

## Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe

### II \*. Die Protonierung der Vinyliden-Komplexe $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr^i_3)$ und ihre stufenweise Umwandlung in Vinyl- und $\alpha$ -Halogenalkyl-Rhodiumverbindungen

J. Wolf und H. Werner\*

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

(Eingegangen den 3. Juni 1987)

#### Abstract

The protonation of  $C_5H_5Rh(=C=CH_2)(PPr^i_3)$  (I) by  $CF_3CO_2H$ , HCl and HI gives the vinylrhodium compounds  $C_5H_5Rh(CH=CH_2)(PPr^i_3)X$  (II–IV). The reaction of III (X = Cl) and IV (X = I) with a second molecule of HCl leads to the formation of the  $\alpha$ -chloroethyl complexes  $C_5H_5Rh(CHClCH_3)(PPr^i_3)X$  (VII, VIII). The stereochemistry of these products allows us to propose a mechanism for HCl addition to the C=C double bond of the vinyl ligand.  $C_5H_5Rh(=C=CHPh)(PPr^i_3)$  (XII) reacts with  $CF_3CO_2H$  and HI to give the kinetically preferred compounds  $C_5H_5Rh(Z-CH=CHPh)(PPr^i_3)X$  (XIVa, XVa) of which XIVa (X =  $CF_3CO_2$ ) in 4b polar solvents rearranges smoothly to form the thermodynamically more stable *E* isomer  $C_5H_5Rh(E-CH=CHPh)(PPr^i_3)OCOCF_3$  (XIVb).  $C_5H_5Rh(E-CH=CHPh)(PPr^i_3)I$  (XVb) is obtained from XIVb and NaI. The protonation reactions of  $C_5H_5Rh(=C=CHMe)(PPr^i_3)$  (XIII) with  $CF_3CO_2H$ , HCl and HI always produce mixtures of isomers of the complexes  $C_5H_5Rh(CH=CHMe)(PPr^i_3)X$  (XVI–XVIII). The ratio of *Z* to *E* isomers ( $\approx 62/38$ ) is not dependent on the anion X and is also not influenced by the polarity of the solvent.

#### Zusammenfassung

Die Protonierung von  $C_5H_5Rh(=C=CH_2)(PPr^i_3)$  (I) mit  $CF_3CO_2H$ , HCl und HI führt zur Bildung der Vinylrhodium-Verbindungen  $C_5H_5Rh(CH=CH_2)(PPr^i_3)X$  (II–IV). Durch Reaktion eines weiteren Moleküls HCl mit III (X = Cl) und IV (X = I) entstehen die  $\alpha$ -Chlorethyl-Komplexe  $C_5H_5Rh(CHClCH_3)(PPr^i_3)X$  (VII, VIII). Die Stereochemie dieser Produkte lässt Rückschlüsse auf den Mechanismus der HCl-Addition an die C=C-Doppelbindung des Vinyl-Liganden zu.  $C_5H_5Rh(=C-$

\* Für Teil I siehe Ref. 1.

$=\text{CHPh}(\text{PPr}^i_3)$  (XII) reagiert mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{HI}$  kinetisch kontrolliert zu den Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z-CH=CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{X}$  (XIVa, XVa), von denen sich XIVa ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2$ ) in polaren Solvenzien bereitwillig zu dem thermodynamisch stabileren *E*-Isomeren  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{E-CH=CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$  (XIVb) umwandelt.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{E-CH=CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{I}$  (XVb) ist aus XIVb und  $\text{NaI}$  erhältlich. Die Protonierungsreaktionen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C=CHMe})(\text{PPr}^i_3)$  (XIII) mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HI}$  ergeben stets Isomerengemische der Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH=CHMe})(\text{PPr}^i_3)\text{X}$  (XVI–XVIII). Das Verhältnis der *Z*- und *E*-Isomeren ( $\approx 62/38$ ) ist vom Säureanion unabhängig und ändert sich auch mit der Polarität des Lösungsmittels praktisch nicht.

## Einleitung

Wir haben kürzlich über die Darstellung der Vinyliden-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C=CHR})(\text{PPr}^i_3)$  berichtet, die sich in einem Mehrstufenprozess aus *trans*- $[\text{RhCl}(\text{RC}\equiv\text{CH})(\text{PPr}^i_3)_2]$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  bilden [1,2]. Diese Verbindungen sind wie ihre Analoga  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})(\text{PMe}_3)$  [3] und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CNR})(\text{PMe}_3)$  [4] gute Nucleophile, wie aus ihrem Verhalten gegenüber  $\text{CH}_2\text{N}_2$  [5], Schwefel, Selen und Tellur [6] sowie gegenüber koordinativ ungesättigten 16-Elektronen-Teilchen wie z.B.  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$  oder  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2]$  [7] hervorgeht. Offen war bisher die Frage, wie die Vinyliden-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C=CHR})(\text{PPr}^i_3)$  mit Brönsted-Säuren reagieren und welche Produkte dabei entstehen.

Nach MO-Rechnungen von Kostić und Fenske [8] wird der Verlauf der elektrophilen Addition von Verbindungen des Typs  $\text{L}_n\text{M}(=\text{C=CRR}')$  im Unterschied zur nucleophilen Addition nicht nur von Orbitaleinflüssen, sondern auch von der Verteilung der Ladungsdichte im  $\text{M=C=CRR}'$ -Fragment bestimmt, wobei es vom Metall und den Liganden L abhängen sollte, ob die negative Ladungsdichte in  $\alpha$ - oder in  $\beta$ -Stellung des Vinylidenrestes grösser ist und demzufolge das eine oder das andere Kohlenstoffatom bevorzugt von dem Elektrophil angegriffen wird. Bei der Protonierung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(=\text{C=CHPh})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Br}$  [9] und  $\text{W}(=\text{C=CHPh})(\text{CO})_3(\text{dppe})^*$  [10] entstehen ausschliesslich Carbin-Komplexe, d.h. in diesen Fällen ist der Angriff des Elektrophils am  $\beta$ -C-Atom begünstigt.

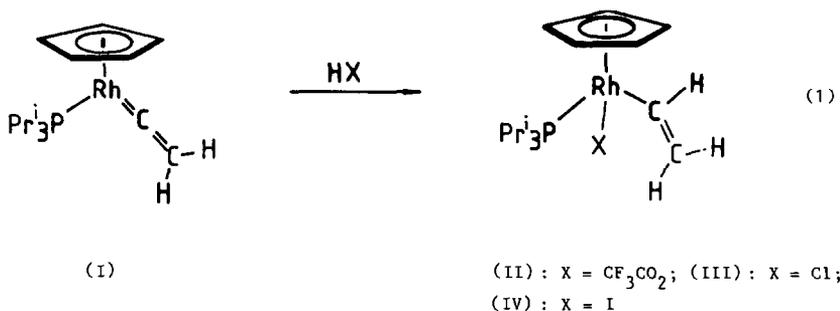
Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, nehmen die Reaktionen der Vinyliden-Rhodiumverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C=CHR})(\text{PPr}^i_3)$  mit Säuren einen anderen Verlauf. Die hohe Elektronendichte der  $\text{Rh=C}$ -Bindung führt zu einer bevorzugten Addition von  $\text{HX}$  an diese Doppelbindung und damit zur Bildung entsprechender Vinyl-Komplexe. Die Stereochemie der Produkte lässt erkennen, dass der Additionsschritt von der Raumerfüllung des Substituenten R am  $\beta$ -C-Atom wesentlich abhängt. Bemerkenswert ist ausserdem, dass die Addition von  $\text{HX}$  im Fall von  $\text{R} = \text{Ph}$  und  $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2$  umkehrbar ist, was einen neuen Syntheseweg für neutrale Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe [11] eröffnet.

## Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C=CH}_2)(\text{PPr}^i_3)$ mit Brönsted-Säuren

Bei der Einwirkung von  $\text{HBF}_4$  auf  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C=CH}_2)(\text{PPr}^i_3)$  (I) findet eine sehr rasche Umsetzung statt, doch lässt sich aus der Reaktionslösung kein definiertes

\*  $\text{dppe} = 1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ .

Produkt isolieren. Mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HI}$ , d.h. mit Säuren, die ein koordinierendes Anion enthalten, reagiert I dagegen in kontrollierter Weise gemäss Gl. 1 zu den Vinyl(trifluoacetato)- bzw. Vinyl(halogeno)rhodium-Komplexen II–IV. Die Verbindung IV ist präparativ einfacher und in besserer Ausbeute durch Umsetzung von I mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in Gegenwart von  $\text{NaI}$  erhältlich.



Die Verbindungen II–IV sind orangefarbene (II, III) bzw. rotbraune (IV) kristalline Feststoffe, die in wenig polaren Solvenzien wie Ether, Benzol und Pentan mässig bis gut, in THF und chlorierten Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich sind. Die Stabilität gegenüber Luftsauerstoff nimmt gemäss  $\text{X} = \text{Cl} > \text{I} > \text{CF}_3\text{CO}_2$  deutlich ab. Während II sehr oxidationsempfindlich und bei Raumtemperatur selbst unter Argon nur begrenzte Zeit haltbar ist, sind III und IV sogar kurzzeitig luftstabil.

Die in Tab. 1 angegebenen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe II–IV stützen den in Gl. 1 gezeigten Strukturvorschlag. Da die Moleküle chiral sind, sind die Methylgruppen des Triisopropylphosphan-Liganden diastereotop und ergeben jeweils 2 deutlich getrennte Signale. Von den Vinylprotonen zeigt dasjenige am  $\alpha$ -C-Atom ( $\text{H}^1$ ) die grösste chemische Verschiebung und ausserdem ein Aufspaltungsmuster, das durch PH-, RhH- sowie *cis*- und *trans*-HH-Kopplung bedingt ist. Die gefundene Reihenfolge  $\delta(\text{H}^1) > \delta(\text{H}^2) > \delta(\text{H}^3)$  scheint für Vinyl-Metallverbindungen (siehe z.B.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_2$  [12] und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)\text{Br}$  [13]) typisch zu sein und auch für ähnliche Komplexe wie z.B.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CPh}=\text{CH}_2)(\text{PPr}^i_3)\text{X}$  [14] zu gelten.

### Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHClCH}_3)(\text{PPr}^i_3)\text{X}$

Die von uns schon früher beschriebene [14], zu II analoge Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{E-CPh}=\text{CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$  ist in Gegenwart von Trifluoressigsäure nicht stabil und reagiert damit zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)(\text{OCOCF}_3)_2$  (V) und Stilben. Aufgrund dieser Tatsache erwarteten wir, dass sich II gegenüber  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ähnlich verhält und bei der Umsetzung von I mit überschüssiger Trifluoressigsäure der Komplex V entsteht. Dies ist auch der Fall. Leitet man jedoch in eine Lösung von I in Pentan oder Ether Chlorwasserstoff ein, so stellt man überraschenderweise fest, dass nicht die Dichlorrhodium-Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)\text{Cl}_2$  (VI), sondern der  $\alpha$ -Chlorethyl-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHClCH}_3)(\text{PPr}^i_3)\text{Cl}$  (VII) das Hauptprodukt ist; bei  $-78^\circ\text{C}$  in Aceton wird nur VII gebildet.

Die naheliegende Annahme, dass VII durch Addition von  $\text{HCl}$  an die C=C-Doppelbindung des Vinyliganden von III entsteht, lässt sich durch eine unabhängige

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe II–IV in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (100 MHz; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		PPt <sup>i</sup> <sub>3</sub>													
	δ	J(PH)	J(RhH)	δ(H <sup>1</sup> )	J(H <sup>1</sup> H <sup>2</sup> )	J(H <sup>1</sup> H <sup>3</sup> )	J(PH)	J(RhH)	δ(H <sup>2</sup> )	J(H <sup>2</sup> H <sup>1</sup> )	δ(H <sup>3</sup> )	J(H <sup>3</sup> H <sup>1</sup> )	δ(CH <sub>3</sub> )	J(PH)	J(HH)	δ(CH)
II	5.15(dd)	1.6	0.6	7.10(dddd)	8.2	16.3	2.6	2.6	5.96(dd) <sup>a</sup>	8.2	5.21(dd) <sup>b</sup>	16.3	0.92(dd)	13.4	7.2	2.20(m)
III	5.05(dd)	1.8	0.4	7.70(dddd)	8.2	16.6	3.6	3.6	6.10(d)	8.2	5.39(d)	16.6	0.97(dd)	14.0	7.2	2.46(m)
IV	5.46(dd)	1.6	0.4	7.62(dddd)	8.5	16.6	4.6	3.3	5.93(d)	8.5	5.45(d)	16.6	1.10(dd)	14.0	7.1	2.68(m)
													1.24(dd)	13.1	7.1	2.68(m)
													1.30(dd)	14.2	7.1	

<sup>a</sup>J(PH) 1.8 Hz. <sup>b</sup>J(PH) 1.6 Hz.



Die Umsetzung von I mit überschüssiger Trifluoressigsäure zu V könnte ähnlich verlaufen. Denkbar wäre jedoch auch, dass die zunächst gebildete Vinyl(trifluoracetato)-Verbindung II mit einem weiteren Molekül  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  zu einer mit VII vergleichbaren Zwischenstufe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHXCH}_3)(\text{PPr}^i_3)\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2$ ) reagiert, diese leichter als VII HX abspaltet und damit der Weg für eine thermodynamisch begünstigte, zu V führende Produktbildung frei wird.

Als Stütze für diese mechanistischen Überlegungen werten wir die Beobachtung, dass bei Einwirkung von überschüssigem NaI auf eine Lösung von VIII in Aceton bereits bei Raumtemperatur der Diiodo-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)\text{I}_2$  (X) [14] entsteht. Geht man davon aus, dass keine direkte Verdrängung des  $\alpha$ -Chlorethylliganden durch Iodid stattfindet, so lässt sich die Bildung von X aus VIII nur so erklären, dass in Gegenwart von Iodid entweder direkt aus VIII oder aus dem nicht nachgewiesenen Intermediat  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHICH}_3)(\text{PPr}^i_3)\text{I}$  ein Molekül HI abgespalten wird und der freigesetzte Halogenwasserstoff mit der gebildeten Vinyl-Verbindung IV zu X und Ethylen reagiert. Die mit diesem Vorschlag implizierte Annahme, dass ein  $\text{RhCHXCH}_3$ -Fragment dazu neigt, durch Abspaltung von HX in eine  $\text{RhCH}=\text{CH}_2$ -Gruppierung überzugehen, ist durch das Verhalten von VII gegenüber  $\text{SH}^-$  belegt. Hierbei entsteht nicht – im Gegensatz zur Reaktion des analogen Cobaltderivates – ein Komplex mit einem  $\eta^2$ -Thioacetaldehyd-Liganden [15], sondern es bildet sich die Chloro(vinyl)-Verbindung III zurück.

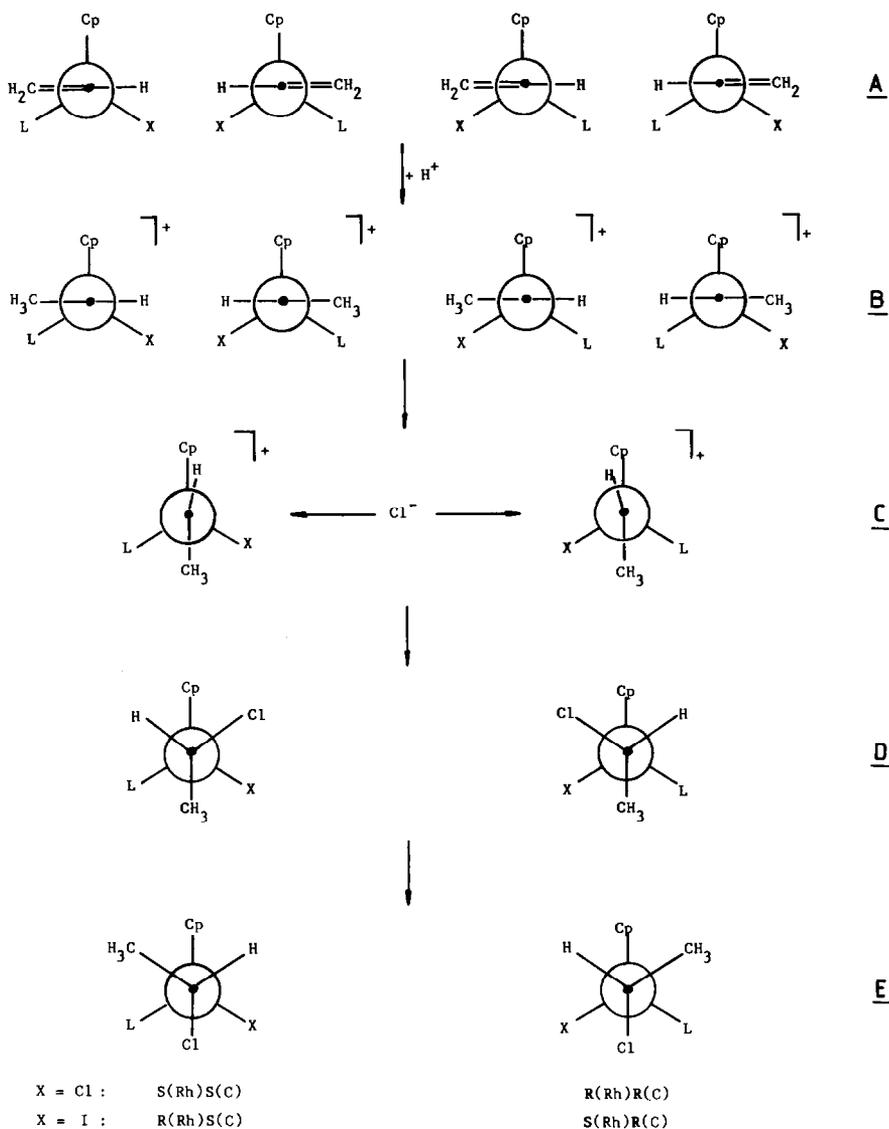
### Mechanistische Überlegungen

Wie eine Literaturübersicht zeigt [11], können neutrale Vinyl-Übergangsmetallverbindungen durch Addition eines Elektrophils am  $\beta$ -C-Atom des Vinyl-Liganden und nachfolgendem Angriff eines Nucleophils am  $\alpha$ -Atom der gebildeten Metall-Carben-Gruppierung in Alkyl-Komplexe umgewandelt werden. Wir nehmen an (wie zuvor in Schema 1 gezeigt), dass ein solcher zweistufiger Mechanismus auch der Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHClCH}_3)(\text{PPr}^i_3)\text{X}$  (VII, VIII) aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPr}^i_3)\text{X}$  (III, IV) zugrunde liegt.

Die Verbindungen VII und VIII besitzen mit dem Metall- und dem  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom des Chlorethyl-Liganden zwei Chiralitätszentren. Es können daher bei der Umsetzung von III und IV mit HCl zwei Enantiomerenpaare entstehen, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden sollten. Nach Aussage der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wird jedoch nur ein Enantiomerenpaar gebildet, d.h. dass die in Schema 1 angegebene Reaktion von III über die Carben-Zwischenstufe zu VII (bzw. von IV zu VIII) streng stereoselektiv verläuft.

Zum Verständnis dieses Befundes können folgende Überlegungen dienen. Nach MO-Rechnungen von Kostić und Fenske [8] an dem Modellkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PH}_3)_2$  sollte dieser in derjenigen Konformation am stabilsten sein, in der die Molekülebene des Vinyl-Liganden und die Symmetrieebene des  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeL}_2$ -Fragments senkrecht zueinander stehen. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(E\text{-CPh}=\text{CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$  deutet an [14], dass auch Cyclopentadienyl(vinyl)-Komplexe des Rhodiums bevorzugt in dieser als horizontal bezeichneten rotameren Form existieren.

Wie in Schema 2 unter A angegeben, sind für die Verbindungen III und IV zwei Rotamere mit horizontal angeordnetem Vinyl-Liganden denkbar. Geht man davon aus, dass die Reaktion mit HCl aus diesen vermutlich unterschiedlich populierten



Schema 2

Konformationen heraus erfolgt, so müsste der zunächst gebildete Carben-Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{CHCH}_3)(\text{PPR}^i_3)\text{X}]^+$  (siehe **B**) zumindest im Zeitpunkt seiner Entstehung ebenfalls in zwei anteilmässig unterschiedlichen horizontalen Formen vorliegen. Unter der Annahme, dass der Angriff des Chloridions auf das Carben-C-Atom bereits auf dieser Stufe stattfindet, sollte selbst dann, wenn er nur von einer Seite erfolgt, ein Diastereomergemisch entstehen. Dies trifft jedoch nicht zu. Zur Erklärung der völligen Stereoselektivität der HCl-Addition nehmen wir daher an, dass sich **B** vor dem Angriff des Nucleophils durch Drehung des Carben-Liganden in eine stabilere Konformation umwandelt, die nur noch die Formulierung eines Enantiomerenpaares zulässt. Für diese Enantiomeren sollte, wie auch Rechnungen an den Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(=\text{CH}_2)(\text{PH}_3)_2]^+$  [8] und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{CH}_2)\text{CO}$  [16]

verdeutlichen, im Unterschied zu entsprechenden Vinyl- und Vinyliden-Metallkomplexen die vertikale Konformation thermodynamisch stabiler als die horizontale sein; die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen wird beim kationischen Eisenkomplex zu ca. 11 und bei der neutralen Rhodiumverbindung zu ca. 25 kcal/Mol berechnet.

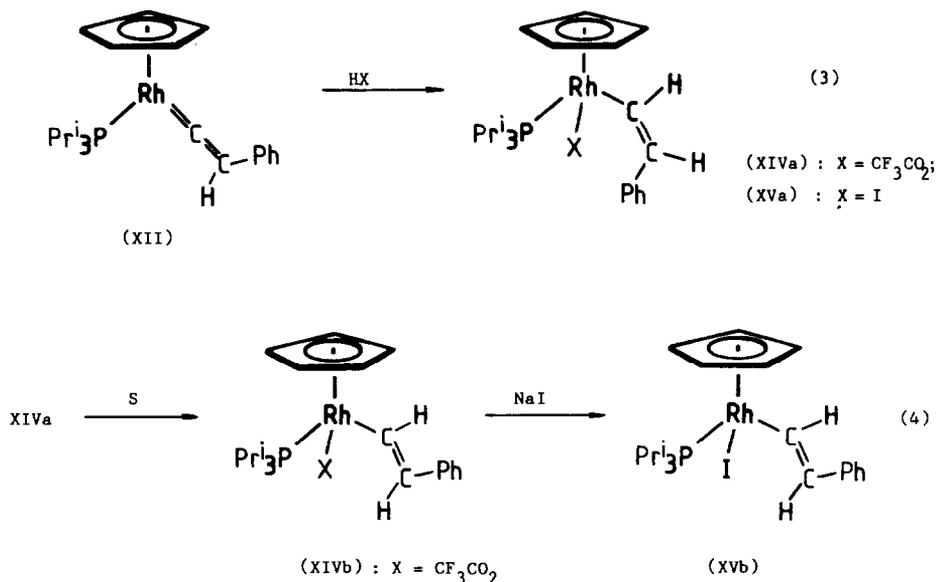
Im Gegensatz zu den oben erwähnten  $M(=CH_2)$ -Komplexen sind für die Zwischenstufe  $[C_5H_5Rh(=CHCH_3)(PPr^i_3)X]^+$  zwei vertikale Konformere möglich, von denen ähnlich wie im Fall des Kations  $[C_5H_5Re(=CHPh)(PPh_3)NO]^+$  [17] dasjenige als stabiler anzunehmen ist, in dem sich der sterisch anspruchsvollere Substituent (Methyl) in *anti*-Stellung zum Ringliganden befindet. Wie die Projektionsformeln (siehe Schema 2) für das betreffende Enantiomerenpaar C zeigen, wird die Molekülebene der Carben-Gruppierung, die die Angriffsfläche für das Chloridion darstellt, von  $PPr^i_3$  stärker abgeschirmt als von X. Es erscheint daher plausibel, dass der Angriff des Nucleophils ausschliesslich von der dem Phosphan gegenüberliegenden Seite erfolgt und die Chlorethyl-Verbindung VII (bzw. VIII) stereoselektiv nur in Form des Enantiomerenpaares mit den Konfigurationen  $S(Rh)S(C)/R(Rh)R(C)$  bzw.  $R(Rh)S(C)/S(Rh)R(C)$  entsteht. Wir vermuten, dass in den isolierten Komplexen nicht die (wahrscheinlich primär gebildeten) Rotameren D, sondern die Rotameren E vorliegen und stützen uns dabei auf einen Vergleich der  $^1H$ -NMR-Daten von VIII (Tab. 2) mit denen der früher von uns beschriebenen, strukturverwandten Verbindung  $C_5H_5Rh(CH_2Cl)(PPr^i_3)I$  (XI) [18]. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von XI zeigen die diastereotopen Methylenprotonen des Chlormethylliganden zwei Dubletts-von-Dubletts-von-Dubletts bei  $\delta$  5.03 [ $J(PH)$  6.8,  $J(RhH)$  2.0,  $J(HH)$  6.2 Hz] und  $\delta$  5.72 [ $J(PH)$  0.6,  $J(RhH)$  0.2,  $J(HH)$  6.2 Hz], die sich vor allem in der PH-Kopplung deutlich unterscheiden. Die Grösse dieser Kopplung in Atomgerüsten des Typs H-C-C-P oder H-C-X-P hängt – ähnlich wie die  $^3J(HH)$ -Kopplung von vicinalen Protonen [19] – entscheidend von dem Diederwinkel  $\phi$  ab. Wie spektroskopische Studien zeigen, ist bei *anti*- oder *syn*-coplanarer Anordnung des Phosphor- und Wasserstoffatoms ( $\phi$  180 bzw. 0°) ein grosser, bei *gauche*-Anordnung der beiden Atome ( $\phi$  60°) ein wesentlich kleinerer Wert für  $^3J(PH)$  zu erwarten [20]. Der grosse Unterschied in der PH-Kopplungskonstante der Methylenprotonen von XI kann damit erklärt werden, dass (1) keine freie Drehbarkeit um die Rh-C-Einfachbindung besteht, und (2) das Molekül in einer gestaffelten Konformation vorliegt, in der eines der geminalen Protonen *anti*-coplanar [ $^3J(PH)$  6.8 Hz] und das andere *gauche* [ $^3J(PH)$  0.6 Hz] zum Phosphan steht.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von VIII erscheint das Signal des Methinprotons der  $\alpha$ -Chlorethyl-Gruppe bei  $\delta$  5.32 (Tab. 2). Die PH-Kopplungskonstante ist mit 6.4 Hz praktisch gleich dem Wert der  $^3J(PH)$ -Kopplung, der für das *anti*-coplanar zum  $PPr^i_3$ -Liganden stehende Methylenproton von XI gefunden wird. Es ist daher anzunehmen, dass sich das Methinproton von VIII ebenfalls in einer solchen Position befindet, d.h. dieser Komplex (und damit vermutlich auch die Verbindung VII) in der in Schema 2 unter E dargestellten Konformation vorliegt. Dass diese von den denkbaren rotameren Formen wahrscheinlich thermodynamisch am stabilsten ist, dürfte – wie sich an Molekülmodellen zeigen lässt – vermutlich nicht auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein. Wir halten es eher für möglich, dass hierfür eine abstossende Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen des Cyclopentadienyl-Liganden und den freien Elektronenpaaren des Chloratoms verantwortlich ist.

## Reaktionen der Komplexe $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr^i_3)$ ( $R = Ph, Me$ ) mit Brönsted-Säuren

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes  $C_5H_5Rh(=C=CHPh)(PPr^i_3)$  (XII) stehen die Molekülebene der Metall-Vinyliden-Gruppierung (mit dem Metall, dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom sowie dem *ipso*-C-Atom des Phenylrestes) und die Ebene, die durch das Phosphoratom, den Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings, das Metall und das  $\alpha$ -C-Atom gebildet wird, senkrecht aufeinander [1,2]. Aufgrund dieser Stereochemie war zu erwarten, dass ein Elektrophil die  $M=C$ -Bindung von XII und die der analogen Verbindung  $C_5H_5Rh(=C=CHMe)(PPr^i_3)$  (XIII) bevorzugt von der Seite her angreift, die dem Substituenten R (Ph oder Me) gegenüber liegt. Die Reaktionen von XII und XIII mit HX sollten demzufolge stereoselektiv verlaufen, d.h. die Bildung der Z-Isomere der Vinyl-Komplexe  $C_5H_5Rh(CH=CHR)(PPr^i_3)X$  kinetisch begünstigt sein.

Diese Vorhersage wird zumindest für  $R = Ph$  durch das Experiment vollauf bestätigt. Die Umsetzungen von XII mit einer äquimolaren Menge  $CF_3CO_2H$  oder mit einer etherischen Lösung von Jodwasserstoff ergeben ausschliesslich die Z-konfigurierten Vinyl-Verbindungen XIVa und XVa. Dieses sind orangerote bzw. rotbraune, oxidationsempfindliche Feststoffe, die auch in unpolaren Solvenzien relativ gut löslich sind. Die in Tab. 3 zusammengefassten  $^1H$ -NMR-Daten bestätigen die in Gl. 3 angegebene Konstitution; sie lassen allerdings, da die Signale der Protonen  $H^1$  und  $H^2$  im Resonanzbereich der Phenylprotonen liegen, eine Aussage zur Stellung der Substituenten an der  $C=C$ -Doppelbindung nicht zu.



Den Beweis für die Richtigkeit der Konfigurationszuordnung liefert jedoch das Verhalten von XIVa in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Nitromethan oder Methanol. Der Komplex lagert in diesen Solvenzien bei Raumtemperatur in mehreren Stunden, bei  $50^\circ C$  innerhalb von 30 Min quantitativ in das thermody-

Tabelle 3

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe XIV–XVIII in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (100 MHz; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

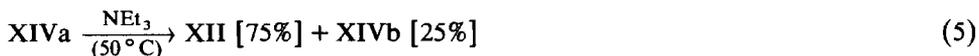
Komplex	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	PPri <sub>3</sub>											
		δ	J(PH)	J(RhH)	δ(H <sup>1</sup> )	δ(H <sup>2</sup> )	J(H <sup>1</sup> H <sup>2</sup> )	J(PH)	J(H <sup>2</sup> R)	δ(R)	δ(CH <sub>3</sub> )	J(PH)	J(HH)
XIVa	5.13(dd)	1.7	0.4	a	a			7.31(m)	0.83(dd)	13.0	7.0	2.03(m)	
XIVb	5.16(dd)	1.6	0.4	7.79(ddd) <sup>b</sup>	6.54(dd)	15.5	1.5		7.20(m)	0.94(dd)	14.0	7.2	2.13(m)
XVa	5.55(dd)	1.6	0.6	a	a			7.60(m)	1.30(dd)	0.85(dd)	13.5	7.2	
XVb	5.15(dd)	1.8	0.5	8.70(ddd) <sup>c</sup>	6.91(dd)	15.8	1.4		7.09(m)	0.93(dd)	14.1	7.2	
XVIa	5.27(dd)	1.7	0.7	6.57(m) <sup>d</sup>	6.27(ddq)	8.0	1.5	6.5	1.60(dd) <sup>e</sup>	1.35(dd)	13.7	7.0	2.18(m) <sup>f</sup>
XVIb	5.14(dd)	1.7	0.7	6.4(m) <sup>g</sup>	5.30(m) <sup>h</sup>			1.94(ddd) <sup>i</sup>	0.92(m) <sup>j</sup>	1.05(dd)	14.0	7.3	
XVIIa	5.20(dd)	1.8	0.6	7.1(m) <sup>j</sup>	6.34(ddq)	8.0	0.7	6.5	1.79(ddd) <sup>k</sup>	0.92(m) <sup>j</sup>	13.3	7.1	2.70(m)
XVIIb	5.09(dd)	1.8	0.5	6.88(m) <sup>l</sup>	5.49(ddq)	14.8	0.7	6.2	1.98(ddd) <sup>m</sup>	1.35(dd)	13.7	7.0	
XVIIIa	5.54(d)	1.6		7.11(m) <sup>n</sup>	6.06(ddq)	8.5	1.6	6.7	1.73(ddd) <sup>o</sup>	0.89(dd)	13.3	7.3	2.41(m)
XVIIIb	5.44(d)	1.7		6.98(m) <sup>l</sup>	5.5(m) <sup>p</sup>			1.78(ddd) <sup>q</sup>	1.27(m) <sup>r</sup>	1.05(dd)	14.0	7.3	

<sup>a</sup> Signale von H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup> überlappen mit Multipllett der Phenylprotonen. <sup>b</sup> J(PH) = J(RhH) 3.5 Hz, J(HH) 15.5 Hz. <sup>c</sup> J(PH) = J(RhH) 3.2 Hz, J(HH) 15.8 Hz. <sup>d</sup> J(HH) 8.0 Hz; unzureichende Auflösung der Signalstruktur lässt die Bestimmung weiterer Kopplungskonstanten nicht zu. <sup>e</sup> <sup>3</sup>J(HH) 6.5, <sup>4</sup>J(HH) 1.3 Hz. <sup>f</sup> Signale der Z- und E-Isomeren überlagern sich; eine zweifelsfreie Zuordnung ist nicht möglich. <sup>g</sup> Signal von H<sup>1</sup> überlappt mit Signal von H<sup>2</sup> des Komplexes XVIa; J(H<sup>1</sup>H<sup>2</sup>) ~ 15 Hz. <sup>h</sup> Signal von H<sup>2</sup> überlappt mit Signal der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonen von XVIa. <sup>i</sup> <sup>3</sup>J(HH) 6.3, <sup>4</sup>J(HH) 1.4, J(PH) 1.3 Hz. <sup>j</sup> Unzureichende Auflösung der Signalstruktur, da Überlappung mit Solvenssignal. <sup>k</sup> <sup>3</sup>J(HH) 6.5, <sup>4</sup>J(HH) 1.4, J(PH) 1.0 Hz. <sup>l</sup> J(HH) 14.8 Hz; unzureichende Auflösung der Signalstruktur lässt die Bestimmung weiterer Kopplungskonstanten nicht zu. <sup>m</sup> <sup>3</sup>J(HH) 6.2, <sup>4</sup>J(HH) = J(PH) 1.5 Hz. <sup>n</sup> J(HH) 8.5 Hz; unzureichende Auflösung der Signalstruktur lässt die Bestimmung weiterer Kopplungskonstanten nicht zu. <sup>o</sup> <sup>3</sup>J(HH) 6.7, <sup>4</sup>J(HH) = J(PH) 1.5 Hz. <sup>p</sup> Signal von H<sup>2</sup> überlappt mit Signal der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonen von XVIIIa. <sup>q</sup> <sup>3</sup>J(HH) 6.3, <sup>4</sup>J(HH) 1.5, J(PH) 1.4 Hz.

namisch stabilere *E*-Isomere XIVb um. Die Iodo(vinyl)-Verbindung XVa ist unter diesen Bedingungen konfigurationsstabil. Wie Gl. 4 zeigt, gelingt die Synthese des Isomeren XVb jedoch glatt durch Reaktion von XIVb mit NaI in Aceton, d.h. durch Ligandenaustausch von Trifluoracetat gegen Iodid. Das Scheitern der direkten Umwandlung von XVa in XVb könnte darauf zurückzuführen sein, dass die für XIV nachgewiesene und auch schon früher [14] für  $C_5H_5Rh(CPh=CHPh)(PPr^i_3)X$  und  $C_5H_5Rh(CPh=CHD)(PPr^i_3)X$  beobachtete *E/Z*-Isomerisierung über kationische Vinyl-Komplexe als Zwischenstufe verläuft und der Ligand  $X^-$  umso leichter abgespalten wird, je polarer die Rh-X-Bindung ist.

In Farbe, Löslichkeit und Luftempfindlichkeit sind die Komplexe XIVb und XVb den isomeren Verbindungen XIVa und XVa sehr ähnlich. Deutliche Unterschiede treten jedoch in den  $^1H$ -NMR-Spektren auf (siehe Tab. 3). Die Signale von  $H^1$  und  $H^2$ , die in den Spektren von XIVa und XVa von denen der Phenylprotonen verdeckt sind, können eindeutig lokalisiert werden. Das Signal von  $H^1$ , das sowohl für XIVb als auch für XVb durch HH-, PH- und RhH-Kopplung aufgespalten ist, erscheint bei tieferem Feld, das Signal von  $H^2$ , das keine RhH-Kopplung mehr aufweist, bei höherem Feld als die Multipletts der Phenylreste. Die im Bereich von 15–16 Hz liegenden Werte von  $J(H^1H^2)$  belegen die *trans*-Anordnung der Vinylprotonen und damit die in Gl. 4 vorgeschlagene *E*-Konfiguration der RhCH=CHPh-Gruppierung.

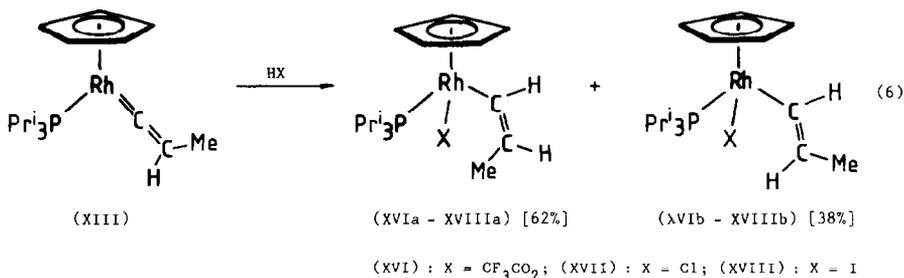
Interessanterweise zeigen die Isomeren XIVa und XIVb gegenüber Triethylamin ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während XIVb (ebenso wie II) beim Erwärmen in Gegenwart von  $NEt_3$  völlig inert ist, reagiert die Verbindung XIVa bei 50°C in Benzol sehr rasch. Wie Gl. 5 zeigt, wandelt sie sich zu ca. 75% in den Vinyliden-Komplex XII und zu ca. 25% in das *E*-Isomere XIVb um. Die Überführung von XIVa in XII im Sinn einer 1,2-Eliminierung weist auf einen neuen Syntheseweg für neutrale Vinyliden-Metallverbindungen hin und wurde von uns auch bereits erfolgreich zur Darstellung von  $C_6H_6Os(=C=CHPh)(PPr^i_3)$  aus  $C_6H_6Os(CH=CHPh)(PPr^i_3)Cl$  (allerdings mit der stärkeren Base  $LiBu^t$ ) verwendet [21].



Eine ebenfalls denkbare Reaktion von XIVa mit  $NEt_3$ , die unter Abspaltung von  $CF_3CO_2H$  zu dem Metalla-Heterocyclus  $C_5H_5(PPr^i_3)RhC_6H_4CH=CH$  (einem Isomeren von XII) führen sollte, findet unter den Bedingungen der Umwandlung in XII und XIVb nicht statt. Der mit XIVb strukturell vergleichbare Komplex  $C_5H_5Rh(E-CPh=CHPh)(PPr^i_3)OCOCF_3$  spaltet dagegen in polaren Lösungsmitteln langsam Trifluoressigsäure ab und geht in das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Rhodainden-Derivat  $C_5H_5(PPr^i_3)RhC_6H_4CH=CPh$  über [14].

Die Umsetzungen von XIII mit einem Äquivalent  $CF_3CO_2H$ ,  $HCl$  und  $HI$  verlaufen im Gegensatz zu den Reaktionen von XII mit Brönsted-Säuren nicht streng stereoselektiv. Wie in Gl. 5 angegeben, liegen die Produkte  $C_5H_5Rh(CH=CHMe)(PPr^i_3)X$  laut  $^1H$ -NMR-Spektren zu ca. 62% in der *Z*- und ca. 38% in der *E*-Konfiguration vor. Zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens von XII und XIII nehmen wir an, dass im Fall des Methylvinyliden-Komplexes der Angriff des Protons auf die Rh=C-Bindung wegen des geringeren Raumbedarfs der Methyl- (im Vergleich zur Phenyl-)Gruppe von beiden Seiten erfolgt. Die Möglichkeit, dass das Produktverhältnis thermodynamisch kontrolliert ist, halten wir für wenig

wahrscheinlich, da es sich in polaren Solvenzien nur wenig ändert und im Rahmen der Messgenauigkeit vom Säureanion unabhängig ist. Für  $X = \text{CF}_3\text{CO}_2$  liegen im Gleichgewichtszustand (in Aceton, Nitromethan oder Methanol) 58% XVIa und 42% XVIb vor.



Die Komplexe XVI–XVIII sind gelbe ( $X = \text{CF}_3\text{CO}_2$ ), orangefarbene ( $X = \text{Cl}$ ) bzw. rotbraune ( $X = \text{I}$ ) kristalline Feststoffe, die sich in ihren Eigenschaften von den analogen Verbindungen XIV und XV nur wenig unterscheiden. Da alle Versuche, die Konfigurationsisomeren durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie zu trennen, erfolglos blieben, wurden die Elementaranalysen und spektroskopischen Messungen (für  $^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tab. 3) an den Produktgemischen vorgenommen.

Die Reaktionen von XII und XIII mit überschüssiger Trifluoressigsäure führen zu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)(\text{OCOCF}_3)_2$  (V). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Pentan- oder Ether-Lösungen von XII oder XIII entsteht nahezu quantitativ die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)\text{Cl}_2$  (VI). Die Bildung von  $\alpha$ -Chloralkyl-Komplexen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHClCH}_2\text{R})(\text{PPr}^i_3)\text{Cl}$  (analog zu VII) ist auch dann nicht zu beobachten, wenn bei  $-78^\circ\text{C}$  gearbeitet wird.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Vinyliden-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{=C=CHR})(\text{PPr}^i_3)$  (I, XII, XIII) erfolgte nach Literaturangabe [1]. NMR: Varian EM 360 L und XL 100. MS: Varian MAT CH7 (70 eV). Schmelzpunkte durch DTA.

#### Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH=CH}_2)(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$ (II)

Eine Lösung von 100 mg (0.28 mmol) I in 5 ml Ether wird mit 33 mg (0.29 mmol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dann bis zur beginnenden Kristallabscheidung im Vakuum eingengt und die Kristallisation durch Zugabe von 10 ml Pentan und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  vervollständigt. Es bilden sich orangefarbene, sehr oxidationsempfindliche Kristalle, die aus THF/Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert werden. Schmp.  $115^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 80 mg (60%). (Gef.: C, 46.49; H, 6.43; Rh, 21.70.  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{O}_2\text{PRh}$  ber.: C, 46.17; H, 6.24; Rh, 21.97%). MS:  $m/z$  (%) 354 (23;  $M^+ - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), 328 (53;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ).

#### Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH=CH}_2)(\text{PPr}^i_3)\text{Cl}$ (III)

Eine Lösung von 58 mg (0.16 mmol) I in 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur

tropfenweise mit 3.2 ml einer 0.05 molaren Lösung von HCl in Benzol versetzt. Nach 10 min Rühren wird das Solvens abdestilliert, der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt wird in möglichst wenig Hexan/Ether (9/1) gelöst, die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe V, Füllhöhe 5 cm) chromatographiert, das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff aus Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Man erhält orangefarbene, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Schmp.  $123^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 42 mg (66%). (Gef.: C, 49.52; H, 7.24; Rh, 26.08.  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ClPRh}$  ber.: C, 49.18; H, 7.48; Rh, 26.34%). MS:  $m/z$ , ber. für  $^{35}\text{Cl}$  (%) 390 (1;  $M^+$ ), 363 (3;  $M^+ - \text{CH}=\text{CH}_2$ ), 355 (2;  $M^+ - \text{Cl}$ ), 328 (66;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (19;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPr}^i_3)\text{I}$  (IV)*

Eine Lösung von 320 mg (0.90 mmol) I in 10 ml THF wird nacheinander mit 180 mg (1.20 mmol) NaI und 103 mg (0.90 mmol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, der Extrakt im Vakuum eingengt und das Rohprodukt aus Aceton ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Man erhält rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Schmp.  $137^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 323 mg (74%). (Gef.: C, 39.75; H, 6.01; Rh, 20.81.  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{IPRh}$  ber.: C, 39.85; H, 6.06; Rh, 21.34%). MS:  $m/z$  (%) 482 (1;  $M^+$ ), 455 (1;  $M^+ - \text{CH}=\text{CH}_2$ ), 328 (20;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (4;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHClCH}_3)(\text{PPr}^i_3)\text{Cl}$  (VII)*

In eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 355 mg (1.0 mmol) I in 20 ml Aceton wird ca. 10 s Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 10 min Rühren wird das Solvens abdestilliert und der Rückstand mit Ether extrahiert. Der Extrakt wird danach bis zur beginnenden Kristallabscheidung im Vakuum eingengt und die Kristallisation durch Zugabe von 20 ml Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  vervollständigt. Es bilden sich orangerote, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die aus THF/Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert werden. Schmp.  $208^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 300 mg (70%). (Gef.: C, 45.23; H, 7.21; Cl, 16.40; Rh, 23.80.  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{PRh}$  ber.: C, 44.98; H, 7.08; Cl, 16.60; Rh, 24.09%). MS:  $m/z$ , ber. für  $^{35}\text{Cl}$  (%) 363 (1;  $M^+ - \text{CHClCH}_3$ ), 328 (31;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (6;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

Die Darstellung von VII gelingt auch, wenn statt I die Verbindungen II oder III unter den oben beschriebenen Bedingungen mit HCl umgesetzt werden. An der Art der Aufarbeitung ändert sich nichts. Ausbeute 62% (aus II) bzw. 74% (aus III).

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHClCH}_3)(\text{PPr}^i_3)\text{I}$  (VIII)*

In eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 200 mg (0.41 mmol) IV in 20 ml Aceton wird ca. 10 s Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 5 min Rühren wird das Solvens abdestilliert und der Rückstand 5mal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird bis zur beginnenden Kristallabscheidung im Vakuum eingengt und die Kristallisation durch Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  vervollständigt. Es bilden sich dunkelrote, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Schmp.  $118^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 134 mg (62%). (Gef.: C, 37.31; H, 5.80; Rh, 19.65.  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{ClIPRh}$  ber.: C, 37.05; H, 5.83; Rh, 19.84%). MS:  $m/z$  (%) 455 (23;  $M^+ - \text{CHClCH}_3$ ), 328 (3;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 295 (9;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}^+$ ), 168 (15;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

*Umsetzung von VIII mit NaI*

Eine Lösung von 84 mg (0.16 mmol) VIII in 5 ml Aceton wird mit 50 mg (0.33 mmol) NaI versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Der erhaltene schwarze Feststoff wird durch Spektrenvergleich als  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)_2$  (X) [14] identifiziert.

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z-CH=CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$  (XIVa)*

Eine Lösung von 247 mg (0.57 mmol) XII in 10 ml Ether wird mit 66 mg (0.58 mmol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand aus THF/Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Man erhält orangefarbene, oxidationsempfindliche Kristalle. Schmp.  $79^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 288 mg (92%). (Gef.: C, 52.65; H, 6.02; Rh, 18.75.  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{O}_2\text{PRh}$  ber.: C, 52.95; H, 6.11; Rh, 18.90%). MS:  $m/z$  (%) 430 ( $M^+ - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), 328 (3;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (8;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ), 104 (100;  $\text{CH}_2\text{CHPh}^+$ ).

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{E-CH=CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$  (XIVb)*

Eine Lösung von 108 mg (0.20 mmol) XIVa in 10 ml Aceton wird 30 min bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand aus THF/Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Man erhält gelbe, oxidationsempfindliche Kristalle. Schmp.  $122^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 96 mg (89%). (Gef.: C, 53.09; H, 6.17; Rh, 18.80.  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{O}_2\text{PRh}$  ber.: C, 52.95; H, 6.11; Rh, 18.90%). MS:  $m/z$  (%) 430 (2;  $M^+ - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), 328 (40;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (25;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ), 104 (60;  $\text{CH}_2\text{CHPh}^+$ ).

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z-CH=CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{I}$  (XVa)*

Eine Lösung von 106 mg (0.25 mmol) XII in 5 ml Ether wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 7 ml (0.25 mmol) einer 0.035 molaren Lösung von HI in Ether versetzt. Nach 20 min Rühren wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus THF/Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Man erhält rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Schmp.  $128^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 92 mg (67%). (Gef.: C, 47.06; H, 5.85; Rh, 18.40.  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{IPRh}$  ber.: C, 47.33; H, 5.96; Rh, 18.43%). MS:  $m/z$  (%) 558 (1;  $M^+$ ), 455 (2;  $M^+ - \text{CHCHPh}$ ), 430 (10;  $M^+ - \text{HI}$ ), 328 (18;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (16;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ), 104 (28;  $\text{CH}_2\text{CHPh}^+$ ).

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{E-CH=CHPh})(\text{PPr}^i_3)\text{I}$  (XVb)*

Eine Lösung von 158 mg (0.29 mmol) XIVb in 10 ml Aceton wird mit 55 mg (0.37 mmol) NaI versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, der Extrakt im Vakuum eingengt und das verbleibende Rohprodukt aus THF/Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert. Man erhält rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Schmp.  $124^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 110 mg (68%). (Gef.: C, 47.52; H, 5.99; Rh, 18.65.  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{IPRh}$  ber.: C, 47.33; H, 5.96; Rh, 18.43%). MS:  $m/z$  (%) 558 (1;  $M^+$ ), 455 (8;  $M^+ - \text{CHCHPh}$ ), 430 (9;  $M^+ - \text{HI}$ ), 328 (21;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (25;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ), 104 (31;  $\text{CH}_2\text{CHPh}^+$ ).

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z/E-CH=CHMe})(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$  (XVIa,b)*

Eine Lösung von 97 mg (0.26 mmol) XIII in 5 ml Ether wird mit 31 mg (0.27 mmol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die

Lösung bis zur beginnenden Kristallabscheidung im Vakuum eingengt und die Kristallisation durch Zugabe von 10 ml Pentan und Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  vervollständigt. Es bilden sich gelbe, oxidationsempfindliche Kristalle, die aus THF/Pentan ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) umkristallisiert werden. Schmp.  $108^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 123 mg (97%). (Gef.: C, 47.25; H, 6.62; Rh, 21.50.  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{O}_2\text{PRh}$  ber.: C, 47.31; H, 6.48; Rh, 21.33%). MS:  $m/z$  (%) 482 (0.5;  $M^+$ ), 368 (9;  $M^+ - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), 328 (68;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (16;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestehen die isolierten Kristalle aus einem Gemisch von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z-CH=CHMe})(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$  (XVIa) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{E-CH=CHMe})(\text{PPr}^i_3)\text{OCOCF}_3$  (XVIb) im Verhältnis von 62/38. Versuche, die Isomere (auch im Fall von XVII und XVIII) durch fraktionierte Kristallisation oder chromatographisch zu trennen, blieben erfolglos.

#### *Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z/E-CH=CHMe})(\text{PPr}^i_3)\text{Cl}$ (XVIIa,b)*

Eine Lösung von 100 mg (0.27 mmol) XIII in 5 ml THF wird mit 0.27 ml einer 1-molaren wässrigen HCl-Lösung versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert, der Extrakt bis zur beginnenden Kristallabscheidung im Vakuum eingengt und die Kristallisation durch Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  vervollständigt. Man erhält orangefarbene, kurzzeitig luftstabile Kristalle von XVIIa/XVIIb (62/38). Schmp.  $84^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 98 mg (89%). (Gef.: C, 50.28; H, 7.93; Rh, 24.98.  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{ClPRh}$  ber.: C, 50.45; H, 7.72; Rh, 25.42%). MS:  $m/z$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  (%) 404 (1;  $M^+$ ), 368 (5;  $M^+ - \text{HCl}$ ), 363 (3;  $M^+ - \text{CHCHMe}$ ), 328 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (15;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

#### *Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z/E-CH=CHMe})(\text{PPr}^i_3)\text{I}$ (XVIIIa,b)*

Eine Lösung von 114 mg (0.31 mmol) XIII und 90 mg (0.60 mmol) NaI in 10 ml Aceton wird bei  $-40^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 36 mg (0.32 mmol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert, der Extrakt bis zur beginnenden Kristallabscheidung im Vakuum eingengt und die Kristallisation durch Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  vervollständigt. Man erhält rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle von XVIIIa/XVIIIb (62/38). Schmp.  $123^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 74 mg (48%). (Gef.: C, 41.04; H, 6.30; Rh, 20.90.  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{IPRh}$  ber.: C, 41.15; H, 6.30; Rh, 20.74%). MS:  $m/z$  (%) 496 (9;  $M^+$ ), 455 (1;  $M^+ - \text{CHCHMe}$ ), 368 (2;  $M^+ - \text{HI}$ ), 328 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPr}^i_3)^+$ ), 168 (23;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).

#### *Umsetzung von XIVa mit Triethylamin*

Eine Lösung von 84 mg (0.15 mmol) XIVa in 5 ml Benzol wird mit einem Überschuss an  $\text{NEt}_3$  (ca. 0.5 ml) 30 min bei  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt ein öliger Rückstand, der laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu ca. 75% aus XII und ca. 25% aus XIVb besteht.

#### **Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie Frau G. Paul für tatkräftige experimentelle Mitarbeit. Für die Aufnahme der

Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für die Durchführung von Elementaranalysen Frau U. Neumann und Frau R. Schedl sehr zu Dank verbunden.

### Literatur

- 1 H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 397.
- 2 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 3 R. Feser und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 193.
- 4 H. Werner und B. Heiser, *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15 (1985) 43.
- 5 H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 431; siehe auch: H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 6 H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981.
- 7 H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C5.
- 8 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *Organometallics*, 1 (1982) 974.
- 9 R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 673.
- 10 K.R. Birdwhistell, S.J. Nietzer Burgmayer und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7789.
- 11 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59.
- 12 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 15; M.L.H. Green und M. Ishaq, *Z. Naturforsch. B*, 20 (1965) 598.
- 13 W.D. Jones und F.J. Feher, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2376.
- 14 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 327.
- 15 H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C55.
- 16 P. Hofmann und M. Padmanabhan, *Organometallics*, 2 (1983) 1273.
- 17 W.A. Kiel, G.-Y. Lin, A.G. Constable, F.B. McCormick, C.E. Strouse, O. Eisenstein und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4865; W.A. Kiel, W.E. Buhro und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 3 (1984) 879.
- 18 W. Paul, Dissertation Universität Würzburg (1984).
- 19 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 20 J.G. Verkade und R.W. King, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 948; M. Tsuboi, F. Kuriyagawa, K. Matsuo und Y. Kyojoku, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 1813; C. Bezra, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6890.
- 21 R. Weinand und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1145.