen XXXVa und XXXVIa, in dem der Alkylkomplex XXXVa vorherrscht. Das NMR-spektroskopisch bestimmte Produktverhältnis XXXVa/XXXVIa beträgt ca. 95/5. Wir nehmen an, dass der Ylid-Komplex XXXVIa nicht direkt aus XVIIa sondern aus dem umgelagerten Isomeren XXXIVa entsteht. Die Begründung hierfür liefert ein Kontrollversuch, der zeigt, dass XXXIVa mit NaSMe sehr rasch unter Substitution zu der Rhodiumthiolat-Verbindung reagiert. NaSMe kann offensichtlich sowohl die Isomerisierung von XVIIa zu XXXIVa katalysieren als auch das Iodid am Carbenoid-C-Atom verdrängen. Das oben angegebene Produktverhältnis lässt erkennen, dass die nucleophile Substitution gegenüber der Umlagerung erheblich begünstigt ist.

(Fortsetzung s. S. 328)



* Neben XXXIVa wurde ebenfalls das durch Metathese erhaltene PF_6^- -Salz $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{I}]\text{PF}_6$ (XXXIVc) analytisch charakterisiert.

TABELLE 4

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XXXIII-L; XXXIII-XXXVI UND XLVIII IN CD₃NO₂, SONST IN (CD₃)₂CO (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

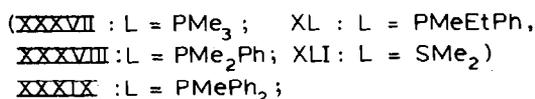
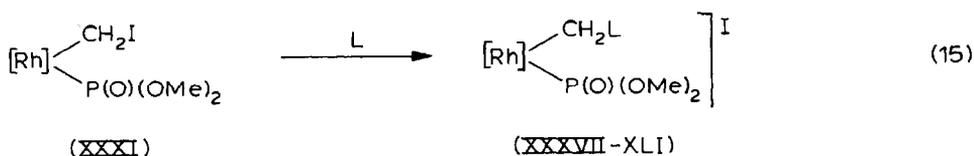
Komplex	δ(C ₃ H ₅)	J(RhH)	J(PH)	J(P'H)	δ(RhL)	J(RhH)	J(PH)	δ(L) ^a	J(PH)	δ(CH ₂ PR ₃)	J(PH)	δ(CH ₂)
XXXIII	5.90(t)		1.1		1.73(dvt)	0.8	<i>b</i>			1.90(d)	13.2	1.10(ddt) ^c
XXXIV	5.63(dd)	0.4	1.5		1.80(dd)	0.8	11.2			1.90(d)	13.2	<i>d</i>
XXXV ^e	5.63(dd)	0.4	1.4		1.72(dvt)	1.0	<i>f</i>					4.63(dt) ^g
XXXVI ^h	5.47(d)		1.6		1.60(dd)	0.8	11.2			1.80(d)	13.2	<i>d</i>
XXXVII	5.64(ddd)	0.3	2.8	2.8	1.60(dd)	1.0	11.3	3.52(d)	11.0	1.80(d)	13.7	<i>d</i>
XXXVIII	5.32(ddd)	0.3	2.8	2.8	1.68(dd)	0.9	11.3	3.55(d)	11.0	2.20(d)	13.5	2.60(m)
								3.56(d)	11.0	2.29(d)	13.5	3.20(m)
										7.30(m)		<i>d</i>
XXXIX	5.17(ddd)	0.3	2.8	2.8	1.68(dd)	1.0	11.4	3.57(d)	11.3	2.50(d)	13.7	<i>d</i>
								3.60(d)	11.1	7.30(m)		<i>d</i>
XL ⁱ	5.10(ddd)	0.3	2.8	2.8	1.56(dd)	1.0	11.3	3.50(d)	11.3	2.14(d) ^j	13.0	<i>d</i>
								3.53(d)	11.3	7.28(m)		<i>d</i>
								3.56(d)	11.1	2.18(d) ^j	13.0	<i>d</i>
XLJ ^k	5.55(ddd)	0.3	2.9	2.9	1.55(dd)	0.9	11.7	3.59(d)	11.1	7.28(m)		<i>d</i>
								3.51(d)	11.3			<i>d</i>
								3.53(d)	11.2			<i>d</i>
XLII ^l	5.49(ddd)	0.3	2.8	2.8	1.51(dd)	0.9	11.2	3.47(d)	11.0			2.60(m)
								3.49(d)	11.0			<i>d</i>

XLIII	5.48(dd)	0.6	3.6	3.68(d)	12.7	1.62(d)	14.0	3.11(m) 3.28(m)
XLIV	5.73(dd)	0.4	3.5	1.25(t) ^m 4.12(dq) ^m 3.78(d)	7.0 11.6	1.85(d)	14.1	3.10(m) 3.27(m) 3.40(m) 3.80(m)
XLV	5.60(dd)	0.3	3.0	3.87(d)	11.8	2.25(d) 2.27(d) 7.65(m) 2.65(d) 7.60(m) 1.81(d)	13.3 13.3	2.60(m) 3.50(m) 2.61(m) 2.81(m) ^d
XLVI	5.49(dd)	0.4	3.2	1.25(d) ^a 4.61(m) 2.19(dd) 7.65(m)	9.7	1.88(d)	13.4	2.81(m) ^d
XLVII	5.62(dd)	0.3	3.0	2.45(dd) 7.60(m)	10.1	1.90(d)	13.6	^d
XLVIII	5.47(dd)	0.6	3.0	3.70(d)	11.7	1.70(d)	13.3	^d
XLIX	5.67(dd)	0.4	3.4					
L	5.63(ddd)	0.4	3.0			3.50(d) 3.52(d)	10.5 10.5	

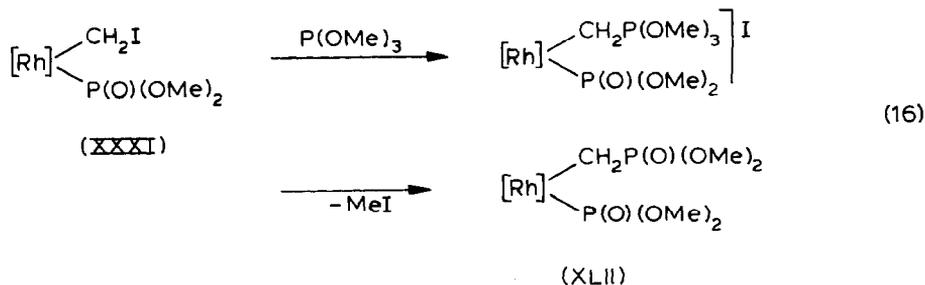
^a L' = P(O)(OMe)₂, ^b N 11.3 Hz, ^c J(RhH) 2.0; ²J(PH) 12.0; ³J(PH) 4.8 Hz. ^d Signale der diastereotopen CH₂-Protonen können nicht genau lokalisiert werden.
^e δ(CH₂SMe) 2.13(s), ^f N 11.1 Hz, ^g J(RhH) 2.8; J(PH) 4.6 Hz, ^h δ(RhSMe) 1.92(dd), J(RhH) 1.6; J(PH) 0.5 Hz. ⁱ Gemisch zweier diastereomerer Produkte. ^j Signale der C₂H₃-Protonen können nicht genau lokalisiert werden. ^k δ(CH₂SMe) 2.68(s) und 2.70(s), ^l δ(CH₂P(O)(OMe)₂) 3.59(d) und 3.61(d), J(PH) 10.3 Hz, ^m J(HH) 7.0 Hz.
ⁿ J(HH) 6.0 Hz.

Die Versuche, die beiden Isomere XXXVa und XXXVIa durch Chromatographie oder Kristallisation zu trennen, führten zu keinem Erfolg. Es gelingt jedoch, durch Zugabe von NH_4PF_6 zu einer Lösung des Isomerengemisches in Methanol den Alkyl-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{SMe}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (XXXVb) zu fällen und nach Umkristallisation in reiner Form zu isolieren. Die Synthese des zu XXXVIa analogen PF_6 -Salzes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{SMe}]\text{PF}_6$ (XXXVIb) erfolgt, wie oben schon erwähnt, ausgehend von XXXIVa (Gl.14); die NMR-Daten sind in Tab. 4 und 5 angegeben.

Die Substitution des am Carbenoid-C-Atoms gebundenen Iodids in XXXI durch Phosphane und Dimethylsulfid ergibt die in Gl.15 angeführten Ylid-Komplexe XXXVII–XLI. Ein Austausch des PMe_3 -Liganden tritt dabei nicht ein. Bei der Reaktion mit dem chiralen Phosphan PMeEtPh entsteht eine Verbindung mit zwei Asymmetriezentren, die durch eine Methylenbrücke verknüpft sind. Eine Trennung der beiden Diastereomeren, die aufgrund der Integrationsverhältnisse der ^1H -NMR-Signale zu gleichen Teilen vorliegen, durch fraktionierte Kristallisation gelingt allerdings nicht.



Die Umsetzung von XXXI mit Trimethylphosphit bleibt nicht auf der Stufe des zu XXXVII–XLI analogen Ylid-Komplexes mit einer $\text{RhCH}_2\text{P}(\text{OMe})_3$ -Einheit stehen, sondern führt nach rascher Eliminierung von Methyljodid zu der Neutralverbindung XLII. Es zeigt sich damit, dass eine Michaelis-Arbuzov-artige Reaktion offensichtlich nicht nur bei der Einwirkung von Iodidionen auf kationische Trialkylphosphitmetall-Komplexe (siehe z.B. Gl. 9 und 10) sondern auch bei einer solchen auf Metallverbindungen mit einer $\text{CH}_2\text{P}(\text{OR})_3$ -Einheit möglich ist.



Keine Reaktion vom Michaelis-Arbuzov-Typ (wie z.B. bei der Bildung von XXXI) sondern ein Ligandenaustausch findet bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{I}$ (XXX) mit PMe_3 statt. Über $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$ als Zwischenstufe entsteht die Ylidrhodium(III)-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{I}]$, die früher bereits auf einem anderen Weg dargestellt worden ist [5].

TABELLE 5

³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XXXIII, XXXIV, XXXVI-L; XXXIII, XXXIV, XXXVI, XL UND XLVIII IN CD₃NO₂, SONST IN (CD₃)₂CO (δ in ppm, ext. 85% H₃PO₄; J in Hz)

Komplex	δ(RhL)	J(RhP)	J(PP')	δ(L) ^a	J(RhP')	J(PP'')	J(P'P'')	δ(CH ₂ ,PR ₃)	J(RhP''')	J(PP''')	J(P'P''')
XXXIII	5.9(dd)	129.5	7.4					36.5(dt)	4.5	7.4	
XXXIV	9.6(dd)	132.5	10.4					38.5(dd)	6.0	10.4	
XXXVI	15.3(dd)	140.6	8.5					34.5("t")	8.5	8.5	
XXXVII	13.7(ddd)	147.4	72.9	86.8(ddd)	180.1	72.9	7.4	36.1(ddd)	4.5	13.4	7.4
XXXVIII	14.7(ddd)	135.5	71.4	82.9(ddd)	177.2	71.4	7.4	34.9(ddd)	4.5	13.4	7.4
XXXIX	14.2(ddd)	132.5	72.9	84.8(ddd)	177.2	72.9	6.0	33.5(ddd)	4.5	13.4	6.0
XL ^b	13.9(ddd)	134.0	71.5	83.6(ddd)	177.2	71.5	6.0	41.3(ddd)	4.5	13.4	6.0
XLI	13.1(ddd)	135.5	71.5	83.2(ddd)	175.7	71.5	6.0	40.8(ddd)	4.5	11.9	6.0
XLII	12.6(dd)	134.0	70.0	85.6(dd)	180.1	70.0					
XLIII	13.2(ddd)	142.9	71.5	85.5(dd)	178.6	71.5	ε	48.5(dd)	6.0	8.9	ε
XLIV	128.3(dd)	221.8	6.0					39.1(dd)	4.5	6.0	
XLV	119.7(dd)	220.3	6.0					36.9(dd)	4.5	6.0	
XLVI	125.1(dd)	222.2	6.8					34.9(dd)	3.9	6.8	
XLVII	124.1(dd)	220.3	6.0					33.3(dd)	3.0	6.0	
XLVIII	126.1(dd)	221.8	4.5					37.0(dd)	4.5	4.5	
XLIX	12.3(dd)	125.1	10.4					36.1(dd)	6.0	10.4	
L	25.6(dd)	140.0	8.9					37.2(dd)	6.0	8.9	
	128.0(ddd)	233.7	98.2	76.2(ddd)	159.3	98.2	4.5	35.4(ddd)	3.0	7.4	4.5

^a L' = P(O)OMe₂. ^b Gemisch zweier diastereomerer Produkte. ^c Linienverbreiterung; J(P'P'') wird nicht aufgelöst.

TABELLE 6

¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XX, XXX, XXXIIIa, XXXIVa, XLIII UND XLV (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

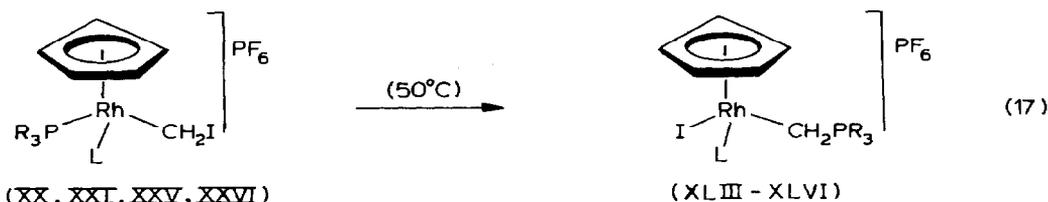
Komplex	Solvens ^a	$\delta(C_3H_3)$	$J(RhC)$	$J(PC)$	$\delta(RhL)$	$J(PC)$	$\delta(CH_2PR_3)$	$J(PC)$	$\delta(CH_2)$	$J(RhC)$	$J(PC)$
XX	N	97.1(dd)		3.7 ^b	18.2(d) ^c	36.0			-20.3(ddd)	18.4	10.3 ^d
XXX	A	94.4(dd)	3.7	4.4	54.5(d)	5.9			-18.4(dd)	29.8	20.2
XXXIIIa	N	93.9(dt)	2.2	4.6	19.9(vt) ^e		13.6(d)	55.2	-12.0(m)		
XXXIVa	N	90.7(dd)	3.0	4.4	19.4(d)	37.5	14.4(d)	55.2	-16.0(m)		
XLIII	A	91.2(dd)	4.4	4.4	55.2(d)	6.6	13.7(d)	55.2	-18.2(ddd)	28.7	40.5 ^f
XLV	A	90.7(dd)	4.4	4.4	55.2(d)	6.6	12.8(d) ^g	56.6	-16.2(ddd)	23.3	46.0 ^h

^a A = Aceton-d₆, N = Nitromethan-d₃. ^b $J(P'C)$ 5.9 Hz. ^c Für L = PMe₃; $\delta(RhL')$ 55.0(d), $J(PC)$ 8.1 Hz. ^d $J(P'C)$ 11.0 Hz. ^e N 11.8 Hz. ^f $J(P'C)$ 21.3 Hz. ^g Für P(C₆H₅)₂; $\delta(C(2,6))$ 130.6(d), $J(PC)$ 25.7 Hz; $\delta(C(3,5))$ 131.1(d), $J(PC)$ 22.8 Hz; $\delta(C(4))$ 133.9(d), $J(PC)$ 2.9 Hz. ^h $J(P'C)$ 23.3 Hz.

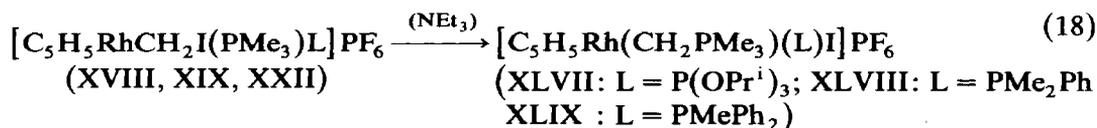
Die nach Gl.15 und 16 erhaltenen Komplexe bilden hellgelbe, kurzzeitig luftstabile Feststoffe, von denen einige thermisch nicht allzu stabil sind. Charakteristisch für die ^1H -NMR-Spektren (siehe Tab.4) sind jeweils 2 Signale für die diastereotopen OMe-Gruppen, die sich in der chemischen Verschiebung um 0.02–0.06 ppm unterscheiden.

Ylidrhodium(III)-Komplexe durch Isomerisierung: Weitere Beispiele

Die kationischen Iodmethylrhodium-Verbindungen XX, XXI, XXV und XXVI, in denen ein Trialkylphosphit-Ligand koordiniert ist, lagern überraschenderweise auch ohne Base zu den entsprechenden Ylid-Komplexen XLIII–XLVI um. In Aceton als Solvens bei 50°C ist die Isomerisierung nach maximal 3 Stunden beendet. Nach Zugabe von Ether zu den Reaktionslösungen erhält man leuchtendrote, luftstabile Feststoffe, deren Elementaranalysen und Leitfähigkeitswerte die in Gl.17 angegebene Zusammensetzung belegen. Aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 4–6) ist zu schliessen, dass keine Spaltung der Rh–P(OR) $_3$ -Bindung eingetreten ist.



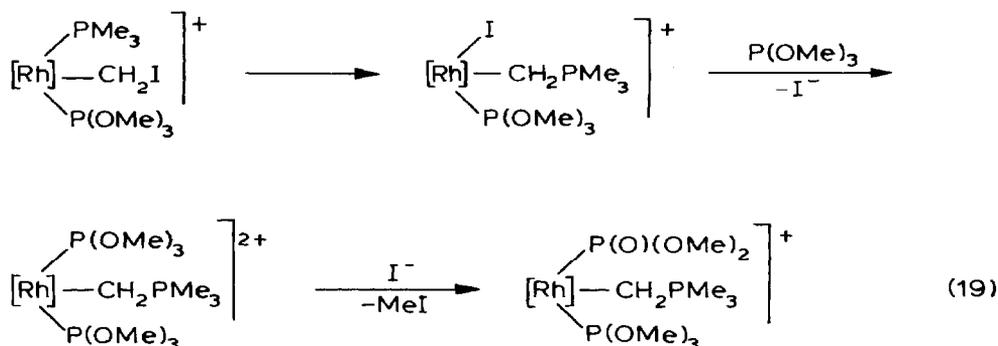
	PR ₃	L
XLIII	PMe ₃	P(OMe) ₃
XLIV	PMe ₃	P(OEt) ₃
XLV	PMe ₂ Ph	P(OMe) ₃
XLVI	PMePh ₂	P(OMe) ₃



Deutlich langsamer und von Zersetzung begleitet verläuft unter gleichen Bedingungen die Umsetzung des Triisopropylphosphit-Komplexes XXII. Die Umlagerung zu dem Isomeren XLVII lässt sich jedoch problemlos bei Gegenwart von Triethylamin realisieren. Auf analoge Weise entstehen auch die Verbindungen XLVIII und XLIX, wobei in keinem Fall ein Hinweis auf die Wanderung des PMe_2Ph - bzw. PMePh_2 -Liganden zu finden ist. In Anbetracht des geringen Unterschiedes im Donorvermögen und der Raumerfüllung von PMe_3 und PMe_2Ph verdient dieses Resultat besonders hervorgehoben zu werden.

Eine Isomerisierung der Komplexe XXIII, XXVII und XXVIII, die einen bzw. zwei Isonitril-Liganden besitzen, ist nicht gelungen. Auch bei der Umsetzung von XXVII oder XXVIII mit PMe_3 entsteht keine Verbindung mit einer Rh– CH_2PMe_3 -Einheit. Aufgrund der bis jetzt vorliegenden Ergebnisse liegt die Vermutung nahe,

dass für die Bildung eines Ylid-Komplexes des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{L})(\text{L}')\text{I}]^+$ durch Umlagerung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})\text{L}']^+$ die Anwesenheit eines Phosphan-Liganden notwendig ist. Daher tritt z.B. bei Zugabe von NEt_3 zu einer Aceton-Lösung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{P}(\text{OEt})_3)_2]\text{PF}_6$ (XXIX) keine Isomerisierung ein. Hiermit in Einklang steht auch die Beobachtung, dass die Reaktion von XX mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ nicht zu einem Produkt mit einem $\text{CH}_2\text{P}(\text{OMe})_3$ - oder $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ -Liganden sondern zunächst zu der Verbindung XLIII führt. Erst in einem Folgeschritt (der vermutlich geschwindigkeitsbestimmend ist) entsteht aus XLIII nach Substitution des Iodids das Dikation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^{2+}$, das nach Abspaltung von Methyljodid den Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (L) ergibt. Die Reaktionsfolge ist in Gl. 19 ($[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}$) wiedergegeben.



Untersuchungen zum Mechanismus der Isomerisierung

Die unerwartet glatt verlaufende Isomerisierung der Carbenoid- in die Ylidrhodium-Komplexe (siehe Gl. 12, 17 und 18) legte es nahe, durch kinetische Messungen Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Es interessierte dabei besonders die Frage, ob die Knüpfung der C-PR₃- bzw. Rh-I-Bindung intra- oder intermolekular erfolgt. Eine zumindest bei der Bildung von XXXIVa aus XVIIa denkbare Beteiligung des Halogenidanions war von vornherein als wenig wahrscheinlich anzusehen, da auch das BF₄-Salz XVIIb in Gegenwart von NEt_3 zum Ylid-Komplex XXXIVb isomerisiert. Ein orientierender Versuch zeigte zudem, dass die Erhöhung der Iodid-Konzentration keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von XVIIa in XXXIVa hat [4].

Die Kinetik der thermisch induzierten Isomerisierung wurde am Beispiel der Reaktion von XX nach XLIII bei $63 \pm 1^\circ\text{C}$ untersucht. Dazu wurde eine bestimmte, in Fig. 1 angegebene Menge des Carbenoid-Komplexes in Aceton-*d*₆/Benzol 8/1 gelöst und im Abstand von ca. 30 Sekunden ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Anhand der Veränderung der Intensität der P(OCH₃)₃-Signale von XX und XLIII liess sich die Konzentrationsänderung von Ausgangsverbindung und Produkt ermitteln. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration an XX. Wie die in Fig. 1 aufgetragenen Messpunkte verdeutlichen, trat ausserdem in allen Fällen eine Induktionsperiode auf, die von der eingesetzten Menge der Verbindung XX nur wenig abhing.

Die durch NEt_3 katalysierte Umlagerung von XX in XLIII verläuft wesentlich rascher und ist bei 25°C in einigen Minuten nahezu beendet. Wie die in Tab. 7 angeführten Werte für die Konzentrationsabnahme von XX [A] zeigen, wird die

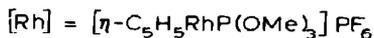
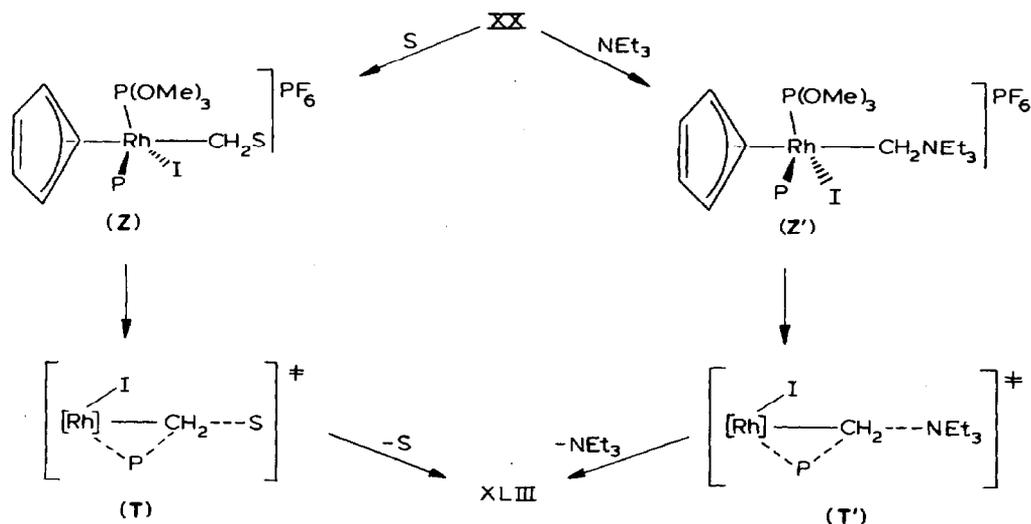
Isomerisierungsgeschwindigkeit sehr stark von der Amin-Konzentration beeinflusst. Die Auswertung nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung (was insofern erlaubt ist, als sich die Konzentration an NEt_3 während der Reaktion nicht ändert) ergibt einen weitgehend linearen Verlauf von $\log[A]_0/[A]_t$ gegen t , wobei die Schwankungsbreite der Messpunkte $\sim 3\%$ beträgt. Obwohl nur bei zwei verschiedenen NEt_3 -Konzentrationen die Kinetik bestimmt wurde, deutet sich an, dass die beim Auftragen der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} gegen $[\text{NEt}_3]$ resultierende Gerade nicht durch den Nullpunkt geht, so dass vermutlich ein additives Geschwindigkeitsgesetz gemäss Gl. 20 zutrifft.

$$k_{\text{obs}} = k + k'[\text{NEt}_3] \quad (20)$$

Mit den Daten aus Tab.7 erhält man die Werte $k \ 8.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k' \ 2.5 \times 10^{-3} \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Da das Lösungsmittel Aceton auch als Nucleophil fungiert, ist es denkbar, dass die Acetonkonzentration in den Term 1. Ordnung eingeht.

Der sich aus den kinetischen Messungen ergebende Vorschlag zum Reaktionsmechanismus ist in Schema 1 wiedergegeben. Wir gehen davon aus, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritt die Base (NEt_3) oder das Solvens ($\text{S} = \text{Aceton}$) an dem elektrophilen Carbenoid-C-Atom angreift und dabei unter Wanderung des Iodids vom Kohlenstoff zum Metall und gleichzeitiger Koordinationsänderung des Fünfrings von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ nach $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ die (labile) Zwischenstufe **Z** bzw. **Z'** entsteht. Nach anschliessender intramolekularer Substitution von **S** bzw. NEt_3 durch PMe_3 bildet sich (über **T** und **T'** als denkbare Übergangszustände) der Ylid-Komplex **XLIII**. Die für das Verständnis dieses Vorschlags wichtige Vermutung, dass bei dem Angriff eines Nucleophils an einem kationischen Rhodium(III)-Komplex des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhL}(\text{L}')\text{R}]^+$ durch Verschieben ("slippage") des Cyclopentadienylrings ein Teilchen mit einem $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden entsteht, wird durch die Bildung (und Isolierung des PF_6 -Salzes) von $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3\text{H}]^+$ aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{H}]^+$ und PMe_3 gestützt [16].

SCHEMA 1 (P = PMe_3 ; S = Aceton)



Einen dissoziativen Mechanismus als Alternative zu dem in Schema 1 angegebenen Vorschlag halten wir für wenig wahrscheinlich. Bei einer Spaltung der C–I-Bindung im Primärschritt sollte die Geschwindigkeit der Isomerisierung bei Erhöhung der Iodid-Konzentration abnehmen, was zumindest für die Reaktion von XVIIa zu XXXIVa nicht nachweisbar ist [4]. Im Fall von XX würde die Bildung von Iodidionen zu einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion gemäss Gl.9 führen, die jedoch nicht beobachtet wird. Aus einem ähnlichen Grund scheidet auch eine Dissoziation der Rh–P(OMe)₃-Bindung aus, da neben XLIII dann als weiteres Produkt die Verbindung L (siehe Gl.19) auftreten sollte.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass alle bisher vorliegenden Befunde für einen intramolekularen Verlauf der Isomerisierung der Carbenoid-Komplexe $[C_5H_5RhCH_2I(L)PR_3]^+$ in die Ylid-Komplexe $[C_5H_5Rh(CH_2PR_3)(L)I]^+$ sprechen. Diese Aussage trifft vermutlich auch für die Umlagerung der Neutralverbindung $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)I$ in $C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)I_2$ zu [7,17]. Der in Schema 1 skizzierte Vorschlag, der eine synchrone Bindungsspaltung und -knüpfung impliziert, weist im übrigen bemerkenswerte Parallelen zu dem Mechanismus dyotroper Umlagerungen auf, die vor allem in der Organosilicium-Chemie bekannt sind [18].

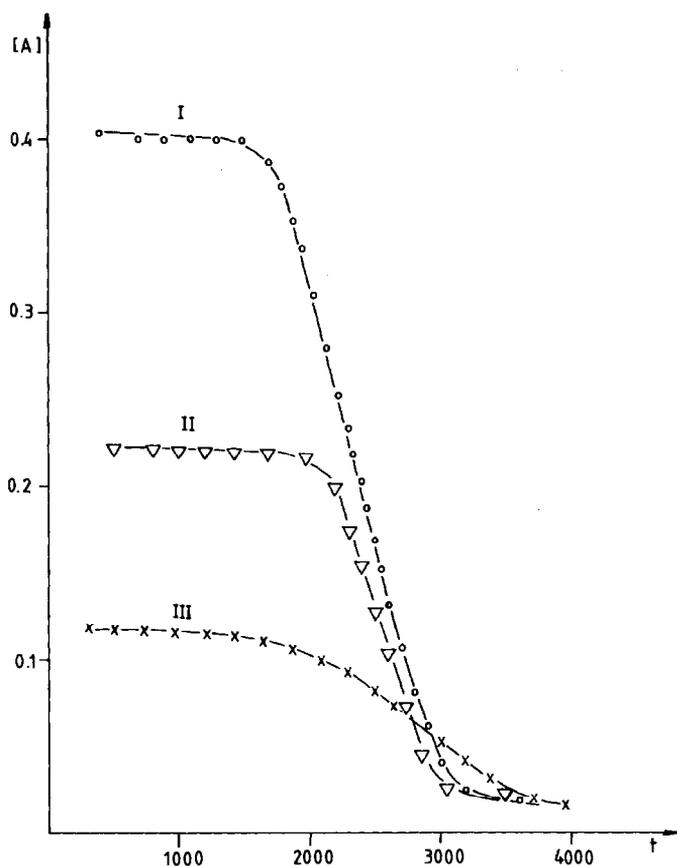
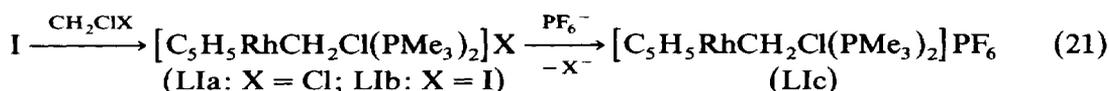


Fig. 1. Abnahme der Konzentration von XX (A) bei der thermisch induzierten Isomerisierung zu XLIII bei $63 \pm 1^\circ C$ (Solvans: 0.4 ml Aceton- d_6 , 0.05 ml C_6H_6 ; Konzentration von A in $Mol\ l^{-1}$; t in sec. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde nur jeder 3. Messpunkt eingetragen).

Synthese und Reaktivität von Chlormethyl- und Brommethylrhodium(III)-Verbindungen

Um Vergleiche bezüglich Bildungstendenz und Reaktivität von Halogenmethylrhodium-Verbindungen anzustellen, wurde $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (I) auch mit CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 und CH_2ClI umgesetzt. Der Bis(trimethylphosphan)-Komplex wurde als Ausgangsverbindung gewählt, da anzunehmen war, dass er aufgrund seiner hohen Nucleophilie [2,3] am ehesten die Spaltung einer C-Cl- bzw. C-Br-Bindung bewirken könnte [19].

Mit CH_2Cl_2 und CH_2ClI reagiert I bei Raumtemperatur sehr rasch und bildet die entsprechenden Salze LIa bzw. LIb, die mit NH_4PF_6 das Hexafluorophosphat LIC ergeben (Gl.21). Bei der Umsetzung mit CH_2ClI entsteht neben LIb ebenfalls die Neutralverbindung $C_5H_5RhCH_2Cl(PMe_3)_2$ [7]. Bemerkenswert ist, dass der mit I strukturverwandte, jedoch weniger nucleophile Ethylen-Komplex $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ zwar mit CH_2ClI (unter Spaltung der C-I-Bindung), nicht aber mit CH_2Cl_2 reagiert [7].



Weniger eindeutig verläuft die Umsetzung von I mit CH_2Br_2 . Selbst bei $-40^\circ C$ in Pentan oder Toluol erhält man ein Produktgemisch, das ausser der erwarteten Verbindung LIIa auch das Isomere LIIIA sowie den Neutralkomplex $C_5H_5Rh(PMe_3)_2Br_2$ [20] enthält. Der letztere kann von LIIa und LIIIA nach deren Überführung in die PF_6 -Salze LIIB und LIIIB abgetrennt werden. Eine Trennung von LIIB und LIIIB durch fraktionierte Kristallisation gelang nicht. Während LIIB nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte (siehe Tab. 8 und 9), war die Darstellung von LIIIB in reiner Form durch NEt_3 -katalysierte Umlagerung von LIIB möglich (Gl.23). Als Analogon von LIC und LIIB lässt sich die entsprechende

TABELLE 7

ABNAHME DER KONZENTRATION VON XX [A] BEI DER ISOMERISIERUNG ZU XLIII IN GEGENWART VON NEt_3 BEI $25^\circ C$ (Solvens: 0.4 ml Aceton- d_6 , 0.05 ml C_6H_6 ; Konzentration von A und NEt_3 in $Mol\ l^{-1}$; t in sec)

(a) $[A]_0 = 0.204$; $[NEt_3] = 1.310$			(b) $[A]_0 = 0.245$; $[NEt_3] = 0.154$		
t	$[A]_t$	$\log[A]_0/[A]_t$	t	$[A]_t$	$\log[A]_0/[A]_t$
90	0.0928	0.342	170	0.2002	0.088
145	0.0610	0.524	210	0.1813	0.131
180	0.0416	0.691	265	0.1617	0.180
210	0.0326	0.830	325	0.1210	0.306
235	0.0188	1.035	388	0.0877	0.446
260	0.0139	1.170	457	0.0664	0.567
300	0.0102	1.301	512	0.0502	0.688
350	0.0061	1.524	570	0.0397	0.790
			658	0.0309	0.899
			785	0.0213	1.061
			840	0.0196	1.097

TABELLE 8

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE LI–LVIII (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Kom-plex	Sol-vens ^a	δ(C ₅ H ₅)	J(RhH)	J(PH)	J(P'H)	δ(PMe ₃)	J(RhH)	J(PH)	δ(L)	J(P'H)	δ(CH ₂)	J(RhH)	J(PH)
LI	D	5.68(dt)	0.4	1.2		1.67(dvt)	0.9	^b			4.20(d)	2.3	5.0
LII	A	5.63(dt)	0.4	1.2		1.67(dvt)	0.9	^b			3.88(dt)	2.0	5.0
LIII	A	5.52(dd)	0.5	1.6		1.68(dd)	0.7	11.6	1.87(d) ^c	13.6	1.80(m)		
LIV	N	5.64(dt)	0.4	1.2		1.69(dvt)	0.8	^b			2.45(m)		
LV	A	5.73(ddd)	0.4	3.0	3.0	1.62(dd)	0.9	11.7	3.70(d) ^d	12.0	1.53(dt)	3.0	5.5
LVI	A	5.64(ddd)	0.4	3.0	3.0	1.58(dd)	0.9	11.6	3.67(d) ^d	12.1	3.35(m)		
LVII	B	5.38(ddd)	0.4	2.5	2.5	1.57(dd)	1.0	11.1	3.40(d) ^e	11.0	4.30(m)		
LVIII	A	5.40(ddd)	0.4	2.5	2.5	1.31(dd)	1.0	10.9	3.42(d)	11.0	3.79(m)		
									3.44(d) ^e	11.1	4.60(m)		
									3.45(d)	11.1	/		

^a A = Aceton-d₆; B = Benzol-d₆; D = Dimethylsulfoxid-d₆; N = Nitromethan-d₃; ^b N 10.9 Hz. ^c L = CH₂P(CH₃)₃. ^d L = P(O)(OCH₃)₃. ^e L = P(O)(OCH₃)₂; 2 Signale wegen Diastereotopie der Methoxygruppen. ^f δ(CH₂) 0.54 (ddd), J(RhH) 2.5, J(PH) = J(P'H) = J(P'H) 0.52 (ddd), J(RhH) 2.5, J(PH) = J(P'H) = 2.1 Hz.

Die Reaktionsbedingungen sind nachfolgend angegeben:

Pro- dukt	L (mMol)	Reak. zeit (h)	L' (mMol)	Reak. zeit (h)	NaC ₂ H ₅ (mMol)	Reak. zeit (h)		
II	PMe ₂ Ph	(2.1)	2	PMe ₃	(2.0)	3	3.0	3
III	PMePh ₂	(2.2)	5	PMe ₃	(2.0)	3	3.0	3
IV	PPh ₃	(3.5)	15	PMe ₃	(2.0)	4	4.0	6
V	PMe ₃	(2.1)	2	P(OMe) ₃	(2.0)	2	3.0	3
VI	PMe ₃	(2.0)	2	P(OEt) ₃	(2.0)	4	3.0	3
VII	P(OPr ⁱ) ₃	(2.2)	3	PMe ₃	(2.0)	2	4.0	4
VIII	P(OPh) ₃	(3.0)	15	PMe ₃	(2.0)	4	4.0	6

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wird filtriert, im Vakuum auf wenige ml eingeeengt und auf -78°C gekühlt. Es kristallisieren dunkelrote, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: s. Tab. 10.

TABELLE 10

AUSBEUTE, ANALYTISCHE DATEN (%; berechnete Werte in Klammern) UND SCHMELZ- BZW. ZERSETZUNGSPUNKTE DER KOMPLEXE II–XVI

Kom- plex	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Rh	N	Smp. ($^{\circ}\text{C}$)
II	49	C ₁₆ H ₂₅ P ₂ Rh (382.2)	50.05 (50.28)	6.25 (6.59)	27.22 (26.92)		62
III	38	C ₂₁ H ₂₇ P ₂ Rh (444.3)	56.49 (56.77)	6.04 (6.13)	22.77 (23.16)		63
IV	14	C ₂₆ H ₂₉ P ₂ Rh (506.4)	62.14 (61.67)	4.91 (5.17)			69 (Z)
V	51	C ₁₁ H ₂₃ O ₃ P ₂ Rh (368.2)	35.64 (35.88)	6.38 (6.30)	27.77 (27.95)		49
VI	42	C ₁₄ H ₂₉ O ₃ P ₂ Rh (410.2)	40.91 (40.99)	6.94 (7.12)	25.28 (25.05)		25
VII	39	C ₁₇ H ₃₅ O ₃ P ₂ Rh (452.3)	44.92 (45.14)	7.60 (7.79)	23.01 (22.75)		68 (Z)
VIII	17	C ₂₆ H ₂₉ O ₃ P ₂ Rh (554.3)	56.45 (56.33)	5.27 (4.73)			79 (Z)
IX	27	C ₁₄ H ₂₉ O ₃ P ₂ Rh (410.2)	41.09 (40.99)	6.93 (7.12)	24.95 (25.05)		-9
X	22	C ₁₇ H ₃₅ O ₃ P ₂ Rh (452.3)	44.19 (45.14)	7.63 (7.79)			0
XI	33	C ₁₆ H ₂₅ O ₃ P ₂ Rh (430.2)	44.39 (44.67)	5.73 (5.86)	23.84 (23.92)		21
XII	29	C ₂₁ H ₂₇ O ₃ P ₂ Rh (492.3)	50.98 (51.24)	5.61 (5.53)	20.81 (20.90)		22
XIII	36	C ₉ H ₁₁ N ₂ Rh (250.1)	43.38 (43.22)	4.58 (4.43)	41.53 (41.15)	11.05 (11.20)	46
XIV	45	C ₁₅ H ₂₃ N ₂ Rh (334.3)	53.92 (53.90)	7.02 (6.94)	30.42 (30.79)	7.80 (8.38)	48 (Z)
XV	58	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ PRh (320.1)	37.32 (37.52)	4.88 (5.67)	32.65 (32.14)		24
XVI	59	C ₉ H ₁₅ RhS (258.2)	42.28 (41.87)	6.41 (5.86)	40.20 (39.86)		25

TABELLE 11

AUSBEUTE, ANALYTISCHE DATEN (%; berechnete Werte in Klammern), ÄQUIVALENT-LEITFÄHIGKEIT Λ ($\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$) UND ZERSETZUNGSPUNKTE ($^{\circ}\text{C}$) DER KOMPLEXE XVIII–XXIX, XXXVII–XLI und XLIII–XLIX

Komplex	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Rh	Λ	Zers.P.
XVIII	64	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Rh}$ (668.1)	30.99 (30.56)	4.09 (4.07)	15.84 (15.40)	85	115
XIX	43	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Rh}$ (730.2)	35.72 (36.19)	4.36 (4.00)		93	128
XX	88	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (654.1)	21.81 (22.04)	3.82 (3.84)	15.64 (15.73)	89	121
XXI	81	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (696.1)	25.31 (25.88)	3.96 (4.48)	15.09 (14.78)	91	124
XXII	76	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (738.2)	29.15 (29.29)	4.82 (5.05)	14.19 (13.94)		146
XXIII ^a	85	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{INP}_2\text{Rh}$ (571.0)	23.77 (23.89)	3.52 (3.46)	18.32 (18.61)	96	124
XXIV	53	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (696.2)	25.37 (25.88)	4.60 (4.49)	14.51 (14.78)	86	101
XXV	78	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (716.1)	29.10 (28.51)	3.73 (3.80)	14.55 (14.37)		134
XXVI	67	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (778.2)	33.57 (33.96)	3.66 (3.76)	13.16 (13.22)	80	
XXVII ^b	85	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{IN}_2\text{PRh}$ (536.0)	22.68 (22.41)	2.37 (2.44)	19.56 (19.20)	89	157
XXVIII ^c	82	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{IN}_2\text{PRh}$ (620.2)	31.38 (30.99)	4.04 (4.06)	16.05 (15.59)	97	107
XXIX	47	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{IO}_6\text{P}_3\text{Rh}$ (786.2)	27.80 (27.50)	4.81 (4.74)	13.25 (13.09)	81	77
XXXVII	82	$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (570.1)	29.03 (29.50)	5.22 (5.48)	18.13 (18.05)	87	182
XXXVIII	80	$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (632.2)	35.77 (36.10)	4.99 (5.26)	16.58 (16.28)	83	151
XXXIX	64	$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (694.3)	41.79 (41.52)	4.81 (5.08)	14.69 (14.82)	91	158
XL	66	$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (646.2)	37.33 (37.17)	4.67 (5.16)	15.78 (15.92)		35
XLI	73	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{IO}_3\text{P}_2\text{RhS}$ (556.2)	28.10 (28.07)	5.04 (5.08)	18.68 (18.50)	97	73
XLIII	90	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (654.1)	22.03 (22.04)	3.70 (3.84)	15.74 (15.74)	81	156
XLIV	83	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (696.1)	25.78 (25.88)	4.87 (4.48)	14.64 (14.78)	85	102
XLV	84	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Rh}$ (716.1)	28.84 (28.51)	4.21 (3.80)	14.55 (14.37)	84	204
XLVI	78	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (778.2)	34.08 (33.96)	3.86 (3.76)	13.40 (13.22)	87	200
XLVII	79	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3\text{Rh}$ (738.2)	29.89 (29.29)	5.53 (5.05)	13.59 (13.94)		
XLVIII	53	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Rh}$ (668.1)	31.32 (30.56)	4.09 (4.07)	15.38 (15.40)		158
XLIX	47	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Rh}$ (730.2)	36.78 (36.19)	4.33 (4.00)	14.49 (14.09)		162

^a N 2.65 (2.53). ^b N 4.84 (5.23). ^c N 4.55 (4.52).

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Rh(L)P(OMe)_3$ (IX–XII)

Eine Suspension von 718 mg (1.0 mMol) $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ in 30 ml THF wird nach Zutropfen von 2.1 mMol des Phosphans L 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 236 μ l (2.0 mMol) $P(OMe)_3$ wird noch 2 h gerührt und die Lösung danach mit 264 mg (3.0 mMol) NaC_5H_5 versetzt. Nach weiteren 3 h Rühren wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand wie für II–VIII beschrieben aufgearbeitet. Rote, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: s. Tab. 10.

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Rh(CNR)_2$ (XIII, XIV)

Eine Suspension von 718 mg (1.0 mMol) $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ in 30 ml THF wird tropfenweise mit 4.2 mMol CNMe bzw. CNBu^t versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 264 mg (3.0 mMol) NaC_5H_5 wird nochmals 4 h gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wie für II–VIII beschrieben aufgearbeitet. Braunrote, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: s. Tab. 10. IR (Pentan): $\nu(CN)$ 2135, 2080 (für XIII) bzw. 2115, 2080 cm^{-1} (für XIV).

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Rh(C_2H_4)L'$ (XV, XVI)

Eine Suspension von 389 mg (1.0 mMol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ in 30 ml THF wird mit 236 μ l (2.0 mMol) $P(OMe)_3$ bzw. 220 μ l (3.0 mMol) SME_2 versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 264 mg (3.0 mMol) NaC_5H_5 wird nochmals 3 h gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wie für II–VIII beschrieben aufgearbeitet. Rote (XV) bzw. dunkelbraune (XVI), luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: s. Tab. 10.

Massenspektroskopische Daten

II: m/e (I_r) 382 (83; M^+), 306 (100; $M^+ - PMe_3$), 244 (66; $M^+ - PMe_2Ph$), 168 (17; $C_5H_5Rh^+$).

III: m/e (I_r) 444 (75; M^+), 368 (100; $M^+ - PMe_3$), 244 (92; $M^+ - PMePh_2$), 168 (25; $C_5H_5Rh^+$).

V: m/e (I_r) 368 (77; M^+), 292 (41; $M^+ - PMe_3$), 244 (100; $M^+ - P(OMe)_3$), 168 (43; $C_5H_5Rh^+$).

VII: m/e (I_r) 452 (48; M^+), 376 (7; $M^+ - PMe_3$), 244 (100; $M^+ - P(OPr^i)_3$), 168 (39; $C_5H_5Rh^+$).

XIII: m/e (I_r) 250 (35; M^+), 209 (40; $M^+ - CNMe$), 168 (100; $C_5H_5Rh^+$).

XIV: m/e (I_r) 334 (23; M^+), 251 (47; $M^+ - CNBu^t$), 168 (100; $C_5H_5Rh^+$).

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)_2]X$ (XVIIa, XVIIb)

Zu einer Lösung von 0.4 ml CH_2I_2 in 20 ml Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 619 mg (1.93 mMol) I in 10 ml Benzol getropft. Der sofort ausfallende, farblose Niederschlag wird filtriert, mit Ether und Pentan mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 703 mg (62%). Δ 85 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$. (Gef.: C, 24.44; H, 4.35; Rh, 17.82. $C_{12}H_{25}I_2P_2Rh$ ber.: C, 24.51; H, 4.28; Rh, 17.50%).

Zur Überführung in das BF_4^- -Salz XVIIb werden 294 mg (0.5 mMol) XVIIa in 15 ml Nitromethan gelöst und die Lösung mit einem geringen Überschuss an $[CPh_3]BF_4$ versetzt. Nach Zugabe von 0.5 ml Wasser (zur Entfernung des Überschusses an $[CPh_3]BF_4$) und 25 ml Ether bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der filtriert, mit Ether mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 248 mg

(82%). Die Charakterisierung erfolgte durch die Rh-Analyse (Gef.: Rh, 18.72; ber.: Rh, 18.78%) und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das mit demjenigen von XVIIa übereinstimmt.

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})\text{L}']\text{PF}_6$ (XVIII–XXVI) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{L})_2]\text{PF}_6$ (XXVII–XXIX)

Eine Lösung von 0.5 mMol $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhLL}'$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhL}_2$ in 20 ml Pentan wird mit 60 μl (0.75 mMol) CH_2I_2 versetzt. Die Reaktionsbedingungen, die von der Ausgangsverbindung abhängen, sind nachfolgend angegeben:

Produkt	Temp. (°C)	Zeit (min)	Produkt	Temp. (°C)	Zeit (min)
XVIII	-30	30	XXIV	0	30
XIX	-30	10	XXV	20	20
XX	-78	20	XXVI	20	30
XXI	-30	20	XXVII	25	30
XXII	-30	30	XXVIII	25	30
XXIII	25	30	XXIX	25	120

Nach beendeter Reaktion wird der gebildete Niederschlag filtriert, mit Ether gewaschen, getrocknet und in wenig Methanol gelöst. Die Lösung wird mit einem Überschuss an NH_4PF_6 (ca. 0.7 mMol) versetzt und 10 min gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether entsteht ein hellgelber Niederschlag, der zweimal aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: s. Tab. 11. IR (KBr): $\nu(\text{CN})$ 2207 (für XXIII), 2212, 2206 (für XXVII) bzw. 2223, 2218 cm^{-1} (für XXVIII).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{I}$ (XXX)

Eine Lösung von 160 mg (0.5 mMol) XV in 2 ml Benzol wird mit 49 μl (0.6 mMol) CH_2I_2 versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ca. 2 ml und Zugabe von 20 ml Pentan bildet sich ein roter Niederschlag, der filtriert, getrocknet und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute: 300 mg (95%). Smp. 104°C (Zers.). (Gef.: C, 18.88; H, 3.20; Rh, 18.32. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{I}_2\text{O}_3\text{PRh}$ ber.: C, 19.31; H, 2.88; Rh, 18.38%). MS: m/e (I_r) 560 (3; M^+), 436 (28; $M^+ - \text{P}(\text{OMe})_3$), 433 (20; $M^+ - \text{I}$), 419 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{I}$), 295 (96; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}^+$), 168 (91; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ (XXXI)

Eine Suspension von 327 mg (0.5 mMol) XX in 15 ml THF wird mit einem Überschuss NaI versetzt und 5 h bei 40°C und 50 Torr gerührt. Nach Abkühlen und Druckausgleich wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert. Die Benzollösung wird filtriert, auf ca. 5 ml eingengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der filtriert, getrocknet und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 153 mg (62%). Smp. 53°C. (Gef.: C, 26.43; H, 4.45; Rh, 20.75. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{IO}_3\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 26.74; H, 4.48; Rh, 20.83%). MS: m/e (I_r) 494 (8; M^+), 385 (4; $M^+ - \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$), 367 (52; $M^+ - \text{I}$), 353 (12; $M^+ - \text{CH}_2\text{I}$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)^+$), 168 (20; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (XXXII)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 0.5 mMol XXIX, analog wie für XXXI

beschrieben. Hellgelbe, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 138 mg (45%). Smp. 41°C (Zers.). (Gef.: C, 31.80; H, 4.76; Rh, 17.15. $C_{16}H_{32}F_6IO_6P_3Rh$ ber.: C, 31.39; H, 5.27; Rh, 16.80%).

Darstellung von $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)_2]X_2$ (XXXIIIa, XXXIIIb)

Eine Lösung von 250 mg (0.43 mMol) XVIIa in 2 ml Nitromethan wird mit 0.4 ml (3.3 mMol) PMe_3 versetzt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether entsteht ein farbloser Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 221 mg (78%). (Gef.: C, 26.72; H, 5.05; Rh, 15.75. $C_{15}H_{34}I_2P_3Rh$ ber.: C, 27.13; H, 5.16; Rh, 15.50%). Zur Überführung in das PF_6 -Salz XXXIIIb werden 166 mg (0.25 mMol) XXXIIIa in 5 ml Methanol gelöst und die Lösung mit einem Überschuss (ca. 0.5 mMol) NH_4PF_6 versetzt. Nach 15 min Rühren wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Farblose, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 164 mg (93%). (Gef.: C, 25.60; H, 5.25. $C_{15}H_{34}F_{12}P_5Rh$ ber.: C, 25.73; H, 4.89%).

Darstellung von $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)I]X$ (XXXIVa, XXXIVb, XXXIVc)

Eine Lösung von 200 mg (0.34 mMol) XVIIa in 2 ml Nitromethan wird mit 0.5 ml NEt_3 versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der filtriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 172 mg (86%). (Gef.: C, 24.81; H, 4.22; Rh, 17.67. $C_{12}H_{25}I_2P_2Rh$ ber.: C, 24.51; H, 4.28; Rh, 17.50%). Die Überführung in das PF_6 -Salz XXXIVc erfolgt analog wie oben für XXXIIIb beschrieben. Orangerote, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 95%. (Gef.: C, 24.01; H, 4.30; Rh, 16.06. $C_{12}H_{25}F_6IP_3Rh$ ber.: C, 23.78; H, 4.16; Rh, 16.89%). Die analog durchgeführte Umsetzung von XVIIb mit NEt_3 ergibt das BF_4 -Salz XXXIVb, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Die Darstellung von XXXIVc gelingt auch durch Umsetzung von XVIIa (100 mg; 0.17 mMol) mit NaOMe (40 mg; 0.77 mMol) in Methanol (2 ml). Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 120 mg (0.74 mMol) NH_4PF_6 versetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nahezu quantitativ.

Reaktion von $[C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)_2]I$ (XVIIa) mit NaSMe

Eine Lösung von 50 mg (0.08 mMol) XVIIa in 0.5 ml CD_3OD wird in einem NMR-Rohr mit 30 mg (0.43 mMol) NaSMe versetzt. Das nach 1 h aufgenommene 1H -NMR-Spektrum zeigt, dass die Verbindungen XXXVa und XXXVIa entstanden sind.

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_2SMe(PMe_3)_2]PF_6$ (XXXVb)

Eine Lösung von 160 mg (0.27 mMol) XVIIa und 50 mg (0.72 mMol) NaSMe in 2 ml Methanol wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 mg (0.61 mMol) NH_4PF_6 bildet sich sehr rasch ein hellgelber Niederschlag, der filtriert, mit wenig kaltem Methanol und Ether gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 100 mg (70%). (Gef.: C, 29.04; H, 5.25. $C_{13}H_{28}F_6P_3RhS$ ber.: C, 29.67; H, 5.36%).

Darstellung von $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)SMe]PF_6$ (XXXVIb)

Eine Lösung von 100 mg (0.17 mMol) XXXIVa und 35 mg (0.5 mMol) NaSMe in

2 ml Methanol wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 80 mg (0.49 mMol) NH_4PF_6 bildet sich rasch ein orangefarbener Niederschlag, der filtriert, mit wenig kaltem Methanol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 56 mg (63%). (Gef.: C, 29.53; H, 5.33. $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{P}_3\text{RhS}$ ber.: C, 29.67; H, 5.36%).

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{L})(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]\text{I}$ (XXXVII–XLI)

Eine Lösung von 247 mg (0.5 mMol) XXXI in 5 ml Benzol wird mit 1.0 mMol L (PMe_3 , PMe_2Ph , PMePh_2 , PMeEtPh , SMe_2) versetzt und 5 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der gebildete Niederschlag filtriert, mit Ether mehrmals gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Hellgelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute: s. Tab. 11.

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2)(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ (XLII)

Eine Lösung von 247 mg (0.5 mMol) XXXI in 5 ml Benzol wird mit 120 μl (1.0 mMol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und 48 h bei 55°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Hellgelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute: 131 mg (55%). Smp. 55°C (Zers.). (Gef.: C, 32.80; H, 5.98; Rh, 21.90. $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{P}_3\text{Rh}$ ber.: C, 32.79; H, 5.12; Rh, 21.61%). MS: m/e (I_T) 476 (2; M^+), 398 (21; $M^+ - \text{PMe}_3$), 367 (5; $M^+ - \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$), 353 (42; $M^+ - \text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$), 291 (12; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2^+$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)^+$), 168 (21; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PR}_3)(\text{L})\text{I}]\text{PF}_6$ (XLIII–XLVI) durch thermische Umlagerung

Eine Lösung von 0.2 mMol $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ (XX, XXI, XXV, XXVI) in 2 ml Aceton wird 3 h bei 50°C gerührt. Dabei schlägt die Farbe von Hellgelb nach Dunkelrot um. Der nach Abkühlen der Lösung und Zugabe von 20 ml Ether entstehende Niederschlag wird filtriert, mit Ether gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Dunkelrote, luftstabile Kristalle. Ausbeute: s. Tab. 11.

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PR}_3)(\text{L})\text{I}]\text{PF}_6$ (XLIII–XLIX) durch Basenkatalysierte Umlagerung

Eine Lösung von 0.2 mMol $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ (XVIII–XXII, XXV, XXVI) in 2 ml Aceton wird mit 0.3 ml $\text{N}(\text{Et})_3$ versetzt und 3 h bei 50°C gerührt. Der nach dem Abkühlen der Lösung und Zugabe von 20 ml Ether entstehende Niederschlag wird filtriert, mit Ether gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Dunkelrote, luftstabile Kristalle. Ausbeute: s. Tab. 11.

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (L)

Eine Lösung von 98.1 mg (0.15 mMol) XX und 118 μl (1.0 mMol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ in 3 ml Aceton wird 5 h bei 55°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung und Zugabe von 25 ml Ether entsteht ein blassgelber Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 71 mg (74%). Zers.P. 87°C. Λ 102 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$. (Gef.: C, 26.44; H, 4.29; Rh, 15.89. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{Rh}$ ber.: C, 26.43; H, 4.12; Rh, 16.18%).

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_2Cl(PMe_3)_2]X$ (LIa, LIb, LIc)

(a) Eine Lösung von 85.6 mg (0.27 mMol) I in 3 ml Ether wird mit 0.4 ml (6.25 mMol) CH_2Cl_2 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende hellbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an LIa: 35 mg (32%).

(b) Zu einer Lösung von 0.12 ml (1.62 mMol) CH_2ClI in 10 ml Benzol wird eine Lösung von 207.3 mg (0.65 mMol) I in 5 ml Benzol getropft. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird der hellbraune Niederschlag abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an LIb: 76 mg (24%). Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Pentan mehrmals gewaschen und getrocknet. Das 1H -NMR-Spektrum beweist das Vorliegen von $C_5H_5RhCH_2Cl(PMe_3)I$ [7]. Ausbeute: 156 mg (31%).

(c) Zur Überführung in das PF_6 -Salz LIc werden 0.2 mMol LIa oder LIb in 5 ml Methanol gelöst und mit einem Überschuss (ca. 0.4 mMol) NH_4PF_6 versetzt. Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt analog wie für XXXIIIb beschrieben. Hellbraunes, luftstabiles Pulver. Ausbeute: 93 mg (90%). Zers.P. 215°C. Λ 132 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$. (Gef.: C, 27.98; H, 4.95; Rh, 19.81. $C_{12}H_{25}ClF_6P_3Rh$ ber.: C, 28.01; H, 4.90; Rh, 19.99%).

Reaktion von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (I) mit CH_2Br_2

Eine Lösung von 160 mg (0.5 mMol) I in 15 ml Pentan wird auf 0°C gekühlt und nach Zugabe von 70 μ l (1.0 mMol) CH_2Br_2 15 min gerührt. Der entstehende beige Niederschlag wird filtriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Laut 1H -NMR-Spektrum (in CD_3NO_2) liegt ein Gemisch von $[C_5H_5RhCH_2Br(PMe_3)_2]Br$ (LIIa), $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)Br]Br$ (LIIIa) und $C_5H_5Rh(PMe_3)_2Br_2$ [20] vor. Nach Lösen des Niederschlags in Methanol, Zugabe von NH_4PF_6 und Fällen mit Ether erhält man ein Gemisch aus ca. 1/3 $[C_5H_5RhCH_2Br(PMe_3)_2]PF_6$ (LIIf) und ca. 2/3 $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)Br]PF_6$ (LIIIb), das auch durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Nitromethan/Ether oder Aceton/Ether nicht getrennt werden kann. Die Identifizierung erfolgt durch das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 8).

Darstellung von $[C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)(PMe_3)Br]PF_6$ (LIIIb)

112 mg (0.2 mMol) des oben beschriebenen Produktgemisches aus LIIf und LIIIb werden in 2 ml Aceton gelöst. Die Lösung wird mit 0.3 ml NEt_3 versetzt und 2 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen und Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein roter Niederschlag, der filtriert, mehrmals mit Ether gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 101 mg (90%). Zers.P. 109°C. (Gef.: C, 26.08; H, 4.56. $C_{12}H_{25}BrF_6P_3Rh$ ber.: C, 25.78; H, 4.51%).

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_2CN(PMe_3)_2]PF_6$ (LIV)

Eine Lösung von 72 mg (0.17 mMol) $C_5H_5RhCH_2CN(PMe_3)I$ in 5 ml Benzol wird mit 0.2 ml (1.9 mMol) PMe_3 versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ölige Rückstand in wenig Methanol gelöst und mit einem Überschuss (ca. 0.5 mMol) NH_4PF_6 versetzt. Es bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 32 mg (36%). Zers.P. 206°C, Λ 103 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$. IR (KBr): $\nu(CN)$ 2195 cm^{-1} . (Gef.: C, 30.65; H, 5.07; N, 2.85; Rh, 20.12. $C_{13}H_{25}F_6NP_3Rh$ ber.: C, 30.91; H, 4.99; N, 2.77; Rh, 20.37%).

Darstellung von [C₅H₅RhCH₂Br(PMe₃)P(OMe)₃]PF₆ (LV)

Eine Lösung von 184 mg (0.5 mMol) V in 20 ml Pentan wird unter Rühren tropfenweise mit 70 μ l (1.0 mMol) CH₂Br₂ versetzt. Es bildet sich sehr rasch ein farbloser Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und analog wie für XXXIIIb beschrieben in das PF₆-Salz überführt wird. Zur Reinigung wird aus Aceton/Ether umkristallisiert. Ausbeute: 194 mg (64%). Λ 97 cm² Ω^{-1} Mol⁻¹. (Gef.: C, 25.60; H, 4.26; Rh, 17.30. C₁₂H₂₅BrF₆P₃Rh ber.: C, 25.72; H, 4.15; Rh, 16.95%).

Darstellung von [C₅H₅RhCH₂Cl(PMe₃)P(OMe)₃]PF₆ (LVI)

Eine Lösung von 368 mg (1.0 mMol) V in 30 ml Pentan wird auf -30°C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 110 μ l (1.5 mMol) CH₂ClI versetzt. Nach 15 min wird auf Raumtemperatur erwärmt, der gebildete cremefarbene Niederschlag filtriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Überführung in das PF₆-Salz erfolgt analog wie für XXXIIIb beschrieben. Ausbeute: 512 mg (91%). Zers.P. 141°C. Λ 92 cm² Ω^{-1} Mol⁻¹. (Gef.: C, 26.09; H, 4.55; Rh, 16.84. C₁₂H₂₅ClF₆O₃P₃Rh ber.: C, 25.62; H, 4.48; Rh, 16.68%).

Darstellung von C₅H₅RhCH₃(PMe₃)P(O)(OMe)₂ (LVII)

Eine Lösung von 184 mg (0.5 mMol) V in 5 ml Benzol wird mit 1 ml CH₂Cl₂ versetzt und 48 h bei 55°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert und die Lösung auf -78°C gekühlt. Nach mehrtägigem Stehen bildet sich ein gelbes, hochviskoses Öl, das durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 121 mg (66%). (Gef.: C, 36.50; H, 6.54. C₁₁H₂₃O₃P₂Rh ber.: C, 35.88; H, 6.30%). MS: *m/e* (*I_r*) 368 (15; M⁺), 353 (6; M⁺ - CH₃), 292 (1; M⁺ - PMe₃), 259 (3; M⁺ - P(O)(OMe)₂), 244 (100; C₅H₅Rh(PMe₃)⁺).

Darstellung von C₅H₅RhCH₃(PMe₃)P(O)(OMe)₂ · NaI (LVIII)

Eine Lösung von 184 mg (0.5 mMol) V in 3 ml Aceton wird mit 150 mg (1.0 mMol) NaI versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen auf ca. 1 ml und Zugabe von 20 ml Ether entsteht ein orangeroter Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute: 80 mg (31%). Zers. P. 57°C. (Gef.: C, 26.10; H, 4.52. C₁₁H₂₃INaO₃P₂Rh ber.: C, 25.55; H, 4.47%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie den Firmen BASF und DEGUSSA für wertvolle Chemikalienspenden. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für ¹³C- und ³¹P-NMR-Messungen und Frau U. Neumann und Fr. R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner und A. Höhn, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) im Druck.
- 2 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, Chem. Ber., 112 (1979) 834.

- 3 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 4 R. Feser, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.
- 5 R. Feser und H. Werner, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 940.
- 6 H. Werner, L. Hofmann und W. Paul, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C65.
- 7 H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk und P. Thometzek, *Chem. Ber.*, 117 (1984) im Druck.
- 8 B. Klingert und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1450.
- 9 H. Neukomm und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1067.
- 10 R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 217; R. Cramer, J.B. Kline und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2519.
- 11 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 12 H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C29.
- 13 H. Neukomm und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 108 (1976) C26.
- 14 H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 326.
- 15 H. Werner und R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 458 (1979) 301.
- 16 L. Hofmann, Dissertation, Univ. Würzburg 1984; L. Hofmann, W. Buchner und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.
- 17 W. Paul, Dissertation, Univ. Würzburg 1984.
- 18 M.T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 33.
- 19 Siehe hierzu die Kohlenstoff-Halogen-Bindungsenthalpien: C-Cl 339 kJ Mol⁻¹; C-Br 285 kJ Mol⁻¹; C-I 218 kJ Mol⁻¹. H.R. Christen, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Sauerländer-Diesterweg-Salle, Aarau-Frankfurt/Main, 1977.
- 20 W. Paul, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1981.
- 21 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 127.
- 22 A. van der Ent und L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 23 R. Cramer, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 14.
- 24 H. Werner und B. Heiser, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14 (1984) im Druck.