

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe XXX^{*}.Reaktionen von Acetato- und Trifluoracetato-Rhodium(I)-Komplexen mit 1-Alkinen: Ein Beispiel für die Balance zwischen isomeren π -Alkin-, Alkynyl(hydrido)- und Vinyliden-MetallverbindungenMartin Schäfer, Justin Wolf, Helmut Werner^{*}

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

Eingegangen den 14. März 1994

Abstract

The rhodium complex $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**) reacts with 1-alkynes at -20°C in pentane to give either four-coordinate alkynerhodium(I) or six-coordinate alkynyl(hydrido)rhodium(III) derivatives. On heating, both types of complexes, $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**6–8**) and $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CR})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**9,10**), rearrange to give the isomeric vinylidene-rhodium(I) compounds $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**11–14**). Analogous acetatorhodium(I) and -rhodium(III) complexes, $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**16,17**), $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CR})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**18,19**) and $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**23,24**) were prepared via similar routes. Compound **18** ($\text{R} = \text{Ph}$) reacts with CO at -78°C to give $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**20**) which at room temperature loses $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ to yield $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**21**). The dihydrido complexes $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**4,5**) have also been used as starting materials for the synthesis of alkynyl(hydrido)rhodium(III) and vinylidenerhodium(I) derivatives. From compound **5** ($\text{R} = \text{CH}_3$) and $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$), the alkynyl(ethene) complexes $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**29,30**) have been prepared. The related four-coordinate alkynyl(vinylidene)rhodium(I) compounds $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**33,34**) were obtained from $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**17**) as well as $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**18**) and $\text{HC}\equiv\text{CR}$ in presence of base. The unusual alkynyl(vinyl)rhodium(III) complex **32** is accessible along four routes, from **33** ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$) or from one of the isomers **17, 26, 28** and $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$.

Zusammenfassung

Der Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**) reagiert mit 1-Alkinen in Pentan bei -20°C entweder zu vierfach koordinierten Alkinrhodium(I)- oder sechsfach koordinierten Alkynyl(hydrido)rhodium(III)-Derivaten. Beim Erwärmen gehen die Vertreter der beiden Komplex Typen $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**6–8**) und $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CR})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**9,10**) eine Umlagerung zu den isomeren Vinylidenerhodium(I)-Verbindungen $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**11–14**) ein. Die analogen Acetatorhodium(I)- und -rhodium(III)-Komplexe $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**16,17**), $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CR})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**18,19**) und $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**23,24**) sind auf ähnlichen Wegen erhältlich. Die Verbindung **18** ($\text{R} = \text{Ph}$) reagiert bei -78°C mit CO zu dem oktaedrischen Komplex $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**20**), der bei Raumtemperatur unter Abspaltung von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**21**) bildet. Die Dihydrido-Komplexe $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**4,5**) können ebenfalls als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Alkynyl(hydrido)rhodium(III)- und Vinylidenerhodium(I)-Verbindungen eingesetzt werden. Ausgehend von **5** ($\text{R} = \text{CH}_3$) und $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) sind die Alkynyl(ethen)-Komplexe $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**29,30**) zugänglich. Die vergleichbaren vierfach koordinierten Alkynyl(vinylidene)rhodium(I)-Verbindungen $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**33,34**) werden entweder aus

^{*} Für XXIX Mitteilung siehe H. Werner, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf und N. Mahr, *Organometallics*, 13 (1994) 2721.

^{*} Corresponding author.

trans-[Rh(η^1 -O₂CCH₃)(HC≡CCO₂Me)(PiPr₃)₂] (17) oder [RhH(C≡CPh)(η^2 -O₂CCH₃)(PiPr₃)₂] (18) und HC≡CR bei Gegenwart einer Base erhalten. Der ungewöhnliche Alkynyl(vinyl)rhodium(III)-Komplex 32 entsteht auf vier verschiedenen Routen, und zwar entweder ausgehend von 33 (R = CO₂Me) oder von einem der Isomere 17, 26, 28 und HC≡CCO₂Me.

Keywords: Vinylidene complexes; Alkynyl(hydrido) complexes; Isomerization; Alkyne complexes; Rhodium; Acetato complexes

1. Einleitung

Auf der Suche nach reaktiven Bis(triisopropylphosphan)rhodium-Komplexen, die nicht wie [RhCl(PiPr₃)₂] (1) eine bei Folgereaktionen teilweise hinderliche Rh–Cl-Bindung enthalten, hatten wir kürzlich aus 1 die entsprechenden π -Allyl- und π -Benzyl-Verbindungen [Rh(η^3 -C₃H₄R)(PiPr₃)₂] (R = H, Me, Ph) bzw. [Rh(η^3 -CH₂C₆H₄R)(PiPr₃)₂] (R = H, Me) synthetisiert [1,2]. Aus diesen sind durch Umsetzung mit Carbonsäuren RCO₂H die im Gegensatz zu [Rh-(C₂H₄)₂(μ -O₂CCH₃)₂] [3] monomeren Carboxylato-Komplexe [Rh(η^2 -O₂CR)(PiPr₃)₂] zugänglich, von denen diejenigen mit R = CF₃ und CH₃ sehr bereitwillig mit CO, C₂H₄, O₂ und H₂ (siehe Schema 1) unter Addition reagieren [4]. Die Beobachtung, daß [Rh(η^2 -O₂CCF₃)(PiPr₃)₂] (2) auch mit Trifluoressigsäure eine Reaktion eingeht, bei der die Rhodium(III)-Verbindung [RhH(O₂CCF₃)₂(PiPr₃)₂] entsteht, brachte uns auf die Idee, die Komplexe 2 und [Rh(η^2 -O₂CCH₃)(PiPr₃)₂] (3) ebenfalls mit aciden 1-Alkinen umzusetzen. Wie wir nachfolgend zeigen, sind ausgehend von 2 und 3 sowohl Alkin- und Alkynyl(hydrido)- als auch Vinyliden-Rhodium-Verbindungen erhältlich, wobei es für die Stabilisierung der jeweiligen Isomere wichtig ist, daß der Carboxylatligand die Fähigkeit zur einzähnigen und zweizähnigen Koordination besitzt. Einige Ergebnisse dieser Arbeiten sind in einer Kurzmitteilung erwähnt [1].

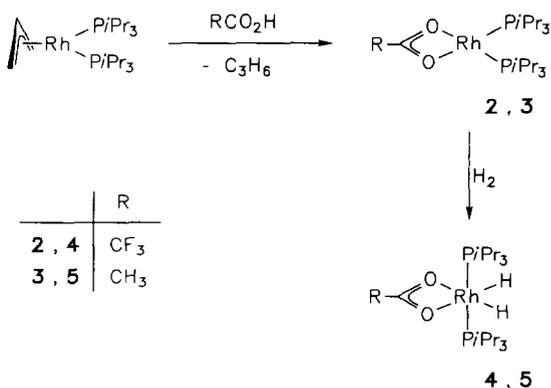
2. Reaktionen des Trifluoressigsäure-Komplexes [Rh(η^2 -O₂CCF₃)(PiPr₃)₂] (2) mit 1-Alkinen

Der Komplex 2, der sich bereits bei den Umsetzungen mit CO, C₂H₄, H₂, O₂ als reaktiver im Vergleich zur analogen Acetato-Verbindung 3 erwiesen hatte, reagiert mit Acetylen, Phenylacetylen und Propiolsäuremethylester bereits bei –20°C, was an der spontanen Farbänderung der Reaktionslösung von Rotviolett nach Gelb zu erkennen ist. Nach Abziehen des Solvens erhält man gelbe, kristalline Feststoffe, die nur mäßig oxidationsempfindlich sind und laut Elementaranalyse 1:1-Addukte von 2 und HC≡CR darstellen. Aufgrund der Lage der C≡C-Valenz- und der asymmetrischen OCO-Valenzschwingung in den IR-Spektren besteht kein Zweifel, daß es sich bei den Verbindungen 6–8 (siehe Schema 2) um Alkin-Kom-

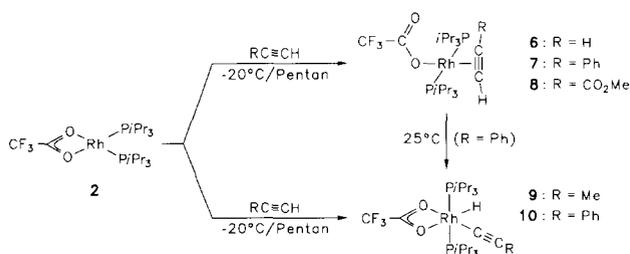
plexe handelt, in denen der Trifluoressigsäureligand nur einzähnig gebunden ist.

Zu einem anderen Ergebnis führt die Umsetzung von 2 mit Propin. Es tritt zwar auch hier ein rascher Farbwechsel von Rotviolett nach Gelb ein, doch bei dem isolierten Produkt handelt es sich nicht um den Alkin-Komplex [Rh(η^1 -O₂CCF₃)(HC≡CMe)(PiPr₃)₂], sondern um die isomere Alkynyl(hydrido)-Verbindung 9. Den dazu analogen Komplex 10 erhält man durch thermische Umlagerung von 7 in Benzol bei Raumtemperatur. Charakteristisches Merkmal in den ¹H-NMR-Spektren von 9 und 10 ist das Signal des Hydridliganden im Hochfeldbereich bei δ –23.6 bzw. –23.0 ppm, das durch Rhodium- und Phosphorkopplungen in ein Dublett-von-Tripletts aufgespalten ist.

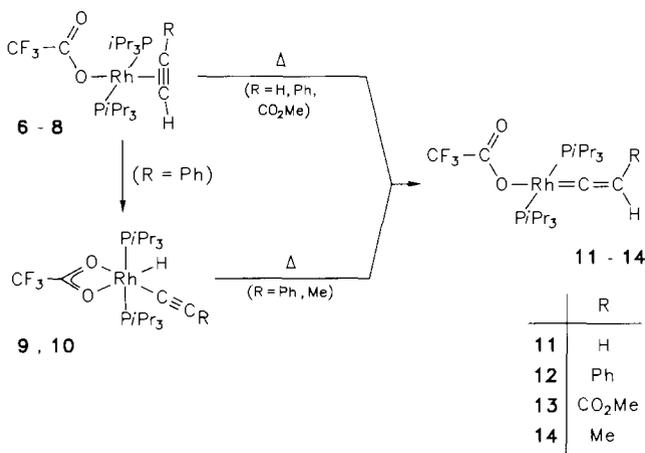
Interessanterweise sind nicht nur die Alkin- sondern auch die Alkynyl(hydrido)-Komplexe in Lösung labil und lagern sich in Benzol zum Teil ziemlich rasch in die entsprechenden Vinyliden-Isomere 11–14 um (Schema 3). Lediglich bei der Reaktion von 8 zu 13 und bei der Umlagerung von 9 zu 14 ist ein Erwärmen auf 40–50°C erforderlich. Die Verbindungen 11–14 sind ebenso wie die entsprechenden Chloro-Komplexe *trans*-[RhCl(=C=CHR)(PiPr₃)₂] [5,6] tiefgefärbige kristalline Festkörper, die sich außer in Pentan in anderen organischen Solventien gut bis sehr gut lösen. In den ¹³C-NMR-Spektren von 11–14 erscheint das Signal des Vinyliden-C _{α} -Atoms mit der für Carben-C-Atome typischen Tieffeldverschiebung [7] bei δ 300 ppm, während die Resonanz des C _{β} -Atoms bei δ 90–110 ppm auftritt. Die Rh–C- und P–C-Kopplungskonstanten beider Signale unterscheiden sich nur wenig von denen der Chloro-Analoga [5,6], was auf einen



Schema 1.



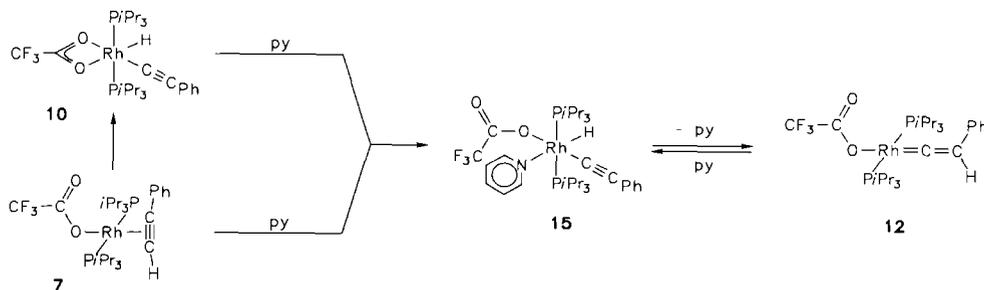
Schema 2.



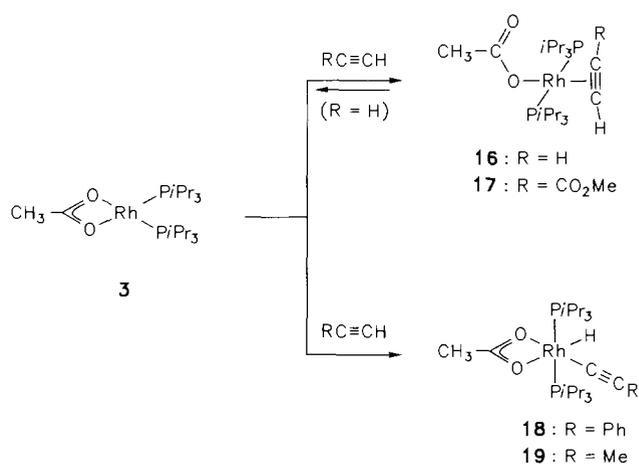
Schema 3.

vergleichbaren *trans*-Einfluß des anionischen Liganden X⁻ auf die Rh=C=CHR-Bindungseinheit hinweist. In bezug auf die Struktur der Komplexe **11–14** in Lösung sollte erwähnt werden, daß die für eine starre Anordnung zu erwartende Diastereotopie der PiPr₃-Methylprotonen weder in den ¹H- noch in den ¹³C-NMR-Spektren zu beobachten ist, was auf eine sehr rasche Rotation des Vinylidenliganden um die Rh–C–C-Achse schließen läßt.

Durch Umsetzung mit Pyridin kann man die Chelatbindung zwischen Metall und Trifluoracetat einseitig öffnen und, wie exemplarisch mit **10** gezeigt wurde (siehe Schema 4), die oktaedrische Verbindung **15** mit sechs einzähnigen Liganden darstellen. Das gleiche Produkt erhält man aus dem Alkin-Komplex **7** und erstaunlicherweise auch aus der Vinylidenverbindung



Schema 4.



Schema 5.

12. Die zuletzt genannte Reaktion ist reversibel, so daß beim Rühren einer Benzollösung von **15** in Abwesenheit von überschüssigem Pyridin wieder **12** entsteht. Der Pyridin-Komplex **15** ist ein farbloser Feststoff, der in seinen Eigenschaften (Löslichkeit, Stabilität an Luft) an andere Rhodium(III)-Verbindungen des Typs [RhHX(C≡CR)(py)(PiPr₃)₂] erinnert [8].

3. Reaktionen des Acetato-Komplexes [Rh(η²-O₂C-CH₃)(PiPr₃)₂] (3) mit 1-Alkinen

Die im Vergleich zu **2** deutlich stabilere Chelatbindung des Carboxylato-Liganden in **3** zeigt sich nicht nur im Verhalten dieses Komplexes gegenüber H₂, O₂ etc. [4], sondern auch gegenüber 1-Alkinen. Es findet zwar bei Einwirkung von Acetylen oder Propiolsäuremethylester auf Lösungen von **3** in Pentan bereits bei -40°C eine Reaktion statt, bei der unter Spaltung einer Rh–O-Bindung die Komplexe **16** und **17** (Schema 5) entstehen, jedoch sind diese Verbindungen sowohl in Festsubstanz als auch in Lösung wesentlich labiler als die entsprechenden Trifluoracetato-Derivate **6** und **8**. Die Labilität ist allerdings nicht auf eine rasche Isomerisierung zu den Alkinyl(hydrido)- oder Vinyliden-Komplexen, sondern vor allem auf die leichte Ab-

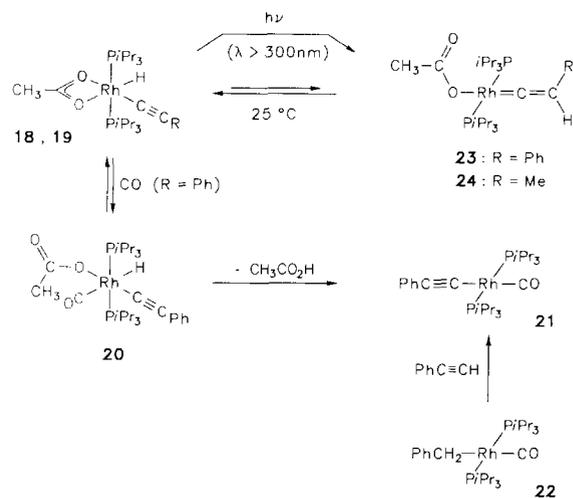
spaltung des Alkinliganden zurückzuführen. Bei Anlegen eines Vakuums an Lösungen von **16** wird das leicht flüchtige Acetylen vollständig aus der Koordinationssphäre des Metalls entfernt und man erhält quantitativ die Ausgangsverbindung **3** zurück.

Die Komplexe **16** und **17** sind gelbe, thermisch wenig belastbare Feststoffe, die sich bereits bei 37°C (**16**) bzw. 56°C (**17**) zersetzen. Die aufgrund ihrer Empfindlichkeit bei tiefen Temperaturen aufgenommenen ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen die für quadratisch-planare Rhodium(I)-Verbindungen mit *trans*-ständigen *PiPr*₃-Liganden erwarteten Signale. Die Lage und Aufspaltung der Resonanzen der Alkinprotonen unterscheiden sich nur wenig von denen der Trifluoracetato-Komplexe **6** und **8** und bedürfen daher keiner weiteren Diskussion.

Im Unterschied zu Acetylen und Propiolsäuremethylester reagieren weder Phenylacetylen noch Propin bei tiefen Temperaturen mit **3** in Pentan. Erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur verfärben sich die Reaktionslösungen von Rot nach Gelbbraun und man kann schließlich einen hellgelben (R = Ph) bzw. farblosen (R = Me) Feststoff isolieren. Wie die NMR-Spektren zeigen, handelt es sich dabei um die Alkinyl(hydrido)rhodium(III)-Verbindungen **18** und **19**, die vermutlich über die isomeren Alkin-Komplexe *trans*-[Rh(η¹-O₂CCH₃)(HC≡CR)(*PiPr*₃)₂] (R = Ph, Me) durch intramolekulare oxidative Addition entstehen. Aussagekräftig im Hinblick auf die Struktur sind neben den NMR- auch die IR-Spektren, in denen außer den erwarteten Banden für die Rh–H- und die C≡C-Valenzschwingungen eine Absorption für die asymmetrische OCO-Schwingung bei 1525 cm⁻¹ (**18**) bzw. 1555 cm⁻¹ (**19**), d.h. in dem für chelatartig gebundene Acetatgruppen typischen Bereich [9] erscheint.

Überraschend ist das Verhalten der in fester Form stabilen Komplexe **18** und **19** in Lösung. Bei Raumtemperatur tritt nur eine sehr langsame Farbänderung von Gelb nach Rot ein, die nicht auf eine vollständige Isomerisierung zu den entsprechenden Vinylidenverbindungen schließen läßt. Tatsächlich zeigen die nach mehreren Tagen aufgenommenen ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren, daß ein Substanzgemisch vorliegt, in dem die Komplexe **23** und **24** (siehe Schema 6) nur zu ca. 10% (R = Ph) bzw. 30% (R = Me) enthalten sind. Neben den als Hauptanteil vorhandenen Alkinyl(hydrido)-Verbindungen **18** und **19** sind geringe Mengen des Acetato-Komplexes **3** nachweisbar. Bei dem Versuch, durch stufenweise Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40°C, 60°C und 80°C eine vollständige Umlagerung von **18** und **19** in **23** bzw. **24** zu erreichen, tritt rasche Zersetzung ein.

Die Synthese der Vinyliden-Komplexe **23** und **24** gelingt auch nicht durch Umsetzung von **18** bzw. **19** mit Pyridin. Selbst mehrtägiges Rühren einer Benzollösung von **18** mit überschüssigem Pyridin führt nicht zu einer



Schema 6.

Öffnung der Metall-Chelat-Bindung. Dies ist erst durch Einwirkung von CO möglich, wobei allerdings bei –60°C gearbeitet werden muß. Versuche, die durch Tieftemperatur-NMR-Spektren charakterisierte Verbindung **20** durch Abdestillieren des Solvens im Vakuum zu isolieren, liefern aufgrund der Reversibilität der Adduktbildung nur die Ausgangssubstanz **18** zurück. Die Darstellung von **20** gelingt durch Feststoffreaktion von feinpulvrigem **18** mit CO bei –78°C. Der gebildete Alkinyl(carbonyl)hydrido-Komplex ist auch in fester Form nur unter CO-Atmosphäre stabil, so daß bisher noch keine zufriedenstellenden Analysenwerte erhalten werden konnten. Aufgrund der spektroskopischen Daten besteht jedoch an dem in Schema 6 angegebenen Strukturvorschlag kein Zweifel.

Bemerkenswerterweise ist die Verbindung **20** in Lösung, selbst in Gegenwart von überschüssigem CO, nicht haltbar und reagiert unter Abspaltung von Essigsäure zu dem quadratisch-planaren Komplex *trans*-[Rh(C≡CPh)(CO)(*PiPr*₃)₂] (**21**). Dieser ist ebenfalls aus der σ -Benzyl-Verbindung **22** [2] und Phenylacetylen in Pentan bei Raumtemperatur erhältlich. Außerdem entsteht dabei Toluol. Der Alkinyl(carbonyl)rhodium(I)-Komplex **21** ist ein hellgelber, luftstabiler Feststoff, der IR-spektroskopisch durch intensive Banden für die C≡C- und CO-Valenzschwingung bei 2080 bzw. 1945 cm⁻¹ und ¹³C-NMR-spektroskopisch durch zwei Signale im Tieffeldbereich bei δ 125 und 120 ppm für die Alkinyl-Kohlenstoffatome charakterisiert ist.

Die durch thermische Umlagerung von **18** und **19** nicht in reiner Form zugänglichen Vinyliden-Komplexe **23** und **24** können durch Bestrahlung verdünnter Lösungen der isomeren Alkinyl(hydrido)-Verbindungen in Pentan bei –20°C dargestellt werden. Nach Tieftemperatur-Kristallisation erhält man die zu **12** und **14** analogen Komplexe **23** und **24** als violette, luftstabile Feststoffe mit einer Ausbeute von ca. 50%.

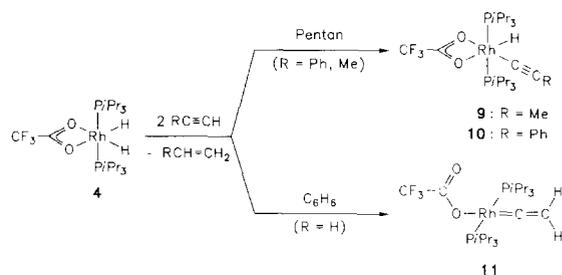
Kontrolliert man den Reaktionsverlauf ^{31}P -NMR-spektroskopisch, so erkennt man, daß neben der Isomerisierung auch teilweise Zersetzung stattfindet.

Im Unterschied zu den Chloro- und Trifluoroacetato-Komplexen $\text{trans}[\text{RhX}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{O}_2\text{CCF}_3$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) sind die strukturell sehr ähnlichen Verbindungen **23** und **24** bei Raumtemperatur nicht stabil und reagieren langsam zu den Alkynyl(hydrido)rhodium(III)-Isomeren **18** und **19** zurück. Dabei stellt sich nach einigen Stunden in Benzol- oder Toluol-Lösung das gleiche Edukt/Produkt-Verhältnis ein, wie bei der thermischen Umlagerung von **18** bzw. **19** in **23** bzw. **24**. Auffällig ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reomerisierung von der Konzentration. Während z.B. sehr verdünnte Lösungen von **23** (ca. 5×10^{-2} M) in Benzol relativ stabil sind und selbst nach 10 Stunden bei 25°C der Phenylvinyliden-Komplex **23** nur zu ca. 10% zu der Alkynyl(hydrido)-Verbindung **18** isomerisiert, erreicht man bei einer zehnmal höheren Konzentration das Gleichgewichtsverhältnis von **23**/**18** = 10/90 bereits nach ca. 2 Stunden. Für die Umlagerung von **24** in **19** ist die Situation sehr ähnlich; in diesem Fall erhält man bei Verwendung einer 0.2 M-Lösung des Methylvinyliden-Komplexes die Gleichgewichtseinstellung von **24**/**19** = 30/70 nach ca. einem Tag.

4. Reaktionen der Dihydridorhodium(III)-Komplexe **4** und **5** mit 1-Alkinen

Da Alkynyl(hydrido)metall-Verbindungen eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von 1-Alkinen in Vinylidene und außerdem — wie unten gezeigt — bei Insertionsreaktionen spielen, suchten wir noch nach einer anderen Darstellungsmethode für diese Komplexe. Sowohl wir [10,11] als auch Bianchini et al. [12] hatten schon früher gefunden, daß Dihydridometall-Verbindungen als Ausgangssubstanzen für die Synthese von Iridium- und Rhodiumkomplexen mit der Baueinheit $\text{MH}(\text{C}\equiv\text{CR})$ geeignet sind.

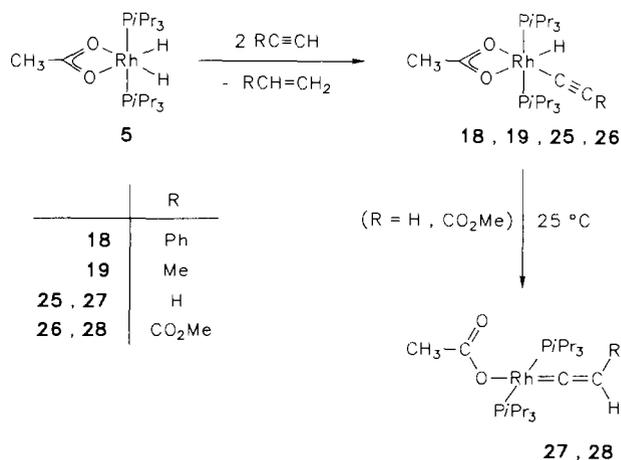
Bei Zugabe einer äquimolaren Menge von Phenylacetylen zu einer Lösung von **4** (siehe Schema 1) in Pentan bildet sich nur zu etwa 50% das gewünschte Produkt **10**. Außer dem Edukt **4** läßt sich in dem Reaktionsgemisch Styrol nachweisen. Bei der Umsetzung von **4** mit zwei Äquivalenten $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ werden dagegen quantitativ der Alkynyl(hydrido)-Komplex **10** und $\text{CH}_2=\text{CHPh}$ gebildet. Ganz analog verläuft die Reaktion von **4** mit Propin, bei der neben **9** auch Propen entsteht. Die Umsetzung von **4** mit Acetylen führt im Unterschied dazu nicht zu $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CH})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$, sondern zu der isomeren Vinylidenrhodium(I)-Verbindung **11**. Als weiteres Produkt ist hierbei Ethen nachweisbar. Hinsichtlich des Mechanismus der in Schema 7 zusammengefaßten Reaktionen



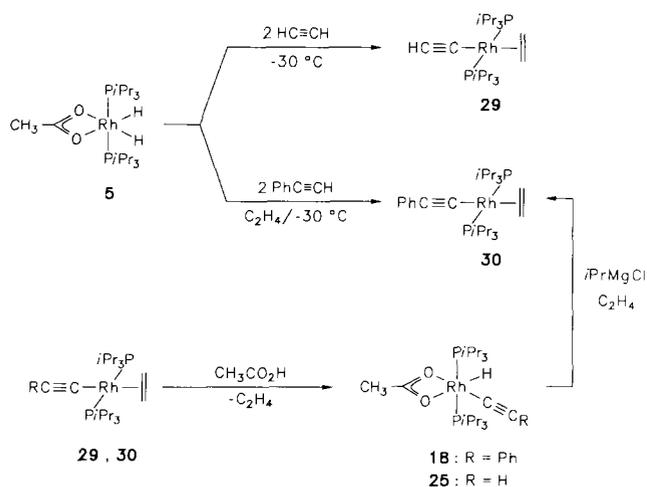
Schema 7.

nehmen wir an, daß zuerst aus **4** und $\text{HC}\equiv\text{CR}$ durch Insertion eine Hydrido(vinyl)rhodium(III)-Zwischenstufe entsteht, die mit einem zweiten Alkinmolekül unter Abspaltung des Olefins $\text{CH}_2=\text{CHR}$ zu $\text{trans}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ reagiert. Daraus bildet sich dann durch intramolekulare oxidative Addition der Alkynyl(hydrido)- und für $\text{R}=\text{H}$ schließlich der Vinyliden-Komplex.

Im Gegensatz zu den Reaktionen von **4** mit 1-Alkinen führen im Fall der strukturalogenen Acetato-Verbindung **5** nicht nur die Umsetzungen mit Phenylacetylen und Propin, sondern auch diejenigen mit Acetylen und Propiolsäuremethylester zu den entsprechenden oktaedrischen Alkynyl(hydrido)-Verbindungen **18**, **19**, **25**, und **26** (Schema 8). Während **25** ebenso wie **18** und **19** ein farbloser, wenig luftempfindlicher Feststoff ist, ließ sich der Komplex **26** bisher nur als Öl isolieren; er wurde IR- sowie ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Typisch ist in den NMR-Spektren aller aus **5** entstehenden Verbindungen **18**, **19**, **25**, und **26** das Hydridsignal im Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums bei $\delta -21$ bis -22 ppm sowie die zu einem Dublett aufgesplante Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta 46$ bis 48 ppm, deren $\text{Rh}-\text{P}$ -Kopplungskonstante mit 100 Hz deutlich kleiner als diejenige des Dubletts in den Spektren der



Schema 8.

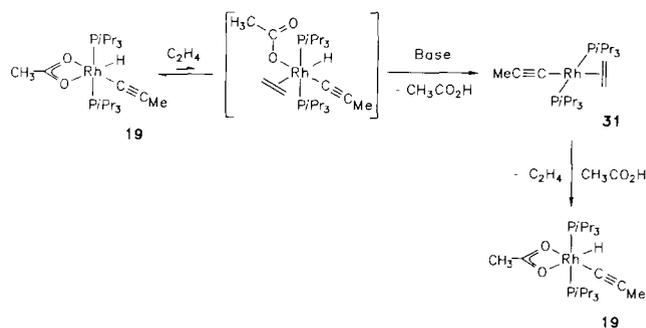


Scheme 9.

quadratisch-planaren Vinylidenkomplexe (ca. 140 Hz) ist.

Die Verbindungen **25** und **26** lagern sich im Unterschied zu **18** und **19** bereits bei Raumtemperatur in Benzol oder Aceton in die Isomere **27** und **28** um. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die stark differierende Umlagerungsgeschwindigkeit (sie ist in Benzol für **26** wesentlich größer als für **25**) könnte auf den Mesomerieeffekt der Estergruppierung und der dadurch begünstigten Bildung eines polaren Übergangszustandes [13] zurückzuführen sein.

Da bei der Zugabe von 1-Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}$ zu Lösungen von **5** spontan eine Farbänderung nach Orange eintritt, die danach langsam nach Gelb umschlägt, haben wir versucht, die primär gebildete Zwischenstufe zu isolieren. Leitet man zu diesem Zweck einige Minuten Acetylen in eine auf -30°C gekühlte Lösung von **5** in Aceton oder Pentan, so kristallisiert recht bald ein leuchtend orangefarbener Feststoff aus. Die analytischen und spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich dabei um den Alkynyl(ethen)-Komplex **29** (Schema 9) handelt. Als zweites Produkt entsteht Essigsäure, was bereits an dem Geruch der Reaktionslösung zu erkennen ist. Setzt man analog Phenylacetylen mit **5** in Aceton bei -30°C um, so bildet sich zwar vermutlich der erwartete Styrol-Komplex $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CH}_2=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$, der aber offensichtlich labil ist und sich nicht fassen läßt. Dagegen gelingt die Isolierung der zu **29** analogen Phenylalkynyl-Verbindung **30**, wenn die Reaktion von **5** mit $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ bei tiefer Temperatur unter Ethenatmosphäre durchgeführt wird. Eine zweite Darstellungsmethode für **30** ist die Umsetzung von **18** mit einem Überschuß $i\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ in Ether bei -20°C in Gegenwart von Ethen. (Wird **18** in Gegenwart von Ethen mit einem Äquivalent $i\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ umgesetzt, so entsteht durch Acetat-Chlorid-Austausch der schon früher [8a] von uns beschriebene Komplex $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$). Die hierbei ebenso wie bei



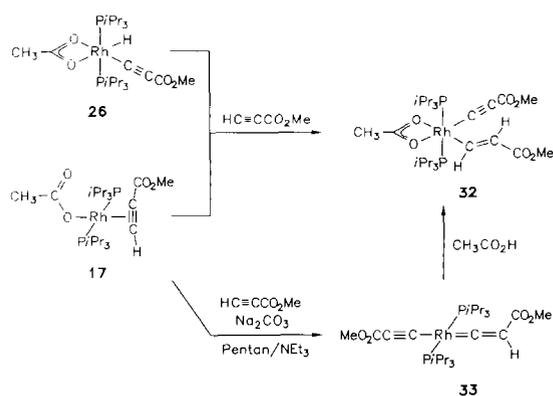
Scheme 10.

der Bildung von **29** erfolgende Abspaltung von Essigsäure ist reversibel, so daß aus den Ethen-Komplexen durch Zugabe einer äquimolaren Menge $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ die Alkynyl(hydrido)rhodium(III)-Verbindungen **18** und **25** wieder entstehen (Schema 9).

Der relativ stabile Komplex **19** reagiert auch bei längerem Rühren unter Ethen nicht unter Eliminierung von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CMe})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**31**). Zur Herstellung dieser Verbindung ist es daher notwendig, in Gegenwart einer starken Base wie $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ oder eines Grignardreagenz zu arbeiten. Die Ausbeute an **31** beträgt allerdings auch dann nicht mehr als 50–60%, was vermutlich auf Nebenreaktionen der postulierten oktaedrischen Zwischenstufe $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CMe})(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (siehe Schema 10) zurückzuführen ist.

5. Folgereaktionen der Acetato(alkin)- und Acetato(alkinyl)hydrido-Komplexe mit 1-Alkinen

Die aus **3** bzw. **5** erhaltenen Komplexe **17** und **26** mit der Baueinheit $\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})$ bzw. $\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})$ sind in Gegenwart von Propiolsäuremethylester nicht stabil und reagieren bei Raumtemperatur in Pentan mit einem weiteren Molekül $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ zu der oktaedrischen Rhodium(III)-Verbindung **32** (Schema 11). Das Vorliegen eines CO_2Me -substituier-



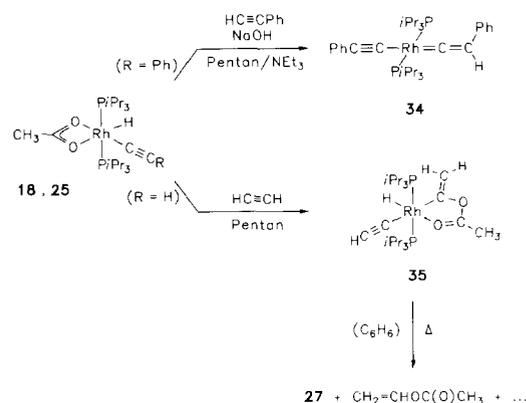
Scheme 11.

ten Vinyliganden wird vor allem durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt. Dieses zeigt für die an den C_α - und C_β -Atomen der $\text{Rh-CH=CHCO}_2\text{Me}$ -Einheit gebundenen Protonen zwei Signale bei δ 9.57 und 6.67 ppm, die durch H–H-, Rh–H- und P–H-Kopplungen zu Dubletts-von-Dubletts-von-Tripletts aufgespalten sind. Die Kopplungskonstante $^3J(\text{HH})$ von 14.8 Hz spricht dafür, daß die Vinylprotonen *trans*-ständig sind.

Verfolgt man den Verlauf der Reaktion von **17** und **26** mit $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ NMR-spektroskopisch, so kann man erkennen, daß in der Anfangsphase außer **32** als Hauptkomponente eine weitere Verbindung vorliegt, deren Konzentration ständig abnimmt. Nach ca. 30 min ist nur noch der Komplex **32** nachweisbar. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Zwischenstufe lassen darauf schließen, daß es sich hierbei um die Acetat-freie Verbindung **33** (siehe Schema 11) handelt. Ihre Isolierung gelingt, wenn der in situ erzeugte Alkin-Komplex **17** mit $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ bei -40°C in einem 1/1-Gemisch aus Pentan und NEt_3 in Gegenwart von überschüssigem wasserfreiem Na_2CO_3 umgesetzt wird. Die beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur eintretende Farbänderung von Orange nach Dunkelblau zeigt die Bildung des Vinyliden-derivats an. Man erhält **33** in Form eines blauschwarzen feinkristallinen Feststoffs, der thermisch ähnlich stabil wie die entsprechende Chloro-Verbindung *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [6] ist und dessen Eigenschaften sich auch sonst wenig von dieser unterscheiden. Die Verbindung **33** reagiert erwartungsgemäß sehr bereitwillig mit Essigsäure und liefert quantitativ den Alkinyl(vinyl)rhodium(III)-Komplex **32**.

Ähnlich wie **26** ist auch die strukturanaloge Verbindung **18** zu einer Folgereaktion mit dem für ihre Darstellung verwendeten 1-Alkin befähigt. Setzt man **18** mit $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ in Pentan/ NEt_3 in Anwesenheit von NaOH um, so beobachtet man eine langsame Farbänderung von Gelb nach Blaugrün, und es läßt sich aus der Reaktionslösung der Alkinyl(vinyliden)-Komplex **34** (siehe Schema 12) isolieren. Die Zusammensetzung der in Substanz stabilen, in Lösung dagegen nur wenige Stunden unzersetzt haltbaren Verbindung ist durch die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten belegt. Charakteristisch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **34** sind im Tieffeldbereich vier Signale für die Kohlenstoffatome der linearen $\text{C}\equiv\text{C-Rh=C=C}$ -Gruppierung, von denen drei durch Rh–C- und P–C-Kopplungen zu Dubletts-von-Tripletts und eines (das des $\text{Rh}\equiv\text{C}$ -Atoms) durch Rh–C-Kopplung in ein Dublett aufgespalten sind. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **34** zeigt eine Dublett-Resonanz bei δ 46.8 ppm mit der für Verbindungen des Typs *trans*- $[\text{RhX}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [5,6] typischen Rh–P-Kopplungskonstante von ca. 140 Hz.

Einen anderen Verlauf als die Umsetzung von **18** mit $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ nimmt die Reaktion des Ethinyl-



Schema 12.

(hydrido)-Komplexes **25** mit Acetylen. Man beobachtet zunächst nur eine langsame Verfärbung des Reaktionsgemisches von Hellgelb nach Gelbbraun und die Bildung geringer Mengen eines violetten Niederschlags, bei dem es sich wahrscheinlich um Polyacetylen handelt. Aus der nach 4 h Rühren erhaltenen Lösung wird nach Abziehen des Solvens ein Substanzgemisch isoliert, das neben dem erwarteten, äußerst labilen Insertionsprodukt $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^2\text{-O}_2\text{C-CH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ als Hauptkomponente den Vinylster-Komplex **35** enthält. Der in Schema 12 angegebene Strukturvorschlag stützt sich sowohl auf die IR- als auch auf die NMR-Spektren, die klar darauf hinweisen, daß in **35** ebenso wie in **25** das Strukturelement $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ vorliegt. Für die chelatartige Koordination der Vinylestergruppierung spricht die OCO-Schwingung im IR-Spektrum bei 1640 cm^{-1} und die für das Metall-gebundene Kohlenstoffatom gefundene ^{13}C -Resonanz bei 198 ppm, die bei höherem Feld als das Signal für $\text{Rh}=\text{C}=\text{CHR}$ und bei niedrigerem Feld als das Signal für $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{CR}$ von **34** auftritt. Im Spektrum der von uns [14] kürzlich synthetisierten Cyclopentadienylruthenium-Verbindung mit $-\text{C}(\text{=CH-CO}_2\text{Me})\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O}$ als Chelatligand erscheint die Resonanz des Ru–C-Atoms bei δ 225 ppm. Die *trans*-Anordnung von Vinyl- und Alkinyl-Einheit in **35** wird durch ein ^1H -off-resonance- ^{13}C -NMR-Spektrum [15] bestätigt, welches zeigt, daß die Werte der reduzierten $^2J(\text{CH})$ -Kopplungskonstanten des Rh–H-Atoms mit den C_α -Atomen der beiden Organylliganden in einer vergleichbaren Größenordnung (5.9 und 4.4 Hz) liegen. Bei einer *cis*-Stellung dieser Gruppen wären aufgrund der linearen Anordnung H–Rh– C_α für einen der beiden Liganden deutlich unterschiedliche Werte für $^2J(\text{CH})_{\text{red}}$ zu erwarten [15].

Die Rh–O-Bindung in **35** ist erstaunlich stabil, so daß selbst bei mehrstündiger Einwirkung von CO keine Öffnung des Chelatrings eintritt. Im Gegensatz dazu ist die C_α -O-Bindung des Vinylesterliganden labil. Der Komplex **35** zersetzt sich daher in Benzol bei

Raumtemperatur innerhalb einer Woche unter Bildung eines Produktgemisches, das neben $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$ und mehreren nicht identifizierbaren Substanzen die Vinyliden-Verbindung **27** im Verhältnis von ca. 1/1 zu Vinylacetat enthält. Die Frage, wie die Bildung von **35** mechanistisch verläuft, läßt sich nur vage beantworten. Vermutlich entsteht nach Anlagerung von Acetylen an das Rhodium und anschließender Umlagerung intermediär eine Zwischenstufe mit *cis*-ständiger Vinyliden- und Acetato-Gruppierung, die unter nucleophilem Angriff des freien Acetat-Sauerstoffatoms am C_α -Atom der $\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit zu dem Chelat-Fünfring reagiert. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wurde auch bei der Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}\{\text{C}(\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})\text{OC}(\text{CH}_3)\text{O}\}(\text{PPh}_3)]$ postuliert [14].

6. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**2**), $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**3**), $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**4**), $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**5**) und $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**22**) wurden nach Literaturangaben hergestellt [2,4]. Die Alkine waren Handelsprodukte der Firmen ABCR und Aldrich. Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte durch DTA. NMR: Varian T 60, Varian EM 360 L, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200 und AMX 400. IR: Perkin-Elmer 1420.

6.1. Synthese von $[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**6**)

In eine Lösung von 106 mg (0.20 mmol) **2** in 8 ml Pentan wird bei -20°C 20 s lang Acetylen eingeleitet, wobei eine rasche Farbänderung von Rot nach Gelb zu beobachten ist. Nach Abdestillieren des Solvens im Vakuum erhält man einen gelben, kurzzeitig luftstabilen Feststoff, der einmal mit 3 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 110 mg (99%); Schmp. 52°C (Zers.). (Gef.: C, 47.01; H, 8.16. $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 46.98; H, 7.88%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{CH})$ 3130, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1715, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1705 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (d_8 -Toluol, -40°C , 90 MHz): δ 2.95 (d, $J(\text{RhH})$ 2.4 Hz, 2 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}$), 1.74 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.06 (dvt, N 13.1, $J(\text{HH})$ 6.6 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (d_8 -Toluol, -40°C , 36.2 MHz): δ 32.47 (d, $J(\text{RhP})$ 118.7 Hz).

6.2. Synthese von $[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{HC}\equiv\text{CPh})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**7**)

Eine Lösung von 106 mg (0.20 mmol) **2** in 8 ml Pentan wird bei 0°C tropfenweise mit 21 μl (0.20

mmol) Phenylacetylen versetzt. Die entstandene orangefarbene Lösung wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallbildung eingeengt und zur Vervollständigung der Kristallisation auf -78°C gekühlt. Man erhält einen gelben, kurzzeitig luftstabilen Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 106 mg (84%); Schmp. 67°C (Zers.). (Gef.: C, 52.41; H, 7.86. $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 52.67; H, 7.57%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{CH})$ 3110, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1830, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1700 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 8.42 (m, 2 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.40–7.00 (m, 3H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 3.47 (d, $J(\text{RhH})$ 2.9 Hz, 1 H, $\text{HC}\equiv\text{CPh}$), 1.86 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.22 und 0.97 (jeweils dvt, N 13.2, $J(\text{HH})$ 6.8 Hz, je 18 H, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 30.62 (d, $J(\text{RhP})$ 120.2 Hz).

6.3. Synthese von $[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**8**)

Eine Lösung von 111 mg (0.21 mmol) **2** in 5 ml Pentan wird bei -20°C tropfenweise mit 19 μl (0.21 mmol) Propiolsäuremethylester versetzt, wobei eine Farbänderung von Rot nach Gelb zu beobachten ist. Der nach Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibende gelbe, wenig oxidationsempfindliche Feststoff wird zweimal mit 1.5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 116 mg (90%); Schmp. 59°C (Zers.). (Gef.: C, 46.58; H, 7.70. $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{F}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 46.46; H, 7.47%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{CH})$ 3095, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1795, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1705, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1675 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.72 (d, $J(\text{RhH})$ 2.3 Hz, 1 H, $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$), 3.48 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1.91 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.18 und 1.11 (jeweils dvt, N 12.5, $J(\text{HH})$ 6.3 Hz, je 18 H, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 24.24 (d, $J(\text{RhP})$ 115.8 Hz).

6.4. Synthese von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CMe})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**9**)

(a) In eine Lösung von 240 mg (0.45 mmol) **2** in 10 ml Pentan wird bei -20°C 20 s lang Propin eingeleitet, wobei eine Farbänderung von Tiefrot nach Gelb stattfindet. Nach Einengen der Reaktionslösung auf 3 ml und Abkühlen auf -78°C erhält man einen gelben, kurzzeitig luftstabilen Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 160 mg (62%).

(b) In eine Lösung von 223 mg (0.41 mmol) **4** in 10 ml Pentan wird bei -20°C während 45 s Propin eingeleitet. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 153 mg (64%); Schmp. 61°C (Zers.). (Gef.: C, 48.23; H,

8.02. $C_{23}H_{46}F_3O_2P_2Rh$ ber.: C, 47.92; H, 8.04%). IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}(RhH)$ 2190, $\tilde{\nu}(C\equiv C)$ 2125, $\tilde{\nu}(OCO)_{asym}$ 1630 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.40 (m, 6 H, $PCHCH_3$), 1.90 (s, br, 3 H, $\equiv CCH_3$), 1.26 und 1.23 (jeweils dvt, N 13.7, $J(HH)$ 7.3 Hz, je 18 H, $PCHCH_3$), –23.64 (dt, $J(RhH)$ 30.3, $J(PH)$ 12.1 Hz, 1 H, RhH). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 46.48 (d, $J(RhP)$ 101.1 Hz; dd in off-resonance).

6.5. Synthese von $[RhH(C\equiv CPh)(\eta^2-O_2CCF_3)(PiPr_3)_2]$ (10)

(a) Eine Lösung von 97 mg (0.15 mmol) **7** in 10 ml Benzol wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende ölige Rückstand wird in 20 ml Pentan gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach Abkühlen auf $-78^\circ C$ bilden sich gelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 69 mg (71%).

(b) Eine Lösung von 74 mg (0.12 mmol) **4** in 10 ml Pentan wird mit 27 μl (0.24 mmol) Phenylacetylen versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 62 mg (81%); Schmp. $90^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 52.83; H, 7.84. $C_{28}H_{48}F_3O_2P_2Rh$ ber.: C, 52.67; H, 7.57%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(C\equiv C)$ 2100, $\tilde{\nu}(OCO)_{asym}$ 1630 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.18 (m, 5 H, C_6H_5), 2.42 (m, 6 H, $PCHCH_3$), 1.24 und 1.21 (jeweils dvt, N 13.7, $J(HH)$ 7.0 Hz, je 18 H, $PCHCH_3$), –23.04 (dt, $J(RhH)$ 30.0, $J(PH)$ 11.8 Hz, 1 H, RhH). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 46.06 (d, $J(RhP)$ 99.7 Hz; dd in off-resonance).

6.6. Synthese von $trans-[Rh(\eta^1-O_2CCF_3)(=C=CH_2)(PiPr_3)_2]$ (11)

(a) Eine Lösung von 107 mg (0.19 mmol) **6** in 4 ml Benzol wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibende Rückstand wird in 3 ml Pentan gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf $-78^\circ C$ bilden sich violette Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 91 mg (85%).

(b) In eine Lösung von 89 mg (0.16 mmol) **4** in 0.5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur 30 s lang Acetylen eingeleitet, wobei eine Farbänderung nach Violett eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 81 mg (87%); Schmp. $82^\circ C$. (Gef.: C, 47.22; H, 7.70. $C_{22}H_{44}F_3O_2P_2Rh$ ber.: C, 46.98; H, 7.88%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(OCO)_{asym}$ 1705, $\tilde{\nu}(C=C)$ 1630 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 60 MHz): δ 2.35 (m, 6 H, $PCHCH_3$), 1.20 (dvt, N 13.6, $J(HH)$ 7.0 Hz, 36 H,

$PCHCH_3$), –0.05 (dt, $J(RhH)$ 0.9, $J(PH)$ 3.0 Hz, 2 H, $=CH_2$). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 298.28 (dt, $J(RhC)$ 55.6, $J(PC)$ 16.9 Hz, Rh=C), 159.47 (q, $J(CF)$ 35.2 Hz, CF_3CO_2), 117.33 (q, $J(CF)$ 292.7 Hz, CF_3CO_2), 90.40 (dt, $J(RhC)$ 17.1, $J(PC)$ 5.6 Hz, $=CH_2$), 23.63 (vt, N 19.8 Hz, $PCHCH_3$), 19.92 (s, $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 42.09 (d, $J(RhP)$ 140.7 Hz).

6.7. Synthese von $trans-[Rh(\eta^1-O_2CCF_3)(=C=CHPh)(PiPr_3)_2]$ (12)

(a) Eine Lösung von 107 mg (0.17 mmol) **7** in 5 ml Benzol wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in 5 ml Pentan gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf $-78^\circ C$ bilden sich tiefgrüne, luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 92 mg (86%).

(b) Eine Lösung von 105 mg (0.16 mmol) **10** in 5 ml Benzol wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 84 mg (86%).

(c) Eine Lösung von 105 mg (0.15 mmol) **15** in 5 ml Benzol wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 75 mg (80%); Schmp. $133^\circ C$. (Gef.: C, 52.41; H, 7.83; Molmasse 638 (MS). $C_{28}H_{48}F_3O_2P_2Rh$ ber.: C, 52.67; H, 7.57%; Molmasse 638.53). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(OCO)_{asym}$ 1700, $\tilde{\nu}(C=C)$ 1625 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.10 (m, 5 H, C_6H_5), 2.34 (m, 6 H, $PCHCH_3$), 1.49 (dt, $J(RhH)$ 1.3, $J(PH)$ 3.1 Hz, 1 H, $=CHPh$), 1.21 (dvt, N 13.8, $J(HH)$ 7.2 Hz, 36 H, $PCHCH_3$). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50.3 MHz): δ 303.03 (dt, $J(RhC)$ 57.4, $J(PC)$ 17.1 Hz, Rh=C), 159.44 (q, $J(CF)$ 35.3 Hz, CF_3CO_2), 117.28 (q, $J(CF)$ 292.3 Hz, CF_3CO_2), 113.23 (dt, $J(RhC)$ 16.1, $J(PC)$ 6.0 Hz, $=CHPh$), 24.09 (vt, N 20.0 Hz, $PCHCH_3$), 20.08 (s, $PCHCH_3$); Signale von C_6H_5 sind durch Solvenssignale verdeckt und können nicht eindeutig zugeordnet werden. ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 42.42 (d, $J(RhP)$ 138.4 Hz).

6.8. Synthese von $trans-[Rh(\eta^1-O_2CCF_3)(=C=CHCO_2Me)(PiPr_3)_2]$ (13)

Eine Lösung von 116 mg (0.19 mmol) **8** in 2 ml Benzol wird 5 h bei $40^\circ C$ (bzw. 2 d bei Raumtemperatur) gerührt. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende Rückstand wird mit 15 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum auf 4 ml eingeengt. Nach Abkühlen auf $-78^\circ C$ bilden sich grüne Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 98 mg

(84%); Schmp. 91°C (Zers.). (Gef.: C, 45.94; H 7.30. C₂₄H₄₆F₃O₄P₂Rh ber.: C, 46.46; H, 7.47%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1705, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1615 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): δ 3.40 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2.35 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.44 (dt, *J*(RhH) 1.0, *J*(PH) 2.7 Hz, 1 H, =CHCO₂Me), 1.19 (dvt, *N* 14.0, *J*(HH) 7.2 Hz, 36 H, PCHCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ 292.99 (dt, *J*(RhC) 61.3, *J*(PC) 15.3 Hz, Rh=C), 159.34 (q, *J*(CF) 36.3 Hz, CF₃CO₂), 157.84 (s, CO₂Me), 117.15 (q, *J*(CF) 292.7 Hz, CF₃CO₂), 106.76 (dt, *J*(RhC) 16.2, *J*(PC) 4.6 Hz, =CHCO₂Me), 50.55 (s, CO₂CH₃), 24.31 (vt, *N* 20.8 Hz, PCHCH₃), 19.89 (s, PCHCH₃). ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ 44.54 (d, *J*(RhP) 136.3 Hz).

6.9. Synthese von *trans*-[Rh(η^1 -O₂CCF₃)(=C=CHMe)-(PiPr₃)₂] (14)

Eine Lösung von 180 mg (0.31 mmol) **9** in 2 ml Benzol wird 5 h bei 50°C gerührt. Der nach Abkühlen und Abziehen des Solvens verbleibende violette Feststoff wird zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 164 mg (91%); Schmp. 91°C. (Gef.: C, 47.92; H, 7.89. C₂₃H₄₆F₃O₂-P₂Rh ber.: C, 47.92; H, 8.04%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1705, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1690 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ 2.33 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.61 (dt, *J*(PH) 2.5, *J*(HH) 7.5 Hz, 3 H, =CHCH₃), 1.23 (dvt, *N* 13.7, *J*(HH) 7.1 Hz, 36 H, PCHCH₃), 0.36 (dtq, *J*(RhH) 1.2, *J*(PH) 3.7, *J*(HH) 7.5 Hz, 1 H, =CHCH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ 298.92 (dt, *J*(RhC) 56.6, *J*(PC) 17.5 Hz, Rh=C), 159.41 (q, *J*(CF) 34.8 Hz, CF₃CO₂), 117.34 (q, *J*(CF) 293.2 Hz, CF₃CO₂), 99.95 (dt, *J*(RhC) 16.7, *J*(PC) 6.0 Hz, =CHMe), 23.73 (vt, *N* 19.5 Hz, PCHCH₃), 20.01 (s, PCHCH₃), -1.37 (s, =CHCH₃). ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ 42.99 (d, *J*(RhP) 140.7 Hz).

6.10. Synthese von [RhH(C≡CPh)(η^1 -O₂CCF₃)(py)-(PiPr₃)₂] (15)

(a) Eine Lösung von 90 mg (0.14 mmol) **10** in 10 ml Pentan wird mit 0.1 ml (1.2 mmol) Pyridin versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der gelbe, ölige Rückstand wird in 5 ml Pentan gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C erhält man einen farblosen, luftstabilen Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 91 mg (90%).

(b) Analog wie unter (a) beschrieben, jedoch ausgehend von 84 mg (0.13 mmol) **7**. Ausbeute 82 mg (85%).

(c) Eine Lösung von 60 mg (0.09 mmol) **12** in 10 ml Pentan wird mit 0.1 ml (1.2 mmol) Pyridin versetzt und 30 min bei 40°C gerührt. Nach dem Abkühlen erfolgt die Aufarbeitung wie unter (a) beschrieben. Ausbeute

61 mg (90%); Schmp. 108°C (Zers.). (Gef.: C, 55.32; H, 7.37; N, 1.97. C₃₃H₅₃F₃NO₂P₂Rh ber.: C, 55.23; H, 7.44; N, 1.95%). IR (C₆H₆): $\tilde{\nu}(\text{RhH})$ 2180, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2110, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1710 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ 9.46 (m, 2 H, *ortho*-H von C₅H₅N), 7.44 (m, 2 H, *ortho*-H von C₆H₅), 7.20–6.60 (m, 6 H, *meta*- und *para*-H von C₅H₅N und C₆H₅), 2.60 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.20 und 1.09 (jeweils dvt, *N* 13.5, *J*(HH) 7.0 Hz, je 18 H, PCHCH₃), -16.45 (dt, *J*(RhH) 14.0, *J*(PH) 14.0 Hz, 1 H, RhH). ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ 39.01 (d, *J*(RhP) 98.3 Hz).

6.11. Synthese von *trans*-[Rh(η^1 -O₂CCH₃)(HC≡CH)-(PiPr₃)₂] (16)

In eine Lösung von 86 mg (0.18 mmol) **3** in 3 ml Pentan wird bei -40°C 10 s lang Acetylen eingeleitet, wobei sich ein hellgelber, mäßig luftempfindlicher Feststoff bildet. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. (Anmerkung: Aufgrund der Reversibilität der Reaktion ist darauf zu achten, daß während der Aufarbeitung an Lösungen von **16** kein Vakuum angelegt wird.) Ausbeute 49 mg (54%); Schmp. 37°C (Zers.). (Gef.: C, 51.98; H, 9.58. C₂₂H₄₇O₂P₂Rh ber.: C, 51.97; H, 9.32%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{CH})$ 3070, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1712, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1610 cm⁻¹. ¹H-NMR (d₈-Toluol, -40°C, 90 MHz): δ 3.03 (d, *J*(RhH) 2.3 Hz, 2 H, HC≡CH), 2.08 (s, 3 H, CH₃CO₂), 1.77 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.15 (dvt, *N* 12.9, *J*(HH) 6.4 Hz, 36 H, PCHCH₃). ³¹P-NMR (d₈-Toluol, -40°C, 36.2 MHz): δ 32.45 (d, *J*(RhP) 123.1 Hz).

6.12. Synthese von *trans*-[Rh(η^1 -O₂CCH₃)(HC≡CCO₂Me)-(PiPr₃)₂] (17)

Eine Lösung von 74 mg (0.15 mmol) **3** in 3 ml Pentan wird bei -40°C mit 14 μ l (0.15 mmol) HC≡CCO₂Me versetzt, wobei eine Farbänderung von Rot nach Gelborange eintritt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, der Rückstand wird mit 2 ml Pentan versetzt und auf -78°C gekühlt. Man erhält einen gelben, wenig luftempfindlichen Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 71 mg (82%); Schmp. 56°C (Zers.). (Gef.: C, 50.51; H, 8.69. C₂₄H₄₉O₄P₂Rh ber.: C, 50.88; H, 8.72%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{CH})$ 3095, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1795, $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 1680, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1575 cm⁻¹. ¹H-NMR (d₈-Toluol, -45°C, 90 MHz): δ 4.95 (d, *J*(RhH) 2.0 Hz, 1 H, HC≡CCO₂CH₃), 3.49 (s, 3 H, HC≡CCO₂CH₃), 1.87 (s, 3 H, RhO₂CCH₃), 1.80 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.21 und 1.09 (jeweils dvt, *N* 13.6, *J*(HH) 7.2 Hz, je 18 H, PCHCH₃). ³¹P-NMR (d₈-Toluol, -65°C, 36.2 MHz): δ 34.12 (d, *J*(RhP) 112.8 Hz).

6.13. Synthese von $[RhH(C\equiv CPh)(\eta^2-O_2CCH_3)-(PiPr_3)_2]$ (**18**)

(a) Eine Lösung von 110 mg (0.23 mmol) **3** in 5 ml Pentan wird bei -20°C mit $24\ \mu\text{l}$ (0.23 mmol) Phenylacetylen versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der nach dem Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibende Rückstand wird mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach Abkühlen auf -78°C erhält man einen gelben, feinkristallinen Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 124 mg (93%).

(b) Eine Lösung von 86 mg (0.18 mmol) **5** in 5 ml Pentan wird mit $40\ \mu\text{l}$ (0.36 mmol) Phenylacetylen versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung von Farblos über Orangerot nach Gelb verfärbt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 89 mg (86%).

(c) Eine Lösung von 106 mg (0.19 mmol) **30** in 5 ml Pentan wird mit $11\ \mu\text{l}$ (0.19 mmol) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Orangerot nach Hellgelb eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 99 mg (88%); Schmp. 79°C (Zers.). (Gef.: C, 57.52; H, 9.28. $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 57.53; H, 8.79%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{RhH})$ 2185, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2105, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ $1525\ \text{cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): δ 7.25 (m, 5 H, C_6H_5), 2.50 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.83 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.31 und 1.30 (jeweils dvt, N 13.5, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz, je 18 H, PCHCH_3), -21.85 (dt, $J(\text{RhH})$ 25.0, $J(\text{PH})$ 12.4 Hz, 1 H, RhH). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 22.5 MHz): δ 182.91 (s, CH_3CO_2), 130.65, 130.43, 128.35 und 124.45 (jeweils s, C_6H_5), 108.54 (dt, $J(\text{RhC})$ 9.8, $J(\text{PC})$ 2.0 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CPh}$), 97.47 (dt, $J(\text{RhC})$ 47.9, $J(\text{PC})$ 17.1 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CPh}$), 24.64 (s, CH_3CO_2), 24.17 (vt, N 21.5 Hz, PCHCH_3), 20.05 und 19.57 (jeweils s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 47.69 (d, $J(\text{RhP})$ 104.0 Hz; dd in off-resonance).

6.14. Synthese von $[RhH(C\equiv\text{CMe})(\eta^2-O_2CCH_3)-(PiPr_3)_2]$ (**19**)

(a) In eine Lösung von 116 mg (0.24 mmol) **3** in 12 ml Pentan wird 20 s lang Propin eingeleitet. Anschließend wird die Lösung 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum auf 2 ml eingeengt. Nach Abkühlen auf -78°C kristallisiert ein farbloser, kurzzeitig luftstabiler Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 1 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 63 mg (50%).

(b) In eine Lösung von 176 mg (0.36 mmol) **5** in 10 ml Pentan wird 40 s lang Propin eingeleitet. Die Lösung

wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt und wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 176 mg (91%).

(c) Eine Lösung von 98 mg (0.20 mmol) **31** in 5 ml Pentan wird mit $11.5\ \mu\text{l}$ (0.20 mmol) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Orange nach Hellgelb eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 90 mg (86%); Schmp. 83°C (Zers.). (Gef.: C, 53.03; H, 9.76. $\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 52.87; H, 9.45%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{RhH})$ 2200, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2140, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ $1555\ \text{cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.46 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.98 (t, $J(\text{PH})$ 1.7 Hz, 3 H, $\equiv\text{CCH}_3$), 1.85 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.36 und 1.32 (jeweils dvt, N 13.2, $J(\text{HH})$ 6.8 Hz, je 18 H, PCHCH_3), -22.27 (dt, $J(\text{RhH})$ 24.9, $J(\text{PH})$ 12.2 Hz, 1 H, RhH). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 182.39 (s, CH_3CO_2), 98.82 (dt, $J(\text{RhC})$ 10.6, $J(\text{PC})$ 2.5 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CCH}_3$), 74.26 (dt, $J(\text{RhC})$ 47.5, $J(\text{PC})$ 17.0 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CCH}_3$), 24.54 (s, CH_3CO_2), 24.18 (vt, N 21.1 Hz, PCHCH_3), 20.13 und 19.54 (jeweils s, PCHCH_3), 6.88 (s, $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 46.55 (d, $J(\text{RhP})$ 104.0 Hz; dd in off-resonance).

6.15. Synthese von $[RhH(C\equiv\text{CPh})(\eta^1-O_2CCH_3)(CO)-(PiPr_3)_2]$ (**20**)

In eine Lösung von 54 mg (0.09 mmol) **18** in 0.5 ml Toluol (oder in 5 ml Pentan) wird bei -20°C 20 s lang CO eingeleitet, wobei eine Farbaufhellung der Reaktionslösung von Gelb nach Hellgelb eintritt. Aufgrund der Reversibilität der Reaktion gelingt es (auch bei tiefen Temperaturen) nicht, **20** aus der Reaktionslösung zu isolieren. Die Synthese der Verbindung **20** in Substanz gelingt durch 12-stündiges Lagern von **18** unter einer CO-Atmosphäre bei -78°C , wobei eine Farbänderung des feinpulvrigen Feststoffs von Gelb nach Hellgelb eintritt. Ausbeute quantitativ. Beim Entfernen der CO-Atmosphäre bildet sich **18** zurück. $^1\text{H-NMR}$ (d_8 -Toluol, -40°C , 90 MHz): δ 7.33 (m, 2 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.95 (m, 3 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 2.71 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.24 (dvt, N 14.1, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz, 36 H, PCHCH_3), -8.65 (dt, $J(\text{RhH})$ 9.5, $J(\text{PH})$ 9.5 Hz, 1 H, RhH). $^{31}\text{P-NMR}$ (d_8 -Toluol, -40°C , 36.2 MHz): δ 56.04 (d, $J(\text{RhP})$ 87.9 Hz; dd in off-resonance).

6.16. Synthese von *trans*- $[Rh(C\equiv\text{CPh})(CO)(PiPr_3)_2]$ (**21**)

(a) Eine Lösung von 67 mg (0.12 mmol) **22** in 5 ml Pentan wird mit $13\ \mu\text{l}$ $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen hellgelben Feststoff, der zur vollständigen Reinigung aus Pentan umkristallisiert wird. Ausbeute 62 mg (91%).

(b) In eine Lösung von 53 mg (0.09 mmol) **18** in 0.5 ml Toluol wird bei -78°C 30 s lang CO eingeleitet. Dabei wird in situ die Verbindung **20** gebildet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Farbänderung von Farblos nach Gelb eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 41 mg (82%); Schmp. 132°C . (Gef.: C, 58.48; H, 8.58. $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{OP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 58.69; H, 8.57%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2080, $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 1945 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.45 (m, 2 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.06 (m, 3 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 2.48 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.33 (dvt, N 13.3, $J(\text{HH})$ 6.9 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 196.47 (dt, $J(\text{RhC})$ 58.9, $J(\text{PC})$ 13.3 Hz, RhCO), 130.40, 129.53, 128.40, 124.99 (jeweils s, C_6H_5), 125.07 (dt, $J(\text{RhC})$ 41.4, $J(\text{PC})$ 22.1 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CPh}$), 119.79 (dt, $J(\text{RhC})$ 11.6, $J(\text{PC})$ 2.9 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CPh}$), 26.24 (vt, N 21.8 Hz, PCHCH_3), 20.48 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 53.28 (d, $J(\text{RhP})$ 126.0 Hz).

6.17. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(=\text{C}=\text{CHPh})\text{-}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**23**)

Eine Lösung von 88 mg (0.15 mmol) **18** in 20 ml Pentan wird 2 h bei -20°C bestrahlt (Osram 500 W, Oriol Lampenhaus, Quarzkondensator, 5 cm Wasserfilter, $\lambda > 300\text{ nm}$). Danach wird die Lösung filtriert, das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und das Konzentrat zur Vervollständigung der Kristallisation auf -78°C gekühlt. Man erhält einen violetten, luftstabilen Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 38 mg (43%); Schmp. 85°C (Zers.). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1610, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1595 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.19 (m, 5 H, C_6H_5), 2.43 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.93 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.71 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.3, $J(\text{PH})$ 3.3 Hz, 1 H, $=\text{CHPh}$), 1.31 (dvt, N 13.5, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): δ 288.79 (dt, $J(\text{RhC})$ 56.7, $J(\text{PC})$ 17.4 Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 176.08 (s, CH_3CO_2), 115.98 (dt, $J(\text{RhC})$ 15.5, $J(\text{PC})$ 7.2 Hz, $=\text{CHPh}$), 24.95 (s, CH_3CO_2), 24.34 (vt, N 21.8 Hz, PCHCH_3), 20.23 (s, PCHCH_3). (Wegen der Reversibilität der Reaktion sind neben den Signalen von **23** stets auch die der Verbindung **18** zu beobachten; eine exakte Zuordnung der Resonanzen der Phenyl-C-Atome ist daher nicht möglich). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 42.86 (d, $J(\text{RhP})$ 140.7 Hz).

6.18. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(=\text{C}=\text{CHMe})\text{-}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**24**)

Analog wie für **23** beschrieben, ausgehend von 90 mg (0.17 mmol) **19**. Man erhält einen violetten, luftsta-

bilen Feststoff. Ausbeute 47 mg (52%); Schmp. 83°C (Zers.). (Gef.: C, 53.14; H, 9.40. $\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 52.87; H, 9.45%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1680, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1570 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 2.44 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.95 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.73 (ddt, $J(\text{RhH})$ 0.4, $J(\text{PH})$ 2.5, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz, 3 H, $=\text{CHCH}_3$), 1.33 (dvt, N 13.3, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz, 36 H, PCHCH_3), 0.45 (dtq, $J(\text{RhH})$ 1.3, $J(\text{PH})$ 3.4, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz, $=\text{CHCH}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 288.24 (dt, $J(\text{RhC})$ 55.3, $J(\text{PC})$ 17.9 Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 175.13 (s, CH_3CO_2), 101.77 (dt, $J(\text{RhC})$ 16.4, $J(\text{PC})$ 6.8 Hz, $=\text{CHCH}_3$), 25.06 (s, CH_3CO_2), 23.93 (vt, N 18.9 Hz, PCHCH_3), 20.16 (s, PCHCH_3), -0.68 (s, $=\text{CHCH}_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ 43.11 (d, $J(\text{RhP})$ 142.0 Hz).

6.19. Synthese von $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CH})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**25**)

(a) In eine Lösung von 256 mg (0.53 mmol) **5** in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 30 s lang Acetylen eingeleitet, wobei zunächst eine rasche Farbänderung von Farblos nach Orange zu beobachten ist. Nach 5 min Rühren ist die Reaktionslösung hellgelb gefärbt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand wird mit 15 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum auf 3 ml eingeeengt. Nach Abkühlen auf -78°C kristallisiert ein farbloser, kurzzeitig luftstabiler Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit je 0.5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 199 mg (74%).

(b) Eine Lösung von 91 mg (0.19 mmol) **29** in 5 ml Pentan wird mit 11 μl (0.19 mmol) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von Orange nach Hellgelb ein. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 69 mg (71%); Schmp. 80°C (Zers.). (Gef.: C, 51.88; H, 9.40. $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 51.97; H, 9.32%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\equiv\text{CH})$ 3290, $\tilde{\nu}(\text{RhH})$ 2170, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1965, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1535 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.55 (m, 6 H, PCHCH_3), 2.01 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.9, $J(\text{PH})$ 1.9 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.84 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.35 und 1.32 (jeweils dvt, N 13.7, $J(\text{HH})$ 6.3 Hz, je 18 H, PCHCH_3), -21.80 (dt, $J(\text{RhH})$ 24.9, $J(\text{PH})$ 12.2 Hz, 1 H, RhH). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 46.25 (d, $J(\text{RhP})$ 102.6 Hz; dd in off-resonance).

6.20. Synthese von $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)\text{-}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**26**)

Eine Lösung von 106 mg (0.22 mmol) **5** in 5 ml Pentan wird bei -20°C mit 39 μl (0.44 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ versetzt, wobei eine Farbänderung von Farblos über Rot nach Hellgelb eintritt. Nach Entfer-

nen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum erhält man ein hellgelbes, kurzzeitig luftstabiles Öl. Ausbeute 124 mg (99%). IR (Hexan): $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2100, $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1690, $\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1545 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): δ 3.38 (s, 3 H, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 2.48 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.75 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.29 und 1.26 (jeweils dvt, N 13.4, $J(\text{HH})$ 6.7 Hz, je 18 H, PCHCH_3), -21.25 (dt, $J(\text{RhH})$ 24.2, $J(\text{PH})$ 11.5 Hz, 1 H, RhH). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 48.03 (d, $J(\text{RhP})$ 99.7 Hz; dd in off-resonance).

6.21. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ (27)

Eine Lösung von 112 mg (0.22 mmol) **25** in 1 ml Benzol bzw. 3 ml Aceton wird 3 d bzw. 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum auf 5 ml eingengt. Nach Abkühlen auf -78°C bilden sich violette, luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit je 3 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 95 mg (85%); Schmp. 72°C (Zers.). (Gef.: C, 51.96; H, 9.04. $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 51.97; H, 9.32%). IR (KBr): $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1620, $\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1560 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.53 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.97 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.34 (dvt, N 13.3, $J(\text{HH})$ 6.4 Hz, 36 H, PCHCH_3), 0.05 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.1, $J(\text{PH})$ 3.3 Hz, 2 H, $=\text{CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 287.95 (dt, $J(\text{RhC})$ 56.1, $J(\text{PC})$ 17.7 Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 175.32 (s, CH_3CO_2), 92.40 (dt, $J(\text{RhC})$ 17.3, $J(\text{PC})$ 6.4 Hz, $=\text{CH}_2$), 25.05 (s, CH_3CO_2), 23.87 (vt, N 19.5 Hz, PCHCH_3), 20.08 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 42.03 (d, $J(\text{RhP})$ 142.2 Hz).

6.22. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(=\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{PiPr}_3)_2]$ (28)

Eine Lösung von 118 mg (0.21 mmol) **26** in 0.5 ml Benzol wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung, analog wie für **28** beschrieben, erhält man violette, luftstabile Kristalle. Ausbeute 83 mg (70%); Schmp. 117°C (Zers.). (Gef.: C, 50.55; H, 8.94. $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 50.88; H, 8.72%). IR (KBr): $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1705, $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1600, $\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1580 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 3.48 (s, 3 H, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 2.40 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.80 (dt, $J(\text{RhH})$ 0.7, $J(\text{PH})$ 2.8 Hz, 1 H, $=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 1.78 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.30 (dvt, N 13.7, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 278.84 (dt, $J(\text{RhC})$ 63.1, $J(\text{PC})$ 16.3 Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 177.57 (s, CH_3CO_2), 158.91 (s, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 109.27 (dt, $J(\text{RhC})$ 16.7, $J(\text{PC})$ 6.1 Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 50.17 (s, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 24.68 (s, CH_3CO_2), 24.32 (vt, N 19.9 Hz, PCHCH_3), 19.98 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 44.01 (d, $J(\text{RhP})$ 136.3 Hz).

6.23. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CH})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)_2]$ (29)

(a) In eine Lösung von 250 mg (0.52 mmol) **5** in 5 ml Pentan wird bei -30°C mehrere Minuten Acetylen eingeleitet, wobei eine Farbänderung von Farblos nach Orangerot eintritt und ein orangefarbener Feststoff auskristallisiert. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 129 mg (52%).

(b) In eine Lösung von 188 mg (0.39 mmol) **5** in 3 ml Aceton wird bei -30°C 3 min lang Acetylen eingeleitet. Dabei tritt zunächst eine Farbänderung von Farblos nach Orangerot ein und nach etwa 20 s beginnt die Kristallisation eines orangefarbenen Feststoffs. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit kaltem Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 161 mg (87%); Schmp. 80°C (Zers.). (Gef.: C, 55.21; H, 9.99. $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 55.46; H, 9.94%). IR (Pentan): $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{CH})$ 3280, $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1935 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 3.16 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.6, $J(\text{PH})$ 3.4 Hz, 4 H, C_2H_4), 2.93 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.8, $J(\text{PH})$ 1.7 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.47 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.32 (dvt, N 12.1, $J(\text{HH})$ 6.1 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 22.5 MHz): δ 118.47 (dt, $J(\text{RhC})$ 48.8, $J(\text{PC})$ 20.5 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CH}$), 107.50 (dt, $J(\text{RhC})$ 13.7, $J(\text{PC})$ 2.0 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CH}$), 53.31 (d, $J(\text{RhC})$ 10.7 Hz, C_2H_4), 23.47 (vt, N 18.7 Hz, PCHCH_3), 20.79 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 38.13 (d, $J(\text{RhP})$ 128.9 Hz).

6.24. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)_2]$ (30)

(a) Eine Lösung von 102 mg (0.21 mmol) **5** in 2 ml Aceton wird bei -30°C mit 47 μl (0.42 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ versetzt und 10 min unter einer C_2H_4 -Atmosphäre gerührt, wobei eine Farbänderung von Farblos nach Orangerot zu beobachten ist. Es kristallisiert ein orangefarbener Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit wenig kaltem Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 56 mg (48%).

(b) Eine Lösung von 110 mg (0.19 mmol) **18** in 10 ml Ether wird bei -20°C unter Ethenatmosphäre mit 0.5 ml (0.47 mmol) einer 0.94 M Lösung von $i\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ in Ether versetzt, wobei eine Farbänderung von Gelb nach Orange eintritt. Nach 5 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne eingengt. Der verbleibende orangebraune Feststoff wird mehrmals mit wenig kaltem Pentan (bzw. Aceton) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 53 mg (51%); Schmp. 114°C (Zers.). (Gef.: C, 61.04; H, 9.41. $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 60.86; H, 9.30%). IR (C_6H_6): $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2060 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.45 (m, 2 H, *ortho*-H von C_6H_5), 7.15 (m, 3 H, *meta*-H und *para*-H von C_6H_5), 3.21 (dt, $J(\text{RhH})$

1.5, $J(\text{PH})$ 3.3 Hz, 4 H, C_2H_4), 2.39 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.30 (dvt, N 12.8, $J(\text{HH})$ 6.7 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 129.98, 129.70, 128.47 und 124.46 (jeweils s, C_6H_5), 127.48 (dt, $J(\text{RhC})$ 48.7, $J(\text{PC})$ 21.1 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CPh}$), 122.22 (dt, $J(\text{RhC})$ 13.4, $J(\text{PC})$ 2.1 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CPh}$), 54.42 (d, $J(\text{RhC})$ 10.1 Hz, C_2H_4), 23.49 (vt, N 17.7 Hz, PCHCH_3), 20.57 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 39.53 (d, $J(\text{RhP})$ 127.5 Hz).

6.25. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CMe})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)_2]$ (31)

(a) Eine Lösung von 103 mg (0.20 mmol) **19** in 6 ml eines 1:1-Gemisches aus Pentan und NEt_3 wird mit 0.4 g wasserfreiem Na_2CO_3 versetzt und 10 h bei Raumtemperatur unter Ethenatmosphäre gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff, der bei -78°C aus wenig Aceton umkristallisiert wird. Ausbeute 50 mg (52%).

(b) Eine Lösung von 98 mg (0.19 mmol) **19** in 5 ml Ether wird unter Ethenatmosphäre mit 40 mg (0.22 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Gelb nach Orangerot eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 47 mg (51%).

(c) Zu einer Lösung von 115 mg (0.22 mmol) **19** in 10 ml Ether werden unter Ethenatmosphäre bei -20°C 0.70 ml (0.66 mmol) einer 0.94 M Lösung von $i\text{C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ getropft, wobei eine Farbänderung von Gelb nach Orange eintritt. Nach 20 min Rühren unter Erwärmung auf Raumtemperatur erfolgt die Aufarbeitung wie für (a) beschrieben. Ausbeute 61 mg (56%); Schmp. 72°C (Zers.). (Gef.: C, 56.12; H, 9.96. $\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 56.32; H, 10.07%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2100 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 3.07 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.5, $J(\text{PH})$ 3.2 Hz, 4 H, C_2H_4), 2.39 (m, 6 H, PCHCH_3), 2.03 (t, $J(\text{PH})$ 2.0 Hz, 3 H, $\equiv\text{CCH}_3$), 1.32 (dvt, N 12.8, $J(\text{HH})$ 6.7 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 115.00 (dt, $J(\text{RhC})$ 13.5, $J(\text{PC})$ 0.9 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CCH}_3$), 109.47 (dt, $J(\text{RhC})$ 47.7, $J(\text{PC})$ 21.6 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CCH}_3$), 51.39 (d, $J(\text{RhC})$ 10.4 Hz, C_2H_4), 23.61 (vt, N 17.4 Hz, PCHCH_3), 20.60 (s, PCHCH_3), 6.90 (s, $\text{C}\equiv\text{CCH}_3$). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ 39.51 (d, $J(\text{RhP})$ 129.2 Hz).

6.26. Synthese von $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})\{\text{(E)-CH=CHCO}_2\text{Me}\}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ (32)

(a) Eine Lösung von 91 mg (0.16 mmol) **26** in 10 ml Pentan wird mit 14 μl (0.16 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Hellgelb über Blauvio-

lett nach Farblos zu beobachten ist. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne eingengt. Man erhält ein farbloses Öl. Ausbeute 103 mg (99%).

(b) Eine Lösung von 75 mg (0.13 mmol) **17** in 10 ml Pentan wird bei -20°C mit 12 μl (0.13 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ versetzt und unter Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Gelb über Blaugrün nach Farblos eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 78 mg (91%).

(c) Eine Lösung von 51 mg (0.09 mmol) **28** in 1 ml Benzol wird mit 8 μl (0.09 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Rotviolett über Blauviolett nach Farblos eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 57 mg (98%).

(d) Eine Lösung von 131 mg (0.22 mmol) **33** in 1 ml Benzol wird mit 13 μl (0.22 mmol) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Blauviolett nach Farblos eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 143 mg (99%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2105, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1710, 1695, $\tilde{\nu}(\text{OCO})_{\text{asym}}$ 1550 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 9.57 (ddt, $J(\text{RhH})$ 1.6, $J(\text{PH})$ 2.3, $J(\text{HH})$ 14.8 Hz, 1 H, $\text{RhCH}=\text{CH}$), 6.67 (ddt, $J(\text{RhH})$ 1.5, $J(\text{PH})$ 1.6, $J(\text{HH})$ = 14.8 Hz, 1 H, $\text{RhCH}=\text{CH}$), 3.53 und 3.43 (jeweils s, je 3 H, CO_2CH_3), 1.75 (s, 3 H, RhO_2CCH_3), 2.55 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.31 und 1.13 (jeweils dvt, N 13.6, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz, je 18 H, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 28.99 (d, $J(\text{RhP})$ 92.3 Hz).

6.27. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(=\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{PiPr}_3)_2]$ (33)

Eine Lösung von 403 mg (0.84 mmol) **3** in 18 ml eines 1:1-Gemisches aus Pentan und NEt_3 wird auf -40°C gekühlt und nacheinander mit 0.4 g wasserfreiem Na_2CO_3 und 148 μl (1.67 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ versetzt. Dabei tritt eine rasche Farbänderung von Rot nach Gelb ein. Man rührt 30 min unter Erwärmung auf Raumtemperatur, engt die nun dunkelblaue Lösung im Hochvakuum zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit 30 ml Pentan. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C erhält man blauschwarze, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die abfiltriert, dreimal mit je 4 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 351 mg (71%); Schmp. 101°C (Zers.). (Gef.: C, 53.08; H, 8.41. $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 52.88; H, 8.36%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2095, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1710, 1697, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1605, 1590 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 3.43 (s, 3 H, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 3.37 (s, 3 H, $\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 2.63 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.44 (dt, $J(\text{RhH})$ 0.7, $J(\text{PH})$ 3.2 Hz, 1 H, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 1.26 (dvt, N

14.0, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 302.34 (dt, $J(\text{RhC})$ 54.3, $J(\text{PC})$ 14.4 Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 157.33 (s, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 153.43 (s, $=\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 130.65 (dt, $J(\text{RhC})$ 39.0, $J(\text{PC})$ 17.8 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{C}$), 125.99 (d, $J(\text{RhC})$ 10.2 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{C}$), 109.12 (dt, $J(\text{RhC})$ 11.9, $J(\text{PC})$ 5.1 Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$), 50.98 und 50.49 (jeweils s, CO_2CH_3), 25.76 (vt, N 21.8 Hz, PCHCH_3), 20.31 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 48.30 (d, $J(\text{RhP})$ 130.4 Hz).

6.28. Synthese von $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)_2]$ (34)

Eine Lösung von 102 mg (0.17 mmol) **18** in 4 ml eines Gemisches aus Pentan und NEt_3 (1:1) wird nacheinander mit 19 μl (0.17 mmol) Phenylacetylen und einem großen Überschuß NaOH (ca. 250 mg) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von Gelb über Orange nach Grün ein. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Abkühlen auf -78°C liefert einen blauen mikrokristallinen Feststoff, der mehrmals mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 68 mg (63%); Schmp. 100°C (Zers.). (Gef.: C, 64.93; H, 8.94). $\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 65.18; H, 8.53%. IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 2070, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1611 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.20 (m, 10 H, C_6H_5), 2.72 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.55 (dt, $J(\text{RhH})$ 0.8, $J(\text{PH})$ 3.3 Hz, 1 H, $=\text{CHPh}$), 1.34 (dvt, N 13.6, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz, 36 H, PCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 311.29 (dt, $J(\text{RhC})$ 49.8, $J(\text{PC})$ 15.5 Hz, $\text{Rh}=\text{C}$), 136.98 (d, $J(\text{RhC})$ 9.7 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CPh}$), 130.15, 129.11, 128.58, 128.39, 125.80, 125.34 und 124.81 (jeweils s, C_6H_5), 126.53 (dt, $J(\text{RhC})$ 38.2, $J(\text{PC})$ 15.5 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CPh}$), 125.98 (t, $J(\text{PC})$ 1.8 Hz, $=\text{CHC}_{\text{ipso}}$), 115.80 (dt, $J(\text{RhC})$ 12.9, $J(\text{PC})$ 5.9 Hz, $=\text{CHPh}$), 25.69 (vt, N 21.2 Hz, PCHCH_3), 20.62 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 46.82 (d, $J(\text{RhP})$ 134.8 Hz).

6.29. Synthese von $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CH})(\eta^2(\text{C},\text{O})-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{O})(\text{PiPr}_3)_2]$ (35)

(a) Eine Lösung von 91 mg (0.18 mmol) **25** in 5 ml Pentan wird 4 h unter Acetylenatmosphäre (0.7 atm) gerührt, wobei eine langsame Verfärbung der Reaktionslösung von Hellgelb nach Gelbbraun eintritt und eine geringe Menge eines violetten Feststoffs (vermutlich polymeres Acetylen) entsteht. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das verbleibende Öl wird viermal mit je 10 ml Pentan extrahiert, die vereinigten Extrakte werden im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand wird in wenig Pentan gelöst. Das nach Abkühlen der

Lösung auf -78°C kristallisierende, hellgelbe Pulver wird abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 56 mg (59%).

(b) Analog wie unter (a) beschrieben, jedoch ausgehend von 170 mg (0.35 mmol) **5**. Ausbeute 121 mg (64%); Schmp. 93°C (Zers.). (Gef.: C, 54.49; H, 9.33). $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 53.93; H, 9.24%. IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}(\equiv\text{CH})$ 3250, $\tilde{\nu}(\text{RhH})$ 2190, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1950, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1640, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1575 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 5.65 und 4.37 (jeweils m, je 1 H von $=\text{CH}_2$), 2.90 (m, 6 H, PCHCH_3), 2.15 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.4, $J(\text{PH})$ 1.4 Hz, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.77 (s, 3 H, CH_3CO_2), 1.32 und 1.20 (jeweils dvt, N 13.5, $J(\text{HH})$ 6.7 Hz, je 18 H, PCHCH_3), -20.32 (dt, $J(\text{RhH})$ 26.1, $J(\text{PH})$ 13.9 Hz, 1 H, RhH). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6H_6 , 100.6 MHz): δ 198.39 (dt, $J(\text{RhC})$ 30.5, $J(\text{PC})$ 13.0 Hz, RhC), 176.78 (s, CH_3CO_2), 110.47 (dt, $J(\text{RhC})$ 33.8, $J(\text{PC})$ 17.1 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CH}$), 105.46 (dt, $J(\text{RhC})$ 3.4, $J(\text{PC})$ 3.4 Hz, $=\text{CH}_2$), 96.08 (d, $J(\text{RhC})$ 7.2 Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CH}$), 24.92 (vt, N 22.0 Hz, PCHCH_3), 20.05 (s, PCHCH_3), 19.56 (s, CH_3CO_2), 19.37 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ 41.50 (d, $J(\text{RhP})$ 102.5 Hz; dd in off-resonance). Anmerkung: Wird das ölige Rohprodukt ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, so läßt sich neben **35** eine weitere Verbindung (Anteil ca. 20%) nachweisen, bei der es sich vermutlich um den Ethinyl(vinyl)rhodium(III)-Komplex $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^2-\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ handelt.

Dank

Wir danken der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für großzügig gewährte Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau M.L.Schäfer für NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen, Frau R. Schedl für DTA-Messungen und vor allem Frau A.Burger für engagierte Mitarbeit.

Literatur

- [1] M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1341.
- [2] H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg und J. Wolf, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 27.
- [3] S. Poelsma, B. Windmüller, D. Barth und H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, zur Publikation eingereicht.
- [4] M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 476 (1994) 85.
- [5] H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 722.
- [6] H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1438.
- [7] (a) P.T. Czech, F.-Q. Ye und R.F. Fenske, *Organometallics*, 9 (1990) 2016; (b) P.J. Brothers und W.R. Roper, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1293; (c) M.A. Gallop und W.R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1986) 121.

- [8] (a) H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 397; (b) T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Organometallics*, 11 (1992) 4156.
- [9] (a) S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1912; (b) G.B. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227.
- [10] A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 852.
- [11] A. Höhn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 255.
- [12] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, C. Bruneau und P.H. Dixneuf, *Organometallics*, 9 (1990) 1155.
- [13] Siehe hierzu theoretische Arbeiten von Y. Wakatsuki; persönliche Mitteilung.
- [14] T. Daniel, N. Mahr, T. Braun und H. Werner, *Organometallics*, 12 (1993) 1475.
- [15] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, 1988, pp. 113–116.