

BASISCHE METALLE

LVIII *. VINYL RHODIUM-KOMPLEXE DURCH PROTONIERUNG DER ALKIN-VERBINDUNGEN $C_5H_5Rh(C_2Ph_2)PPr_3^i$ UND $C_5H_5Rh(PhC_2H)PPr_3^i$. MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON $C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PPr_3^i)OCOCF_3$ UND DES METALLACYCLUS $C_5H_5(PPr_3^i)RhC_6H_4CH=CPh$

H. WERNER*, J. WOLF, U. SCHUBERT und K. ACKERMANN

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

(Eingegangen den 2. Juli 1986)

Summary

The square-planar compounds *trans*-[RhCl(RC₂R')(PPr₃ⁱ)₂] (II: R = R' = H; III: R = H, R' = Ph; IV: R = R' = Ph) are prepared from [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂, PPr₃ⁱ and the alkyne via the intermediate [RhCl(PPr₃ⁱ)₂]. The reaction of III and IV with NaC₅H₅ produces the corresponding cyclopentadienyl complexes C₅H₅Rh(RC₂R')-PPr₃ⁱ (V, VI). Similarly, starting with [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂ the compound C₅H₅Rh(C₂Ph₂)PMe₃ (IX) is obtained. The reaction of C₅H₅Rh(C₂Ph₂)PPr₃ⁱ (V) with CF₃CO₂H leads to the formation of the vinyl complex C₅H₅Rh(E-CPh=CHPh)(PPr₃ⁱ)OCOCF₃ (XI) which in methanol, in the presence of Brønsted acids, reacts to give the metallaindene derivative C₅H₅(PPr₃ⁱ)RhC₆H₄CH=CPh (XVIII). The molecular structure of XI and of XVIII were determined by X-ray structural analyses. Displacement of the trifluoroacetate ligand in XI by NaN₃, NaI, CH₃MgI and PMe₃ produces the compounds C₅H₅Rh(E-CPh=CHPh)(PPr₃ⁱ)X (XII: X = N₃; XIII: X = I; XV: X = CH₃) and [C₅H₅Rh(E-CPh=CHPh)(PMe₃)₂]PF₆ (XIV) whereas on treatment of XI with hydride donors such as Li[BEt₃H] or Red-al the *cis*-stilbene complex C₅H₅Rh(Z-CHPh=CHPh)PPr₃ⁱ (XVII) is formed. The reaction of C₅H₅Rh(PhC₂H)PPr₃ⁱ (VI) with CF₃CO₂H gives the compound C₅H₅Rh(CPh=CH₂)(PPr₃ⁱ)OCOCF₃ (XXIV) which reacts with NaI to give the corresponding iodo derivative C₅H₅Rh(CPh=CH₂)(PPr₃ⁱ)I (XXV). Using deuterium-labeling experiments, the mechanism of formation of the α-phenylvinyl complexes was investigated. Treatment of the metallacycle XVIII with CF₃CO₂H yields the compound C₅H₅Rh(OCOCF₃)₂(PPr₃ⁱ) (XXIX) which on reaction with excess CH₃MgI produces the dimethylrhodium complex C₅H₅Rh(CH₃)₂(PPr₃ⁱ)

* Für LVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

(XXXII). The preparation of $C_5H_5RhCl_2(PPr_3^i)$ (XXX) and $C_5H_5RhI_2(PPr_3^i)$ (XXXI) is also described.

Zusammenfassung

Die quadratisch-planaren Verbindungen $trans-[RhCl(RC_2R')(PPr_3^i)_2]$ (II: $R = R' = H$; III: $R = H, R' = Ph$; IV: $R = R' = Ph$) werden aus $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$, PPr_3^i und dem Alkin über die Zwischenstufe $[RhCl(PPr_3^i)_2]$ hergestellt. Aus III und IV entstehen mit NaC_5H_5 die entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexe $C_5H_5Rh(RC_2R')PPr_3^i$ (V, VI). Auf ähnliche Weise ist ausgehend von $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ die Verbindung $C_5H_5Rh(C_2Ph_2)PMe_3$ (IX) erhältlich. Die Reaktion von $C_5H_5Rh(C_2Ph_2)PPr_3^i$ (V) mit CF_3CO_2H führt zu dem Vinyl-Komplex $C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PPr_3^i)OCOCF_3$ (XI), der in Gegenwart von Brönsted-Säuren in Methanol zu dem Metallinden-Derivat $C_5H_5(PPr_3^i)RhC_6H_4CH=CPh$ (XVIII) reagiert. Der Aufbau von XI und XVIII wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Durch Ligandenaustausch entstehen ausgehend von XI die Verbindungen $C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PPr_3^i)X$ (XII: $X = N_3$; XIII: $X = I$; XV: $X = CH_3$) und $[C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PMe_3)_2]PF_6$ (XIV), während sich bei Einwirkung von Hydrid-Donoren wie z.B. $Li[BEt_3H]$ oder Red-al auf XI der *cis*-Stilben-Komplex $C_5H_5Rh(Z-CHPh=CHPh)PPr_3^i$ (XVII) bildet. Die Reaktion von $C_5H_5Rh(PhC_2H)PPr_3^i$ (VI) mit CF_3CO_2H ergibt die Verbindung $C_5H_5Rh(CPh=CH_2)(PPr_3^i)OCOCF_3$ (XXIV), die mit NaI zu dem entsprechenden Iodo-Derivat $C_5H_5Rh(CPh=CH_2)(PPr_3^i)I$ (XXV) reagiert. Mit Hilfe von Deuterierungsexperimenten werden Hinweise auf den Bildungsmechanismus der α -Phenylvinyl-Komplexe erhalten. Bei Einwirkung von CF_3CO_2H auf den Metallacyclus XVIII bildet sich die Verbindung $C_5H_5Rh(OCOCF_3)_2(PPr_3^i)$ (XXIX), deren Umsetzung mit einem Überschuss von CH_3MgI zu $C_5H_5Rh(CH_3)_2(PPr_3^i)$ (XXXII) führt. Die Darstellung von $C_5H_5RhCl_2(PPr_3^i)$ (XXX) und $C_5H_5RhI_2(PPr_3^i)$ (XXXI) wird ebenfalls beschrieben.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Metall-Basizität von Halbsandwich-Komplexen des Typs C_5H_5MLL' ($M = Co, Rh, Ir$) hatten wir zeigen können, dass der nucleophile Charakter des Metallzentrums M entscheidend von den Donor/Akzeptor-Eigenschaften der Liganden L und L' abhängt [2,3]. Während z.B. die Protonierung der starken Metall-Base $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ bereits mit der schwachen Säure NH_4^+ problemlos gelingt [4], ist für die Umwandlung der schwächeren Metall-Base $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ in das entsprechende Hydridometall-Kation $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]^+$ der Einsatz der stärkeren Säure HBF_4 erforderlich [5].

Das interessante dynamische Verhalten des zuletzt genannten Kations war ursprünglich der Anlass für uns gewesen, die zu den Alken(phosphan)-Verbindungen $C_5H_5Rh(C_2H_3R)PMe_3$ [5] analogen Alkin(phosphan)-Komplexe $C_5H_5Rh(C_2R_2)PMe_3$ darzustellen und ihre Protonierung zu untersuchen. Wir fanden dabei, dass 1. im Gegensatz zu zahlreichen früheren Befunden PMe_3 nicht der geeignetste Phosphanligand für die Stabilisierung des Halbsandwich-Gerüsts ist und 2. in Abhängigkeit von der Art des Alkins unterschiedlich strukturierte Cyclopentadienylrhodium-Verbindungen entstehen. Die zweifellos interessanteste Beobachtung war, dass ausgehend von 1-Alkinen sehr leicht Vinylidenrhodium-Kom-

TABELLE 1

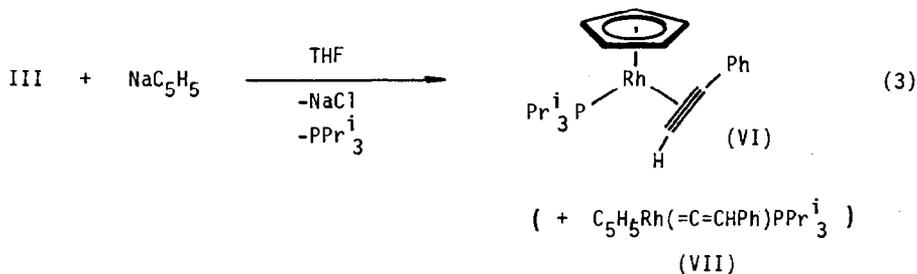
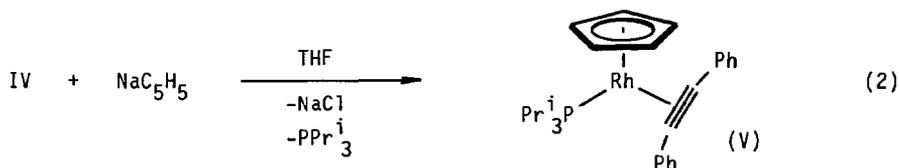
¹H-NMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE II-VI UND IX (¹H-NMR: in C₆D₆; δ in ppm, TMS int.; J und N in Hz. IR: in KBr; ν in cm⁻¹. Verwendete Abkürzungen: d = Dublett, t = Triplet, vt = virtuelles Triplet, m = Multiplett)

Komplex	¹ H-NMR		IR					Δ ^a		
	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(RC ₂ R')	δ(PCH)	δ(PCHCH ₃)	J(HH)		N/J(PH)	ν(C≡C)
II				3.54(dt) ^b 4.07(d) ^c [1H] 7.08(m) [C ₆ H ₅] 8.00(m)	2.50(m) 2.37(m)	1.47(dvt) 1.23(dvt)	6.0 6.8	12.0 13.6	1712 1825	262 286
IV				7.12(m) [C ₆ H ₅] 8.20(m)	2.21(m)	1.23(dvt)	6.3	12.6	1845	378
V ^d	5.43(dd)	1.4	0.6	7.27(m) [C ₆ H ₅] 7.83(m)	1.77(m)	1.00(dd)	8.0	12.4	1825	398
VI	5.30(dd)	1.4	0.7	5.58(d) ^e [1H] 7.20(m) [C ₆ H ₅] 7.87(m)	1.64(m)	0.86(dd) 1.00(dd)	7.0 7.0	13.0 13.0	1770	341
IX	5.26(dd)	1.3	0.7	7.06(m) [C ₆ H ₅] 7.95(m)	f				1825	398

^a Δ = Differenz ν(C≡C) von freiem und koordiniertem Alkin. ^b J(RhH) 2.5, J(PH) 0.3 Hz. ^c J(RhH) 2.6 Hz. ^d In CDCl₃. ^e J(RhH) 3.2 Hz. ^f δ(PMe₃) 0.66(dd), J(PH) 9.7, J(RhH) 1.2 Hz.

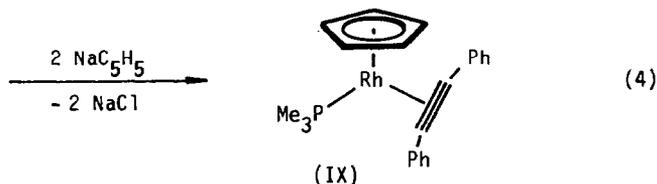
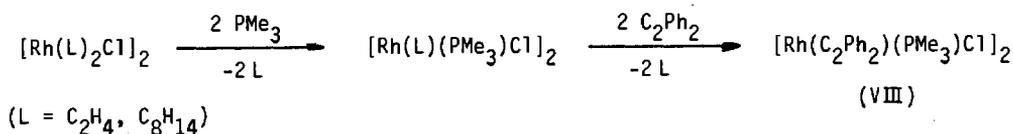
Darstellung und Eigenschaften der Halbsandwich-Verbindungen $C_5H_5Rh(RC_2R')PR''_3$

Im Gegensatz zu dem mit II–IV strukturell verwandten Distickstoff-Komplex *trans*-[RhCl(N₂)(PPrⁱ₃)₂] [12], der mit NaC₅H₅ nicht zu C₅H₅Rh(N₂)PPrⁱ₃ sondern aufgrund der Labilität der Rh–N₂-Bindung zu C₅H₅Rh(PPrⁱ₃)₂ reagiert [14], setzt sich die Tolan-Verbindung IV mit NaC₅H₅ glatt zu dem entsprechenden Halbsandwich-Komplex C₅H₅Rh(C₂Ph₂)PPrⁱ₃ (V) um. In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ist die Ausbeute nahezu quantitativ. Die entsprechende Umsetzung von III mit NaC₅H₅ ist überraschenderweise solvensabhängig. Während bei Zugabe des Cyclopentadienylierungsreagenzes zu Lösungen von III in THF oder Benzol ein Gemisch der beiden Isomeren VI und VII entsteht, wird bei Vorlage einer THF-Lösung von NaC₅H₅ und Zugabe von III in fester Form ausschliesslich die Phenylacetylen-Verbindung VI gebildet. II reagiert mit NaC₅H₅ unter allen bisher gewählten Bedingungen nicht zu einem mit V und VI vergleichbaren Produkt. Man erhält stets den Vinyliden-Komplex C₅H₅Rh(=C=CH₂)PPrⁱ₃ [15], dessen Eigenschaften und dessen reichhaltige Chemie (ebenso wie diejenige von VII) das Thema einer nachfolgenden, ausführlichen Publikation sind [16].



In wesentlich schlechterer Ausbeute als V und VI ist die Trimethylphosphan-Verbindung IX zugänglich. Ihr Syntheseweg ist in Gl. 4 angegeben. Die Ursache für die unbefriedigende Ausbeute liegt wahrscheinlich darin, dass bei der Umsetzung der *in situ* erzeugten Olefin(phosphan)-Komplexe [Rh(L)(PMe₃)Cl]₂ (L = C₂H₄, C₈H₁₄) mit Tolan ein Produktgemisch entsteht, das die gewünschte Verbindung [Rh(C₂Ph₂)(PMe₃)Cl]₂ (VIII) nur zu einem geringen Anteil enthält; sie ist durch eine IR-Bande bei 1880 cm⁻¹, die der C≡C-Valenzschwingung entspricht, charakterisiert.

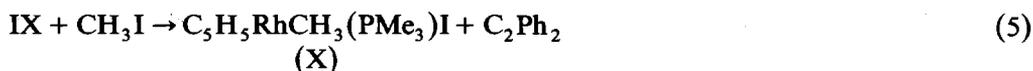
Die Tolan-Komplexe V und IX sind im Unterschied zu VI (bei Raumtemperatur ein Öl) orangefarbene Feststoffe, die sich in den üblichen organischen Solvenzien gut bis sehr gut lösen. Die 3 Verbindungen V, VI und IX sind unter Inertgasatmosphäre sowohl in Substanz als auch in Lösung stabil. An Luft zersetzen sie sich, mit



Ausnahme von V, innerhalb einiger Stunden. Die spektroskopischen Daten, die in Tab. 1. zusammengefasst sind, bestätigen die in Gl. 2–4 gemachten Strukturvorschläge. Da VI chiral ist, werden für die diastereotopen Methylgruppen des Triisopropylphosphan-Liganden im ¹H-NMR-Spektrum zwei deutlich getrennte Signale gefunden. Die Bindungsverhältnisse dürften wiederum – wie im Fall der quadratisch-planaren Verbindungen II–IV – durch zwei Grenzformeln (vergleichbar A und B) zu beschreiben sein, wobei die “Dreiringstruktur” zumindest für V und IX vermutlich dominiert.

Reaktionen der Komplexe C₅H₅Rh(C₂Ph₂)PR₃ mit Elektrophilen

Die Alkin(phosphan)-Komplexe C₅H₅Rh(C₂Ph₂)PR₃ sind erwartungsgemäss schwächere Metall-Basen als die Bis(phosphan)-Verbindungen C₅H₅Rh(PR₃)₂ (R = Me, Prⁱ) und reagieren daher weniger bereitwillig mit Elektrophilen. Gegenüber Methyljodid sind V, VI und IX bei Raumtemperatur in unpolaren Lösungsmitteln sogar völlig inert. In Aceton oder Nitromethan reagiert IX mit CH₃I zu dem Komplex C₅H₅RhCH₃(PMe₃)I (X), der ebenfalls bei der Umsetzung von C₅H₅Rh(C₂H₄)PMe₃ und C₅H₅Rh(CH₂=CHPh)PMe₃ mit Methyljodid entsteht [5]. Wir nehmen an, dass in beiden Fällen primär eine Zwischenstufe der Zusammensetzung [C₅H₅RhCH₃(L)PMe₃]I (L = C₂H₃R, C₂Ph₂) gebildet wird, die jedoch äusserst labil ist und unter Verdrängung des Alkens bzw. Alkins durch das Iodidion reagiert.



Die Protonierung der Tolan-Verbindung V mit einer äquimolaren Menge Trifluoressigsäure in Ether führt in guter Ausbeute zu dem Vinyl-Komplex C₅H₅Rh(CPh=CHPh)(PPR₃)OCOCF₃ (XI), der als orangefarbener, in Benzol gut und unzersetzter löslicher Feststoff isoliert wird. Die ¹H-NMR-Daten der in Substanz wie in Lösung oxidationsempfindlichen Verbindung sind in Tab. 2 angegeben; sie lassen keine Entscheidung darüber zu, ob die beiden Phenylgruppen an der C=C-Doppelbindung *cis*- oder *trans*-ständig sind.

TABELLE 2

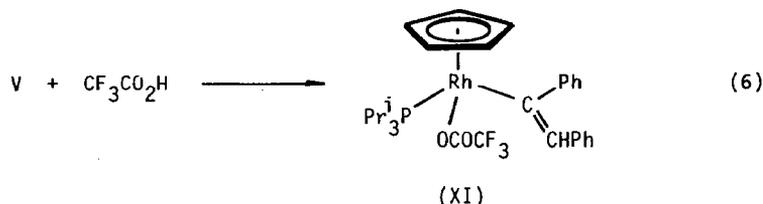
¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XI–XV, XVII UND XVIII (100 MHz, 25°C, XI–XIII und XVIII in CDCl₃, XIV in CD₃NO₂, XV und XVII in C₆D₆; δ in ppm, TMS int.; J in Hz. Für verwendete Abkürzungen siehe Tab. 1)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(C ₆ H ₅) ^a	δ(PCH)	δ(PCHCH ₃)	J(HH)	J(PH)
XI	5.41(dd)	1.4	0.4	6.95(m)	2.10(m)	0.87(dd) 0.94(dd)	6.7 7.1	13.7 13.7
XII	5.52(dd)	1.7	0.4	6.80(m)	2.72(m)	1.28(dd) 1.30(dd)	7.2 7.2	14.0 13.5
XIII	5.66(dd)	1.7	0.4	6.85(m)	3.04(m)	1.36(dd) 1.38(dd)	7.1 7.1	11.7 14.9
XIV ^b	5.80(dt)	1.2	0.4	7.00(m)				
XV ^c	5.19(dd)	1.7	0.4	7.00(m)	2.32(m)	0.92(dd) 1.00(dd)	7.2 7.3	13.5 12.4
XVII ^d	4.76(dd)	1.1	0.7	7.25(m)	1.58(m)	1.02(dd)	6.1	12.5
XVIII	5.74(dd)	1.6	0.6	6.80(m)	2.84(m)	1.26(dd) 1.38(dd)	7.0 7.0	14.0 12.3

^a Für XI–XV Phenylprotonen von CPh=CHPh, für XVII Phenylprotonen von Z-CHPh=CHPh, für XVIII Phenyl- und Phenylenprotonen sowie -CPh=CH-Ringproton des Rhodaindens; Signal des Vinylprotons von XI–XV nicht lokalisierbar, vermutlich von Multipllett der Phenylprotonen verdeckt.

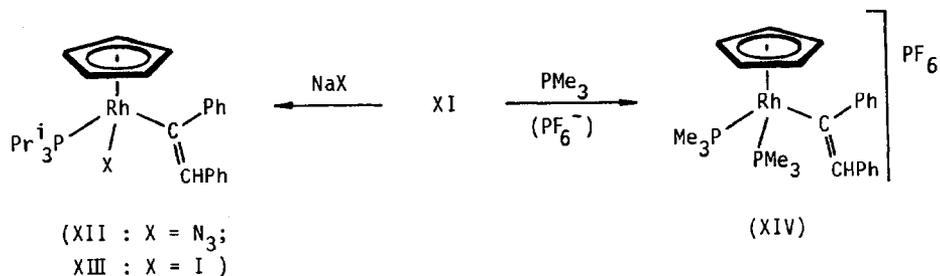
^b δ(PMe₃) 1.62(dvt), N 10.0, J(RhH) 0.8 Hz. ^c δ(RhCH₃) 0.56(dd), J(PH) 4.4, J(RhH) 2.7 Hz.

^d δ(CHPh=CHPh) 3.56(dd), J(PH) 4.9, J(RhH) 2.5 Hz.



Die Metall-OCOCF₃-Bindung in XI lässt sich wie auch in anderen Fällen [13,17] leicht spalten und der Trifluoacetatrest durch besser koordinierende Liganden ersetzen. Mit NaN₃ und NaI (siehe Schema 1) bilden sich nahezu quantitativ die Komplexe C₅H₅Rh(CPh=CHPh)(PPr₃)₃ (XII) und C₅H₅Rh(CPh=CHPh)(PPr₃)I (XIII), die im Gegensatz zu XI luftstabil sind. Bei Einwirkung von PMe₃ wird sowohl der Trifluoacetat- als auch der Triisopropylphosphan-Ligand verdrängt und – nach Umfällen mit NH₄PF₆ – das Hexafluorophosphat des [C₅H₅Rh(CPh=CHPh)(PMe₃)₂]⁺-Kations (XIV) isoliert. Die bei dieser Reaktion als Zwischenstufe vermutete Verbindung [C₅H₅Rh(CPh=CHPh)(PMe₃)PPr₃]⁺CF₃CO₂ ist selbst bei Einsatz äquimolarer Mengen von XI und PMe₃ nicht nachweisbar.

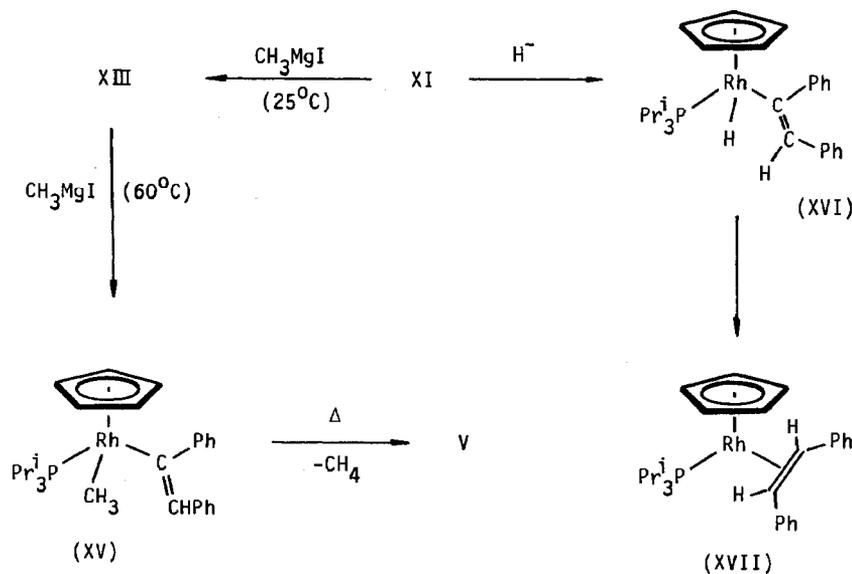
Überraschenderweise entsteht der Iodo(vinyl)-Komplex XIII auch, wenn XI mit CH₃MgI in Ether bei Raumtemperatur umgesetzt wird (Schema 2). Die bei dieser Reaktion erwartete Verbindung C₅H₅RhCH₃(CPh=CHPh)PPr₃ (XV) erhält man erst beim Erwärmen einer konzentrierten etherischen Lösung von XIII und dem Methyl-Grignardreagens auf ca. 60°C. Der gelbe, luftempfindliche Feststoff XV, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalysen und das Massenspektrum gesichert ist, spaltet ab ca. 70°C Methan ab (Nachweis durch GC und ¹H-NMR) und ergibt den Tolan-Komplex V. Die mit XV strukturell vergleichbare



SCHEMA 1

Iodo(vinyl)-Verbindung XIII ist dagegen thermisch sehr stabil und liegt auch nach mehrstündigem Erhitzen in Toluol auf 100–110°C unverändert vor.

Die Umsetzungen von XI mit Hydrid-Donoren wie z.B. Li[BEt₃H] oder Na[AlH₂(OC₂H₄OMe)₂] ("Red-al") liefern den Stilben-Komplex XVII, der in Form orangefarbener, luftstabiler, in Benzol gut löslicher Kristalle anfällt. Die Z-Konfiguration des olefinischen Liganden wird durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (siehe Tab. 2 und Exp. Teil) belegt. Aufgrund der Reaktivität von XI gegenüber N₃⁻, I⁻ und PMe₃ nehmen wir an, dass XVII über die Hydrido(vinyl)-Verbindung XVI als Zwischenstufe entsteht, die sich dann durch Hydridverschiebung stabilisiert. Die stereoselektiv verlaufende Produktbildung spricht dafür, dass in XVI (und damit wahrscheinlich auch in den anderen, aus XI erhaltenen 1,2-Diphenylvinyl-Komplexen XII–XV) die Phenylgruppen an der C=C-Doppelbindung *cis*-ständig sind.



SCHEMA 2

Molekülstruktur von XI

Um letzte Zweifel an der zuletzt gemachten Aussage auszuräumen, wurde der Molekülbau von XI durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Das Ergebnis ist in Fig. 1 sowie in Tab. 3 wiedergegeben. Die relativ hohen Standardabweichungen der Bindungsabstände und -winkel sind auf den Zerfall des Kristalls während der Messung zurückzuführen.

Die im Kristall gefundene Konformation von XI, speziell die Orientierung des Vinyl- und des Trifluoracetat-Liganden relativ zum Metallkomplex-Fragment, ist vermutlich durch die gegenseitige sterische Beeinflussung der sehr sperrigen und zum Teil auch sehr unsymmetrischen Liganden bedingt. Die Ebene des Vinylsystems (C(1), C(2), Rh, C(11), C(21)) ist annähernd parallel zur Achse P–O(1), wobei der sterisch weniger anspruchsvolle Teil des Vinylrestes, die C(2)HPh-Gruppierung, dem grossen Phosphanliganden zugewandt ist. Durch nahezu senkrechte Einstellung (Diederwinkel 85.8°) des Phenylsubstituenten C(11)–C(16) werden sterische Kontakte zum benachbarten CF_3CO_2 -Liganden minimiert, welcher seinerseits fast senkrecht auf der Ebene des Vinylrestes steht (der Winkel zwischen den Ebenen C(4), C(3), O(2), O(1) und C(1), C(2), Rh, C(11), C(21) beträgt 105.4°).

Vergleicht man die Rhodium–Ligand-Abstände in XI mit denen in anderen Verbindungen mit dem $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PR}_3)\text{Rh}$ -Fragment, dann fällt auf, dass in XI der Rh–M-Abstand (M = Schwerpunkt des C_5H_5 -Rings) kürzer, die Abstände Rh–P, Rh–C(1) und Rh–O(1) dagegen teilweise wesentlich länger sind. Besonders der Rh–C(1)-Abstand (219(1) pm) liegt deutlich ausserhalb des üblichen Bereichs der Rh–C(sp^2)-Bindungslängen (199–207 pm); lediglich bei zweikernigen Verbindungen mit Brücken-CO-Liganden werden ähnliche Rh–C-Abstände (214.1 und 222.4

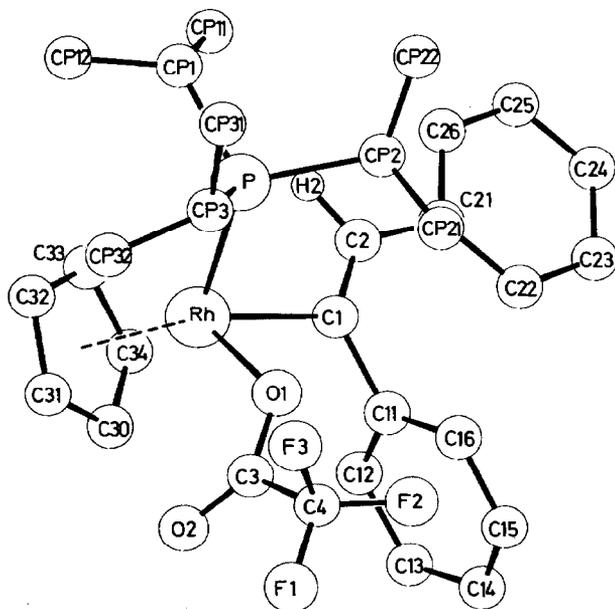


Fig. 1. Struktur von XI. Die meisten Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

TABELLE 3

WICHTIGE INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ($^{\circ}$) IN XI (M = Schwerpunkt des C_5H_5 -Rings)

Rh-P	233.0(4)	C(1)-Rh-O(1)	90.1(5)
Rh-C(1)	218.9(13)	P-Rh-C(1)	96.6(4)
Rh-O(1)	208.0(9)	P-Rh-O(1)	84.0(3)
Rh-M	184.9	M-Rh-O(1)	131.4
Rh-C(30)	219(2)	M-Rh-C(1)	112.1
Rh-C(31)	223(2)	M-Rh-P	131.8
Rh-C(32)	220(2)	Rh-O(1)-C(3)	123.1(10)
Rh-C(33)	212(2)	O(1)-C(3)-C(4)	109.6(16)
Rh-C(34)	219(2)	O(1)-C(3)-O(2)	132.3(17)
C(1)-C(2)	133(2)	O(2)-C(3)-C(4)	118.1(17)
O(1)-C(3)	126(2)	Rh-P-C(P1)	118.9(5)
C(3)-O(2)	120(2)	Rh-P-C(P2)	113.1(5)
C(3)-C(4)	149(3)	Rh-P-C(P3)	107.6(5)
P-C(P1)	184(1)	Rh-C(1)-C(2)	120.7(11)
P-C(P2)	188(1)	Rh-C(1)-C(11)	112.6(10)
P-C(P3)	180(2)	C(2)-C(1)-C(11)	126.1(14)
		C(1)-C(2)-C(21)	132.1(14)

pm) gefunden [10]. Für Rh-O(1) (208.0(9) pm) gibt es wenig geeignete Vergleichsmöglichkeiten; in $C_5H_5(PMe_3)Rh-C(O)-N=CPh-O$ [14] ist der Rh-O-Abstand ca. 3 pm kürzer als in XI. Schliesslich liegt auch der Rh-P-Abstand in XI am oberen Ende des für $C_5H_5[P(Alkyl)_3]Rh$ -Komplexe gefundenen Bereichs von 225–233 pm (mit Schwerpunkt bei ca. 227 pm). Demgegenüber ist der Rh-M-Abstand mit 184.8 pm auffallend kurz, verglichen mit ähnlich gebauten Cyclopentadienyl(phosphan)rhodium-Verbindungen (189–194 pm). Die einzelnen Rh-C(C_5H_5)-Abstände in XI spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Effekt von Vinyl-, Trifluoracetat- und Phosphan-Ligand wider. Wie auch schon an anderen Beispielen beobachtet [14], befindet sich der kürzeste Abstand (Rh-C(33)) ungefähr *trans* zu O(1).

Die bei XI gefundene Verteilung der Rh-Ligand-Abstände scheint bei Halbsandwich-Komplexen des Typs $C_5H_5(PR_3)RhL_2$ einem allgemeinen Trend zu folgen. Es findet sich nämlich eine annähernd lineare Beziehung zwischen Metall- C_5H_5 - und Metall-P-Abstand. In Komplexen mit kurzem Metall- C_5H_5 -Abstand sind die Metall-P-Abstände relativ gross (z.B. in XI) und umgekehrt (z.B. $C_5H_5(PMe_3)Rh-C(O)-N=CPh-O$: Rh-M 190, Rh-P 226.3 pm). Noch ausgeprägter ist dieser Zusammenhang bei Pentamethylcyclopentadienylrhodium-Verbindungen. So beträgt z.B. in $C_5Me_5(PPh_3)Rh(NO_3)_2$ der Abstand Rh-M 182 und der Abstand Rh-P 238.3 pm [18], während in $C_5Me_5(PPh_3)Rh-(CH_2)_3-CH_2$ die entsprechenden Werte für Rh-M 194 und für Rh-P 222.6 pm sind [19]. Ob eine ähnliche Korrelation auch für die anderen Metall-Ligand-Abstände gilt, lässt sich anhand des vorliegenden Datenmaterials schlecht abschätzen, erscheint aber plausibel. Diese Beziehung zwischen den Bindungsabständen dürfte ungeachtet der Ursachen (welche wahrscheinlich in der Natur der Liganden L liegen) als ein strukturemischer Hinweis auf die chemische Flexibilität von $C_5H_5(PR_3)RhL_2$ -Komplexen anzusehen sein.

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) VON XVIII (M = Schwerpunkt des C₅H₅-Rings)

Rh-M	194.1	C(10)-C(11)	142(1)	C(20)-Rh-C(27)	79.7(3)	Rh-C(20)-C(25)	113.9(5)
Rh-C(10)	227.2(6)	C(11)-C(12)	142(1)	P-Rh-C(20)	89.1(2)	C(20)-C(25)-C(26)	114.1(7)
Rh-C(11)	225.8(8)	C(12)-C(13)	141(2)	P-Rh-C(27)	92.1(2)	C(25)-C(26)-C(27)	117.1(7)
Rh-C(12)	228.5(7)	C(13)-C(14)	143(1)	M-Rh-P	133.7(1)	C(26)-C(27)-Rh	114.3(5)
Rh-C(13)	231.0(9)	C(14)-C(10)	140(2)	M-Rh-C(20)	121.1(2)	P-Rh-C(10)	149.6(2)
Rh-C(14)	229.8(8)	C(20)-C(21)	139.2(8)	M-Rh-C(27)	125.1(2)	P-Rh-C(11)	157.4(3)
Rh-C(20)	203.6(8)	C(21)-C(22)	139(1)	Rh-P-C(1)	113.5(3)	P-Rh-C(12)	121.0(2)
Rh-C(27)	206.6(7)	C(22)-C(23)	136(1)	Rh-P-C(4)	115.7(2)	P-Rh-C(13)	102.4(2)
Rh-P	228.7(2)	C(23)-C(24)	139(1)	Rh-P-C(7)	114.7(3)	P-Rh-C(14)	115.4(2)
P-C(1)	186.9(6)	C(24)-C(25)	141(1)				
P-C(4)	188.0(7)	C(25)-C(20)	141(1)				
P-C(7)	186.0(10)	C(25)-C(26)	144.0(8)				
		C(26)-C(27)	134(1)				
		C(27)-C(30)	148.4(8)				

der Metallacyclus leichte Sesselkonformation besitzt. Das Rhodiumatom liegt 22.8 pm über der Ebene der vier Kohlenstoffatome (Torsionswinkel: C(26)-C(25)-C(20)-Rh 7.7, C(25)-C(26)-C(27)-Rh 6.4°). Der annelierte Phenylenring (C(20) bis C(25)) ist nahezu koplanar mit dieser Ebene (Torsionswinkel 1.7°), während der an C(27) gebundene Phenylring um 44.8° geneigt ist.

Die Kohlenstoffatome des Metallacyclus stammen aus der vinylichen Doppelbindung und einer C-C-Bindung des β -ständigen Phenylrestes von XI. Durch den Ringschluss werden ihre C-C-Bindungslängen nicht entscheidend beeinflusst, d.h. die C(26)-C(27)-Bindung behält Doppelbindungs-, die C(25)-C(26)-Bindung

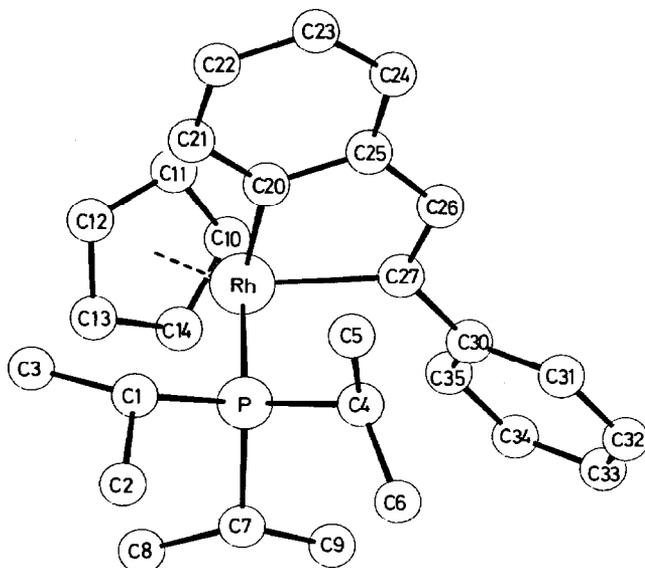


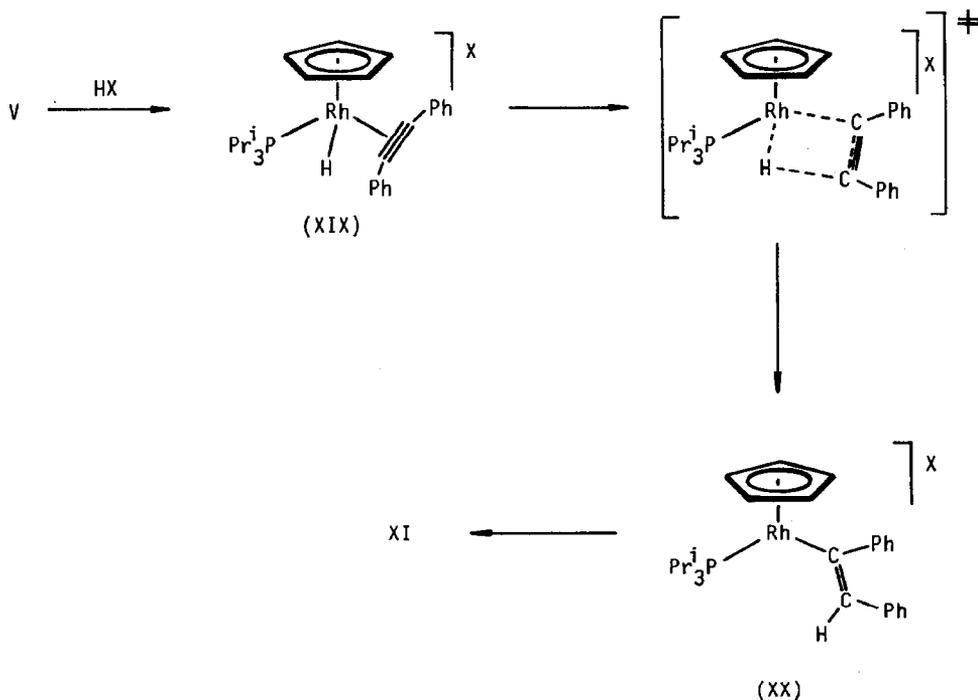
Fig. 2. Struktur von XVIII. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Einfachbindungs- und die C(20)–C(25)-Bindung aromatischen Charakter. Im Phenylenring (C(20) bis C(25)) ist keine Bindungslängenalternanz zu beobachten. Wie in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{RhC}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ [20a], aber anders als in $(\text{SbPh}_3)_2(\text{Cl})\text{RhC}_4(\text{CF}_3)_4$ [20b] liegt also in XVIII ein Rhodacyclopentadien-Derivat vor, das kein delokalisiertes π -System besitzt. Der Unterschied zwischen den Bindungslängen Rh–C(20) und Rh–C(27) dürfte entweder auf die Verschiedenartigkeit der beiden Kohlenstoffatome (C(20) "aromatisch", C(27) "vinylisch") oder auf die wahrscheinlich sterisch bedingte, leicht unsymmetrische Bindung der C_4 -Einheit an das Metallkomplex-Fragment (P–Rh–C(20) 89.1(2), P–Rh–C(27) 92.1(2), M–Rh–C(20) 121.1(2), M–Rh–C(27) 125.1(2)°, M = Schwerpunkt des C_5H_5 -Rings) zurückzuführen sein.

Vorschlag zum Bildungsmechanismus von XI und XVIII

Die stereoselektiv ablaufende Reaktion von V und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu XI spricht für einen Mechanismus, wie er in Schema 4 gezeigt ist. Wir nehmen an, dass der Angriff des Protons – ähnlich wie im Fall vergleichbarer Olefin-Komplexe [5] – am Lewisbasischen Zentralatom erfolgt und als primäre Zwischenstufe die ionische Alkin(hydrido)-Verbindung XIX entsteht. Daraus könnte sich über einen Vierzentren-Übergangszustand das koordinativ ungesättigte Kation von XX bilden, das sich durch Addition des Trifluoacetats zum Neutralkomplex XI stabilisiert.

Als Alternative zu dem in Schema 4 angegebenen Vorschlag käme eine direkte Protonierung des Alkin-Liganden in Betracht, die jedoch wegen der erwiesenen Metall-Basizität der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh(L)PPr}_3^i$ [5,21] weniger wahrscheinlich ist.



SCHEMA 4. X = CF_3CO_2 .

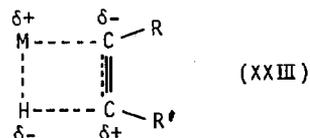
erleichtern würde, keine Rolle spielt. Wir halten es daher für wahrscheinlich, dass die geforderte Isomerisierung nicht am Komplex XI selbst eintritt, sondern an der daraus durch Abspaltung von Trifluoracetat erzeugten kationischen Zwischenstufe XX (siehe auch Schema 4), bei der – aufgrund ihres elektronisch ungesättigten Charakters – eine carbenoide Grenzform von Bedeutung sein könnte.

Folgende Beobachtungen stützen den in Schema 5 gezeigten Vorschlag zum Bildungsmechanismus: Der Metallacyclus entsteht nicht aus den Verbindungen XII, XIII und XV, in denen der labil gebundene Trifluoracetato-Ligand durch N_3^- , I^- und CH_3^- ersetzt ist. Weiterhin bildet sich der Komplex XVIII aus XI nur dann, wenn in stark polaren, zur Stabilisierung von ionischen Zwischenstufen geeigneten Solvenzien gearbeitet wird. Die Abspaltung von Trifluoracetat wird durch Säurezusatz erleichtert, was eine Schwächung der $Rh-OCOCF_3$ -Bindung durch vorhergehende Protonierung des nicht-kordinierten Carboxylat-Sauerstoffatoms vermuten lässt.

Die Umlagerung der primären Zwischenstufe XX in das isomere Teilchen XXII könnte direkt oder über die cyclischen Carbenkomplexe XXIa, b erfolgen. Für die zweite Möglichkeit spricht, dass Verbindungen des Typs $[M]=CPh-CHPh$ (für $[M] = C_5H_5(L')(L)Mo$) von Green et al. durch Umsetzung von $[M](C_2Ph_2)^+$ mit Hydridendonoren bereits dargestellt und für $L = L' = P(OMe)_3$ auch strukturell charakterisiert wurden [22]. Der abschliessende Schritt von XXII zu XVIII verläuft offensichtlich sehr rasch und ist als intramolekulare, elektrophile aromatische Substitution zu interpretieren.

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Rh(CPh=CH_2)(PPr_3^i)X$ durch Protonierung von $C_5H_5Rh(PhC_2H)PPr_3^i$ (VI)

Mit der Untersuchung der Protonierungsreaktion von VI sollte die Frage beantwortet werden, ob die auf diese Weise erfolgende Umwandlung eines Alkin- in den entsprechenden Vinyl-Liganden sowohl stereo- als auch regioselektiv verläuft. Frühere Arbeiten von Clark et al. [23] zum Mechanismus der Insertion asymmetrischer Alkine in $Pt-H$ -Bindungen hatten gezeigt, dass ein Zusammenhang zwischen der Stereochemie der Produkte und der Polarität der Metall-Hydrid-Bindung besteht. Ist diese gemäss $M^{\delta+}-H^{\delta-}$ polarisiert, so sollte sich bei Wechselwirkung mit einem Alkin RC_2R' ein Vierzentren-Übergangszustand entsprechend XXIII bilden, bei dem der stärker elektronenziehende Substituent R in Nachbarschaft zum Metall steht.

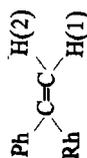


Falls diese Vorstellung auch für die Umlagerung des bei der Protonierung von VI primär zu erwartenden Kations $[C_5H_5RhH(PhC_2H)PPr_3^i]^+$ zutrifft, so müsste sich ein Vinyl-Komplex bilden, der einen α -Phenylvinyl-Liganden besitzt.

Diese Vorhersage wird durch das Experiment bestätigt. Während bei der Umsetzung von VI mit HBF_4 in Ether ein nicht trennbares Produktgemisch unbekannter Zusammensetzung entsteht, erhält man aus VI und CF_3CO_2H sowohl in Ether als

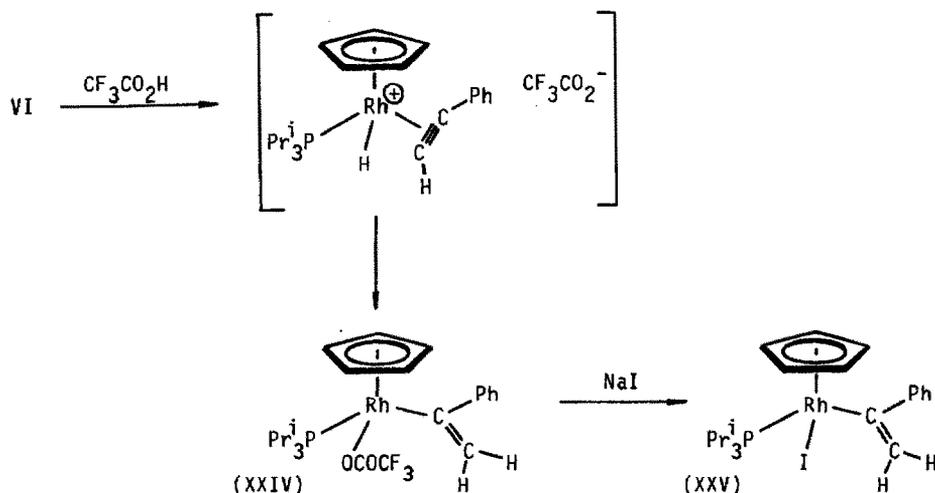
TABELLE 5

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XXIV UND XXV (100 MHz, 25°C; XXIV in C₆D₆, XXV in CDCl₃; δ in ppm, TMS int., J in Hz)



Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(H(1)) ^a	δ(H(2)) ^a	δ(C ₆ H ₅)	δ(PCHCH ₃)	J(PH)	J(HH)	δ(PCH)
XXIV	5.38(dd)	1.7	0.5	4.86(ddd)	5.86(ddd)	7.16(m)	0.85(dd)	12.6	7.1	2.41(m)
XXV	5.64(dd)	1.7	0.4	5.34(ddd)	5.70(ddd)	7.10(m)	0.89(dd)	14.4	7.1	2.87(m)
							1.24(dd)	12.6	7.1	
							1.31(dd)	14.4	7.3	

^a Die Zuordnung der Signale von H(1) und H(2) erfolgt aufgrund eines Vergleiches ihrer chemischen Verschiebungen mit den entsprechenden ¹H-NMR-Daten ähnlicher Vinyl-Komplexe (siehe Text); die auftretenden, nur unzureichend auflösbaren Kopplungen sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch: J(PH) = J(RhH) = J(HH) = 1.1 Hz.



SCHEMA 6

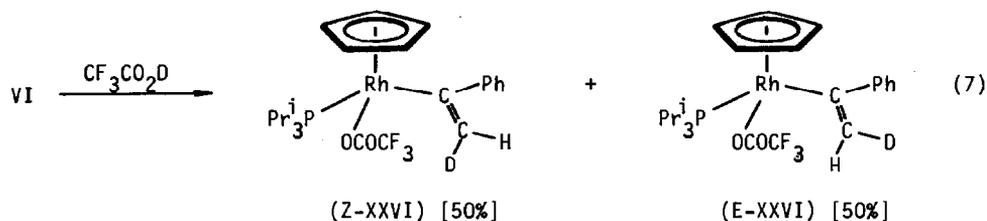
auch in Aceton, Benzol oder Pentan ausschliesslich die Verbindung $C_5H_5Rh(CPh=CH_2)(PPr_3^i)OCOCF_3$ (XXIV) (siehe Schema 6). Sie lässt sich sehr leicht durch Reaktion mit NaI in den wesentlich stabileren Iodo(vinyl)rhodium-Komplex $C_5H_5Rh(CPh=CH_2)(PPr_3^i)I$ (XXV) überführen. XXIV und XXV bilden orangerote bzw. rotbraune Kristalle, die in Benzol, THF und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich sind.

Die ¹H-NMR-Spektren von XXIV und XXV zeigen neben den Signalgruppen der Phosphan-, Cyclopentadienyl- und Phenylprotonen für die beiden Wasserstoffatome des Vinyl-Liganden zwei Signale im Bereich zwischen 4.8 und 5.9 ppm, deren Feinstruktur durch kleine, im Rahmen der Messgenauigkeit identische P-H-, Rh-H- und H-H-Kopplungen hervorgerufen wird. Der Wert von *J*(HH) (1.1 Hz), der nur mit einer geminalen Kopplung zu vereinbaren ist [24], bestätigt eindeutig, dass die Vinyl-Gruppierung die in Schema 6 gezeigte Konstitution besitzt. Wie in Tabelle 5 angegeben, wird das bei höherem Feld erscheinende Dublett-von-Dubletts-von-Dubletts dem Vinylproton in der *Z*-Position zugeordnet. Dieser Vorschlag kann aufgrund eines Vergleiches mit den entsprechenden ¹H-NMR-Daten der Komplexe [Pt(CPh=CH₂)(PPh₃)₂X] (X = CF₃CO₂, Cl, Br, I) [25] als gesichert gelten.

Zur Überprüfung des Vorschlags, dass bei der Reaktion von VI mit HX primär eine Protonierung des Metalls eintritt und sich anschliessend über einen Übergangszustand entsprechend XXIII der α -Phenylvinyl-Komplex bildet, wurde VI auch mit CF₃CO₂D umgesetzt. Wir erwarteten, dass sich in dem entsprechenden Produkt das Deuteriumatom ausschliesslich in der *Z*-Position der Vinylgruppe (d.h. *trans* zu Phenyl) befindet.

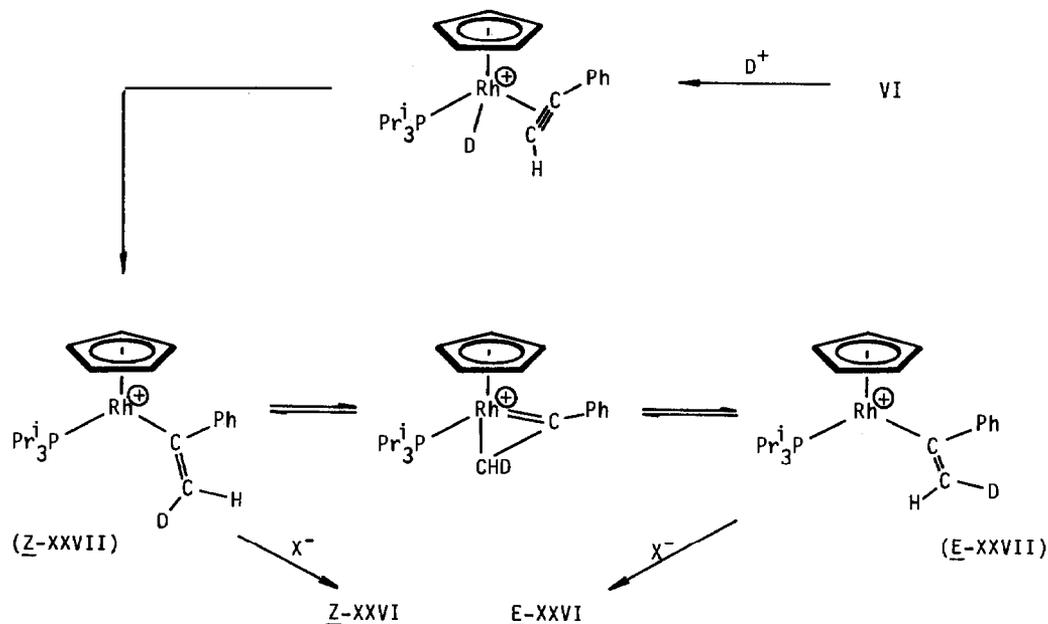
Diese Annahme wurde nicht bestätigt. Unabhängig von den gewählten Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) erhält man kein stereochemisch einheitliches Produkt, sondern wie in Gl. 7 angegeben stets ein 50/50-Gemisch der Isomere *Z*- und *E*-XXVI.

Wir vermuten, dass in Analogie zu dem in Schema 5 skizzierten Reaktionsverlauf eine Umwandlung des zunächst gebildeten, koordinativ ungesättigten Kations *Z*-

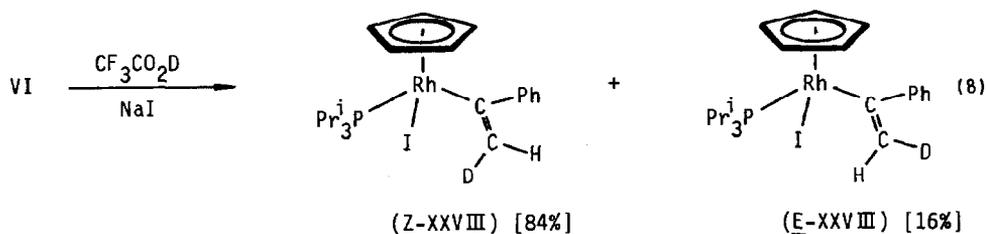


XXVII über die Zwischenstufe $[C_5H_5(PPr_3^i)Rh=CPh-CHD]^+$ in das *E*-Isomere *E*-XXVII stattfindet und beide Isomere nach Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts mit vergleichbarer Geschwindigkeit mit dem Trifluoacetat-Anion zu *Z*- und *E*-XXVI reagieren. Schema 7 gibt diese Vorstellung zusammenfassend wieder.

Bei Durchführung der Reaktion von VI mit CF_3CO_2D in Aceton- d_6 , welches vorher mit NaI gesättigt wurde, entsteht nicht ein 50/50- sondern ein 84/16-Gemisch von *Z*- und *E*-XXVIII (siehe Gl. 8). Zur Erklärung dieses Ergebnisses nehmen wir an, dass Iodid als besseres Nucleophil verglichen mit Trifluoacetat rascher als dieses mit der Zwischenstufe *Z*-XXVII reagiert und die Geschwindigkeit dieses Abfangschrittes grösser als diejenige der Isomerisierung ist. Die Bildung eines Produktgemisches aus gleichen Teilen *Z*- und *E*-XXVIII wird auf diese Weise verhindert.



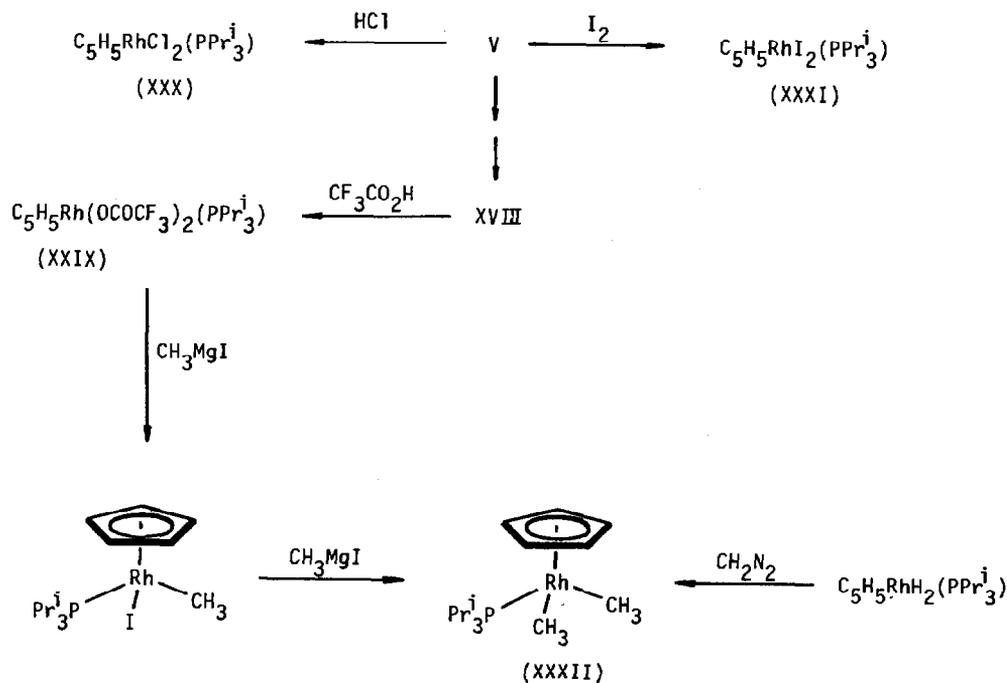
SCHEMA 7. X = $CF_3CO_2^-$.



Cyclopentadienylrhodium-Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhX}_2(\text{PPr}_3^i)$

Der bei der Umsetzung von V mit Trifluoressigsäure in Ether entstehende Vinyl(trifluoressigato)-Komplex XI ist gegenüber einem Überschuss an $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ erstaunlich inert. Die Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung und damit die Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PPr}_3^i$ (XXIX) tritt erst dann ein, wenn zur Protonierung von V unverdünnte Trifluoressigsäure verwendet wird [13]. Das dabei nachgewiesene Auftreten von *trans*-Stilben (*E*-CHPh=CHPh) als Zweitprodukt könnte ein Indiz dafür sein, dass auf dem Weg von XI nach XXIX als Zwischenstufe der Metallacyclus XVIII entsteht, der mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ unter schrittweiser Spaltung der Rh-C-Bindungen reagiert. Die Umsetzung von XVIII zu XXIX (siehe Schema 8), die praktisch quantitativ verläuft, hat diese Annahme bestätigt.

Die zu XXIX strukturanalogen Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCl}_2(\text{PPr}_3^i)$ (XXX) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}_2(\text{PPr}_3^i)$ (XXXI) entstehen durch Reaktion von V mit Chlorwasserstoff



SCHEMA 8

bzw. Iod. Sie sind im Gegensatz zu XXIX auch an Luft stabil. Der Diiodo-Komplex XXXI war bereits früher auf einem anderen Weg dargestellt, jedoch nur im Gemisch mit $[\text{PPr}_3^i\text{I}]$ erhalten und daher nicht elementaranalytisch charakterisiert worden [26].

Die Dimethylrhodium-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_3)_2(\text{PPr}_3^i)$ (XXXII) ist ausgehend von XXIX und überschüssigem Grignard-Reagenz CH_3MgI in sehr guter Ausbeute erhältlich. Dabei tritt als spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufe $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{PPr}_3^i)$ [21] auf. Eine ähnliche Beobachtung machten bereits Maitlis und Mitarbeiter, die bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2(\text{PPh}_3)$ mit CH_3MgI als Primärprodukt die Methyl(iodo)-Verbindung $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3(\text{PPh}_3)\text{I}$ isolierten [27].

Wie Schema 8 zeigt, kann der Komplex XXXII noch auf einem zweiten Weg synthetisiert werden. Er entsteht, allerdings in nur mässiger Ausbeute, durch Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2(\text{PPr}_3^i)$ [13] mit Diazomethan. Die dabei vermutlich intermediär auftretende Hydrido(methyl)-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{CH}_3)(\text{PPr}_3^i)$, die struktur analog zu $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhH}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)$ [28] sowie zu dem kürzlich von uns beschriebenen Osmium-Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PPr}_3^i)$ [29] ist, lässt sich selbst dann, wenn die Reaktanden in äquimolarem Verhältnis eingesetzt werden, nicht nachweisen.

Der Komplex XXXII, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert ist, bildet hellgelbe, sehr oxidationsempfindliche Kristalle, die in nahezu allen organischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich sind. Mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ reagieren sie unter zweifacher Methan-Abspaltung glatt zu der Bis(trifluoracetato)-Verbindung XXIX.

Bemerkenswerterweise verhält sich XXXII gegenüber $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ völlig anders als der homologe Iridiumkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{CH}_3)_2(\text{PPr}_3^i)$. Letzterer reagiert mit dem Tritylkation zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPr}_3^i)]^+$ (und CHPh_3), wobei intermediär vermutlich eine $\text{Ir}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$ -Zwischenstufe auftritt [30]. Im Gegensatz dazu findet bei Einwirkung von $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ auf XXXII eine Spaltung der C_5H_5 -Rh-Bindung statt und es bilden sich cyclopentadienylfreie Rhodiumverbindungen, die jedoch nicht näher charakterisiert wurden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ erfolgte nach Literaturangabe [31]. NMR: Varian EM 360 L (^1H) und Bruker Cryospec WM 400 (^1H und ^{13}C). IR: Perkin-Elmer 457. MS: Varian MAT CH7 (70 eV). Leitfähigkeitswerte in Nitromethan. Schmelzpunkte durch DTA.

Darstellung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{RC}_2\text{R}')(\text{PPr}_3^i)_2]$ (II–IV)

Eine Suspension von 500 mg (0.70 mMol) $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ in 50 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 1.0 ml (5.0 mMol) PPr_3^i versetzt und 15 min gerührt. Die Lösung wird danach filtriert und zu dem auf 0°C gekühlten Filtrat entweder 1.59 mMol C_2Ph_2 bzw. PhC_2H (zur Darstellung von III bzw. IV) zugegeben oder in das Filtrat ca. 10 s Acetylen (zur Darstellung von II) eingeleitet. Für $\text{RC}_2\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_2$ und PhC_2H scheiden sich nach wenigen Minuten gelbe luftempfindliche Kristalle ab, die nach mehrstündigem Stehen bei -78°C abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan (0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Im Fall $\text{RC}_2\text{R}' = \text{C}_2\text{Ph}_2$ wird nach Zugabe des Alkins das Solvens im Vakuum abdestilliert, der

Rückstand 2 h am Hochvakuum getrocknet und danach aus Pentan (-78°C) umkristallisiert. Man erhält orangefarbene, luftempfindliche Kristalle.

II: Ausbeute 393 mg (58%). Zers.Pkt. 153°C . (Gef.: C, 49.33; H, 9.03; Rh, 21.03. $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{ClP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 49.54; H, 9.15; Rh, 21.22%).

III: Ausbeute 577 mg (74%). Zers.Pkt. 98°C . (Gef.: C, 55.60; H, 8.95; Rh, 18.43. $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{ClP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 55.67; H, 8.63; Rh, 18.34%).

IV: Ausbeute 696 mg (78%). Schmp. 102°C . (Gef.: C, 60.48; H, 8.31; Rh, 16.11. $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{ClP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 60.33; H, 8.23; Rh, 16.15%).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{PPr}_3^i$ (V)

Eine Lösung von 210 mg (0.33 mMol) IV in 20 ml THF wird mit 60 mg (0.68 mMol) NaC_5H_5 versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit Hexan extrahiert, der Extrakt im Vakuum möglichst weitgehend eingengt und der verbleibende ölige Kristallbrei zur Entfernung von Triisopropylphosphan mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in ca. 10 ml Hexan gelöst, die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert, das Solvens entfernt und der Rückstand aus THF/Pentan (-78°C) umkristallisiert. Man erhält orangerote, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Schmp. 135°C . Ausbeute 141 mg (84%). (Gef.: C, 66.56; H, 7.28; Rh, 20.37. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{PRh}$ ber.: C, 66.40; H, 7.16; Rh, 20.32%). MS: m/e (I_T) 506 (7%; M^+), 346 (70; $M^+ - \text{PPr}_3^i$), 328 (66; $M^+ - \text{C}_2\text{Ph}_2$), 178 (85; C_2Ph_2^+), 168 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PhC}_2\text{H})\text{PPr}_3^i$ (VI)

Ein Gemisch von 250 mg (0.45 mMol) III und 1.0 g (11.35 mMol) NaC_5H_5 wird in 15 ml THF gelöst und die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird danach im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum eingengt. Das verbleibende dunkle Öl wird in wenig Hexan gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels von dem Eluat erhält man ein orangefarbenes, luftempfindliches Öl. Ausbeute 173 mg (90%). (Gef.: C, 61.50; H, 7.42; Rh, 23.85. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{PRh}$ ber.: C, 61.40; H, 7.49; Rh, 23.91%). MS: m/e (I_T) 430 (4%; M^+), 328 (21; $M^+ - \text{PhC}_2\text{H}$), 160 (100; PPr_3^i), 102 (76; PhC_2H^+).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{PMe}_3$ (IX)

Eine Lösung von 200 mg (0.28 mMol) $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ in 5 ml THF wird während ca. 5 min tropfenweise mit einer Lösung von $56.5 \mu\text{l}$ (0.56 mMol) PMe_3 in 10 ml THF versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -10°C werden zunächst 100 mg (0.56 mMol) C_2Ph_2 und nach Erwärmen auf 25°C 250 mg (2.84 mMol) NaC_5H_5 zugegeben. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, das Solvens im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml Hexan extrahiert. Nach Einengen des Extrakts auf ca. 5 ml wird dieser über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Hexan chromatographiert und das Eluat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der verbleibende Feststoff wird aus wenig Pentan (-78°C) umkristallisiert. Man erhält orangerote, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Schmp. 105°C . Ausbeute 35 mg (15%). (Gef.: C, 62.79; H, 5.98; Rh, 24.00. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{PRh}$ ber.: C, 62.57; H, 5.73; Rh, 24.37%). MS:

m/e (I_r) 422 (12%; M^+), 244 (77; $M^+ - C_2Ph_2$), 178 (100; $C_2Ph_2^+$), 168 (22; $C_5H_5Rh^+$).

Darstellung von $C_5H_5RhCH_3(PMe_3)I$ (X) aus IX

Eine Lösung von 210 mg (0.50 mMol) IX in 10 ml Nitromethan wird mit einem Überschuss an CH_3I 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit Ether extrahiert, der Extrakt auf 2–3 ml eingengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Beim Abkühlen auf $-78^\circ C$ bilden sich rotbraune, luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem Pentan ($0^\circ C$) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Sie werden durch Spektrenvergleich identifiziert [5]. Ausbeute 78%.

Darstellung von $C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PPr_3^i)OCOCF_3$ (XI)

Eine Lösung von 252 mg (0.50 mMol) V in 20 ml Ether wird mit 58 mg (0.51 mMol) CF_3CO_2H versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 5 ml, Zugabe von 15 ml Pentan und Abkühlen auf $-78^\circ C$ bilden sich orangefarbene, luftempfindliche Kristalle, die aus THF/Pentan umkristallisiert werden. Schmp. $101^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 235 mg (76%). (Gef.: C, 58.04; H, 6.07; Rh, 16.47. $C_{30}H_{37}F_3O_2PRh$ ber.: C, 58.07; H, 6.01; Rh, 16.58%). MS: m/e (I_r) 506 (100%; $M^+ - CF_3CO_2H$), 346 (55; $M^+ - CF_3CO_2H - PPr_3^i$), 168 (27; $C_5H_5Rh^+$).

Darstellung von $C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PPr_3^i)N_3$ (XII)

Ein Gemisch von 182 mg (0.29 mMol) XI und 40 mg (0.61 mMol) NaN_3 wird mit 10 ml Methanol versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Einengen des Extraktes auf ca. 3 ml und Zugabe von 15 ml Pentan entstehen rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die aus THF/Pentan umkristallisiert werden. Schmp. $137^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 153 mg (95%). (Gef.: C, 61.08; H, 6.99; N, 7.85; Rh, 18.85. $C_{28}H_{37}N_3PRh$ ber.: C, 61.20; H, 6.79; N, 7.65; Rh, 18.73%). IR (KBr): $\nu(N_3)$ 2025 cm^{-1} .

Darstellung von $C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PPr_3^i)I$ (XIII)

Eine Lösung von 348 mg (0.56 mMol) XI in 10 ml Aceton wird mit 90 mg (0.60 mMol) NaI versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert und der Extrakt auf ca. 3 ml eingengt. Nach Zugabe von Pentan entstehen dunkelrote, luftstabile Kristalle, die abfiltriert und aus THF/Pentan umkristallisiert werden. Schmp. $129^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 309 mg (87%). (Gef.: C, 52.79; H, 5.94; Rh, 16.29. $C_{28}H_{37}IPRh$ ber.: C, 53.01; H, 5.88; Rh, 16.22%). MS: m/e (I_r) 634 (17%; M^+), 455 (100; $M^+ - C_2HPh_2$), 346 (33; $M^+ - HI - PPr_3^i$), 295 (17; $C_5H_5RhI^+$), 168 (50; $C_5H_5Rh^+$).

Darstellung von $[C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PMe_3)_2]PF_6$ (XIV)

Eine Lösung von 152 mg (0.24 mMol) XI in 10 ml Ether wird mit 75 mg (0.98 mMol) PMe_3 versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen, getrocknet und in 2 ml Methanol, das vorher mit NH_4PF_6 gesättigt wurde, gelöst. Die Lösung wird 30 min gerührt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und nacheinander mit Methanol und Ether gewaschen. Nach der Umkristallisation aus Nitromethan/Ether

erhält man gelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 108 mg (68%). (Gef.: C, 46.32; H, 5.47; Rh, 16.13. $C_{25}H_{34}F_6P_3Rh$ ber.: C, 46.60; H, 5.32; Rh, 15.97%). Äquivalentleitfähigkeit Λ $79 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$. ^{31}P -NMR (in CD_3NO_2): δ 3.73(d), $J(\text{PRh})$ 147.4 Hz.

Darstellung von $C_5H_5RhCH_3(E-CPh=CHPh)PPr_3^i$ (XV)

Eine Lösung von 132 mg (0.21 mMol) XI in 10 ml Ether wird mit 2 ml einer 1-molaren Lösung von CH_3MgI in Ether versetzt. Es bildet sich sofort ein dunkler Niederschlag, der 1H -NMR-spektroskopisch als XIII identifiziert wird. Das Solvens wird im Vakuum möglichst vollständig entfernt, der Rückstand 15 min auf $60^\circ C$ erhitzt und das entstandene gelbe Öl bei $50^\circ C$ viermal mit je 5 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum zur Trockne gebracht, das verbleibende Rohprodukt wird aus Pentan ($-78^\circ C$) umkristallisiert. Man erhält hellgelbe, oxidationsempfindliche Kristalle. Schmp. $134-136^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 78 mg (70%). (Gef.: C, 66.76; H, 7.98; Rh, 19.80. $C_{29}H_{40}PRh$ ber.: C, 66.66; H, 7.72; Rh, 19.69%). MS: m/e (I_r) 506 (1%; $M^+ - CH_4$), 362 (56; $M^+ - PPr_3^i$), 346 (24; $M^+ - CH_4 - PPr_3^i$), 328 (35; $C_5H_5Rh(PPr_3^i)^+$), 194 (40; $CHPh=CMePh^+$), 178 (85; $C_2Ph_2^+$), 168 (100; $C_5H_5Rh^+$).

Thermolyse von XV

Eine Lösung von 80 mg (0.15 mMol) XV in 2 ml Toluol- d_8 wird 30 min auf $120^\circ C$ erhitzt. Die nach dem Abkühlen aufgenommenen IR- und 1H -NMR-Spektren zeigen, dass eine quantitative Umwandlung von XV in V eingetreten ist. Das ebenfalls entstehende Methan ist 1H -NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch nachweisbar.

Darstellung von $C_5H_5Rh(Z-CHPh=CHPh)PPr_3^i$ (XVII)

Eine Lösung von 300 mg (0.48 mMol) XI in 5 ml THF wird bei $0^\circ C$ mit $145 \mu l$ (0.50 mMol) einer Lösung von $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ in Toluol versetzt und 10 min gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit Hexan extrahiert und der Extrakt über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht und das Rohprodukt zuerst aus THF/Methanol und danach aus Pentan umkristallisiert. Man erhält rote, luftstabile Kristalle. Schmp. $123^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 127 mg (52%). (Gef.: C, 66.13; H, 7.73; Rh, 20.28. $C_{28}H_{38}PRh$ ber.: C, 66.14; H, 7.53; Rh, 20.24%). MS: m/e (I_r) 328 (2%; $M^+ - CHPh=CHPh$), 180 (100; $CHPh=CHPh^+$). ^{13}C -NMR (in C_6D_6): δ ($PCHCH_3$) 19.71(s); δ ($PCHCH_3$) 24.58(d), $J(PC)$ 18.9 Hz; δ ($=CHPh$) 48.73(dd), $J(PC)$ 2.2, $J(RhC)$ 15.5 Hz; δ (C_5H_5) 89.57(dd), $J(PC) = J(RhC) = 2.2$ Hz; δ (C_6H_5) 124.08(s), 127.41(s), 130.65(s), 148.25(d), $J(RhC)$ 2.2 Hz. IR (KBr): ν ($C=C$) 1595 cm^{-1} .

Die Darstellung von XVII gelingt ebenfalls, wenn eine Lösung von XI (234 mg, 0.38 mMol) in 5 ml Toluol bei $0^\circ C$ mit einer äquimolaren Lösung von $Li[HBEt_3]$ in THF umgesetzt wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute 125 mg (65%).

Darstellung von $C_5H_5(PPr_3^i)RhC_6H_4CH=CPh$ (XVIII)

(a) Eine Lösung von 317 mg (0.63 mMol) V in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur tropfenweise solange mit einer 50%igen Lösung von HBF_4 in Ether versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die überstehende Lösung wird abde-

kantiert und das verbleibende dunkle Öl in 5 ml Methanol gelöst. Beim Stehenlassen (ca. 30 min) bildet sich ein gelber, kristalliner Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und aus THF/Pentan umkristallisiert wird. Schmp. 149°C. Ausbeute 196 mg (62%). (Gef.: C, 66.44; H, 7.40; Rh, 20.47. $C_{28}H_{36}PRh$ ber.: C, 66.40; H, 7.16; Rh, 20.32%). MS: m/e (I_r) 506 (100%; M^+), 441 (10; $M^+ - C_5H_5$), 346 (62; $M^+ - PPr_3^i$), 168 (49, $C_5H_5Rh^+$).

(b) Eine Lösung von 92 mg (0.15 mMol) XI in 5 ml Methanol wird mit 0.12 mMol NH_4PF_6 oder CF_3CO_2H versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, zweimal mit je 1 ml Methanol gewaschen und aus THF/Pentan umkristallisiert wird. Man erhält gelbe, luftstabile Kristalle. Ausbeute 63 mg (84%).

Darstellung von $C_5H_5Rh(CPh=CH_2)(PPr_3^i)OCOCF_3$ (XXIV)

Eine Lösung von 155 mg (0.36 mMol) VI in 5 ml Ether wird mit 43 mg (0.38 mMol) CF_3CO_2H versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird danach bis zur beginnenden Kristallabscheidung im Vakuum eingengt und die Kristallisation durch Zugabe von 10 ml Pentan bei $-78^\circ C$ vervollständigt. Es bilden sich gelbe, oxidationsempfindliche Kristalle, die aus THF/Pentan ($-78^\circ C$) umkristallisiert werden. Schmp. $110^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 140 mg (71%). (Gef.: C, 52.52; H, 5.93; Rh, 19.10. $C_{24}H_{33}F_3O_2PRh$ ber.: C, 52.95; H, 6.11; Rh, 18.90%). MS: m/e (I_r) 430 (14%; $M^+ - CF_3CO_2H$), 328 (100; $C_5H_5(PPr_3^i)Rh^+$), 168 (32; $C_5H_5Rh^+$), 104 (61; $CHPh=CH_2^+$), 102 (40; PhC_2H^+).

Darstellung von $C_5H_5Rh(CPh=CH_2)(PPr_3^i)I$ (XXV)

(a) Eine Lösung von 120 mg (0.22 mMol) XXIV in 5 ml Aceton wird mit 68 mg (0.45 mMol) NaI versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt sofort eine Farbänderung von Gelborange nach Rotbraun ein. Nach 10 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten Extrakte zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus THF/Pentan erhält man rotbraune, luftstabile Kristalle. Schmp. $147^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 96 mg (78%). (Gef.: C, 47.11; H, 5.84; Rh, 18.30. $C_{22}H_{33}IPRh$ ber.: C, 47.33; H, 5.96; Rh, 18.43%). MS: m/e (I_r) 558 (11%; M^+), 328 (37; $C_5H_5(PPr_3^i)Rh^+$), 168 (100; $C_5H_5Rh^+$).

(b) Eine Lösung von 86 mg (0.20 mMol) VI und 60 mg (0.40 mMol) NaI in 5 ml Aceton wird mit 24 mg (0.21 mMol) CF_3CO_2H versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 69 mg (62%).

Reaktion von $C_5H_5Rh(PhC_2H)PPr_3^i$ (VI) mit CF_3CO_2D

Eine Lösung von 85 mg (0.20 mMol) VI in (a) 5 ml Pentan, (b) 5 ml Benzol, (c) 5 ml Ether und (d) 5 ml Aceton wird wie bei der Darstellung von XXIV mit 46 mg (0.40 mMol) CF_3CO_2D umgesetzt. Die 1H -NMR-Spektren der erhaltenen Lösungen zeigen übereinstimmend, dass ein 50/50-Gemisch von $C_5H_5Rh(Z-CPh=CHD)(PPr_3^i)OCOCF_3$ (Z-XXVI) und $C_5H_5Rh(E-CPh=CHD)(PPr_3^i)OCOCF_3$ (E-XXVI) entstanden ist.

Reaktion von VI mit CF_3CO_2D in Gegenwart von NaI

Eine Lösung von 85 mg (0.20 mMol) VI in 5 ml Aceton- d_6 wird mit wasserfreiem NaI gesättigt, bei Raumtemperatur mit 23 mg (0.20 mMol) CF_3CO_2D versetzt und

10 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für XXV beschrieben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isolierten Produkts zeigt, dass ein 84/16-Gemisch von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z-CPh=CHD})(\text{PPr}_3^i)\text{I}$ (Z-XXVIII) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{E-CPh=CHD})(\text{PPr}_3^i)\text{I}$ (E-XXVIII) entstanden ist.

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{PPr}_3^i)$ (XXIX)

Eine Lösung von 120 mg (0.24 mMol) XVIII in 4 ml Trifluoressigsäure wird 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der überschüssigen Säure im Vakuum verbleibt ein öliges Rückstand, der wie schon früher beschrieben [13] aufgearbeitet wird. Nach Umkristallisation aus THF/Pentan erhält man orangefarbene, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die durch Spektrenvergleich und Schmelzpunkt [13] als XXIX identifiziert werden. Ausbeute 121 mg (92%).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCl}_2(\text{PPr}_3^i)$ (XXX)

In eine Lösung von 240 mg (0.47 mMol) V in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur mit einer Kapillare 30 s getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Es bildet sich ein öliges, orangefarbener Niederschlag, der nach Abdekantieren der überstehenden Lösung mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Nach Umkristallisation aus THF/Pentan erhält man orangefarbene, luftstabile Kristalle. Schmp. 220°C (Zers.). Ausbeute 169 mg (89%). (Gef.: C, 41.94; H, 6.50; Rh, 25.48. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{PRh}$ ber.: C, 42.13; H, 6.56; Rh, 25.78%). Im MS ist der höchste Peak bei m/e 365 ($M^+ - \text{Cl}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.63(dd), $J(\text{PH})$ 1.9, $J(\text{RhH})$ 0.4 Hz; $\delta(\text{PCH})$ 2.90(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.36(dd), $J(\text{PH})$ 14.0, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz.

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}_2(\text{PPr}_3^i)$ (XXXI)

Eine Lösung von 180 mg (0.35 mMol) V in 5 ml Ether wird bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 46 mg (0.18 mMol) Iod in 10 ml Ether versetzt. Nach 30 min Rühren wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus THF/Ether erhält man schwarze, luftstabile Kristalle. Schmp. 268°C (Zers.). Ausbeute 194 mg (94%). (Gef.: C, 28.74; H, 4.59; Rh, 17.82. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{PRh}$ ber.: C, 28.89; H, 4.50; Rh, 17.68%). MS: m/e (I_r) 582 (7%; M^+), 455 (90; $M^+ - \text{I}$), 422 (32; $M^+ - \text{PPr}_3^i$), 295 (72; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}^+$), 168 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.83(dd), $J(\text{PH})$ 1.8, $J(\text{RhH})$ 0.4 Hz; $\delta(\text{PCH})$ 2.75(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.40(dd), $J(\text{PH})$ 13.0, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz.

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_3)_2(\text{PPr}_3^i)$ (XXXII)

(a) Eine Suspension von 244 mg (0.44 mMol) XXIX in 5 ml Ether wird bei Raumtemperatur mit 10 ml einer 1-molaren Lösung von CH_3MgI in Ether versetzt. Die sofort auftretende Farbvertiefung ist laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf die Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{PPr}_3^i)\text{I}$ [21]) zurückzuführen. Nach 45 min wird die hellgelb gewordene Lösung im Vakuum eingengt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und der Extrakt über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenhöhe ca. 5 cm) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels vom Eluat verbleibt ein gelbes Öl, das aus Pentan (-78°C) umkristallisiert wird. Man erhält hellgelbe, sehr oxidationsempfindliche Kristalle. Schmp. 132°C . Ausbeute 96 mg (61%). (Gef.: C, 53.69; H, 8.87; Rh, 28.65. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{PRh}$ ber.: C, 53.63; H, 9.00; Rh, 28.72%). MS:

(Fortsetzung s.S. 355)

TABELLE 6

ATOMPARAMETER VON XI (Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp [-1/4 (h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11} (B_{iso})	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Rh	0.24718(7)	0.11706(11)	0.13602(6)	10.10(9)	5.43(5)	5.74(5)	-0.44(7)	2.91(5)	0.41(5)
P	0.3244(2)	0.3015(3)	0.1121(2)	8.3(3)	4.9(2)	5.9(2)	0.3(2)	1.5(2)	0.4(1)
C(1)	0.1726(10)	0.1216(14)	0.0208(7)	14.8(13)	6.1(7)	4.6(6)	1.6(9)	-1.9(7)	-0.4(7)
C(2)	0.1303(11)	0.2310(14)	-0.0019(7)	18.5(17)	5.3(7)	5.1(7)	2.4(10)	-2.9(9)	-1.4(6)
C(11)	0.1665(9)	-0.0138(14)	-0.0196(8)	7.1(3)					
C(12)	0.1086(8)	-0.0947(14)	-0.0052(8)	7.7(3)					
C(13)	0.0965(9)	-0.2253(15)	-0.0455(8)	8.6(4)					
C(14)	0.1463(9)	-0.2614(14)	-0.0953(8)	7.4(3)					
C(15)	0.2034(9)	-0.1779(16)	-0.1057(9)	9.2(4)					
C(16)	0.2120(9)	-0.0510(16)	-0.0692(9)	9.0(4)					
C(21)	0.0745(7)	0.2599(13)	-0.0732(7)	6.1(3)					
C(22)	0.0523(8)	0.1699(12)	-0.1363(8)	6.6(3)					
C(23)	0.0012(8)	0.2119(13)	-0.2007(7)	6.9(3)					
C(24)	-0.0279(8)	0.3400(14)	-0.2026(8)	7.7(4)					
C(25)	-0.0066(9)	0.4278(14)	-0.1409(9)	8.2(4)					
C(26)	0.0444(8)	0.3891(13)	-0.0779(7)	6.8(3)					

O(1)	0.3292(5)	0.0055(9)	0.0853(5)	8.8(6)	4.9(4)	6.5(5)	1.6(5)	2.1(4)	-0.8(4)
C(3)	0.3505(11)	-0.1114(17)	0.1084(11)	8.6(11)	5.0(9)	11.2(11)	2.0(9)	2.9(9)	0.2(9)
O(2)	0.3296(9)	-0.1859(11)	0.1571(8)	16.7(11)	7.5(7)	16.0(10)	1.3(7)	4.8(9)	5.0(7)
C(4)	0.4148(15)	-0.1576(17)	0.0650(16)	12.0(17)	3.6(8)	16.3(19)	-1.1(10)	0.4(17)	-0.4(10)
F(1)	0.4440(6)	-0.2767(9)	0.0887(6)	11.2(7)	6.0(5)	19.4(9)	1.9(5)	2.2(6)	-0.4(5)
F(2)	0.4026(8)	-0.1517(14)	-0.0096(7)	17.0(11)	21.5(13)	10.6(7)	9.5(9)	4.6(8)	0.1(8)
F(3)	0.4782(7)	-0.0771(11)	0.0896(8)	11.2(7)	8.9(6)	24.1(12)	0.5(6)	5.5(8)	-2.3(7)
C(30)	0.1828(15)	-0.0332(17)	0.1958(14)	12.4(15)	5.1(9)	12.1(14)	-2.2(11)	3.2(12)	1.1(9)
C(31)	0.2410(12)	0.0087(26)	0.2509(11)	11.3(14)	10.8(14)	5.5(9)	-3.0(13)	1.9(9)	2.1(9)
C(32)	0.2325(15)	0.1471(30)	0.2622(9)	14.4(19)	13.4(18)	4.3(8)	-2.5(16)	2.6(9)	-1.2(9)
C(33)	0.1698(14)	0.1918(19)	0.2122(15)	9.6(14)	7.2(11)	12.7(15)	-0.4(11)	6.8(12)	-0.4(11)
C(34)	0.1349(11)	0.0752(27)	0.1748(11)	9.8(13)	9.4(12)	12.4(13)	-2.7(12)	5.0(10)	0.6(12)
C(P1)	0.3067(9)	0.4662(15)	0.1571(10)	7.0(10)	7.2(9)	11.3(12)	0.9(8)	0.7(9)	-2.2(8)
C(P11)	0.2285(12)	0.5187(16)	0.1238(10)	13.3(15)	7.2(8)	14.1(14)	-1.6(10)	2.9(12)	-2.0(9)
C(P12)	0.3191(12)	0.4771(16)	0.2442(10)	20.1(17)	9.5(11)	8.3(10)	-3.0(11)	6.1(11)	-4.3(8)
C(P2)	0.3227(9)	0.3391(14)	0.0030(8)	10.3(11)	7.0(8)	6.4(8)	-1.8(8)	1.8(7)	1.7(6)
C(P21)	0.3627(11)	0.2347(17)	-0.0374(8)	14.0(14)	9.2(10)	6.5(8)	-0.6(10)	2.0(8)	-0.2(8)
C(P22)	0.3471(12)	0.4757(17)	-0.0213(9)	21.1(19)	10.2(12)	8.1(10)	-5.0(13)	0.6(11)	1.6(9)
C(P3)	0.4232(10)	0.2576(14)	0.1480(8)	11.6(12)	5.4(7)	7.2(8)	1.2(8)	0.3(8)	1.1(7)
C(P31)	0.4383(10)	0.1938(15)	0.2283(9)	11.2(12)	8.6(9)	9.6(10)	-0.1(9)	-2.0(9)	1.9(8)
C(P32)	0.4795(9)	0.3750(16)	0.1448(9)	9.1(11)	8.8(10)	11.6(11)	-1.0(10)	-2.1(9)	-1.0(9)

TABELLE 7

ATOMPARAMETER VON XVIII (Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp [1/4 (h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2).

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{12}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Rh	0.24749(4)	0.12525(4)	0.45696(3)	3.05(2)	2.09(2)	2.84(2)	-0.24(2)	2.19(2)	-0.16(2)
P	0.1296(1)	0.2991(1)	0.4375(1)	2.3(1)	2.1(1)	2.2(1)	0.0(1)	1.6(1)	0.2(1)
C(1)	-0.0289(6)	0.3223(6)	0.3285(4)	2.7(3)	4.1(3)	2.5(3)	0.2(2)	1.7(2)	0.8(2)
C(2)	-0.1214(6)	0.4223(7)	0.3160(4)	3.1(3)	4.5(4)	3.9(3)	1.2(3)	1.7(3)	1.6(3)
C(3)	-0.1032(6)	0.1988(8)	0.2813(4)	2.9(3)	5.8(4)	3.0(3)	-0.4(3)	1.5(3)	0.0(3)
C(4)	0.2110(6)	0.4619(6)	0.4659(3)	2.9(3)	2.3(3)	3.0(3)	-0.2(2)	1.8(2)	0.0(2)
C(5)	0.1930(6)	0.5233(6)	0.3985(4)	5.2(4)	2.7(3)	5.2(3)	-0.1(3)	4.4(3)	0.3(3)
C(6)	0.1811(8)	0.5642(7)	0.4988(5)	7.3(4)	2.9(3)	5.8(4)	-0.8(3)	5.0(4)	-1.0(3)
C(7)	0.0871(6)	0.2928(6)	0.4967(4)	3.6(3)	3.6(3)	3.3(3)	0.5(2)	2.9(3)	0.3(2)
C(8)	-0.0078(7)	0.1850(7)	0.4699(4)	5.7(4)	4.7(3)	5.4(4)	-0.5(3)	4.9(4)	0.4(3)
C(9)	0.2080(7)	0.2830(8)	0.5883(4)	4.9(4)	5.8(4)	3.8(3)	0.6(3)	3.5(3)	0.8(3)
C(10)	0.3354(7)	-0.0741(6)	0.5118(4)	4.1(3)	1.5(2)	4.9(4)	0.2(2)	2.6(3)	0.1(2)
C(11)	0.2832(8)	-0.0706(6)	0.4319(5)	7.0(5)	2.1(3)	6.3(4)	0.5(3)	5.2(4)	-0.4(3)
C(12)	0.1454(8)	-0.0548(6)	0.3759(4)	6.1(4)	2.5(3)	3.6(3)	-0.9(3)	3.1(3)	-1.0(3)
C(13)	0.1139(7)	-0.0477(6)	0.4212(4)	4.7(4)	2.6(3)	4.6(4)	-1.4(3)	3.3(3)	-1.0(3)
C(14)	0.2326(7)	-0.0595(6)	0.5056(4)	4.8(4)	2.0(3)	4.2(3)	-0.8(3)	2.8(3)	0.0(3)
C(20)	0.2702(6)	0.2178(5)	0.3900(3)	3.9(3)	2.1(2)	3.2(3)	-0.3(2)	2.9(3)	-0.3(2)
C(21)	0.1834(6)	0.2168(6)	0.3052(4)	4.2(3)	3.4(3)	3.6(3)	-0.9(3)	3.0(3)	-0.8(3)
C(22)	0.2190(7)	0.2698(7)	0.2683(4)	5.9(4)	4.6(4)	3.3(3)	-1.1(3)	3.5(3)	-0.7(3)
C(23)	0.3393(8)	0.3245(7)	0.3138(5)	7.1(5)	4.0(3)	5.7(4)	-0.3(3)	5.5(4)	0.5(3)
C(24)	0.4276(7)	0.3296(6)	0.3985(4)	4.2(3)	3.6(3)	5.1(4)	-0.3(2)	3.8(3)	0.6(3)
C(25)	0.3935(6)	0.2769(6)	0.4376(4)	3.5(3)	2.7(3)	3.4(3)	0.4(2)	2.9(3)	0.2(2)
C(26)	0.4720(5)	0.2783(6)	0.5240(4)	2.4(3)	2.5(3)	3.4(3)	0.2(2)	1.9(2)	0.6(2)
C(27)	0.4227(5)	0.2195(5)	0.5488(3)	2.5(3)	2.0(2)	3.1(3)	0.1(2)	1.9(2)	0.0(2)
C(30)	0.4904(5)	0.2270(6)	0.6353(3)	1.8(2)	2.8(3)	2.9(3)	0.0(2)	1.4(2)	0.0(2)
C(31)	0.5497(6)	0.3437(5)	0.6792(4)	3.4(3)	2.9(3)	3.2(3)	0.4(2)	2.1(3)	0.3(2)
C(32)	0.6112(6)	0.3549(6)	0.7594(4)	3.1(3)	3.4(3)	3.0(3)	-0.1(3)	1.4(2)	-0.7(3)
C(33)	0.6176(6)	0.2532(7)	0.7995(4)	3.6(3)	4.7(4)	2.6(3)	-0.2(3)	2.0(3)	-0.1(3)
C(34)	0.5627(6)	0.1379(7)	0.7593(4)	3.6(3)	4.3(3)	3.0(3)	-0.2(3)	1.7(3)	1.1(3)
C(35)	0.5007(6)	0.1228(7)	0.6787(3)	3.6(3)	3.3(3)	3.0(3)	-0.8(3)	2.0(2)	0.0(3)

m/e (I_r) 358 (1%; M^+), 343 (1; $M^+ - \text{CH}_3$), 328 (100; $M^+ - 2\text{CH}_3$), 168 (33; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.10(dd), $J(\text{PH})$ 1.7, $J(\text{RhH})$ 0.4 Hz; $\delta(\text{PCH})$ 2.01(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 0.97(dd), $J(\text{PH})$ 12.9, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz; $\delta(\text{RhCH}_3)$ 0.70(dd), $J(\text{PH})$ 3.6, $J(\text{RhH})$ 2.7 Hz.

(b) Eine Lösung von 50 mg (0.15 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2(\text{PPr}_3)_2$ [13] in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 3 ml (3.0 mMol) einer Lösung von CH_2N_2 in Ether versetzt und 30 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Das verbleibende dunkle Öl enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Verbindung XXXII neben nicht näher identifizierbaren Zersetzungsprodukten.

Röntgenstrukturanalyse von XI und XVIII

*Zell*daten. XVIII: monoklin, a 1448.4(4), b 1029.9(2), c 2315.2(6) pm, β 135.05(1)°, V 2440×10^6 pm³; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$); d (ber.) 1.38 g cm⁻³. XI: monoklin, a 1741.9(5), b 985.8(2), c 1691.8(5) pm, β 97.93(2)°, V 2877×10^6 pm³; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$); d (ber.) 1.43 g cm⁻³.

Datensammlung. $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator); XVIII: 3883; XI: 4118 unabhängige Reflexe. Da sich XI während der Messung langsam zersetzte, wurde anhand der Intensitätsabnahme zweier regelmässig gemessener Vergleichs-Reflexe eine empirische Zerfallskorrektur durchgeführt.

Strukturlösung und Verfeinerung. Strukturlösung nach der Patterson-Methode; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Syntex XTL; Atomformfaktoren für ungeladene Atome). Wasserstoffatome wurden teilweise durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, teilweise nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Abschliessende Atomparameter siehe Tab. 6 und 7. XVIII: $R_1 = 0.043$, $R_2 = 0.045$ für 3010 $F_0 \geq 3.9 \sigma(F_0)$ ($1/w = \sigma^2$); XI: $R_1 = 0.089$, $R_2 = 0.082$ für 2351 $F_0 \geq 6.0 \sigma(F_0)$ ($1/w = \sigma^2 + 0.00005 F_0^2$). Weitere Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51984, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Firmen BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. Herrn Dr. D. Scheutzow, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis danken wir für NMR-Messungen, Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für die Massenspektren, Frau R. Schedl und Frau M. Rothenburger für die Durchführung von Elementaranalysen, Herrn J. Riede für die Diffraktometermessungen und Frau G. Paul sowie Herrn Dipl. Chem. P. Erk für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 H. Werner, H. Kletzin, R. Zolk und H. Otto, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) C11.
- 2 H. Werner, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 177.

- 3 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 4 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834.
- 5 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 6 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 7 F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406.
- 8 H. Werner, A. Höhn und R. Weinand, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C15.
- 9 H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 431.
- 10 H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C5.
- 11 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C63.
- 12 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828.
- 13 H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395.
- 14 H. Werner, J. Wolf und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2848.
- 15 H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981.
- 16 H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, O. Serhadli und M.L. Ziegler, Publikation in Vorbereitung.
- 17 P.M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.*, 10 (1981) 1 und dort zitierte Literatur.
- 18 M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik, D.M.P. Mingos und S.D. Willoughby, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 235.
- 19 P. Diversi, G. Ingrassio, A. Lucherini, W. Porzio und M. Zocchi, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3590.
- 20 (a) R.G. Gastinger, M.D. Rausch, D.A. Sullivan und G.J. Palenik, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) 355; (b) J.T. Mague, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1610.
- 21 R. Feser und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 193.
- 22 M. Green, N.C. Norman und A.G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1267.
- 23 T.G. Attig, H.C. Clark und C.S. Wong, *Canad. J. Chem.*, 55 (1977) 189.
- 24 D.H. Williams und I. Fleming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975, S. 116–123 und 143.
- 25 B.E. Mann, B.L. Shaw und N.I. Tucker, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2667.
- 26 R. Feser, Dissertation Universität Würzburg 1981.
- 27 J.W. Kang, K. Moseley und P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5970.
- 28 W.D. Jones und F.J. Feher, *Organometallics*, 2 (1983) 562.
- 29 H. Werner und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) C51.
- 30 H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 227.
- 31 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.