

JOM 23823

Metallorganische Chemie in fester Phase: Umlagerungs-, Eliminierungs- und Additionsreaktionen von Organometallverbindungen ohne Solvens *

Helmut Werner, Thomas Rappert, Matthias Baum und Arthur Stark

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 20. April 1993)

Abstract

Several examples of organometallic reactions in the solid state are described. These include the synthesis of the vinylidenerhodium(I) complexes $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**) and $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHSiR}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**8**, **9**) via rearrangement of the corresponding alkyne- or alkynyl(hydrido)metal isomers, the preparation of $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**) by NH_3 elimination from **4**, the synthesis of $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}$, **10**; C_2H_4 , **11**; $:\text{C}=\text{CH}_2$, **12**) by treatment of $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_n$ (**1**) with gaseous CO, ethene and acetylene, and the formation of $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ (**15**) from $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ (**13**) and CO. In almost all reactions, the yield is quantitative.

Zusammenfassung

Mehrere Beispiele von metallorganischen Reaktionen in festem Zustand werden beschrieben. Diese betreffen die Synthese der Vinylidenerhodium(I)-Komplexe $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**) und $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHSiR}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**8**, **9**) durch Umlagerung der entsprechenden Alkin- bzw. Alkynyl(hydrido)metall-Isomeren, die Darstellung von $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**) durch NH_3 -Eliminierung aus **4**, die Synthese von $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}$, **10**; C_2H_4 , **11**; $:\text{C}=\text{CH}_2$, **12**) durch Behandlung von $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_n$ (**1**) mit gasförmigem CO, Ethen und Acetylen, und die Herstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ (**15**) aus $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ (**13**) und CO. In nahezu allen Fällen ist die Ausbeute quantitativ.

1. Einleitung

Reaktionen metallorganischer Verbindungen werden im allgemeinen in Lösung durchgeführt. Man geht dabei von der Annahme aus, daß in homogener Phase (d.h. in Lösung) eine optimale Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern stattfindet und dadurch ein einheitlicher Reaktionsverlauf und eine hohe Ausbeute gewährleistet ist. Denkbare Alternativen wie eine Reaktionsführung in fester Phase oder zwischen Feststoffen und Gasen werden gar nicht (oder nur selten) in Erwägung gezogen, obwohl der Vorteil hinsichtlich der Reduzierung von Trenn- und Reinigungsproblemen auf der Hand liegt.

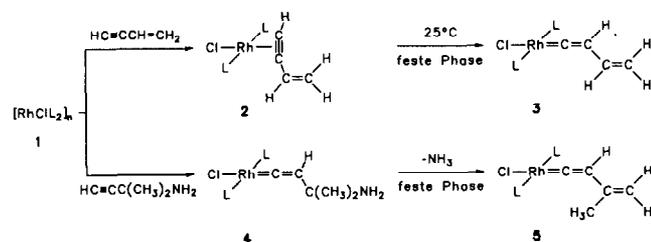
Nachfolgend zeigen wir an einigen Beispielen aus der Chemie der Vinyliden-Metallkomplexe [1], daß für ihre Synthese ein Arbeiten ohne Lösungsmittel möglich ist und ein vollständiger Umsatz bei Verwendung von Feststoffen erreicht werden kann.

2. Umlagerungs- und Eliminierungsreaktionen

Die gute Zugänglichkeit und die bemerkenswerte Stabilität der quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexe $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl) [2] hatte uns veranlaßt, auch die Darstellung entsprechender Verbindungen mit einem Vinyl-Substituenten am β -C-Atom des Vinylidenliganden zu versuchen. Wir setzten dazu $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_n$ (**1**), *in situ* aus $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und P^iPr_3 erzeugt [3], bei 0°C mit einer Pentan-Lösung von Vinylacetylen um und isolierten den Alkin-Komplex **2** mit einer Ausbeute

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

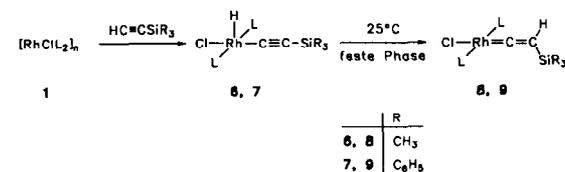
* Herrn Professor Ernst Otto Fischer mit den besten Wünschen zum 75. Geburtstag gewidmet.

Schema 1. (L = PⁱPr₃)

von 63% [4]. Beim Lösen von **2** in Toluol findet bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten eine Umlagerung zu der Vinylvinyliden-Verbindung **3** statt (siehe Schema 1). Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt dabei 81% [4].

Während des Lagerns von Kristallen von **2**, die ursprünglich für eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt waren, entdeckten wir, daß die Umlagerung von **2** nach **3** auch im Feststoff eintritt. Sie ist sehr gut an der Farbänderung von gelb nach dunkelgrün zu erkennen und nach ca. 2 Tagen bei 25°C unter Argon vollständig abgelaufen. Auch der zu **3** analoge Propenylvinyliden-Komplex **5** ist durch Reaktion in fester Phase erhältlich. Die Vorstufe zu **5**, die Aminosubstituierte Vinyliden-Verbindung **4**, entsteht aus **1** und dem Alkinylamin HC≡CC(CH₃)₂NH₂ in Pentan bei 0°C [5]; die vermutete Alkin-Zwischenstufe (vergleichbar mit **2**) ist in diesem Fall so labil, daß sie weder isoliert noch spektroskopisch identifiziert werden kann. Die Umwandlung von **4** in **5** verläuft in Abwesenheit eines Solvens wesentlich langsamer als die von **2** nach **3**; sie ist bei Raumtemperatur in ca. 3 Wochen abgeschlossen. Der Propenylvinyliden-Komplex **5** liegt dann, wie sich ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen läßt [4], frei von Verunreinigungen vor.

Die Alkinyl(hydrido)-Verbindungen **6** und **7** (siehe Schema 2), die überraschenderweise an Stelle der erwarteten Alkin Komplexe *trans*-[RhCl(HC≡CSiR₃)(PⁱPr₃)₂] bei der Umsetzung von **1** mit den Silylacetylenen HC≡CSiMe₃ und HC≡CSiPh₃ bei tiefer Temperatur in Pentan entstehen, sind nicht nur in Lösung, sondern auch in fester Form labil und lagern sich bei 25°C mehr oder weniger rasch in die Vinyliden-Isomere **8** und **9** um. Der Fortgang der Reaktion läßt sich

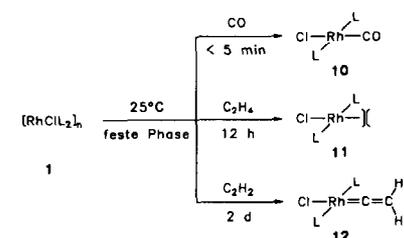
Schema 2. (L = PⁱPr₃)

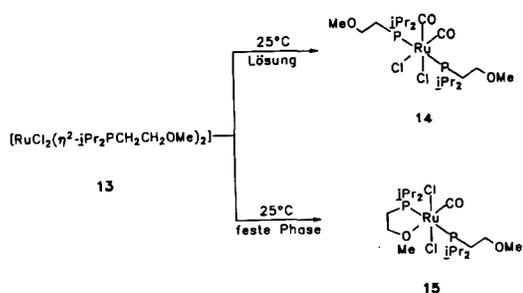
auch hier sehr gut an der Farbänderung von gelb nach rotviolett verfolgen. Bemerkenswert ist der Vergleich der DTA-Kurven der Alkinyl(hydrido)- und der Vinyliden-Komplexe: Während für **8** und **9** nur der Schmelzvorgang (bei 93 bzw. 96°C) zu beobachten ist, sieht man für **6** und **7** zusätzlich einen exothermen Prozeß bei ca. 45°C, der wahrscheinlich der Umwandlung der Isomeren entspricht. Bei 93 bzw. 96°C kann man in den DTA-Kurven von **6** und **7** dann ebenfalls den Schmelzpunkt der Vinyliden-Komplexe erkennen.

8 und **9** sind rotviolette Feststoffe, die in ihren Eigenschaften den schon vorher von uns beschriebenen Verbindungen *trans*-[RhCl(=C=C(SiMe₃)R)(PⁱPr₃)₂] (R = Me, ^tBu, Ph, CO₂Me, SiMe₃) [6] entsprechen. Charakteristisch an den ¹³C-NMR-Spektren ist das Signal des α-C-Atoms des Vinylidenliganden im Tieffeldbereich bei δ 281.78 (**8**) bzw. 280.50 (**9**), das durch RhC- und PC-Kopplung in ein Dublett-von-Tripletts aufgespalten ist. Das gleiche Aufspaltungsmuster zeigt auch die Resonanz des β-Kohlenstoffatoms =CHSiR₃, allerdings mit dem Unterschied, daß die Kopplungskonstanten J(RhC) und J(PC) wesentlich kleiner sind.

3. Additionsreaktionen

Über Umsetzungen von festen Organometallverbindungen mit gasförmigen Substraten wie z.B. H₂, CO, PF₃ und C₂H₄ haben Siedle [7] und Bianchini *et al.* [8] in jüngster Zeit berichtet. Wir fanden, daß der Komplex **1**, der unter Argon stabil ist, bei Raumtemperatur mit CO, Ethen und Acetylen reagiert (Schema 3). Der Reaktionsverlauf kann optisch sehr gut verfolgt werden. Während bei der Einwirkung von CO auf **1** spontan eine Farbänderung von rotviolett nach hellgelb erfolgt, bildet sich beim Überleiten von Ethen über **1** der orangegelbe Komplex **11** in 12 h quantitativ. Bei der Umsetzung mit Acetylen findet nicht nur eine Addition des Alkins, sondern parallel dazu eine Isomerisierung von *trans*-[RhCl(HC≡CH)(PⁱPr₃)₂] zu **12** statt. In diesem Fall ist die Reaktion nach ca. 2 Tagen abgeschlossen. Die Verbindungen **10–12**, die schon früher von Busetto und Mitarbeitern [3a] bzw. von uns

Schema 3. (L = PⁱPr₃)



Schema 4

[2b] in Lösung synthetisiert wurden, entstehen ohne jegliche Verunreinigungen und werden an Hand der IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Unterschiedlich verlaufen die Reaktionen des Etherphosphan-Komplexes $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ (**13**) mit CO in Lösung und in fester Phase (Schema 4). Beim Durchleiten eines schwachen CO-Stroms durch eine Lösung von **13** in Toluol oder THF bildet sich ausschließlich die Dicarboxyl-Verbindung **14** [9]. Selbst bei Verwendung einer äquimolaren Menge CO oder bei Erniedrigung der Temperatur kann das erwartete Primärprodukt mit nur einer Ru-CO-Bindung nicht nachgewiesen werden. Bewahrt man jedoch **13** unter reinem CO auf, so ändert sich sehr langsam die Farbe von rosarot nach blaßgelb. Innerhalb von 3 Tagen entsteht fast quantitativ der Monocarbonyl-Komplex **15**, der sich in seinen spektroskopischen Daten ganz charakteristisch von der Dicarboxyl-Verbindung unterscheidet. Bei Raumtemperatur in Lösung zeigt **15** ganz ähnlich wie einige von Lindner *et al.* [10] beschriebene Carbonylruthenium-Komplexe $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\eta^1\text{-R}_2\text{P-X})(\eta^2\text{-R}_2\text{P-X})]$ ein fluktuierendes Verhalten, das mit einem raschen Haptizitätswechsel der beiden bifunktionellen Phosphanliganden zu erklären ist. Die Koaleszenztemperatur liegt in CDCl_3 bei 10°C ; für den "Auf- und Zuklapp"-Prozess errechnet sich daraus eine freie Aktivierungsenergie [11] von $\Delta G^\ddagger = 50.8 \text{ kJ/mol}$.

4. Fazit

Die wenigen hier vorgestellten, überwiegend zufällig gefundenen Beispiele zeigen, daß es sich lohnt, Reaktionen metallorganischer Verbindungen nicht nur in Lösung, sondern auch in fester Phase durchzuführen. Von Vorteil ist nicht nur die einfache Art der Aufarbeitung, sondern (wie im Fall von **15**) auch die Möglichkeit der Isolierung von Primärprodukten, die bei der Umsetzung in Lösung wegen ihrer Labilität nicht gefaßt werden können. Hervorzuheben ist, daß nicht nur Umlagerungs-, sondern auch Additions- und Eliminierungsreaktionen in Abwesenheit eines Solvens

vollständig ablaufen, was auf weitere Anwendungen hoffen läßt.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_n$ (**1**) [3b], *trans*- $[\text{RhCl}(\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**) [4], *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**4**) [5] und $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ (**13**) [9] wurden nach Literaturangabe hergestellt. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit DTA bestimmt (Du Pont Thermo-Analyzer TA 9000). IR: Perkin-Elmer 1420. NMR: JEOL FX 90 Q und Bruker AMX 400.

5.1. Darstellung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**) durch Feststoffreaktion aus **2**

51 mg (0.10 mmol) **2** werden bei Raumtemperatur in einem Schlenkrohr unter Argon 2 Tage belassen. Dabei ändert sich die Farbe des Feststoffs von gelb nach dunkelgrün. Das erhaltene Produkt wird zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird an Hand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als **3** identifiziert [4]. Ausbeute 48 mg (95%).

5.2. Darstellung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**) durch Feststoffreaktion aus **4**

54 mg (0.10 mmol) **4** werden bei Raumtemperatur in einem Schlenkrohr unter Argon 3 Wochen belassen. Dabei ändert sich die Farbe des Feststoffs von violett nach blaugrün. Das erhaltene Produkt wird zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird an Hand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als **5** identifiziert. Ausbeute 50 mg (96%).

5.3. Darstellung von $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**6**)

Eine Lösung von 122 mg (0.27 mmol für $n = 1$) **1** in 10 ml Pentan wird auf -30°C gekühlt und tropfenweise mit $38 \mu\text{l}$ (0.27 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ versetzt. Es tritt spontan eine Farbänderung von violett nach orangefarben ein. Das Solvens wird sofort im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 2 ml Ether gelöst und zu der Lösung 8 ml Nitromethan gegeben. Durch Anlegen eines schwachen Vakuums wird der Ether bis zur beginnenden Kristallisation abgezogen und die Niederschlagsbildung durch Abkühlen auf -78°C vervollständigt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Niederschlag zweimal mit je 1 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält orangegelbe, sehr luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 115 mg (78%). DTA: exotherme Reaktion bei 46°C . (Gef.: C, 49.34; H, 9.44. $\text{C}_{23}\text{H}_{52}\text{ClP}_2\text{RhSi}$ ber.: C, 49.59; H, 9.41%). IR (CHCl_3): $\nu(\text{RhH})$ 2220, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2035 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 2.84 (m; PCHCH_3); 1.34 und 1.26 (jeweils dvt; N 13.6, J(HH)

7.1 Hz; PCHCH_3); 0.08 (s; SiCH_3); -27.44 (dt; $J(\text{RhH})$ 43.0, $J(\text{PH})$ 12.2 Hz; RhH). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, CDCl_3 , -50°C): δ 49.29 (d, $J(\text{RhP})$ 99.6 Hz).

5.4. Darstellung von $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CSiPh}_3)\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (7)

Eine Lösung von 183 mg (0.40 mmol für $n = 1$) **1** in 10 ml Pentan wird auf -78°C gekühlt und vorsichtig mit einer Lösung von 125 mg (0.44 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CSiPh}_3$ in 2 ml Ether versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man nach wenigen Minuten einen Farbumschlag von violett nach orange-farben und die Bildung eines Niederschlags. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 1 ml kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen orangegelben, sehr luftempfindlichen Feststoff. Ausbeute 221 mg (74%). DTA: exotherme Reaktion bei 43°C. (Gef.: C, 60.83; H, 8.38. $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{ClP}_2\text{RhSi}$ ber.: C, 61.41; H, 7.87%). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2008 cm^{-1} . ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.86–7.20 (m; SiC_6H_5); 2.83 (m; PCHCH_3); 1.27 und 1.20 (jeweils dt; N 13.4, $J(\text{HH})$ 6.8 Hz; PCHCH_3); -27.46 (dt; $J(\text{RhH})$ 43.0, $J(\text{PH})$ 12.6 Hz; RhH). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 49.71 (d; $J(\text{RhP})$ 98.2 Hz).

5.5. Darstellung von $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHSiMe}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (8) in Lösung und in fester Phase

(a) Eine Lösung von 30 mg (0.05 mmol) **6** in 5 ml Hexan wird 2 h auf 40°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf ca. 0.5 ml eingeeengt und das Konzentrat auf -78°C gekühlt. Nach 12 h bilden sich rotviolette, hydrolyseempfindliche Kristalle, die von der überstehenden Lösung getrennt, mit 0.5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 25 mg (83%).

(b) 46 mg (0.08 mmol) **6** werden bei Raumtemperatur in einem Schlenkrohr 1 h belassen. Dabei ändert sich die Farbe des Feststoffs von orangegelb nach rotviolett. Das entstandene Produkt ist laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum analysenrein. Ausbeute 46 mg (100%). Schmp. 93°C. (Gef.: C, 49.82; H, 9.60. $\text{C}_{23}\text{H}_{52}\text{ClP}_2\text{RhSi}$ ber.: C, 49.59; H, 9.41%). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1625 cm^{-1} . ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ 2.93 (m; PCHCH_3); 1.46 (dvt; N 13.4, $J(\text{HH})$ 7.3 Hz; PCHCH_3); 0.21 (s; SiCH_3); -0.39 (dt; $J(\text{RhH})$ 1.8, $J(\text{PH})$ 2.9 Hz; $=\text{CHSiMe}_3$). ^{13}C -NMR (22.5 MHz, C_6D_6): δ 281.78 (dt; $J(\text{RhC})$ 57.6, $J(\text{PC})$ 15.6 Hz; $\text{Rh}=\text{C}$); 88.76 (dt; $J(\text{RhC})$ 16.6, $J(\text{PC})$ 4.9 Hz; $=\text{CHSiMe}_3$); 23.73 (vt; N 19.6 Hz; PCHCH_3); 20.44 (s; PCHCH_3); 0.99 (s; SiCH_3). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ 42.30 (d; $J(\text{RhP})$ 137.7 Hz).

5.6. Darstellung von $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHSiPh}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (9) in Lösung und in fester Phase

(a) Eine Lösung von 155 mg (0.21 mmol) **7** in 5 ml THF wird 1 h auf 40°C erwärmt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 3 ml eingeeengt, und das Konzentrat wird auf -78°C gekühlt. Nach 12 h bilden sich rotviolette, nur mäßig hydrolyseempfindliche Kristalle, die von der überstehenden Lösung getrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 136 mg (88%).

(b) 38 mg (0.05 mmol) **7** werden bei Raumtemperatur in einem Schlenkrohr 24 h belassen. Dabei ändert sich die Farbe des Feststoffs von orangegelb nach rotviolett. Das entstandene Produkt ist laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum analysenrein. Ausbeute 38 mg (100%). Schmp. 96°C (Zers.). (Gef.: C, 61.58; H, 7.88. $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{ClP}_2\text{RhSi}$ ber.: C, 61.41; H, 7.87%). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1615 cm^{-1} . ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ 7.80–7.17 (m; SiC_6H_5); 2.78 (m; PCHCH_3); 1.27 (dvt; N 13.4, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz; PCHCH_3); 0.03 (dt; $J(\text{RhH})$ 1.8, $J(\text{PH})$ 2.9 Hz; $\approx\text{CHSiPh}_3$). ^{13}C -NMR (22.5 MHz, C_6D_6): δ 280.50 (dt; $J(\text{RhC})$ 60.6, $J(\text{PC})$ 14.6 Hz; $\text{Rh}=\text{C}$); 137.12; 135.97; 129.04 und 128.00 (jeweils s; C_6H_5); 85.12 (dt; $J(\text{RhC})$ 16.6, $J(\text{PC})$ 4.9 Hz; $=\text{CHSiPh}_3$); 23.99 (vt; N 17.6 Hz; PCHCH_3); 20.35 (s; PCHCH_3). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ 42.04 (d; $J(\text{RhP})$ 136.3 Hz).

5.7. Darstellung der Komplexe $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (10–12) durch Feststoffreaktion aus **1**

Ein Schlenkrohr gefüllt mit je ca. 60 mg (ca. 0.13 mmol für $n = 1$) **1** wird evakuiert und bei Raumtemperatur mit (a) CO, (b) Ethen und (c) Acetylen belüftet. Mit CO tritt sofort eine Reaktion ein, wie die Farbänderung des Feststoffs von rotviolett nach hellgelb anzeigt. Die Umsetzung mit Ethen ist, erkenntlich an dem Farbwechsel von rotviolett nach orangegelb, nach ca. 12 h beendet. Keine eindeutige Farbänderung ist bei Einwirkung von Acetylen auf **1** zu erkennen. Die nach 48 h aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beweisen, daß an Stelle von **1** die Verbindung **12** ($\text{L} = \text{C}=\text{CH}_2$) vorliegt [2a]. Die mit CO und C_2H_4 erhaltenen Produkte **10** ($\text{L} = \text{CO}$) und **11** ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$) werden an Hand der IR- und ^1H -NMR-Spektren identifiziert [3a]. Ausbeute quantitativ.

5.8. Darstellung von $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\eta^1\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ (15) in fester Phase

Ein Schlenkrohr gefüllt mit 121 mg (0.23 mmol) **13** wird evakuiert und bei Raumtemperatur mit CO belüftet. Nach 3 Tagen ist eine Farbänderung von rosarot nach blaßgelb festzustellen. Die CO-Atmosphäre wird durch Anlegen eines Vakuums entfernt, das Schlenkrohr mit Argon gefüllt und der Feststoff zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man ein blaßgelbes,

mikrokristallines Pulver. Ausbeute 102 mg (80%). (Gef.: C, 41.76; H, 6.94. $C_{19}H_{42}Cl_2O_3P_2Ru$ ber.: C, 41.30; H, 7.66%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1975 cm^{-1} . 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 3.73 (m; CH_2OCH_3); 3.33 (s; OCH_3); 2.59 (m; $PCHCH_3$); 2.45 (m; PCH_2); 1.36 und 1.33 (jeweils dt; N 14.5, $J(HH)$ 7.1 Hz; $PCHCH_3$). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 199.6 (t; $J(PC)$ 12.5 Hz; $RuCO$); 68.3 (s; CH_2OCH_3); 58.4 (s; OCH_3); 24.5 (vt; N 24.0 Hz; $PCHCH_3$); 21.9 (vt; N 20.9 Hz; PCH_2); 18.5 und 18.0 (jeweils s; $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (36.2 MHz, $CDCl_3$, -40°C): δ 52.7 und 22.2 (jeweils d; AB-System; $J(PP)$ 311 Hz).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für großzügig gewährte Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau M.-L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner für NMR-Messungen, Frau A. Burger, Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen, Frau R. Schedl für DTA-Messungen und Herrn Dr. J. Wolf für zahlreiche wertvolle Ratschläge.

Literatur

- Übersichten: (a) M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 197; (b) A.B. Antonova und A.A. Johansson, *Usp. Khim.*, 58 (1989) 1197; (c) H. Werner, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1077; (d) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 40 (1992) 435.
- (a) F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406; (b) H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 722; (c) H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1438.
- (a) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828; (b) Isolierung von 1: H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395; (c) Strukturanalyse von 1: J. Haas, *Dissertation Universität Kaiserslautern*, 1990.
- T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Organometallics*, 11 (1992) 4156.
- T. Rappert und H. Werner, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 669.
- (a) D. Schneider und H. Werner, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 710; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 700; (b) für weitere Einzelheiten siehe: D. Schneider, *Dissertation Universität Würzburg*, 1992.
- (a) A.R. Siedle und R.A. Newark, *Organometallics*, 8 (1989) 1442; (b) A.R. Siedle und R.A. Newark, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2058; (c) A.R. Siedle, R.A. Newark, M.R.V. Sahyun, P.A. Lyon, S.L. Hunt und R.P. Skarjune, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8346.
- (a) C. Bianchini, M. Peruzzini und F. Zanobini, *Organometallics*, 10 (1991) 3415; (b) C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Vacca und F. Zanobini, *Organometallics*, 10 (1991) 3697; (c) C. Bianchini, C. Mealli, M. Peruzzini und F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 5905.
- H. Werner, A. Stark, M. Schulz und J. Wolf, *Organometallics*, 11 (1992) 1126.
- (a) E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert und P. Wegner, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1621; (b) E. Lindner und B. Karle, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1469.
- F. Friebohn, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH-Verlag, Weinheim, 1988.