

Journal of Organometallic Chemistry, 406 (1991) 237–260
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21349

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe

XIV *. Ketenimin-Rhodiumkomplexe durch [2 + 1]- Cycloaddition aus Vinyliden-Metall-Vorstufen. Die Kristall- und Molekülstruktur von $C_5H_5Rh[\eta^2-N,C-TosN=C=CHPh](P^iPr_3)$ **

H. Werner *, U. Brekau und M. Dziallas

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)
 (Eingegangen den 5. September 1990)

Abstract

Ketenimine rhodium complexes $C_5H_5Rh[\eta^2-N,C-R'N=C=CHR](P^iPr_3)$ (**8–13**) are prepared by [2 + 1]-cycloaddition from vinylidene-rhodium compounds $C_5H_5Rh(=C=CHR)(P^iPr_3)$ (**1, 4–7**) and tosylazide or *ortho*-nitrophenylazide, respectively. The crystal and molecular structure of **8** ($R' = Tos$, $R = Ph$) has been determined. The ketenimine ligand is coordinated via the N=C bond, and is bent to give a N–C–C angle of $135.7(2)^\circ$. In benzene solution, compounds **8** and **13** slowly rearrange to give the *C,C*-bound isomers **14** and **15**. The reaction of **8–11** with HBF_4 in ether leads to the formation of the BF_4 salts of the cationic complexes $[C_5H_5(P^iPr_3)RhC(CH_2R)N(Tos)]^+$ (**16–19**) which are obtained as a mixture of *cis/trans* isomers. In contrast, protonation of **12** in presence of NH_4PF_6 gives $[C_5H_5(P^iPr_3)RhC(=CHCO_2Me)NH(Tos)]PF_6$ (**20**). Reaction of **16–18** with NaI in acetone leads to cleavage of the Rh–N bond and formation of the acylimino rhodium compounds $C_5H_5Rh[C(CH_2R)=N(Tos)](P^iPr_3)I$ (**21–23**). The corresponding chloro derivatives $C_5H_5Rh[C(CH_2R)=N(Tos)](P^iPr_3)Cl$ (**25, 26**) are obtained from the ketenimine complexes **8, 10** and HCl. On warming to $60^\circ C$ in chloroform solution, compounds **21–23** and **26** react by elimination of the nitrile RCH_2CN to give the sulfinato rhodium complexes $C_5H_5Rh(O_2SC_6H_4-p-CH_3)(P^iPr_3)X$ (**27, 28**) which are isolated in ca. 85% yield.

Zusammenfassung

Ketenimin-Rhodiumkomplexe $C_5H_5Rh[\eta^2-N,C-R'N=C=CHR](P^iPr_3)$ (**8–13**) werden durch [2 + 1]-Cycloaddition ausgehend von den Vinyliden-Rhodiumverbindungen $C_5H_5Rh(=C=CHR)(P^iPr_3)$ (**1, 4–7**) und Tosylazid oder *ortho*-Nitrophenylazid synthetisiert. Die Kristall- und Molekülstruktur von **8** ($R' = Tos$, $R = Ph$) wurde bestimmt. Der Ketenimin-Ligand ist über die N=C-Bindung koordiniert, was zu einer Abwinkelung mit einem N–C–C-Winkel von $135.7(2)^\circ$ führt. Die Verbindungen **8** und **13** lagern in Benzol-Lösung langsam in die *C,C*-gebundenen Isomere **14** und **15** um. Die Reaktion von **8–11** mit HBF_4 in Ether ergibt die BF_4 -Salze der kationischen Komplexe $[C_5H_5(P^iPr_3)RhC(CH_2R)N(Tos)]^+$

* Für XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

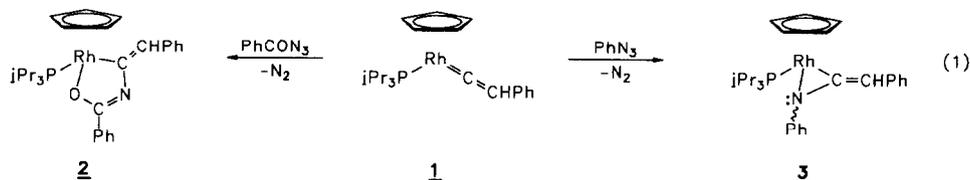
** Frau Professor Marianne Baudler zum 70. Geburtstag am 27. April 1991 gewidmet.

(16–19), die als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren erhalten werden. Im Gegensatz dazu führt die Protonierung von 12 in Gegenwart von NH_4PF_6 zu $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{RhC}(=\text{CHCO}_2\text{Me})\text{NH}(\text{Tos})]\text{PF}_6$ (20). Die Umsetzung von 16–18 mit NaI in Aceton führt zur Spaltung der Rh–N-Bindung und zur Bildung der Acylimino-Rhodiumverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{C}(\text{CH}_2\text{R})=\text{N}(\text{Tos})](\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{I}$ (21–23). Die entsprechenden Chloro-Derivate $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{C}(\text{CH}_2\text{R})=\text{N}(\text{Tos})](\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}$ (25, 26) werden durch Einwirkung von HCl auf die Ketenimin-Komplexe 8 und 10 hergestellt. Beim Erwärmen auf 60°C in Chloroform-Lösung reagieren die Verbindungen 21–23 und 26 unter Eliminierung des Nitrils RCH_2CN zu den Sulfinato-Rhodiumkomplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{X}$ (27, 28), die in ca. 85% Ausbeute isoliert werden.

Einleitung

Ketenimin-Metallkomplexe haben sich in jüngster Zeit als wertvolle und vielseitig verwendbare Bausteine zur Synthese carbocyclischer und *N*-heterocyclischer Vier-, Fünf- und Sechsringe erwiesen [2]. Sie sind in den meisten Fällen nicht durch Komplexierung freier Ketenimine erhältlich, können aber—wie Aumann an zahlreichen Beispielen zeigen konnte [2,3]—aus Fischer–Carben-Komplexen und Isocyaniden oder—wie wir fanden [4]—in umgekehrter Weise aus Isocyanid-Komplexen und Carbenquellen wie z.B. Diazoalkanen aufgebaut werden. Die Koordination des Ketenimins kann dabei über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom oder aber über die C=N- bzw. C=C- π -Bindung erfolgen.

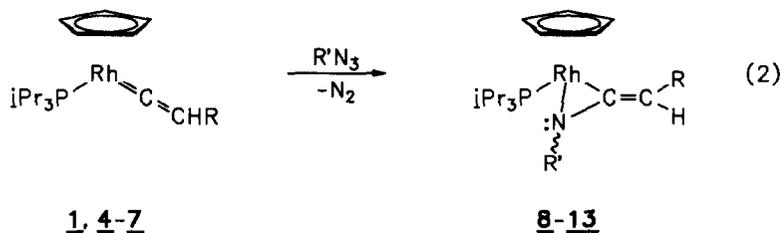
Eine weitere Möglichkeit der Erzeugung eines Ketenimins an einem Metallzentrum besteht in der Addition eines Nitrens an die M=C-Bindung eines Vinyliden-Komplexes. Wir hatten kürzlich gezeigt [5], dass bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (1) mit Benzoylazid durch [2 + 3]-Cycloaddition der Metalla-Heterocycclus 2, mit Phenylazid dagegen der Ketenimin-Komplex 3 entsteht. Letzterer ist zunächst in Form des *Z*-Isomeren erhältlich, das in Lösung jedoch relativ rasch eine Umlagerung zu dem *E*-Isomeren (bis zu einem Verhältnis *Z/E* = 1/1) eingeht.



Mit der vorliegenden Arbeit wollten wir herausfinden, ob auch Analoga von 1 der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ mit Aziden $\text{R}'\text{N}_3$ zu Ketenimin-Rhodiumverbindungen reagieren und wenn ja, ob mit unterschiedlichen Substituenten R und R' wie im Fall von 3 die "side-on"- oder aber die "end-on"-Koordination bevorzugt ist. In den von Aumann beschriebenen Komplexen mit Chrom, Molybdän, Wolfram und Mangan als Zentralatom ist der Ketenimin-Ligand vorwiegend "end-on" über das Stickstoffatom koordiniert, was die Freisetzung des Ketenimins und damit die Verwendung der Komplexe in der organischen Synthese erleichtert [2].

Darstellung der Ketenimin-Komplexe 8–13

Die von uns schon früher synthetisierten Vinyliden-Verbindungen 1 und 4–7 [6,7] reagieren bereits bei -78°C in Pentan spontan mit Tosylazid und *ortho*-



- 1:** R = Ph; **4:** R = Me
5: R = H; **6:** R = *t*Bu
7: R = CO₂Me

	R	R'
8	Ph	Tos
9	Me	Tos
10	H	Tos
11	<i>t</i> Bu	Tos
12	CO ₂ Me	Tos
13	Ph	<i>o</i> -C ₆ H ₄ NO ₂

Nitrophenylazid unter lebhafter Gasentwicklung zu den Ketenimin-Komplexen **8–13** (siehe Gl. 2). Diese fallen fast ausnahmslos als orangefarbene Niederschläge direkt aus der Reaktionslösung aus und können, falls notwendig (wie im Fall von **13**), auch aus Pentan umkristallisiert werden. Die Verbindung **9** ist erst nach Protonierung zu dem entsprechenden Komplexsalz und anschließender Deprotonierung mit NaOMe in analysenreiner Form erhältlich. Die Komplexe **8** und **10–12**, die in Pentan und Ether nur wenig löslich sind, lösen sich in polareren Solvenzien wie Aceton, THF, CHCl₃ oder Benzol sehr gut.

Der in Gl. 2 angegebene Strukturvorschlag mit jeweils *N,C*-koordiniertem Ketenimin-Liganden wird durch die spektroskopischen Daten gestützt. In den ¹H-NMR-Spektren von **8–13** erscheinen die Resonanzsignale für die Protonen des C₅H₅Rh(PⁱPr₃)-Fragments in den erwarteten Bereichen und mit dem für das Vorliegen einer chiralen Verbindung typischen Aufspaltungsmuster (Tab. 1). Signale im Bereich von δ 4.63–6.50 können den vinyllischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Für **9** und **10** findet man geminale bzw. vicinale H–H-Kopplungen von 1.9 bzw. 6.7 Hz, die im Einklang mit früheren Ergebnissen [5] das Vorliegen einer =CHCH₃- bzw. =CH₂-Gruppierung bestätigen.

Die ¹³C-NMR-Spektren von **8**, **10** und **13** (für genaue Angaben siehe Experimentaltteil) zeigen neben den Signalen für die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyl- und des Phosphan-Liganden sowie der Reste R und R' noch zwei weitere Absorptionen bei δ ca. 150 (Dublett-von-Dubletts) und 83–100 (Singulett), die dem metallgebundenen und dem freien C-Atom des Ketenimins entsprechen. In den ¹³C-NMR-Spektren nicht-komplexierter Ketenimine beobachtet man das Signal des zentralen, *N*-gebundenen Kohlenstoffatoms bei δ ca. 190 und hochfeldverschoben dazu dasjenige des endständigen C-Atoms bei δ 40–80 [8]. Über ¹³C-NMR-Daten von Metallkomplexen mit *N,C*-koordinierten Ketenimin-Liganden lagen unseres Wissens vor Beginn unserer Arbeiten (siehe hierzu auch [4]) keine Informationen vor.

Eine für die Verbindungen **8–12** ebenfalls denkbare Struktur mit einem

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten der Komplexe 8-13, C₆D₆ (für 11 und 12: 90 MHz, sonst 200 MHz; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ	C ₅ H ₅		CHR=C=NSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃				P ⁱ Pr ₃			
		J(PH)	J(RhH)	δ(CH)	δ(R)	δ(C ₆ H ₄)	δ(CH ₃)	δ(CH ₃)	J(PH)	J(HH)	δ(PCH)
8	5.29 (dd)	1.4	0.6	6.50 (d) ^a	7.60 (m)	8.03 (m) 6.84 (m)	1.89 (s)	1.04 (dd)	13.7	7.2	1.77 (m)
9	5.26 (dd)	1.4	0.7	4.88 (ddq) ^b	1.70 (dd) ^c	8.03 (m) 6.82 (m)	1.90 (s)	1.02 (dd)	13.5	7.2	1.74 (m)
10	5.26 (dd)	1.4	0.7	4.63 (m) ^d	4.97 (dd) ^e	8.09 (m) 6.83 (m)	1.89 (s)	0.99 (dd)	13.5	7.1	1.78 (m)
11	5.27 (dd)	1.3	0.6	5.34 (dd) ^f	1.35 (s)	8.07 (m) 6.80 (m)	1.84 (s)	1.07 (dd)	13.7	7.1	1.77 (m)
12	5.27 (dd)	1.5	0.7	6.23 (dd) ^g	3.58 (s)	8.02 (m) 6.77 (m)	1.82 (s)	1.03 (dd)	13.8	7.0	1.73 (m)
13	4.93 (dd)	1.1	0.5	6.36 (s,br)	^g	^g	^g	0.91 (dd)	13.8	7.0	2.00 (m)
					^g			1.02 (dd)	13.7	7.1	
								0.94 (dd)	13.7	7.2	

^a J(PH) = 1.4 Hz, ^b J(HH) = 6.7, J(PH) = 1.3, J(RhH) = 0.7 Hz, ^c J(HH) = 6.7, J(PH) = 0.7 Hz, ^d H *cis* zu Rhodium; Kopplungen sind nur unzureichend aufgelöst, ^e H *trans* zu Rhodium; J(HH) = J(PH) = 1.9 Hz, ^f J(PH) = 1.7; J(RhH) = 0.7 Hz, ^g Mehrere Signale für Phenylprotonen bei δ 8.16-6.42, genaue Zuordnung nicht möglich.

$\overline{\text{RhCNSO}}$ -Fünfring, gebildet durch [2 + 3]-Cycloaddition der Rh=C-Bindung mit dem Tosylnitren, lässt sich aufgrund der IR-Spektren ausschließen. Man findet bei ca. 1300 und 1150 cm^{-1} jeweils zwei intensive Banden, welche der asymmetrischen und der symmetrischen SO-Streckschwingung der SO_2 -Gruppe des Tosylrestes zuzuordnen sind. Die Lage dieser Banden unterscheidet sich nur wenig von derjenigen verschiedener Palladiumkomplexe des Typs $\text{L}_2\text{Pd}[\text{R}'\text{NC}(=\text{O})\text{NR}']$, wobei $\text{R}' = p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ist [9]. Die recht intensive (N=C=C)-Valenzschwingung beobachtet man in den IR-Spektren von 8–13 bei ca. 1640–1680 cm^{-1} , was mit den Daten vergleichbarer Ketenimin-Metallverbindungen gut übereinstimmt [2,10,11].

Molekülstruktur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\eta^2\text{-N,C-TosN=C=CHPh}](\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (8)

Zur Absicherung des Strukturvorschlags wurde für Komplex 8 eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Fig. 1 gezeigt; einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 angegeben.

Erwartungsgemäss ist das in freien Ketenimininen lineare N–C–C-Grundgerüst im Komplex stark abgewinkelt (Winkel N–C–C 135.7°). Vergleichbare Abknickungen von Heteroallen-Liganden findet man in den mit 8 gut vergleichbaren Thio- und Selenoketen-Rhodiumverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\eta^2\text{-E=C=CH}_2](\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (E = S: 138°, E = Se: 141°) [12], in Vanadin-, Nickel- und Uran-Komplexen mit N,C-gebundenen Ketenimininen (140.5–144.2°) [10,11,13] und auch in der kürzlich von uns aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNR})(\text{PMe}_3)$ (R = C_6H_{11}) und 9-Diazo-fluoren synthetisierten Cyclopentadienylcobalt-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\eta^2\text{-N,C-RN=C=C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)](\text{PMe}_3)$ (138.5°) [4]. Die Tatsache, dass der N–C–C-Winkel in 8 kleiner ist als der C–C–C-Winkel in zahlreichen Allen-Metallkomplexen (142–158°) [14], deutet darauf hin, dass in 8 eine relativ starke Metall–Ketenimin-Rückbindung vorliegt.

Verbunden mit der "side-on"-Koordination ist ebenfalls eine beträchtliche

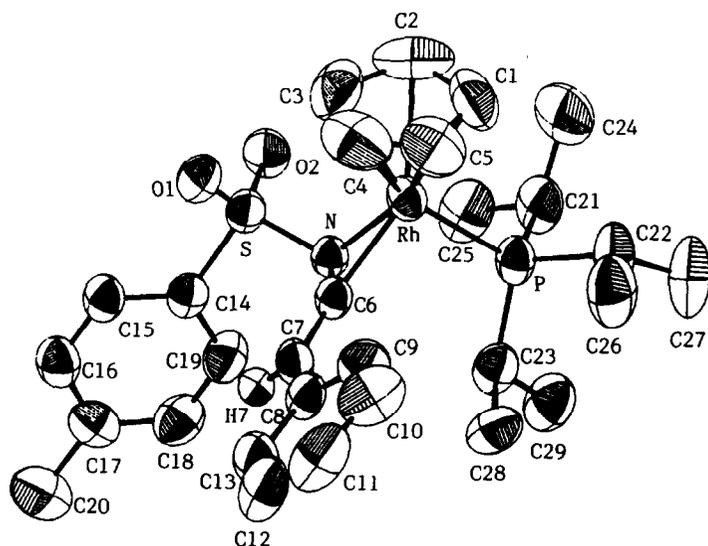


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von Verbindung 8.

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **8** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

Rh–N	207.7(4)	Rh–C(5)	224.7(9)	C(7)–H(7)	91.2(5)
Rh–P	230.4(2)	Rh–C(6)	200.0(5)	S–C(14)	179.2(5)
Rh–C(1)	220(1)	N–C(6)	137.2(6)	S–O(1)	143.9(4)
Rh–C(2)	227(1)	N–S	164.5(4)	S–O(2)	144.6(4)
Rh–C(3)	223(1)	C(6)–C(7)	132.9(7)	P–C(21)	185.3(6)
Rh–C(4)	225(1)	C(7)–C(8)	145.4(8)	P–C(22)	184.6(8)
				P–C(23)	185.4(6)
Rh–C(6)–C(7)	150.3(4)	C(6)–N–S	119.9(3)		
Rh–C(6)–N	73.4(3)	Rh–N–S	119.5(2)		
Rh–N–C(6)	67.3(3)	N–S–C(14)	102.3(2)		
N–Rh–C(6)	39.3(2)	N–S–O(1)	113.2(2)		
P–Rh–N	86.4(1)	N–S–O(2)	106.9(2)		
P–Rh–C(6)	93.5(1)	O(1)–S–O(2)	116.9(2)		
N–C(6)–C(7)	135.7(2)	O(1)–S–C(14)	107.6(2)		
C(6)–C(7)–H(7)	115.8(5)	O(2)–S–C(14)	109.1(2)		
C(6)–C(7)–C(8)	127.5(5)	Rh–P–C(21)	111.1(2)		
C(8)–C(7)–H(7)	116.6(5)	Rh–P–C(22)	113.3(2)		
		Rh–P–C(23)	115.0(2)		

Aufweitung des in freien Ketenimininen auffällig kurzen C–N-Abstands von 121–124 pm [15] auf 137.2 pm in **8**. Eine ähnliche Bindungsdehnung wurde auch in den bisher röntgenographisch untersuchten Verbindungen mit η^2 -N,C-koodinierten Ketenimin-Liganden beobachtet [4,10,11,13]. Die N–C6-Bindung besitzt somit weitgehend Einfachbindungscharakter, so dass für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse, zumindest im Kristall, der Grenzformel **A** wahrscheinlich ein grösseres Gewicht als der Grenzformel **B** zukommt.



Der Abstand C6–C7 entspricht mit 132.9 pm dem einer C=C-Doppelbindung. Der Phenylring an C7 liegt in der gleichen Ebene wie die Bindung C6–C7, so dass das konjugierte System erhalten bleibt. Der Phenylrest der Tosylgruppe ist nahezu im rechten Winkel zu der vorher erwähnten Ebene angeordnet, was möglicherweise auf den Einfluss des sperrigen P^iPr_3 -Liganden zurückzuführen ist.

Die Verbindung **8** besitzt mit dem Rhodiumatom und dem als sp^3 -hybridisiert anzunehmenden Stickstoffatom zwei chirale Zentren. Von den beiden damit prinzipiell möglichen Enantiomerenpaaren wird im Kristall nur eines gefunden, und zwar dasjenige mit der Tosylgruppe in *cis*-Anordnung zum Fünfringliganden. Die NMR-Spektren von **8** weisen lediglich den einfachen Signalsatz auf, was im Zusammenhang mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse so interpretiert werden kann, dass entweder die [2 + 1]-Cycloaddition des Tosylnitrens an die Rh=C-Bin-

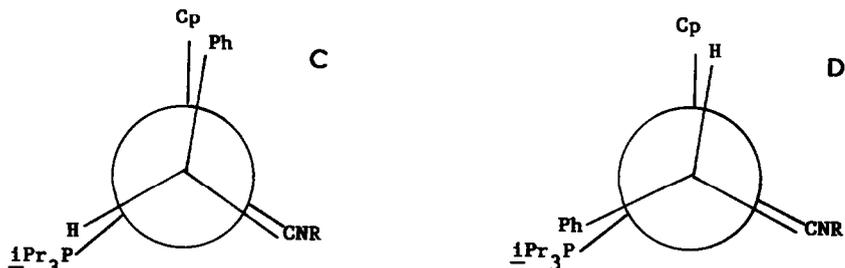


Fig. 2. Konfigurationsisomere der Verbindungen 14 und 15.

jektionsformeln dargestellt. In C steht das vinyliche Wasserstoffatom der CHPh-Gruppierung *syn* zum P^iPr_3 -Liganden, in D *syn* zum Cyclopentadienylring.

Einen guten Hinweis darauf, in welcher der beiden Formen (C oder D) die Komplexe 14 und 15 vorliegen, liefert die Grösse der für das vinyliche Proton ermittelten PH-Kopplungskonstante. Diese hängt in Atomgerüsten des Typs H-C-M-P entscheidend vom Diederwinkel θ ab. Die grössten Werte sind bei *syn*- oder *anti*-coplanarer Anordnung von Phosphor- und Wasserstoffatom zu erwarten [16]. So werden z.B. in den 1H -NMR-Spektren von $C_5H_5Rh(CH_2Cl)(P^iPr_3)I$ [17] und $C_5H_5Rh(CHClCH_3)(P^iPr_3)Cl$ [18] für das *anti*-coplanar zum Phosphoratom stehende Proton des Alkyliganden PH-Kopplungskonstanten von 6.8 bzw. 6.4 Hz gefunden und für die Verbindungen $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHE)(P^iPr_3)$ (E = S, Se) [19] mit *syn*-coplanarer Anordnung des Methinprotons zum Phosphor Werte in der gleichen Grössenordnung. Aufgrund der für 14 und 15 ermittelten PH-Kopplungskonstanten von 11.7 bzw. 9.3 Hz nehmen wir daher an, dass die Verbindungen eine Struktur, wie in C angegeben, besitzen.

Die ^{13}C -NMR-Daten von 13 und 15 bestätigen ebenfalls die unterschiedliche Koordination des Ketenimins in diesen beiden Verbindungen. Im Spektrum von 15 erscheint ein Dublett-von-Dubletts bei δ 202.8, das dem metallgebundenen, zentralen C-Atom des Ketenimin-Liganden zuzuordnen ist. Das entsprechende Signal für das N,C-gebundene Isomer 13 wird bei δ 151.2, d.h. um ca. 50 ppm hochfeldverschoben, beobachtet. Die Resonanz für das Kohlenstoffatom der CHPh-Einheit liegt im Spektrum von 15 bei δ 3.9 (vgl. 13: δ 98) und weist eine RhC-Kopplung von 11.2 Hz auf. In nahezu gleicher Lage und mit fast identischer RhC-Kopplung wird das Signal des CHPh-Kohlenstoffatoms des Allen-Komplexes $C_5H_5Rh[\eta^2-CH_2=C=CHPh](P^iPr_3)$ gefunden [12].

Bezüglich des Mechanismus der Isomerisierung von 8 zu 14 und von 13 zu 15 nehmen wir an, dass ähnlich wie in den Tetramethylallen-Verbindungen $Fe[\eta^2-Me_2C=C=CMe_2](CO)_4$ [20] und $[PtCl_2(\eta^2-Me_2C=C=CMe_2)]_2$ [21], die in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzen, durch eine 90° -Rotation der $C_5H_5Rh(P^iPr_3)$ -Einheit um den Ketenimin-Liganden unter gleichzeitiger Verschiebung des Metallschwerpunkts das N,C-gebundene in das C,C-gebundene Isomer übergeht. Bei einer Z/E-Isomerisierung müsste eine Drehung um 180° eintreten, was im vorliegenden Fall—im Gegensatz zu der Situation bei dem aus Phenylazid erhaltenen Komplex 3—energetisch offensichtlich ungünstiger ist. Molekülmodelle deuten an, dass für den Unterschied wahrscheinlich sterische Einflüsse massgebend sind, da die Wechselwirkungen zwischen der Phenylgruppe des Tosylrestes bzw. der *ortho*-

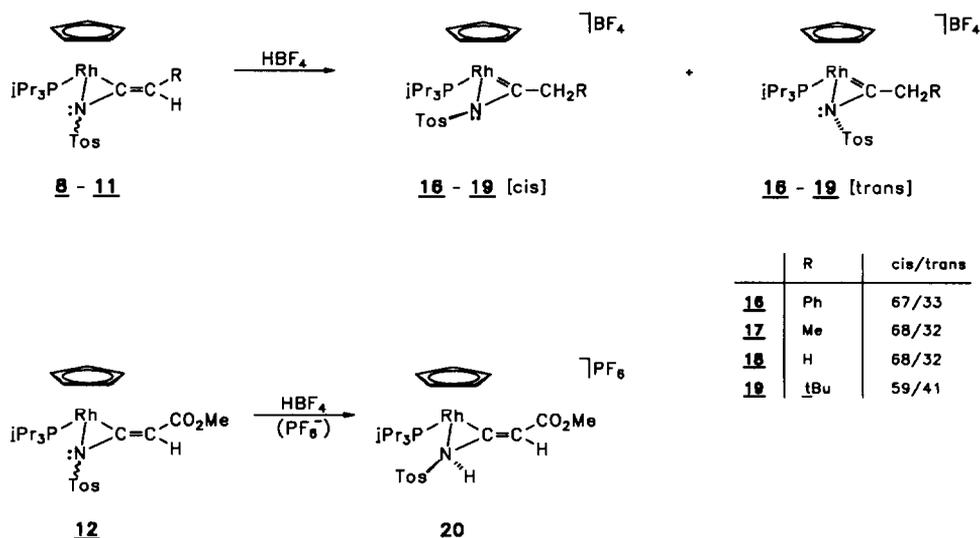
Nitrophenylgruppierung und dem $C_5H_5Rh(P^iPr_3)_3$ -Molekülfragment am ehesten durch einen Wechsel von der N,C - in die C,C -Koordination reduziert werden können.

Reaktionen der Ketenimin-Komplexe 8–12 mit HBF_4

Die nachfolgend beschriebenen Studien über die Protonierung der Verbindungen 8–12 haben wir durchgeführt, um herauszufinden, an welcher Stelle der $Rh[\eta^5-C_5H_5-R'N=C=CHR]$ -Einheit ein elektrophiler Angriff bevorzugt erfolgt. Aus früheren Untersuchungen war bekannt [5,22], dass fünfgliedrige Metalla-Heterocyclen, die eine exocyclische $C=C$ -Bindung aufweisen, mit Säuren entweder unter Protonierung am Stickstoffatom oder an der $C=C$ -Doppelbindung reagieren.

Bei der Umsetzung von 8–12 mit HBF_4 in Ether bei $-78^\circ C$ und nachfolgendem Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man zunächst braune voluminöse Niederschläge, die nach Umkristallisation aus Aceton/Ether orangefarbene luftstabile Feststoffe liefern. Wie die Analysenergebnisse zeigen, liegen 1:1-Addukte der Ausgangskomplexe mit HBF_4 vor, deren Leitfähigkeitswerte denjenigen von 1:1-Elektrolyten entsprechen. Das ausgehend von 12 gebildete Produkt wird erst nach Umfällen mit NH_4PF_6 in Methanol in analysenreiner Form isoliert. Ihrem salzartigen Charakter gemäss lösen sich die Verbindungen 16–20 vorzüglich in Aceton oder Nitromethan und sind in Ether oder Pentan unlöslich. Ein Strukturvorschlag ist in Schema 1 wiedergegeben.

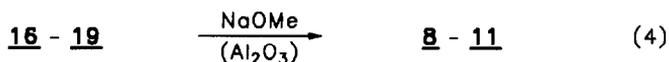
Die 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe 16–19 (für genaue Angaben siehe Tab. 3 und 4) zeigen jeweils einen doppelten Signalsatz, was auf das Vorliegen von zwei Isomeren schliessen lässt. Wir halten es für sehr unwahrscheinlich, dass eines davon einen nur über Kohlenstoff gebundenen Acylimino-Liganden enthält, da eine solche Annahme mit der Stabilität der Komplexe (auch gegenüber Luft) nicht in Einklang zu bringen ist. Plausibler dürfte sein, dass der Acylimino-Ligand



Schema 1

—wie die Ketenimine in den entsprechenden Verbindungen **8–11**—über N und C koordiniert ist und bei der Umsetzung mit HBF_4 zwei Enantiomerenpaare entstehen. In einem davon ist die Tosylgruppe vermutlich in *cis*-Stellung und im anderen in *trans*-Stellung zum Cyclopentadienylring angeordnet. Für **16–18** liegen die beiden Enantiomerenpaare im Verhältnis von ca. 70/30, im Fall von **19** im Verhältnis von ca. 60/40 zugunsten des sterisch weniger gehinderten *cis*-Isomeren vor. Die Zahlenwerte wurden aus den relativen Intensitäten der Signale für die C_5H_5 -Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelt. Bei der am Stickstoffatom protonierten Verbindung **20** geben die Spektren keine Hinweise auf das Vorliegen von zwei Isomeren. Wir nehmen an, dass auch hier die sterisch weniger gehinderte Form mit der Tosylgruppe in *cis*-Stellung zum Fünfring vorliegt.

Eine Trennung der Enantiomerenpaare der Komplexe **16–19** durch fraktionierende Kristallisation ist nicht gelungen. Bei dem Versuch der Trennung durch Säulenchromatographie an Alox V (neutral oder basisch) mit Dichlormethan als Laufmittel findet eine Deprotonierung unter Rückbildung der Neutralverbindungen **8–11** statt. Die gleiche Reaktion (siehe Gl. 4) tritt auch bei Zugabe von NaOMe zu Lösungen von **16–19** in Methanol ein.



Der durch die Rückbildung der Komplexe **8–11** aus **16–19** angezeigte acide Charakter der Methylenprotonen der CH_2R -Gruppierung ist auch durch Deuterierung nachweisbar. Nach Zugabe einiger Tropfen D_2O zu einer Lösung von **16–19** in CD_3NO_2 findet innerhalb von 2 Stunden bei 60°C ein vollständiger H/D-Austausch statt, der sich im Verschwinden des Signals für die CH_2R -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen gibt. In Lösung existiert offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen den Komplexkationen von **16–19** und den Neutralverbindungen **8–11**, das in Abwesenheit einer Base praktisch vollständig auf der Seite des Kations liegt. Mechanistisch dürfte der H/D-Austausch so verlaufen, wie es früher von uns an einem vergleichbaren Cobalta-Heterocyclus interpretiert worden ist [22].

Von den spektroskopischen Daten der durch die Protonierung gebildeten Komplexkationen sind die Signale der diastereotopen Methylenprotonen der CH_2R -Gruppierung von **16**, **17** und **19** besonders hervorzuheben. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **16** und **19** beobachtet man das Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems bei δ ca. 4.9 bzw. 3.5, wobei die vicinale Kopplung erwartungsgemäss im Bereich von 18–20 Hz liegt. Im Fall von **17** resultiert für die Protonen der Ethylgruppe ein Linienmuster, das einem Spinsystem vom ABX_3 -Typ entspricht. Sowohl für **16** und **19** als auch für **17** wurde die Auswertung des Spektrums durch eine Computersimulation bestätigt. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **16–19** zeigen als charakteristisches Signal ein Dublett-von-Dubletts bei ca. 250, das dem metallgebundenen C-Atom zugeordnet wird und im gleichen Bereich wie die Signale der Carben-Kohlenstoffatome von Aminocarben-Komplexen liegt [23].

Strukturbeweisend für die Verbindung **20**, die durch Addition des Protons am Stickstoffatom entsteht, ist in erster Linie das IR-Spektrum, das eine scharfe Bande bei 3343 cm^{-1} aufweist, die einer NH-Valenzschwingung entspricht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** erscheint ein (durch das Quadrupolmoment des Stickstoffatoms) verbreitertes Singulett für das NH-Proton bei δ 8.44 sowie ein Dublett-von-Dubletts für das Vinylproton der $\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ -Gruppierung bei δ 6.02. Es besteht damit

Tabelle 3

¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **16–19** (*cis* und *trans*), in CD₃NO₂ (¹H: 200 MHz; δ in ppm, TMS int.; ³¹P: 90 MHz; δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; J in Hz)

Komplex	C ₅ H ₅		Rh(C(CH ₂ R)N(SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃)) ₂ Pi ₃				P(CH ₃) ₃		δ(P)			
	δ	J(PH)	J(RhH)	δ(CH ₂ R)	δ(R)	δ(C ₆ H ₄)	δ(CH ₃)	δ(CH ₃)		J(PH)	J(HH)	δ(PCH)
<i>cis</i> - 16	5.85 (dd)	1.1	0.4	4.89 (d) ^a 4.84 (d) ^a	7.56 (m) ^b	7.56 (m) ^b	2.51 (s)	1.45 (dd)	14.9	7.1	2.67 (m)	58.02 (d) ^c
<i>trans</i> - 16	5.92 (dd)	1.4	0.6	4.79 (d) ^d 4.74 (d) ^d	7.56 (m) ^b	7.56 (m) ^b	2.45 (s)	1.35 (dd)	14.9	7.2	2.52 (m)	57.65 (d) ^e
<i>cis</i> - 17	5.87 (dd)	1.2	0.6	3.72 (dq) ^f 3.50 (dq) ^f	1.32 (t) ^g	7.84 (m) ^h 7.53 (m) ^h	2.50 (s)	1.41 (dd)	14.8	7.2	2.72 (m)	57.11 (d) ⁱ
<i>trans</i> - 17	5.97 (dd)	1.1	0.5	^k	^l	7.84 (m) ^h 7.53 (m) ^h	2.47 (s)	1.39 (dd)	14.9	7.1	2.45 (m)	^m
<i>cis</i> - 18	5.89 (dd)	1.1	0.5	3.28 (s)	3.18 (s)	7.91 (m) ^h 7.53 (m) ^h	2.51 (s)	1.41 (dd)	14.9	7.1	2.73 (m)	57.60 (d) ⁱ
<i>trans</i> - 18	5.96 (dd)	1.0	0.5	3.15 (s)	3.15 (s)	7.91 (m) ^h 7.53 (m) ^h	2.47 (s)	1.39 (dd)	15.0	7.1	2.44 (m)	57.55 (d) ^o
<i>cis</i> - 19	5.83 (dd)	1.4	0.6	3.46 (d) ^{h,p} 3.39 (d) ^{h,p}	1.12 (s)	7.88 (m) ^h 7.55 (m) ^h	2.51 (s)	1.42 (dd)	14.9	7.1	2.66 (m) ^h	56.70 (d) ⁱ
<i>trans</i> - 19	5.95 (dd)	1.4	0.6	3.46 (d) ^{h,p} 3.39 (d) ^{h,p}	1.18 (s)	7.88 (m) ^h 7.55 (m) ^h	2.47 (s)	1.29 (dd)	14.8	7.1	2.66 (m) ^h	55.98 (d) ^q

^a J(HH)_{vic} = 18.5 Hz. ^b Signale der C₆H₅- und C₆H₄-Protonen überlappen. ^c J(RhP) = 141.4 Hz. ^d J(HH)_{vic} = 17.6 Hz. ^e J(RhP) = 144.4 Hz. ^f J(HH)_{vic} = 19.0, J(HH)_{germ} = 6.9 Hz. ^g J(HH) = 6.9 Hz. ^h Signale der beiden Isomeren fallen zusammen. ⁱ J(RhP) = 143.0 Hz. ^k AB-Teil des ABX₃-Spinsystems wird vom AB-Teil des Hauptisomeren weitgehend verdeckt, genaue Zuordnung daher nicht möglich. ^l Signal der Methylgruppe liegt unter Signalen der PCHCH₃-Protonen. ^m Signale der beiden Isomeren fallen zusammen. ⁿ Diastereotope Verschiebung sehr klein, wird unter den Messbedingungen nicht aufgelöst. ^o J(RhP) = 146.0 Hz. ^p J(HH)_{vic} = 19.9 Hz. ^q J(RhP) = 147.4 Hz.

Tabelle 4

 ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **16–19** (*cis* und *trans*), in CD_2NO_2 (200 MHz; δ in ppm, TMS int; J in Hz)

Komplex	C_6H_5		$\text{Rh}(\text{CCH}_2\text{R})\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$					P^iPr_3			
	δ	$J(\text{RhC})$	$\delta(\text{RhC})$	$J(\text{RhC})$	$\delta(\text{CH}_2\text{R})$	$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	$\delta(\text{PCH})$	$J(\text{PC})$	$\delta(\text{CH}_3)$	
<i>cis</i> - 16	91.56 (d)	4.9	250.00 (dd)	31.4	11.2	63.28 (s)	^a	21.90 (s) ^b	28.68 (d)	22.5	20.36 (s) 19.94 (s)
<i>trans</i> - 16	91.32 (d)	4.4	250.45 (dd)	31.2	11.1	^c	^d	21.83 (s) ^e	28.24 (d)	22.3	20.12 (s) _f
<i>cis</i> - 17	91.70 (d)	4.5	252.41 (dd)	29.5	11.1	52.39 (s)	12.16 (s)	21.89 (s) ^g	28.57 (d)	22.5	20.27 (s) 19.75 (s)
<i>trans</i> - 17	91.40 (d)	4.6	253.38 (dd)	29.4	10.9	52.07 (s)	11.94 (s)	21.83 (s) ^h	28.02 (d)	22.6	20.01 (s) _f
<i>cis</i> - 18	91.95 (d)	4.2	249.75 (dd)	29.2	11.6	44.54 (s)		21.90 (s) ⁱ	28.67 (d)	22.7	20.30 (s) 19.79 (s)
<i>trans</i> - 18	91.57 (d)	4.5	251.18 (dd)	28.5	11.1	44.18 (s)		21.85 (s) ^k	26.69 (d)	25.5	20.05 (s) _f
<i>cis</i> - 19	91.89 (s)		249.38 (dd)	29.5	10.4	71.29 (s)	^l	21.92 (s) ^m	28.68 (d)	22.5	20.11 (s) _n
<i>trans</i> - 19	91.96 (s)		249.81 (dd)	30.0	10.3	70.87 (s)	^o	21.88 (s) ^p	28.17 (d)	22.9	20.38 (s) _n

^a $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 136.93 (s), 131.24 (s), 129.95 (s), 128.74 (s), ^b $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 148.33 (s), 134.55 (s), 131.86 (s), 127.93 (s), ^c Signal liegt unter Signal von CH_3NO_2 , ^d $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 136.67 (s), 131.24 (s), 130.05 (s), 128.80 (s), ^e $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 148.15 (s), 134.64 (s), 131.65 (s), 127.93 (s), ^f Signal liegt unter den PCHCH_3 -Signalen der Hauptisomeren, ^g $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 148.17 (s), 135.06 (s), 131.82 (s), 127.94 (s), ^h $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 147.94 (s), 134.75 (s), 131.62 (s), 127.93 (s), ⁱ $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 148.31 (s), 134.57 (s), 131.85 (s), 128.11 (s), ^k $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 148.05 (s), 134.84 (s), 131.63 (s), 127.95 (s), ^l $\delta(\text{CCH}_3)$ 34.94 (s); $\delta(\text{CCH}_3)$ 30.08 (s), ^m $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 148.07 (s), 134.84 (s), 131.91 (s), 127.83 (s), ⁿ Zweites Signal nicht genau zu lokalisieren, ^o $\delta(\text{CCH}_3)$ 34.80 (s); $\delta(\text{CCH}_3)$ 29.99 (s), ^p $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 147.88 (s), 134.84 (s), 131.62 (s), 127.99 (s).

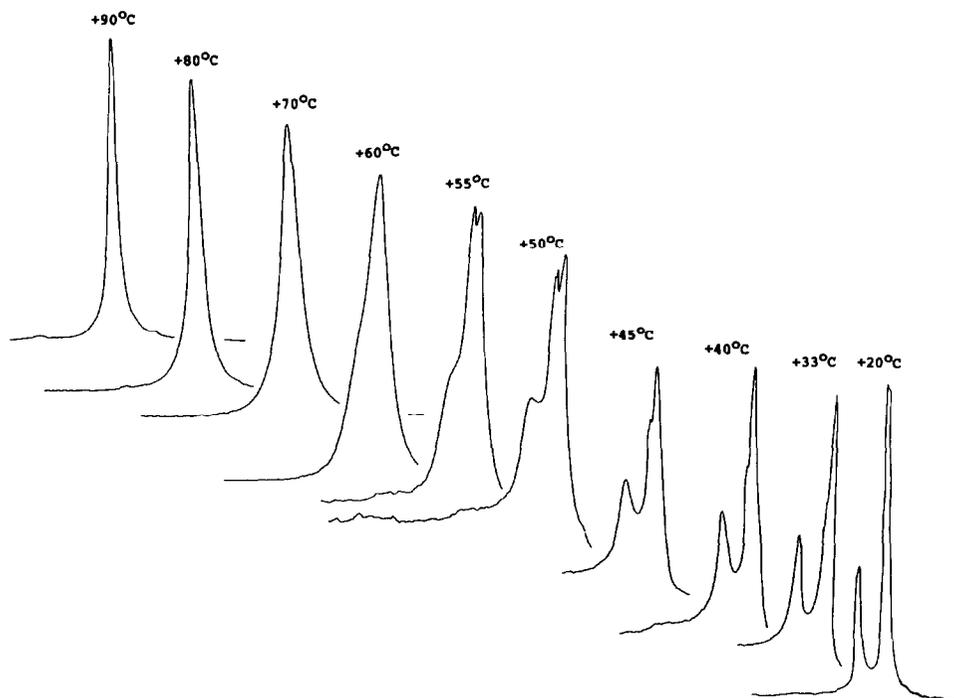


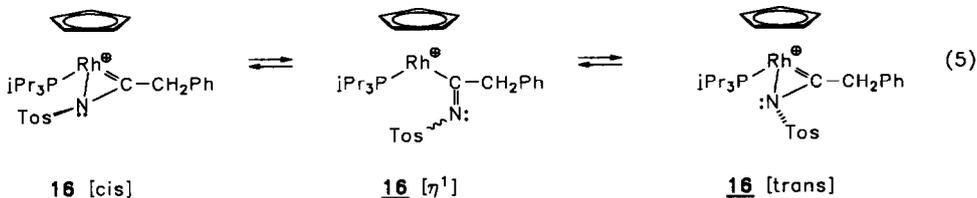
Fig. 3. Signale der C_3H_5 -Protonen im 1H -NMR-Spektrum von **16** bei verschiedenen Temperaturen (Signale gespreizt, ^{31}P -entkoppelt).

kein Zweifel, dass bei der Protonierung die exocyclische $C=C$ -Doppelbindung unverändert geblieben ist. Die Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Verbindungen **8–11** und des Komplexes **12** gegenüber HBf_4 könnte darin liegen, dass durch die Akzeptorfähigkeit des CO_2Me -Substituenten die π -Elektronendichte der $C=C$ -Doppelbindung verringert und somit der Angriff des Protons bevorzugt auf das Stickstoffatom gelenkt wird.

Um die Frage zu beantworten, ob die für **16–19** NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Isomeren ineinander umwandelbar sind, wurden exemplarisch mit **16** temperaturabhängige 1H -NMR-Messungen von -90 bis $+90^\circ C$ durchgeführt. Man erkennt—wie in Fig. 3 für den Bereich der Cyclopentadienylprotonen gezeigt—ab $+33^\circ C$ zusätzlich zu den zwei, von den beiden isomeren Formen von **16** herrührenden Signalen ein weiteres Resonanzsignal, das mit steigender Temperatur an Intensität gewinnt, bis am Koaleszenzpunkt bei ca. $60^\circ C$ nicht mehr zwischen den einzelnen Linien unterschieden werden kann.

Das Auftreten eines dritten Signals schliesst unserer Meinung nach eine Umlagerung der bei Raumtemperatur vorliegenden Isomeren durch Inversion am pyramidalen Stickstoffatom oder durch Rotation des Acylimino-Liganden um die $Rh-CN$ -Bindungsachse aus. Wir nehmen daher an, dass das zusätzliche Signal einer acyclischen Form **16** $[\eta^1]$ zugeordnet werden muss, die mit den *cis*- und *trans*-Isomeren im Gleichgewicht steht (siehe Gl. 5). Die freie Koordinationsstelle in **16** $[\eta^1]$ ist möglicherweise durch ein Solvensmolekül (CD_3NO_2) besetzt. Die Zunahme der Konzentration von **16** $[\eta^1]$ mit steigender Temperatur ist plausibel, ebenso wie die

Beobachtung, dass nach dem Abkühlen die beiden thermodynamisch stabilen Isomeren von **16** im gleichen Verhältnis wie vor Beginn der Messung vorliegen.



Synthese weiterer neutraler und kationischer Acylimino-Rhodiumverbindungen

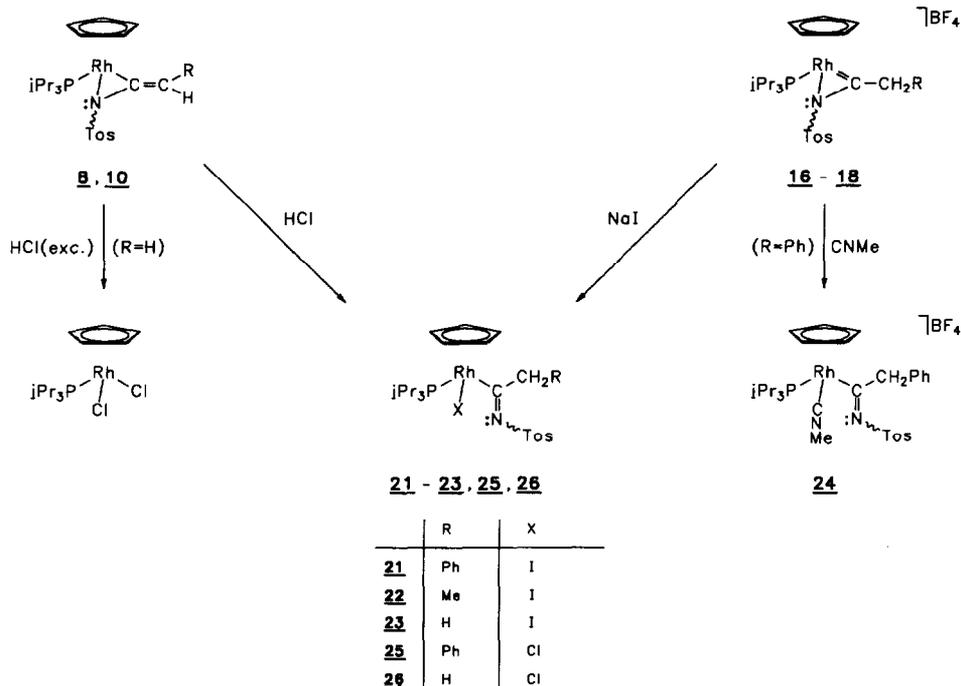
Die in Gl. 5 diskutierte η^1 -Form der kationischen Acylimino-Komplexe sollte sich durch anionische oder neutrale Nucleophile abfangen lassen. Wir hatten schon bei früheren Untersuchungen zur Reaktivität der ausgehend von $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$ und Methylidid erhaltenen Acylimino-Cobaltverbindungen gefunden, dass eine Öffnung des in dem Kation von $[C_5H_5Co(\eta^2-^1BuN=CMe)(PMe_3)]^+$ vorliegenden CoNC-Dreirings durch Zugabe von Trimethylphosphan möglich ist [24].

Bei Umsetzung der Komplexe **16–19** mit NaN_3 oder P^iPr_3 in Aceton bei -20 bis $+20^\circ C$ sind lediglich Produktgemische erhältlich, deren Auftrennung in die einzelnen Komponenten durch Chromatographie oder Umkristallisation nicht gelingt. Bei Einwirkung äquimolarer Mengen NaI auf Lösungen von **16–18**, ebenfalls in Aceton, bilden sich dagegen in sehr guter Ausbeute die Verbindungen **21–23**, die nach extraktiver Aufarbeitung und anschließender Umkristallisation aus Ether/Pentan in Form tiefroter, kurzzeitig an Luft handhabbarer Feststoffe isoliert werden. Von ihnen sind **22** und **23** durch geringe Mengen (ca. 10%) von **28** verunreinigt, die nicht vollständig abgetrennt werden können. **22** und **23** wurden daher NMR-spektroskopisch charakterisiert. Aus **16** und Methylisocyanid entsteht das Komplexsalz **24** (siehe Schema 2), das gelbe, wenig luftempfindliche Kristalle bildet.

Die den Neutralverbindungen **21** und **23** entsprechenden Chloro-Derivate **25** und **26** bilden sich ausgehend von den Ketenimin-Komplexen **8** und **10** und Chlorwasserstoff. Während es bei der Reaktion von **8** unerheblich ist, ob 30 Sekunden oder 3 Minuten HCl -Gas in die Lösung eingeleitet wird, ist es für die Isolierung von **26** erforderlich, dass man die Ausgangsverbindung **10** mit einer äquimolaren Menge HCl in Benzol umsetzt. Wird ähnlich wie bei der Synthese von **25** in eine Toluol- oder THF-Lösung von **10** bei $-78^\circ C$ HCl eingeleitet, so entsteht unter Verlust des Ketenimin-Liganden der schon literaturbekannte Dichloro-Komplex $C_5H_5RhCl_2(P^iPr_3)$ [18].

Die Löslichkeit und die spektroskopischen Daten der Verbindungen **21–26** entsprechen weitgehend der Erwartung. Das Vorliegen eines Chiralitätszentrums in den Molekülen von **21–23**, **25** und **26** wird in den 1H -NMR-Spektren durch die Verdopplung der Signale der diastereotopen Protonen der Methylgruppen des Triisopropylphosphan-Liganden belegt (siehe Tab. 5). Im Fall von **24** ist die diastereotope Verschiebung wahrscheinlich zu klein, um unter den Messbedingungen aufgelöst zu werden. Die Unterschiedlichkeit der CH_3 -Gruppen des Phosphans ist für diese Verbindung jedoch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bewiesen.

Weder in den Spektren der Neutralverbindungen **21–23**, **25** und **26** noch in dem



Schema 2

Spektrum des kationischen Komplexes **24** finden sich Hinweise, dass zwei Isomere, die sich durch die Stellung der Tosylgruppe an der C=N-Doppelbindung unterscheiden könnten, vorliegen. Die Existenz derartiger Isomere ist von Acylimino-Molybdän-, -Platin- und -Eisen-Verbindungen bekannt [25–27] und im letzteren Fall auch durch chromatographische Trennung der beiden Formen bestätigt worden [27].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **21** und **25** zeigen für die Methylenprotonen der CH_2R -Gruppierung ähnlich wie im Fall von **16** und **19** ein AB-Muster mit einer HH-Kopplung von ca. 12 Hz. Im Spektrum von **22** ist für die Ethylprotonen ein Linienmuster vom ABX₃-Typ zu beobachten. Die vier AB-Subspektren erscheinen im Bereich von δ ca. 4, während der X-Teil bei δ ca. 1.5 liegt. Die vorgenommene Auswertung wurde auch hier durch eine Computersimulation bestätigt.

Gut interpretierbare $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der gemäss Schema 2 synthetisierten Acylimino-Komplexe konnten nur von **24** und **25** erhalten werden. Die anderen Verbindungen sind in Lösung relativ labil und gehen eine Folgereaktion ein, die im nächsten Abschnitt beschrieben ist. Erwartungsgemäss findet man in den Spektren von **24** und **25** in Übereinstimmung mit der Chiralität der Komplexe eine Signalverdopplung für die diastereotopen Methyl-C-Atome der P^iPr_3 -Liganden. Das charakteristische Dublett-von-Dubletts bei δ ca. 220 ist dem metallgebundenen Kohlenstoffatom zuzuordnen. Dieses Signal liegt im gleichen Bereich wie dasjenige des Carben-C-Atoms der von Jones und Feher aus einer Isocyanid-Vorstufe hergestellte Aminocarben-Rhodiumverbindung $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2[\text{=C}(\text{NHR})\text{R}']$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{-}^t\text{Bu}$, $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$) [28].

Versuche, die Acylimino-Komplexe **21–23** in entsprechende kationische Amino-

Tabelle 5

¹H-NMR-Daten der Komplexe **21–26** (für **21–23** und **26** in C₆D₆, für **24** in (CD₃)₂CO, für **25** in CDCl₃; 200 MHz für **25**, sonst 90 MHz; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

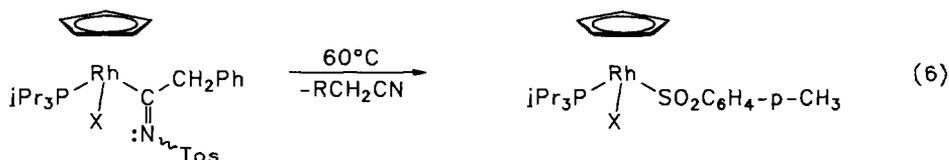
Komplex	C(CH ₂ R)=NSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃			P'Pr ₃							
	C ₅ H ₅ δ	J(PH)	J(RhH)	C(CH ₂ R) δ(CH ₂ R)	δ(R)	δ(C ₆ H ₄)	δ(CH ₃)	δ(CH ₃)	J(PH)	J(HH)	δ(PCH)
21	4.75 (dd)	2.0	0.5	6.14 (d) ^a 5.65 (d) ^a	8.18 (m)	7.60 (m) 6.84 (m)	1.95 (s)	0.91 (dd) 0.83 (dd)	13.7 13.9	7.2 7.1	2.43 (m)
22	5.06 (dd)	1.7	0.5	4.28 (dq) ^b 4.21 (dq) ^b	1.53 (t) ^c	7.92 (m) 6.88 (m)	1.97 (s)	0.98 (dd) 0.87 (dd)	14.3 13.6	7.3 7.2	2.48 (m)
23	4.96 (dd)	2.0	0.5	3.93 (d) ^d		7.94 (m) 6.85 (m)	1.95 (s)	0.94 (dd) 0.81 (dd)	13.9 13.7	7.3 7.1	2.44 (m)
24^e	5.38 (d)	1.5		f	7.55 (m) ^g k	7.55 (m) ^g k	2.46 (s)	1.12 (dd) ^h	14.9	7.1	2.58 (m)
25	4.78 (dd)	1.8	0.4	5.18 (d) ⁱ 4.93 (d) ⁱ			2.43 (s)	1.13 (dd) 1.03 (dd)	14.0 13.5	7.0 7.0	2.40 (m)
26	4.90 (dd)	1.7	0.5	3.68 (d) ^j		7.94 (m) 6.45 (m)	1.95 (s)	0.93 (dd) 0.85 (dd)	12.9 12.9	7.1 7.1	2.39 (m)

^a J(HH) = 11.7 Hz, ^b J(HH)_{vic} = 7.4, J(HH)_{gem} = 3.8 Hz, ^c J(HH) = 7.4 Hz, ^d J(PH) = 1.0 Hz, ^e δ(CNCH₃) 3.89 (s). ^f Signal nicht genau lokalisierbar, möglicherweise von Signalen der Phosphanprotonen verdeckt. ^g C₆H₄ und C₆H₅-Protonen ergeben breites Multipllett. ^h Diastereotope Verschiebung sehr klein, wird unter Messbedingungen nicht aufgelöst. ⁱ J(HH) = 11.6 Hz, ^k Multipllett für C₆H₅-Protonen bei δ 7.89 und 7.32, genaue Zuordnung nicht möglich. ^j J(PH) = 0.7 Hz.

carben-Rhodiumverbindungen $[C_5H_5Rh(=C(NR'Tos)CH_2R)(P^iPr_3)]^+$ zu überführen, sind nicht gelungen. Sowohl bei der Umsetzung von **21** mit CF_3SO_3Me als auch mit HBF_4 (jeweils in Aceton) entsteht das Komplexkation von **16**, wobei im ersten Fall auch Methyljodid als Reaktionsprodukt nachweisbar ist. **21** verhält sich somit anders als die vergleichbare Cobaltverbindung $C_5H_5Co\{C(=NMe)Me\}(PMe_3)_2$, die bei Protonierung den erwarteten Carbenkomplex bildet [29].

Sulfinato-Rhodiumkomplexe durch Nitril-Abspaltung aus Acylimino-Verbindungen

Die oben bereits erwähnte Labilität der neutralen Acylimino-Verbindungen **21–23** und **26** eröffnet überraschenderweise einen Weg zu den Sulfinato-Rhodiumkomplexen **27** und **28** (Gl. 6). Nach 5-tägigem Rühren bei Raumtemperatur oder nach 30-minütigem Erwärmen auf $60^\circ C$ einer Chloroform-Lösung von **21–23** bzw. **26** bilden sich diese Verbindungen in nahezu quantitativer Ausbeute und werden in Form orangefarbener bzw. roter, nur wenig luftempfindlicher Feststoffe isoliert. Als Nebenprodukt (mit einem Anteil von ca. 10%) entstehen auch die Dihalogeno-Komplexe $C_5H_5RhX_2(P^iPr_3)$ ($X = Cl, I$). Das bei der Bildung von **27** und **28** freiwerdende Nitril RCH_2CN ist gaschromatographisch einwandfrei nachweisbar.



21 - 23, 26

27: $X = Cl$; **28:** $X = I$

Der in Gl. 6 angegebene Strukturvorschlag für die Verbindungen **27** und **28** wird durch die spektroskopischen Daten gestützt. Aussagekräftig sind vor allem die IR-Spektren, in denen zwei intensive Banden bei 1204 und 1088 cm^{-1} (für **27**) bzw. 1206 und 1086 cm^{-1} (für **28**) auftreten, die der asymmetrischen und symmetrischen SO-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Sie sind im Vergleich zu den Banden organischer Sulfonylderivate (wie z.B. $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$) um ca. 100 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben. In sehr ähnlicher Lage wie für **27** und **28** werden die SO-Valenzschwingungen auch in den IR-Spektren von S -gebundenen Sulfinato-Iridium- und Sulfinato-Wolfram-Verbindungen beobachtet [30,31]. Die 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **27** und **28** zeigen die erwarteten Signale und bedürfen keiner weiteren Interpretation.

Fazit

Mit der vorliegenden Arbeit haben wir gezeigt, dass die Bildung von Ketenimin-Rhodiumkomplexen aus entsprechenden Vinylidenmetall-Vorstufen und Aziden nicht auf PhN_3 als Substrat beschränkt ist. Der damit eröffnete Syntheseweg kann als eine wertvolle Ergänzung zu den bisher bekannten Darstellungsverfahren von Ketenimin-Metallverbindungen [2–4] angesehen werden. Er dürfte vor allem dann Bedeutung erlangen, wenn der Aufbau eines Ketenimins in der Ligandensphäre

eines Metalls aus einem Carben und einem Isocyanid kinetisch gehemmt ist oder wenn die hierfür benötigten Carben- oder Isocyanid-Komplexe nicht zur Verfügung stehen. Unsere Untersuchungen haben ausserdem deutlich gemacht, dass Ketenimin-Komplexe durch Elektrophile, insbesondere durch Säuren, leicht angreifbar sind, was für ihre Verwendung in der organischen Synthese von Nutzen sein kann.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen **1** und **4–7** erfolgte nach Literaturangaben [6,7]. Schmelzpunktbestimmung durch DTA. Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan.

Darstellung der Verbindungen $C_5H_5Rh[\eta^2-N,C-TosN=C=CHR](P^iPr_3)$ (**8**, **10–12**)

Eine Lösung von 0.60 mmol **1** bzw. **5–7** in 10 ml Pentan wird bei $-78^\circ C$ tropfenweise mit einer Lösung von 122 mg (0.62 mmol) Tosylazid in 3 ml Pentan versetzt und 5 min gerührt. Es entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der nach Erwärmen auf Raumtemperatur abfiltriert und mehrmals mit kaltem Pentan ($-20^\circ C$) gewaschen wird. Man erhält orangefarbene, kurzzeitig an Luft handhabbare Kristalle.

8: Ausbeute 320 mg (89%). Schmp. $106^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 58.31; H, 6.21; N, 2.17; Rh, 16.94. $C_{29}H_{39}NO_2PRhS$ ber.: C, 58.10; H, 6.56; N, 2.34; Rh, 17.16%). MS (70 eV): m/z (%) 599 (1; M^+), 328 (24; $C_5H_5Rh(P^iPr_3)^+$). IR (KBr): $\nu(N=C=C)$ 1643, $\nu(SO)_{as}$ 1297, $\nu(SO)_{sym}$ 1147 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ 153.70 (dd, $J(RhC) = 22.1$, $J(PC) = 8.6$ Hz, =C=); 142.10 (s), 140.11 (s), 139.69 (s), 129.44 (s), 128.27 (s), 127.52 (s), 125.71 (s), 124.88 (s) (C_6H_4 und C_6H_5); 100.39 (s, =CHR); 87.82 (d, $J(RhC) = 4.0$ Hz, C_5H_5); 25.33 (d, $J(PC) = 21.6$ Hz, PCH); 21.18 (s, $C_6H_4CH_3$); 19.72 (s) und 19.33 (s) (PCHCH₃). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 63.01 (d, $J(RhP) = 168.2$ Hz).

10: Ausbeute 290 mg (92%). Schmp. $94^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 52.52; H, 6.66; N, 2.98; Rh, 19.45. $C_{23}H_{35}NO_2PRhS$ ber.: C, 52.17; H, 6.74; N, 2.68; Rh, 19.66%). IR (KBr): $\nu(N=C=C)$ 1667, $\nu(SO)_{as}$ 1306, $\nu(SO)_{sym}$ 1147 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ 153.74 (dd, $J(RhC) = 20.1$, $J(PC) = 8.1$ Hz, =C=); 141.69 (s), 140.15 (s), 129.23 (s), 128.29 (s) (C_6H_4); 87.00 (dd, $J(RhC) = 4.0$, $J(PC) = 2.2$ Hz, C_5H_5); 83.44 (s, =CHR); 25.49 (d, $J(PC) = 21.5$ Hz, PCH); 21.13 (s, $C_6H_4CH_3$); 20.00 (s) und 19.67 (s) (PCHCH₃). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 64.68 (d, $J(RhP) = 171.0$ Hz).

11: Ausbeute 296 mg (85%). Schmp. $127^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 56.37; H, 7.63; N, 2.50; Rh, 17.49. $C_{27}H_{43}NO_2PRhS$ ber.: C, 55.95; H, 7.48; N, 2.42; Rh, 17.76%). MS (70 eV): m/z (%) 579 (1; M^+), 328 (14; $C_5H_5Rh(P^iPr_3)^+$). IR (KBr): $\nu(N=C=C)$ 1660, $\nu(SO)_{as}$ 1303, $\nu(SO)_{sym}$ 1145 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 63.80 (d, $J(RhP) = 171.0$ Hz).

12: Ausbeute 237 mg (72%). Schmp. $132^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 51.56; H, 6.63; N, 2.40; Rh, 17.98. $C_{25}H_{37}NO_2PRhS$ ber.: C, 51.64; H, 6.41; N, 2.41; Rh, 17.70%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1689, $\nu(N=C=C)$ 1676, $\nu(SO)_{sym}$ 1150 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 64.28 (d, $J(RhP) = 167.0$ Hz).

Darstellung von $C_5H_5Rh[\eta^2-N,C-TosN=C=CHMe](P^iPr_3)$ (9)

Eine Lösung von 221 mg (0.60 mmol) **4** in 10 ml Pentan wird bei $-78^\circ C$ tropfenweise mit einer Lösung von 122 mg (0.62 mmol) Tosylazid in 3 ml Pentan versetzt und 5 min gerührt. Nach dem Auftauen wird das Solvens im Vakuum entfernt, der rote ölige Rückstand in 20 ml Ether gelöst und die Lösung bei $-78^\circ C$ so lange tropfenweise mit einer 50%igen Lösung von HBF_4 in Ether versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die Reinigung des Niederschlags erfolgt wie unten für **16–19** beschrieben. Durch Umsetzung mit NaOMe in MeOH und Umkristallisation des Rohprodukts aus Ether/Pentan bei $-78^\circ C$ erhält man orangefarbene Kristalle. Ausbeute 242 mg (75%). Schmp. $98^\circ C$ (Zers.): (Gef.: C, 53.39; H, 6.70; N, 2.32; Rh, 18.94. $C_{24}H_{37}NO_2PRhS$ ber.: C, 53.63; H, 6.94; N, 2.61; Rh, 19.14%). MS (70 eV): m/z (%) 537 (0.1; M^+), 328 (48; $C_5H_5Rh(P^iPr_3)^+$). IR (KBr): $\nu(N=C=C)$ 1684, $\nu(SO)_{as}$ 1297, $\nu(SO)_{sym}$ 1143 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 64.15 (d, $J(RhP) = 174.2$ Hz).

Darstellung von $C_5H_5Rh[\eta^2-N,C-o-NO_2C_6H_4N=C=CHPh](P^iPr_3)$ (13)

Ausgehend von 258 mg (0.60 mmol) **1** und 102 mg (0.62 mmol) *ortho*-Nitrophenylazid analog wie für **8** bzw. **10–12** beschrieben. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus Pentan bei $-78^\circ C$ erhält man schwarze, mässig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 211 mg (62%). Schmp. $90^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 59.17; H, 6.57; N, 5.12; Rh, 17.97. $C_{28}H_{36}NO_2PRh$ ber.: C, 59.37; H, 6.41; N, 4.95; Rh, 18.17%). MS (70 eV): m/z (%) 566 (0.1; M^+), 328 (4; $C_5H_5Rh(P^iPr_3)^+$). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ 151.20 (dd, $J(RhC) = 19.9$, $J(PC) = 7.7$ Hz, =C=); 149.22 (s), 148.17 (s), 140.70 (s), 131.61 (s), 128.78 (s), 128.29 (s), 125.62 (s), 124.90 (s), 121.14 (s), 119.32 (s) (C_6H_4 und C_6H_5); 98.02 (s, =CHPh); 87.41 (d, $J(RhC) = 3.4$ Hz, C_5H_5); 21.51 (d, $J(PC) = 21.3$ Hz, PCH); 19.99 (s) und 19.93 (s) (PCHCH₃). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 61.27 (d, $J(RhP) = 175.7$ Hz).

Darstellung der Verbindungen $C_5H_5Rh[\eta^2-C,C-RN=C=CHPh](P^iPr_3)$ (14,15)

Eine Lösung von 186 mg (0.31 mmol) **8** bzw. 125 mg (0.22 mmol) **13** in 5 ml Benzol wird 30 d bzw. 9 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus THF/Pentan bzw. Pentan (jeweils bei $-78^\circ C$) umkristallisiert. Ausgehend von **8** wird ein orangeroter, kurzzeitig an Luft handhabbarer Feststoff erhalten. Bei der Isomerisierung von **13** resultieren schwarze Kristalle, die bei Raumtemperatur zu einem violetten Öl zerfließen. Beide Produkte werden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

14: Ausbeute 166 mg (89%). Schmp. $89^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.33 (m, C_6H_4 und C_6H_5); 5.17 (dd, $J(RhH) = 0.5$, $J(PH) = 1.2$ Hz, C_5H_5); 2.92 (dd, $J(RhH) = 2.7$, $J(PH) = 11.7$ Hz, =CHPh); 1.98 (s, $C_6H_4CH_3$); 1.57 (m, PCH); 1.12 (dd) und 1.08 (dd) ($J(PH) = 14.0$, $J(HH) = 7.0$ Hz, PCHCH₃). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 64.25 (d, $J(RhP) = 181.6$ Hz).

15: Ausbeute 104 mg (83%). 1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ 7.29 (m, C_6H_4 und C_6H_5); 4.78 (dd, $J(RhH) = J(PH) = 0.9$ Hz, C_5H_5); 2.87 (dd, $J(RhH) = 2.8$, $J(PH) = 9.3$ Hz, =CHPh); 1.56 (m, PCH); 0.94 (dd) und 0.82 (dd) ($J(PH) = 14.0$, $J(HH) = 7.2$ Hz, PCHCH₃). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ 202.79 (dd, $J(RhC) = 25.9$, $J(PC) = 6.1$ Hz, =C=); 146.18 (s), 145.90 (s), 145.43 (s), 131.36 (s), 128.78 (s), 128.46 (s), 124.30 (s), 124.14 (s), 124.00 (s), 123.65 (s) (C_6H_4 und C_6H_5); 89.74 (s, C_5H_5); 26.28 (d, $J(PC) = 21.4$ Hz, PCH); 19.93 (s) und 19.54 (s) (PCHCH₃); 3.93

(d, $J(\text{RhC}) = 11.2$ Hz, PC-Kopplung sehr klein, nicht genau aufgelöst, CPh). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 65.56 (d, $J(\text{RhP}) = 187.6$ Hz).

Darstellung der Verbindungen $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)\overline{\text{RhC}(\text{CH}_2\text{R})\text{N}(\text{Tos})}] \text{BF}_4$ (16–19)

Zu einer Lösung von 0.60 mmol **8–11** in 20 ml Ether wird bei -78°C so lange eine frisch bereitete Lösung von HBF_4 in Ether getropft, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Danach wird die überstehende Lösung abdekantiert und der Niederschlag mehrmals aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält orangerote, wenig luftempfindliche Feststoffe.

16: Ausbeute 367 mg (89%). $\Lambda = 72.9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 50.27; H, 6.04; N, 1.83; Rh, 15.26. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{PrHs}$ ber.: C, 50.70; H, 5.90; N, 2.04; Rh, 15.00%). IR (KBr): $\nu(\text{SO})_{\text{as}}$ 1297, $\nu(\text{SO})_{\text{sym}}$ 1143 cm^{-1} .

17: Ausbeute 319 mg (80%). $\Lambda = 77.3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 45.93; H, 6.28; N, 2.06; Rh, 16.67. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{PrHs}$ ber.: C, 46.10; H, 6.12; N, 2.24; Rh, 16.46%). IR (KBr): $\nu(\text{SO})_{\text{as}}$ 1296, $\nu(\text{SO})_{\text{sym}}$ 1145 cm^{-1} .

18: Ausbeute 323 mg (88%). $\Lambda = 75.6 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 45.25; H, 5.99; N, 2.16; Rh, 16.95. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{PrHs}$ ber.: C, 45.19; H, 5.94; N, 2.29; Rh, 16.83%). IR (KBr): $\nu(\text{SO})_{\text{as}}$ 1296, $\nu(\text{SO})_{\text{sym}}$ 1145 cm^{-1} .

19: Ausbeute 348 mg (87%). $\Lambda = 77.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 48.48; H, 6.74; N, 2.02; Rh, 15.21. $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{PrHs}$ ber.: C, 48.59; H, 6.64; N, 2.10; Rh, 15.42%). IR (KBr): $\nu(\text{SO})_{\text{as}}$ 1204, $\nu(\text{SO})_{\text{sym}}$ 1125 cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)\overline{\text{RhC}(\text{=CHCO}_2\text{Me})\text{NH}(\text{Tos})}] \text{PF}_6$ (20)

Eine Lösung von 350 mg (0.60 mmol) **12** in 20 ml Ether wird bei -78°C tropfenweise so lange mit einer frisch bereiteten Lösung von HBF_4 in Ether versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Rückstand in wenig Methanol gelöst und die Lösung mit einem Überschuß an NH_4PF_6 (ca. 200 mg) versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der verbleibende Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Es resultieren gelbe Kristalle. Ausbeute 349 mg (79%). $\Lambda = 73.2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 40.70; H, 5.33; N, 1.87; Rh, 14.34. $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{NO}_4\text{P}_2\text{RhS}$ ber.: C, 41.28; H, 5.26; N, 1.93; Rh, 14.15%). IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ 3343, $\nu(\text{SO})_{\text{as}}$ 1205, $\nu(\text{SO})_{\text{sym}}$ 1145 cm^{-1} . ^1H -NMR (200 MHz, CD_3NO_2): δ 8.44 (s, br, NH); 7.93 (m) und 7.53 (m) (C_6H_4); 6.02 (dd, $J(\text{RhH}) = J(\text{PH}) = 1.0$ Hz, CHCO_2Me); 5.82 (d, $J(\text{PH}) = 0.9$ Hz, C_5H_5); 3.84 (s, CO_2Me); 2.49 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 2.30 (m, PCH); 1.21 (dd, $J(\text{PH}) = 14.7$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, PCHCH_3).

Deprotonierung der Komplexe 16–19

(a) Eine Lösung von 0.1 mmol **16–19** in 5 ml Methanol wird mit einer Lösung von ca. 1 mmol NaOMe in 3 ml Methanol versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 3 ml CH_2Cl_2 extrahiert, dann werden die vereinigten Extrakte zur Trockne gebracht. Der verbleibende Rückstand wird aus THF/Pentan (**16**, **18**, **19**) bzw. Ether/Pentan (**17**) umkristallisiert. Durch Spektrenvergleich werden die erhaltenen orangeroten Feststoffe als die Verbindungen **8–11** identifiziert. Ausbeute 80–90%.

(b) Eine Lösung von 0.1 mmol **16–19** in 10 ml CH_2Cl_2 wird über Al_2O_3 (neutral,

Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe ca. 10 cm) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand wie oben angegeben umkristallisiert und NMR-spektroskopisch als **8–11** identifiziert. Ausbeute 90–95%.

*Darstellung der Verbindungen $C_5H_5Rh[C(CH_2R)=N(Tos)](P^iPr_3)I$ (**21–23**)*

Eine Lösung von 0.3 mmol **16–18** in 5 ml Aceton wird bei $-78^\circ C$ mit 50 mg (0.3 mmol) NaI versetzt und 10 min gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand mit ca. 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert und der Extrakt zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Ether/Pentan erhält man rotbraune, kurzzeitig an Luft handhabbare Kristalle. Die Verbindungen **22** und **23** sind zu ca. 10% mit dem Sulfinato-Komplex **28** verunreinigt, der weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch Chromatographie vollständig abgetrennt werden kann.

21: Ausbeute 179 mg (82%). Schmp. $93^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 47.58; H, 5.47; N, 1.80; Rh, 13.93. $C_{29}H_{40}INO_2PRhS$ ber.: C, 47.88; H, 5.54; N, 1.93; Rh, 14.15%). IR (KBr): $\nu(C=N)$ 1512, $\nu(SO)_{as}$ 1301, $\nu(SO)_{sym}$ 1142 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 53.02 (d, $J(RhP) = 149.0$ Hz).

22: IR (KBr): $\nu(C=N)$ 1509, $\nu(SO)_{as}$ 1297, $\nu(SO)_{sym}$ 1144 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 54.27 (d, $J(RhP) = 147.0$ Hz).

23: IR (KBr): $\nu(C=N)$ 1526, $\nu(SO)_{as}$ 1295, $\nu(SO)_{sym}$ 1145 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 56.11 (d, $J(RhP) = 152.0$ Hz).

*Darstellung von $\{C_5H_5Rh[C(CH_2Ph)=N(Tos)](CNMe)(P^iPr_3)\}BF_4$ (**24**)*

Eine Lösung von 156 mg (0.23 mmol) **16** in 5 ml Aceton wird bei $-78^\circ C$ mit $13\mu l$ (0.23 mmol) CNMe versetzt und 10 min gerührt. Nach dem Erwärmen wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält hellgelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 116 mg (70%). $\Lambda = 77.3$ $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 50.71; H, 5.78; N, 3.61; Rh, 13.98. $C_{31}H_{43}BF_4N_2O_2PRhS$ ber.: C, 51.12; H, 5.95; N, 3.85; Rh, 14.13%). IR (KBr): $\nu(C\equiv N)$ 2229, $\nu(C=N)$ 1536, $\nu(SO)_{as}$ 1299, $\nu(SO)_{sym}$ 1143 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 214.20 (dd, $J(RhC) = 31.3$, $J(PC) = 7.8$ Hz, RhC); 146.05 (s), 139.46 (s), 136.52 (s), 131.71 (s), 131.06 (s), 130.27 (s), 128.80 (s), 128.50 (s) (C_6H_4 und C_6H_5); 94.90 (d, $J(RhC) = 3.9$ Hz, C_5H_5); 60.24 (s, CH_2Ph); 31.95 (s, $CNCH_3$, Signal für CNMe-Kohlenstoffatom nicht genau lokalisierbar); 27.44 (d, $J(PC) = 23.4$ Hz, PCH); 21.76 (s, $C_6H_4CH_3$); 19.81 (s) und 19.68 (s) (PCH CH_3). ^{31}P -NMR ($(CD_3)_2CO$, 90 MHz): δ 67.42 (d, $J(RhP) = 128.9$ Hz).

*Darstellung von $C_5H_5Rh[C(CH_2Ph)=N(Tos)](P^iPr_3)Cl$ (**25**)*

In eine Lösung von 120 mg (0.20 mmol) **8** in 5 ml THF wird bei $-78^\circ C$ ca. 30 sec Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wird 10 min gerührt, das Solvens danach im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält orangefarbene, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 100 mg (78%). Schmp. $99^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 54.78; H, 6.39; N, 2.10; Rh, 16.40. $C_{29}H_{40}ClNO_2PRhS$ ber.: C, 54.76; H, 6.34; N, 2.20; Rh, 16.18%). IR (KBr): $\nu(C=N)$ 1521, $\nu(SO)_{as}$ 1298, $\nu(SO)_{sym}$ 1141 cm^{-1} . ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 228.51 (dd, $J(RhC) = 32.7$, $J(PC) = 12.5$ Hz, RhC); 142.88 (s), 140.28 (s), 139.49 (s), 136.86 (s), 131.31 (s), 128.28 (s), 126.58 (s), 125.49 (s) (C_6H_4 und C_6H_5); 90.44 (d, $J(RhC) = 3.0$ Hz, C_5H_5); 53.14 (s, CH_2Ph); 24.28 (d, $J(PC) = 21.6$ Hz, PCH); 21.42 (s,

$C_6H_4CH_3$); 19.45 (s) und 19.19 (s) (PCHCH₃). ³¹P-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ 54.43 (d, *J*(RhP) = 144.4 Hz).

Darstellung von C₅H₅Rh[C(CH₃)=N(Tos)](PⁱPr₃)Cl (26)

Eine Lösung von 61 mg (0.12 mmol) **10** in 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 0.73 ml einer 0.16 M Lösung von HCl in Benzol versetzt und 10 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus THF/Ether umkristallisiert. Laut ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 5) enthält der orangefarbene Feststoff noch ca. 10% der Sulfinato-Verbindung **27**, die weder durch Umkristallisation noch durch Chromatographie vollständig abzutrennen sind. IR (KBr): $\nu(C=N)$ 1523, $\nu(SO)_{as}$ 1288, $\nu(SO)_{sym}$ 1147 cm⁻¹. ³¹P-NMR (C₆D₆, 90 MHz): δ 56.01 (d, *J*(RhP) = 148.0 Hz).

Deprotonierung der Verbindungen 21–23, 25 und 26

Eine Lösung von 0.2 mmol **21–23**, **25** bzw. **26** in ca. 10 ml CH₂Cl₂ wird über Al₂O₃ (neutral, Aktiv-Stufe V, Säulenhöhe ca. 5 cm) chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens werden die erhaltenen orangefarbenen Feststoffe durch Spektrenvergleich als die Komplexe **8–10** identifiziert. Ausbeute 90–95%.

*Darstellung der Verbindungen C₅H₅Rh(SO₂C₆H₄-*p*-CH₃)(PⁱPr₃)X (27, 28)*

Eine Lösung von 0.6 mmol **21–23** bzw. **26** in 5 ml CHCl₃ wird jeweils 30 min auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus THF/Ether umkristallisiert. Man erhält orangefarbene (**27**) bzw. rotbraune Kristalle (**28**).

27: Ausbeute 265 mg (85%). Schmp. 160 °C (Zers.). (Gef.: C, 48.93; H, 6.57; Rh, 20.07. C₂₁H₃₃ClO₂PRhS ber.: C, 48.61; H, 6.41; Rh, 19.83%). IR (KBr): $\nu(SO)_{as}$ 1204, $\nu(SO)_{sym}$ 1088 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 7.92 (m) und 7.24 (m) (C₆H₄); 5.34 (dd, *J*(PH) = 1.8, *J*(RhH) = 0.5 Hz, C₅H₅); 2.41 (s, C₆H₄CH₃); 1.46 (dd) und 1.42 (dd) (*J*(PH) = 14.5, *J*(HH) = 7.2 Hz, PCHCH₃); Signal der PCH-Protonen nicht genau zu lokalisieren. ¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 155.96 (s), 140.25 (s), 128.24 (s), 125.42 (s) (C₆H₄); 92.53 (d, *J*(RhC) = 4.2 Hz, C₅H₅); 26.62 (d, *J*(PC) = 21.5 Hz, PCH); 21.25 (s, C₆H₄CH₃); 20.49 (s) und 20.02 (s) (PCHCH₃). ³¹P-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ 54.21 (d, *J*(RhP) = 137.0 Hz).

28: Ausbeute 304 mg (83%). Schmp. 135 °C (Zers.). (Gef.: C, 40.83; H, 5.42; Rh, 16.54. C₂₁H₃₃IO₂PRhS ber.: C, 41.33; H, 5.45; Rh, 16.86%). IR (KBr): $\nu(SO)_{as}$ 1206, $\nu(SO)_{sym}$ 1086 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): δ 8.26 (m) und 6.93 (m) (C₆H₄); 5.00 (dd, *J*(PH) = 1.7, *J*(RhH) = 0.5 Hz, C₅H₅); 2.03 (s, C₆H₄CH₃); 1.35 (dd) und 1.31 (dd) (*J*(PH) = 14.8, *J*(HH) = 7.2 Hz, PCHCH₃); Signal der PCH-Protonen nicht genau zu lokalisieren. ¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 156.94 (s), 142.90 (s), 128.16 (s), 125.34 (s) (C₆H₄); 92.16 (s, C₅H₅); 27.57 (d, *J*(PC) = 21.8 Hz, PCH); 23.48 (s, C₆H₄CH₃); 21.19 (s) und 19.91 (s) (PCHCH₃). ³¹P-NMR (C₆D₆, 90 MHz): δ 53.40 (d, *J*(RhP) = 137.7 Hz).

Kristallstrukturanalyse von 8

Einkristalle aus Aceton/Pentan (–78 °C); empirische Formel C₂₉H₃₉NO₂PRhS; Kristallgröße 0.30 × 0.40 × 0.10 mm, Kristallfarbe rot. Monokline Elementarzelle, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4; *a* 1673(1), *b* 981.3(7), *c* 1817(1) pm, β 103.7(5)°, V 2897.8 × 10⁶ pm³; *d*(ber) 1.37 g/cm³; Strahlung Mo-K_α, λ = 71.069 pm;

Tabelle 6

Atomkoordinaten von **8** mit Standardabweichungen

	x	y	z
Rh	0.03566(3)	0.17505(5)	0.22772(2)
P	-0.03620(9)	-0.02668(15)	0.20274(8)
S	-0.06967(8)	0.38360(14)	0.30413(7)
O(1)	-0.00062(24)	0.47538(38)	0.31744(21)
O(2)	-0.13708(26)	0.41292(42)	0.23991(21)
N	-0.04365(24)	0.22358(43)	0.29606(22)
C(1)	0.09552(65)	0.18003(93)	0.13230(47)
C(2)	0.04801(54)	0.30114(117)	0.12620(52)
C(3)	0.08452(81)	0.37255(87)	0.19599(70)
C(4)	0.15151(62)	0.29498(135)	0.23308(50)
C(5)	0.15875(54)	0.18607(107)	0.19877(53)
C(6)	0.03114(30)	0.17684(49)	0.33671(26)
C(7)	0.06835(34)	0.16526(54)	0.40966(28)
C(8)	0.15128(35)	0.11628(56)	0.44217(31)
C(9)	0.20242(39)	0.06477(69)	0.39881(36)
C(10)	0.28359(43)	0.02429(84)	0.43042(50)
C(11)	0.31296(46)	0.03271(84)	0.50760(56)
C(12)	0.26383(65)	0.07960(76)	0.55180(47)
C(13)	0.18134(48)	0.12054(73)	0.51973(36)
C(14)	-0.10765(31)	0.38008(54)	0.38837(28)
C(15)	-0.09189(33)	0.48969(56)	0.43734(29)
C(16)	-0.12110(37)	0.48879(64)	0.50152(31)
C(17)	-0.16475(35)	0.38175(68)	0.51924(31)
C(18)	-0.18005(39)	0.27289(68)	0.46907(38)
C(19)	-0.15436(39)	0.27094(64)	0.40396(35)
C(20)	-0.19542(47)	0.38534(88)	0.59155(39)
C(21)	-0.13566(38)	-0.00105(65)	0.13301(34)
C(22)	0.01549(47)	-0.15476(70)	0.15571(41)
C(23)	-0.06587(38)	-0.10471(62)	0.28528(33)
C(24)	-0.12334(48)	0.05276(89)	0.05736(39)
C(25)	-0.19439(39)	0.09102(72)	0.16525(40)
C(26)	0.10519(54)	-0.18946(85)	0.19886(50)
C(27)	-0.03394(59)	-0.27696(88)	0.12289(54)
C(28)	0.00860(42)	-0.16521(63)	0.34317(38)
C(29)	-0.13926(46)	-0.20573(70)	0.26852(42)

Graphitmonochromator; Messbereich $5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; gemessene Reflexe 5095, Strukturfaktoren 4501 [$F_o > 3.92\sigma(F_o)$], verfeinerte Parameter 316, Reflex/Parameter-Verhältnis 14.2; R 0.052, R_w 0.066; GOF 5.67. Die Atomkoordinaten mit Standardabweichungen sind in Tab. 6 angegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54846, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung, dem Fonds insbesondere für ein

Doktorandenstipendium (für U.B.). Die Firma Degussa AG unterstützte die Arbeiten auf großzügige Weise durch Chemikalienspenden. Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für die Durchführung von Elementaranalysen und DTA-Messungen Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis, und für wertvolle experimentelle Mitarbeit Herrn Dipl. Chem. O. Nürnberg sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, A. Höhn und M. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 2 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1512; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1456.
- 3 Neuere Arbeiten: (a) R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1739; (b) R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1139.
- 4 (a) B. Strecker und H. Werner, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 310; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 275; (b) B. Strecker, G. Hörlin, M. Schulz und H. Werner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 (a) H. Werner, A. Höhn und R. Weinand, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C15; (b) A. Höhn und H. Werner, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 881.
- 6 H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 397.
- 7 H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1438.
- 8 M.W. Barker und W.E. McHenry in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Vol. 2, Wiley, New York, 1980, S. 701.
- 9 W. Beck, W. Rieber, S. Cenini, F. Porta und G. La Monica, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 298.
- 10 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 179.
- 11 D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8590.
- 12 J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 161.
- 13 R.E. Cramer, K. Panchanatheswaran und J.W. Gilje, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 888; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 912.
- 14 (a) B.L. Shaw und A.J. Stringer, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 1; (b) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai und M. Kukudo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 317; (c) P. Racanelli, G. Pantini, A. Immirzi, G. Allegra und L. Porri, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 361; (d) M. Kadonaga, N. Yasuoka und N. Kasai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1597.
- 15 W. Runge in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York, 1980, S. 45.
- 16 (a) J.G. Verkade und R.W. King, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 948; (b) M. Tsuboi, F. Kuriyagawa, K. Matsuo und Y. Kyojoku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40 (1967) 1813; (c) C. Benezra, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6890.
- 17 (a) H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C29; (b) H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk und P. Thometzek, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 261.
- 18 J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 413.
- 19 H. Werner, W. Paul, W. Knaup, J. Wolf, G. Müller und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 95.
- 20 R. Ben-Shoshan und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2231.
- 21 (a) K. Vrieze, H.C. Volger, M. Gronert und A.P. Praat, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) P19; (b) K. Vrieze, H.C. Volger und A.P. Praat, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 467.
- 22 B. Heiser, A. Kühn und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1531.
- 23 (a) C.G. Kreiter und V. Formacek, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 141; (b) E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467; (c) F.R. Kreissl in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 69.
- 24 H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 197.
- 25 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 717.
- 26 D.F. Christian, H.C. Clark und R.F. Stepaniak, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 209.
- 27 P.M. Treichel und J.P. Stenson, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2563.
- 28 W.D. Jones und F.J. Feher, *Organometallics*, 2 (1983) 686.
- 29 H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1517.
- 30 J.P. Collman und W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 180.
- 31 D.J. Weinmann und H.B. Abrahamson, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3034.