

Bis(triisopropylarsan)- und Bis(triisopropylstiban)-Rhodium(I)-Komplexe mit Isonitrilen, Olefinen, Alkinen und Diinen als Liganden [☆]

Helmut Werner ^{*}, Peter Schwab, Anja Heinemann, Paul Steinert

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

Eingegangen den 12. Dezember 1994

Abstract

The synthesis of a series of monomeric rhodium(I) complexes of general composition $trans$ -[RhCl(L)(AsiPr₃)₂] and $trans$ -[RhCl(L)(SbiPr₃)₂] is reported. All compounds are prepared by displacement of the ethene ligand in $trans$ -[RhCl(C₂H₄)(EiPr₃)₂] (**1**: E = As; **2**: E = Sb) by isocyanides CNR, α,β -unsaturated carbonyl compounds CH₂=CHC(=O)R, alkynes RC \equiv CR' and diynes RC \equiv C-C \equiv CR. The isolated complexes **3–21** have been characterized by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy, and in the case of $trans$ -[RhCl(CNMe)(SbiPr₃)₂] (**5**) by X-ray crystal structure determination. The bis(triisopropylstibane)rhodium compound **2** reacts with HC \equiv CR (R = Ph, CO₂Me, *t*Bu) not to give the expected vinylidene complexes $trans$ -[RhCl(=C=CHR)(SbiPr₃)₂] but instead catalyzes the formation of the corresponding *E*-enynes RCH=CHC \equiv CR. The mechanism of this stereoselective dimerization process will be discussed.

Zusammenfassung

Die Synthese einer Reihe monomerer Rhodium(I)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $trans$ -[RhCl(L)(AsiPr₃)₂] und $trans$ -[RhCl(L)(SbiPr₃)₂] wird beschrieben. Alle diese Verbindungen sind durch Verdrängung des Ethenliganden in $trans$ -[RhCl(C₂H₄)(EiPr₃)₂] (**1**: E = As; **2**: E = Sb) durch Isonitrile CNR, α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen CH₂=CHC(=O)R, Alkine RC \equiv CR' und Diine RC \equiv C-C \equiv CR erhältlich. Die isolierten Komplexe **3–21** wurden durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie, sowie im Fall von $trans$ -[RhCl(CNMe)(SbiPr₃)₂] (**5**) durch eine Kristallstrukturbestimmung charakterisiert. Die Bis(triisopropylstiban)rhodium-Verbindung **2** reagiert mit HC \equiv CR (R = Ph, CO₂Me, *t*Bu) nicht zu den erwarteten Vinylidenkomplexen $trans$ -[RhCl(=C=CHR)(SbiPr₃)₂], sondern bildet katalytisch die entsprechenden *E*-Enine RCH=CHC \equiv CR. Der Mechanismus dieser stereoselektiven Dimerisierungsreaktion wird diskutiert.

Keywords: Rhodium; Trialkylarsane; Trialkylstibane; Alkyne; Diyne; Isocyanide

1. Einleitung

Während sich für die Darstellung von Rhodium(I)-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $trans$ -[RhCl(L)(PiPr₃)₂] das in Lösung monomere 14-Elektronen-Teilchen [RhCl(PiPr₃)₂] [1] als Ausgangsmaterial anbietet, fehlen für die Synthese vergleichbarer Komplexe mit Arsan- und Stiban-Liganden $trans$ -[RhCl(L)(AsiPr₃)₂] and $trans$ -[RhCl(L)(SbiPr₃)₂] die entsprechenden Startverbindungen. In einer vorhergehenden Arbeit hatten wir gezeigt [2], daß ausgehend von

[RhCl(C₂H₄)₂]₂ und AsiPr₃ bzw. SbiPr₃ die einkernigen Ethen-Komplexe $trans$ -[RhCl(C₂H₄)(EiPr₃)₂] (**1**: E = As; **2**: E = Sb) zugänglich sind und diese bereitwillig mit CO, H₂ und CPh₂N₂ unter Verdrängung des Ethenliganden reagieren. Aus **1** und terminalen Alkinen HC \equiv CR entstehen die Alkinderivate $trans$ -[RhCl(RC \equiv CH)(AsiPr₃)₂], die in Lösung ziemlich rasch zu den isomeren Vinylidenverbindungen $trans$ -[RhCl(=C=CHR)(AsiPr₃)₂] isomerisieren [2].

In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir die Ethen-Komplexe **1** und **2** auch mit Isonitrilen, α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, unsymmetrisch substituierten Alkinen und Diinen umgesetzt und damit die Verbindungsklasse des Typs $trans$ -[RhCl(L)(EiPr₃)₂]

[☆] Herrn Professor Egon Uhlig zum 65. Geburtstag gewidmet.

^{*} Corresponding author.

(E = As, Sb) um mehrere interessante Vertreter erweitert. Wir haben außerdem gefunden, daß der Komplex **2** im Gegensatz zu **1** mit $\text{HC}\equiv\text{CR}$ nicht zu Vinylidenverbindungen $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{SbiPr}_3)_2]$ reagiert, sondern bereits bei -78°C 1-Alkine auf katalytischem Wege stereoselektiv zu *E*-Eninen dimerisiert. Hierüber sowie über die Kristallstrukturanalyse von $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{CNMe})(\text{SbiPr}_3)_2]$ berichtet die vorliegende Arbeit.

2. Ergebnisse

2.1. Reaktionen mit Isonitrilen

Ähnlich wie die Phosphankomplexe $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{CNR})(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$), die von Jones et al. aus dem in situ erzeugten trans -

$[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)_2]$ und CNR hergestellt wurden [3], sind auch die entsprechenden Triisopropylarsan- und Triisopropylstiban-Derivate zugänglich (Schema 1). Die Verdrängung des Ethens in den Ausgangsverbindungen **1** und **2** durch das Isonitril erfolgt bereits unter 0°C und führt zu einer praktisch quantitativen Produktausbeute. Die Komplexe **3–6** sind gelbe kristalline Feststoffe, die sich in organischen Solvenzien gut lösen und deren Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist. Im Unterschied zu den Stiban-Verbindungen **5** und **6** sind die Arsan-Komplexe **3** und **4** ziemlich luftstabil. In den IR-Spektren von **4** und **6** erscheinen im Bereich der CN-Valenzschwingungen überraschenderweise zwei intensive Banden, was in Anbetracht der Struktur der Verbindungen schwer zu erklären ist. Über ähnliche Beobachtungen haben auch Jones [3] sowie Perutz und Coville [4] berichtet.

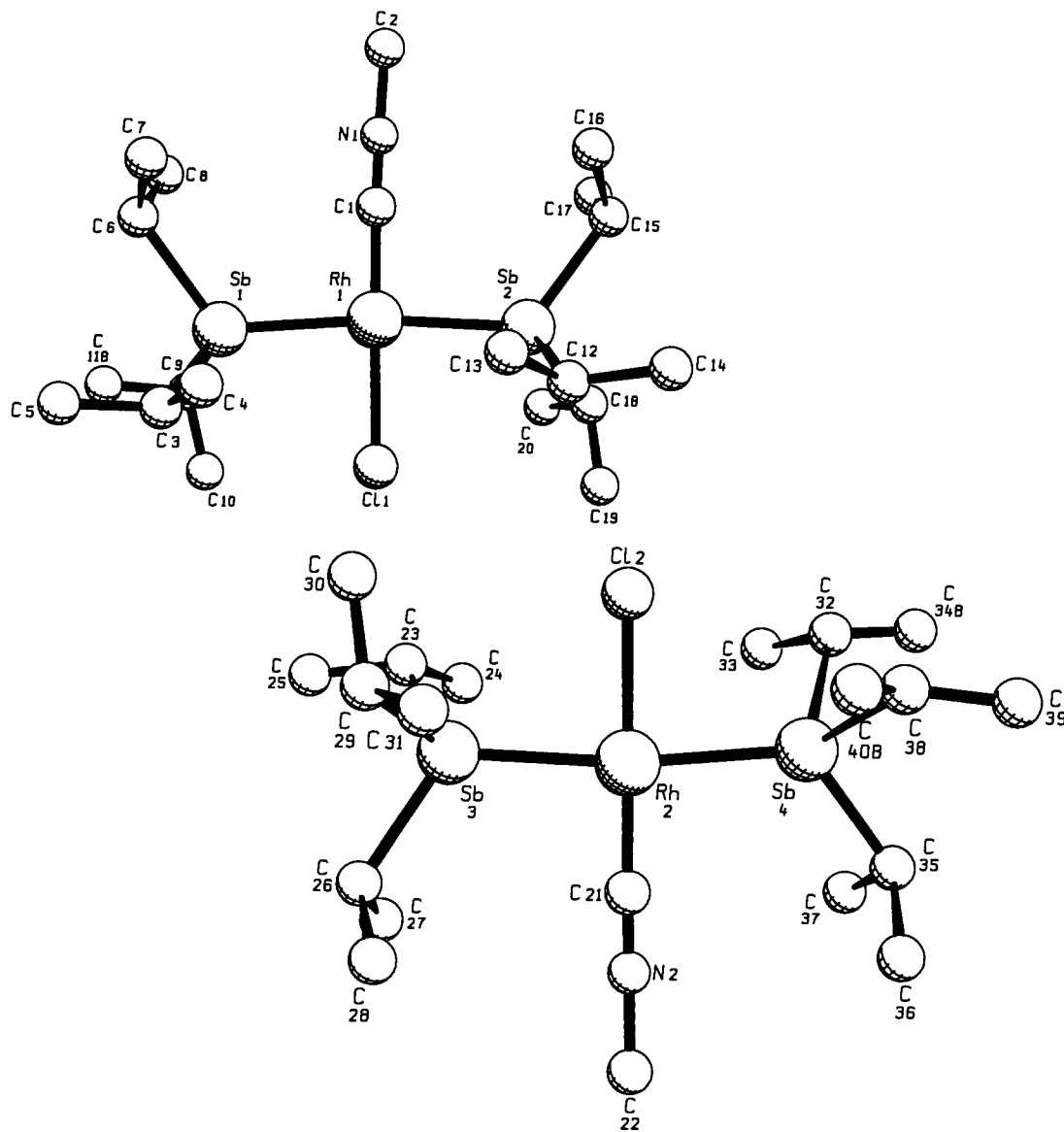
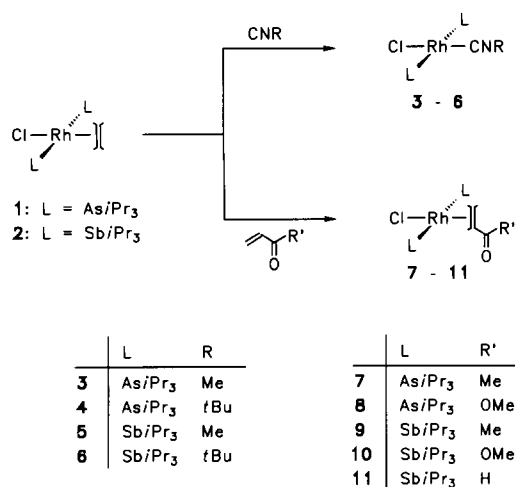


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** mit Anordnung der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle.



Schema 1.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **5** zeigt Abb. 1. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei unabhängige Moleküle vor, in denen — wie die SCHAKAL-Diagramme verdeutlichen — das Rhodium quadratisch-planar koordiniert ist. Die Anordnung Sb-Rh-Sb ist nicht exakt linear (Bindungswinkel 170.16(3)° bzw. 171.72(3)°), was möglicherweise auf eine abstoßende Wirkung der Methylgruppen der Stiban- und des Isonitril-Liganden zurückzuführen ist. Der Rh–C-Abstand ist in **5** mit 1.854(7) bzw. 1.856(7) Å gegenüber den Rh–C-Abständen in *trans*-[RhCl(CNCH₂CM₃)(PiPr₃)₂] (1.834(4) Å) und *trans*-[RhCl(CNC₆H₃Me₂)(PiPr₃)₂] (1.830(5) Å) [3] etwas länger, ein Befund, der mit der geringeren Donorfähigkeit von Sb/Pr₃ im Vergleich zu PiPr₃ zusammenhängen könnte. Hierdurch ist die Elektronendichte am Metallzentrum in dem Bis(stiban)-Komplex etwas geringer als in den Bis(phosphan)-Analoga und damit auch die Rückbindung vom Rhodium zum Isonitril weniger ausgeprägt. Die Rh–Sb-Bindungslängen in **5** und in der strukturell ähnlichen Verbindung *trans*-[RhCl(=CPh₂)(Sb/Pr₃)₂] [5] unterscheiden sich nur wenig (0.02 bis 0.04 Å), während der Rh–Cl-Abstand in dem Isonitril-Komplex (2.381(2) bzw. 2.373(2) Å) signifikant kürzer als in dem Carben-Derivat (2.452(1) Å) ist. In Tab. 1 sind die wichtigsten Strukturdaten von **5** zusammengestellt.

2.2. Reaktionen mit Olefinen, Alkinen und Diänen

In Anlehnung an frühere Arbeiten über die Koordinationsfähigkeit von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen an Rhodium(I)-Zentren und die photochemische Umwandlung der Komplexe *trans*-[RhCl(CHR=CR'X)(PiPr₃)₂] in die Hydrido(vinyl)-Isomere [RhHCl(CR=CR'X)(PiPr₃)₂] (mit chelatartiger Koordination der Vinylgruppe) [6] haben wir auch eine Serie vergleichbarer Verbindungen mit As/Pr₃ und Sb/Pr₃ statt PiPr₃ hergestellt. Die Startsubstanzen **1** und

2 reagieren mit Methylvinylketon bzw. Acrylsäuremethylester in Pentan bei Raumtemperatur und liefern die Olefin-Komplexe **7–10** mit einer Ausbeute von 90–95%. Die Umsetzung von **2** mit Acrolein verläuft bei –78°C und auch die Aufarbeitung der Reaktionslösung sowie die Isolierung von **11** muß bei tiefen Temperaturen erfolgen. Für die Annahme, daß in den Verbindungen **7–11** der Ligand CH₂=CHC(=O)R nur über die C=C-Bindung koordiniert ist, sprechen vor allem die IR-Spektren. Diese zeigen eine $\tilde{\nu}(C=O)$ -Bande bei 1670–1610 cm⁻¹, die im charakteristischen Bereich konjugierter Carbonylfunktionen liegt.

Bemerkenswerterweise beobachtet man in den ¹H-NMR-Spektren von **7**, **9** und **11** nur einen einfachen Signalsatz für die CH₃-Protonen der As- bzw. Sb-gebundenen Isopropylgruppen, was vermutlich auf eine rasche Rotation der substituierten Olefine um die Metall-Olefin-Bindungsachse zurückzuführen ist [7]. Für die Acrylsäuremethylester-Komplexe **8** und **10** erhält man aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit des Olefins jeweils den doppelten Signalsatz. Dies stimmt mit Befunden an vergleichbaren Olefinrhodium(I)-Verbindungen mit PiPr₃ statt As/Pr₃ oder Sb/Pr₃ überein [6]. Eindeutig zu lokalisieren und zuzuordnen sind die Signale der olefinischen Protonen H¹, H² und H³ (für Bezeichnung siehe Abb. 2 im Experimentaltel), obwohl diese in den Spektren der Komplexe **7**, **9** und **11** wegen der Rotation des Olefins leicht verbreitert erscheinen. Die Zuordnung der 2 Signale für die vicinalen Protonen H² und H³ erfolgt aufgrund der Größe der HH-Kopplung, die für *cis* kleiner als für *trans* ist.

Alle Versuche, die Olefin-Komplexe in die isomeren Hydrido(vinyl)rhodium(III)-Verbindungen zu überführen, schlugen fehl. Erhitzt man benzolische Lösungen der Arsankomplexe **7** und **8** auf 70°C, so erkennt man im ¹H-NMR-Spektrum nach wenigen Stunden zwar Signale geringer Intensität, die auf die Bildung der

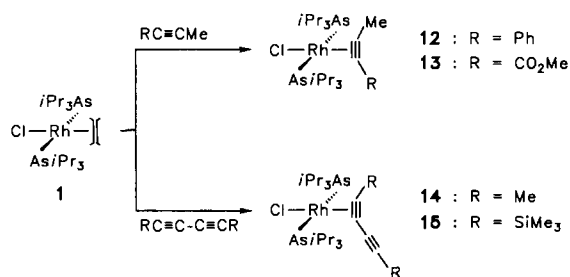
Tabelle 1
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **5** (Standardabweichungen in Klammern)

Molekül 1		Molekül 2	
Rh(1)–Sb(1)	2.5381(6)	Rh(2)–Sb(3)	2.5395(6)
Rh(1)–Sb(2)	2.5344(6)	Rh(2)–Sb(4)	2.5367(6)
Rh(1)–Cl(1)	2.381(2)	Rh(2)–Cl(2)	2.373(2)
Rh(1)–C(1)	1.854(7)	Rh(2)–C(21)	1.856(7)
C(1)–N(1)	1.146(7)	C(21)–N(2)	1.158(7)
C(2)–N(1)	1.399(9)	C(22)–N(2)	1.393(9)
Sb(1)–Rh(1)–Sb(2)	170.16(3)	Sb(3)–Rh(2)–Sb(4)	171.72(3)
Sb(1)–Rh(1)–Cl(1)	86.62(4)	Sb(3)–Rh(2)–Cl(2)	86.86(5)
Sb(1)–Rh(1)–C(1)	94.6(2)	Sb(3)–Rh(2)–C(21)	93.0(2)
Sb(2)–Rh(1)–Cl(1)	86.30(5)	Sb(4)–Rh(2)–Cl(2)	86.80(5)
Sb(2)–Rh(1)–C(1)	92.5(2)	Sb(4)–Rh(2)–C(21)	93.4(2)
Cl(1)–Rh(1)–C(1)	178.8(2)	Cl(2)–Rh(2)–C(21)	179.6(4)
Rh(1)–C(1)–N(1)	178.9(6)	Rh(2)–C(21)–N(2)	179.0(5)
C(1)–N(1)–C(2)	176.5(8)	C(21)–N(2)–C(22)	178.7(8)

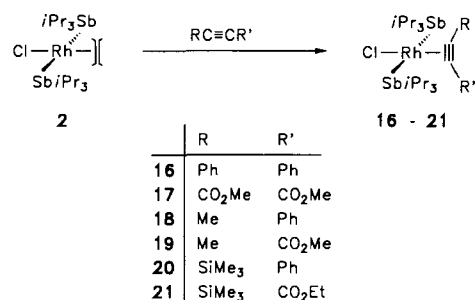
C–H-Aktivierungsprodukte $[\text{RhHCl}(\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{R})(\text{AsiPr}_3)_2]$ hinweisen (siehe hierzu [6]), doch eine Anreicherung dieser Verbindungen gelang nicht. Die entsprechenden Stibankomplexe sind wesentlich labiler und wandeln sich in Benzol bei 70°C oder unter Bestrahlung bei Raumtemperatur bereits in weniger als 60 Minuten in ein Produktgemisch um, dessen Komponenten nicht getrennt werden konnten. Die Verbindung **11** reagiert beim Erwärmen (C₆H₆, 70°C) sehr rasch unter Eliminierung von Ethen zu *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{SbiPr}_3)_2]$. Ursprünglich war dieser Carbonylkomplex aus **2** und CO dargestellt worden [2].

Die Synthese der Alkinderivate **12** und **13** (Schema 2) gelingt unter sehr ähnlichen Bedingungen wie die der Olefinkomplexe **7** und **8**. Die mit einer Ausbeute von ca. 85% isolierten Verbindungen **12** und **13** sind orangegelbe, kristalline Feststoffe, an deren Zusammensetzung und Struktur aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten kein Zweifel besteht. Erstaunlich ist, daß die Alkinkomplexe **12** und **13** durch Säurekatalyse nicht in die isomeren Allen-Verbindungen *trans*- $[\text{RhCl}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CHR})(\text{AsiPr}_3)_2]$ umgelagert werden können, wie dies in ähnlichen Fällen beobachtet worden ist [2].

Mit Diinen ist ebenfalls eine Verdrängung des Ethenliganden in **1** möglich. Die Reaktion von **1** mit $\text{MeC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CMe}$ verläuft wesentlich rascher als diejenige mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$, was wir auf eine sterische Hinderung zwischen den *PiPr*₃- und *Me*₃*Si*-Gruppen zurückführen. Die Ausbeute an **14** und **15** ist nahezu quantitativ. Sowohl die IR- als auch die NMR-Spektren sprechen eindeutig dafür, daß die Diinliganden nur über eine der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen koordiniert sind und die Verbindungen auch in Lösung nicht fluktuieren. Überraschend ist lediglich, daß im ¹H-NMR-Spektrum von **14** im Gegensatz zu demjenigen von **15** nur ein einfacher Signalsatz für die CH₃-Protonen der Isopropylgruppen auftritt. Die erwartete diastereotopie Aufspaltung ist jedoch im ¹³C-NMR-Spektrum von **14** für die entsprechenden AsCHCH_3 -Kohlenstoffatome zu erkennen, so daß ähnlich wie im Fall der Komplexe **8** und **10** auch hier von einer eingeschränkten Drehbarkeit um die Metall-Ligand-Bindung auszugehen ist.



Schema 2.

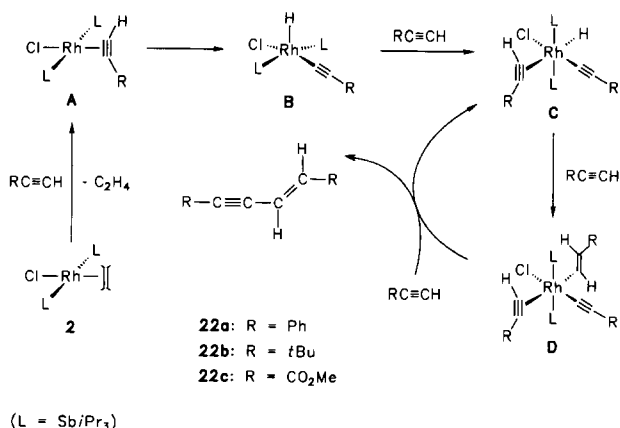


Schema 3.

Die ausgehend von **2** dargestellten Bis(stiban)-rhodium(I)-Komplexe mit Alkinen als Liganden sind in Schema 3 zusammengestellt. Mit der Existenz dieser Verbindungen war nicht a priori zu rechnen, da Wilkinson und Mitarbeiter zwar *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2]$ und *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{AsPh}_3)_2]$, nicht jedoch *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{SbPh}_3)_2]$ isolieren konnten [8]. Tatsächlich gelingt die Synthese von **16–21** nur, wenn die Umsetzung von **2** mit dem Alkin bei –78°C bzw. –40°C (in Pentan) durchgeführt und zumindest für **17–19** die Lösung auch bei tiefen Temperaturen aufgearbeitet wird. Es lassen sich dann orangefarbene Feststoffe erhalten, die unter Argon bei Raumtemperatur über mehrere Stunden lagerbar sind und sich ab 50°C zersetzen. Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die NMR-Spektren, die für **17–19** bei –40°C bzw. –70°C aufgenommen werden müssen, stehen mit dem in Schema 3 angegebenen Strukturvorschlag in voller Übereinstimmung.

Bemerkenswert ist der Verlauf der Reaktionen von **2** mit 1-Alkinen. Während die Bis(arsan)-Verbindung **1** mit Acetylen und dessen monosubstituierten Derivaten $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (R = Me, *t*Bu, Ph, CO₂Me) mit sehr guter Ausbeute die quadratisch-planaren Vinylidenkomplexe *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{AsiPr}_3)_2]$ bildet [2], läßt sich bei Einwirkung einer äquimolaren Menge von $\text{HC}\equiv\text{CPh}$, $\text{HC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ oder $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ auf Lösungen von **2** in Pentan bei –40°C bis –78°C kein einheitliches Produkt fassen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes zeigt jeweils ein Signal im Hochfeldbereich bei δ –10 bis –11, das auf die Bildung einer Hydridorhodium(III)-Verbindung hinweist. Alle Versuche, die bei der Umsetzung von **2** mit $\text{HC}\equiv\text{CR}$ vermutete Zwischenstufe $[\text{RhHCl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{SbiPr}_3)_2]$ ähnlich wie im Fall des analogen Bis(phosphan)-Derivats $[\text{RhHCl}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [9] als 1:1-Addukt mit Pyridin zu fassen, blieben erfolglos.

Bei der Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (R = Ph, *t*Bu, CO₂Me), die nach unseren Vorstellungen zu einem Alkin(alkinyl)hydrido- oder Alkinyl(vinyl)rhodium(III)-Komplex führen sollte [10], machten wir eine überraschende Beobachtung. Unabhängig von der Art des 1-Alkins entsteht aus



Schema 4.

diesem ein Dimerisierungsprodukt, das durch Vergleich der spektroskopischen Daten [11] als das entsprechende *E*-konfigurierte Butenin **22** identifiziert wurde. Wie sich weiterhin zeigte, kann die Reaktion katalytisch geführt werden, wobei 20 mg (0.03 mmol) **2** für die Dimerisierung von ca. 3.0 mmol HC≡CR genügen. Aus den tiefroten Reaktionslösungen lassen sich säulenchromatographisch die farblosen Enine von noch vorhandenem Katalysator bzw. daraus gebildeten Zersetzungsprodukten abtrennen und elementaranalytisch sowie spektroskopisch charakterisieren.

Ein Vorschlag für den Mechanismus der durch **2** katalysierten Dimerisierung von HC≡CR ist in Schema 4 wiedergegeben. Er lehnt sich an Vorstellungen an, die vor allem in jüngster Zeit von verschiedenen Autoren über die von Strauss entdeckte [12] und von Singer und Wilkinson [13] erstmals auf Rhodium übertragene Kupplung von terminalen Alkinen geäußert wurden. Danach kann der Aufbau der C₄-Einheit von Eninen sowohl durch Alkynyl-Vinyl- als auch durch Alkynyl-Vinyliden-Verknüpfung erfolgen [11,14]. Im letzteren Fall wird aus der intermediär gebildeten Eninyl-Metallverbindung durch Einwirkung eines weiteren Moleküls HC≡CR das Enin freigesetzt und die katalytisch aktive Alkynyl-Species zurückgebildet. Die Isolierung von Enin-Metallkomplexen ist ebenfalls gelungen [15].

Im Hinblick auf die durch **2** bewirkte Katalyse nehmen wir an, daß zuerst durch die Verdrängung des Ethens der Alkin-Komplex **A** entsteht, der rasch unter intramolekularer oxidativer Addition die Alkynyl(hydrido)metall-Zwischenstufe **B** bildet. Diese enthält ein fünffach-koordiniertes Rhodium(III) und reagiert sehr rasch mit einem zweiten Alkinmolekül unter Besetzung der freien Koordinationsstelle zu **C**. Für die Existenz eines solchen Teilchens bei der Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten HC≡CPh in Pentan bei –78°C liegen NMR-spektroskopische Hinweise vor [16]. Durch Insertion eines weiteren Alkins in die Rh–H-Bindung von **C** könnte sich als weitere Zwischenstufe **D** bilden, aus der man durch Alkynyl-Vinyl-Kupplung das Enin **22**

erhält. Bei der Zugabe von *Pi*Pr₃ zu der Reaktionslösung wird die Katalyse rasch gestoppt, da sich dann durch Ligandenaustausch (*Sb*iPr₃ gegen *Pi*Pr₃) und H-Verschiebung vom Metall zum β-C-Atom der Alkynylgruppe der entsprechende Vinyliden-Komplex *trans*-[RhCl(=C=CHR)(*Pi*Pr₃)₂] (R = Ph, *t*Bu, CO₂Me) [17] bildet. Es sollte abschließend noch betont werden, daß die zu **2** strukturanaloge Verbindung *trans*-[RhCl(C₂H₄)(*Pi*Pr₃)₂] mit HC≡CPh, HC≡C*t*Bu und HC≡CCO₂Me nur zu *trans*-[RhCl(=C=CHR)(*Pi*Pr₃)₂] reagiert und keine katalytische Aktivität bezüglich einer Dimerisierung des Alkins zeigt [18].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen *trans*-[RhCl(C₂H₄)(*Asi*Pr₃)₂] (**1**) und *trans*-[RhCl(C₂H₄)(*Sb*iPr₃)₂] (**2**) wurden nach Literaturangaben hergestellt [2]. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 360 L sowie Bruker AC 200 und AMX 400, IR-Spektren mit dem Gerät Perkin-Elmer 1420 aufgenommen. Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte durch DTA.

3.1. Darstellung von *trans*-[RhCl(CNMe)(*Asi*Pr₃)₂] (**3**)

Eine Lösung von 65 mg (0.11 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei –78°C mit 7 μl (0.12 mmol) Methylisonitril versetzt. Es tritt spontan eine Farbänderung nach Hellgrün ein. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 15 min gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt, der verbleibende dunkelgrüne Feststoff in wenig Benzol gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Das erhaltene gelbe Eluat wird im Vakuum vom Solvens befreit und das ölige Rohprodukt bei –78°C aus 2 ml Pentan umkristallisiert. Man isoliert tiefgelbe Kristalle, die bei 0°C mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 60 mg (93%); Schmp. 85°C (Zers.). (Gef.: C, 40.91; H, 7.75; N, 2.20. C₂₀H₄₅As₂CINRh ber.: C, 40.87; H, 7.72; N, 2.38%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CN})$ 2171 cm⁻¹. ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ 2.43 (sept; 6H; *J*(HH) = 7.2 Hz; AsCHCH₃), 2.38 (d; 3H; *J*(RhH) = 0.8 Hz; CNCH₃), 1.40 (d; 36H; *J*(HH) = 7.2 Hz; AsCHCH₃).

3.2. Darstellung von *trans*-[RhCl(CN*t*Bu)(*Asi*Pr₃)₂] (**4**)

Eine Lösung von 58 mg (0.10 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei –78°C mit 11 μl (0.10 mmol) CN*t*Bu versetzt. Hierbei tritt eine spontane Farbaufhellung der gelben Lösung ein. Die Reaktionslösung wird auf

Raumtemperatur erwärmt, 30 min gerührt und danach im Vakuum auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingengt. Nach Abkühlen auf -78°C bilden sich zitronengelbe Kristalle, die mehrmals mit kaltem Pentan (0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 62 mg (98%); Schmp. 93°C (Zers.). (Gef.: C, 43.56; H, 8.29; N, 2.10. $\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{As}_2\text{ClNRh}$ ber.: C, 43.86; H, 8.16; N, 2.22%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CN})$ 2143, 2051 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 2.54 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; AsCHCH_3), 1.43 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; AsCHCH_3), 1.01 (s; 9 H; $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$).

3.3. Darstellung von *trans*-[RhCl(CNMe)(SbiPr₃)₂] (5)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 67 mg (0.10 mmol) **2** und 6 μl (0.10 mmol) CNMe analog wie für **3** beschrieben. Man isoliert gelbe Kristalle. Ausbeute 62 mg (98%); Schmp. 85°C (Zers.). (Gef.: C, 35.47; H, 6.84; N, 2.08. $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{ClNRhSb}_2$ ber.: C, 35.25; H, 6.66; N 2.06%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CN})$ 2163 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 2.31 (d; 3H; $J(\text{HH}) = 0.8$ Hz; CNCCH_3), 2.25 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; SbCHCH_3), 1.47 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; SbCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ 153.73 (d; $J(\text{RhC}) = 61.0$ Hz; CNCCH_3), 28.84 (s; CNCCH_3), 22.15 (s; SbCHCH_3), 18.51 (s; SbCHCH_3).

3.4. Darstellung von *trans*-[RhCl(CNtBu)(SbiPr₃)₂] (6)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 67 mg (0.10 mmol) **2** und 11 μl (0.10 mmol) CNtBu analog wie für **4** beschrieben. Man isoliert einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 69 mg (95%); Schmp. 84°C (Zers.). (Gef.: C, 38.01; H, 6.99; N, 2.10. $\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{ClNRhSb}_2$ ber.: C, 38.18; H, 7.11; N, 1.94%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CN})$ 2118, 2082 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 2.24 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; SbCHCH_3), 1.46 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; SbCHCH_3), 1.07 (s; 9 H; $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ 148.54 (d; $J(\text{RhC}) = 61.1$ Hz; $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$), 55.69 (s; $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$), 30.95 (s; $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$), 22.21 (s; SbCHCH_3), 18.34 (s; SbCHCH_3).

3.5. Darstellung von *trans*-[RhCl(CH₂=CHC(O)Me)-(AsiPr₃)₂] (7)

Eine Lösung von 58 mg (0.10 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 16 μl (0.20 mmol) Methylvinylketon versetzt und 30 min gerührt. Hierbei färbt sich die Lösung allmählich rot. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Nach Abkühlen auf -78°C isoliert man rote Kristalle, die mit wenig kaltem Pentan (0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

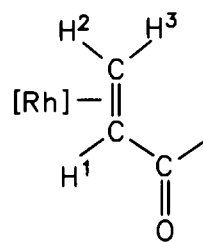


Abb. 2. Bezeichnung der olefinischen Protonen in 7–11.

Ausbeute 57 mg (93%); Schmp. 57°C (Zers.). (Gef.: C, 42.65; H, 8.03. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{ClORh}$ ber.: C, 42.84; H, 7.84%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1668 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 4.21 (dd, br; 1H; $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 10.0$, $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 8.0$ Hz; H^1), 3.12 (d, br; 1H; $J(\text{H}^3\text{H}^1) = 10.0$ Hz; H^3), 2.79 (d, br; 1H; $J(\text{H}^2\text{H}^1) = 8.0$ Hz; H^2), 2.39 (s; 3H; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.28 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; AsCHCH_3), 1.32 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; AsCHCH_3); für Zuordnung siehe Abb. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ 204.83 (d; $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 47.82 (d; $J(\text{RhC}) = 12.9$ Hz; $\text{CH}_2=\text{CH}$), 31.29 (s; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 25.61 (s; AsCHCH_3), 23.16 (d; $J(\text{RhC}) = 13.9$ Hz; $\text{CH}_2=\text{CH}$), 20.90 (s; AsCHCH_3).

3.6. Darstellung von *trans*-[RhCl(CH₂=CHC(O)OMe)-(AsiPr₃)₂] (8)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 70 mg (0.12 mmol) **1** und 12 μl (0.13 mmol) Acrylsäuremethylester analog wie für **7** beschrieben; Reaktionszeit 45 min. Man isoliert orangefarbene Kristalle. Ausbeute 69 mg (91%); Schmp. 63°C (Zers.). (Gef.: C, 41.95; H, 7.87. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{ClO}_2\text{Rh}$ ber.: C, 41.76; H, 7.64%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1708 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 4.03 (dd, br; 1H; $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 10.8$, $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 7.3$ Hz; H^1), 3.43 (s; 3H; $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3.14 (dd, br; 1H; $J(\text{H}^3\text{H}^1) = 10.8$, $J(\text{H}^3\text{H}^2) = 1.0$ Hz; H^3), 2.87 (dd, br; 1H; $J(\text{H}^2\text{H}^1) = 7.3$, $J(\text{H}^2\text{H}^3) = 1.0$ Hz; H^2), 2.27 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz; AsCHCH_3), 1.33 und 1.31 (jeweils d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz; AsCHCH_3); für Zuordnung siehe Abb. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ 176.49 (d; $J(\text{RhC}) = 2.2$ Hz; $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 51.03 (s; $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 35.59 (d; $J(\text{RhC}) = 15.0$ Hz; $\text{CH}_2=\text{CH}$), 30.96 (d; $J(\text{RhC}) = 14.2$ Hz; $\text{CH}_2=\text{CH}$), 24.75 (s; AsCHCH_3), 21.03 und 20.96 (jeweils s; AsCHCH_3).

3.7. Darstellung von *trans*-[RhCl(CH₂=CHC(O)Me)-(SbiPr₃)₂] (9)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 63 mg (0.09 mmol) **2** und 8 μl (0.09 mmol) Methylvinylketon analog wie für **7** beschrieben; Reaktionszeit 10 min. Man isoliert rote Kristalle. Ausbeute 59 mg (92%); Schmp. 60°C (Zers.). (Gef.: C, 36.99; H, 6.83. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClORhSb}_2$ ber.: C, 37.19; H, 6.81%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1671

cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 4.53 (dd, br; 1H; $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 10.0$, $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 6.4$ Hz; H^1), 3.13 (d, br; 1H; $J(\text{H}^3\text{H}^1) = 10.0$ Hz; H^3), 2.70 (d, br; 1H; $J(\text{H}^2\text{H}^1) = 6.4$ Hz; H^2), 2.39 (s; 3H; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.28 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.4$ Hz; SbCHCH_3), 1.40 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.4$ Hz; SbCHCH_3); für Zuordnung siehe Abb. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ 195.17 (s; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 47.08 (d; $J(\text{RhC}) = 12.1$ Hz; $\text{CH}_2 = \text{CH}$), 29.10 (s; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 22.94 (d; $J(\text{RhC}) = 13.5$ Hz; $\text{CH}_2 = \text{CH}$), 22.17 (s; SbCHCH_3), 19.25 (s; SbCHCH_3).

3.8. Darstellung von *trans*-[RhCl(CH₂=CHC(O)OMe)(SbiPr₃)₂] (10)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 67 mg (0.10 mmol) **2** und 10 μl (0.10 mmol) Acrylsäuremethylester analog wie für **7** beschrieben; Reaktionszeit 10 min. Man isoliert rote Kristalle. Ausbeute 65 mg (90%); Schmp. 41°C (Zers.). (Gef.: C, 36.41; H, 6.78. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClO}_2\text{RhSb}_2$ ber.: C, 36.37; H, 6.66%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1711 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 4.19 (dd, br; 1H; $J(\text{H}^1\text{H}^3) = 10.6$, $J(\text{H}^1\text{H}^2) = 7.1$ Hz; H^1), 3.60 (d, br; 1H; $J(\text{H}^3\text{H}^1) = 10.6$ Hz; H^3), 3.45 (s; 3H; $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 2.94 (d, br; 1H; $J(\text{H}^2\text{H}^1) = 7.1$ Hz; H^2), 2.33 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; SbCHCH_3), 1.45 und 1.44 (jeweils d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; SbCHCH_3); für Zuordnung siehe Abb. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ 177.74 (d; $J(\text{RhC}) = 2.1$ Hz; $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 51.19 (s; $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 35.59 (d; $J(\text{RhC}) = 14.5$ Hz; $\text{CH}_2 = \text{CH}$), 28.08 (d; $J(\text{RhC}) = 13.6$ Hz; $\text{CH}_2 = \text{CH}$), 22.33 und 22.18 (jeweils s; SbCHCH_3), 19.07 (s; SbCHCH_3).

3.9. Darstellung von *trans*-[RhCl(CH₂=CHC(O)H)(SbiPr₃)₂] (11)

Eine Lösung von 132 mg (0.20 mmol) **2** in 15 ml Pentan wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 13 μl (0.20 mmol) Acrolein in 3 ml Pentan versetzt. Es tritt sehr rasch ein Farbumschlag nach Rot ein. Die Lösung wird auf -40°C erwärmt und dann bei dieser Temperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach Abkühlen auf -78°C bilden sich rote Nadeln, die bei -78°C mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Bereits binnen weniger Minuten in Benzol ist eine vollständige Zersetzung von **11** zu *trans*-[RhCl(CO)(SbiPr₃)₂] zu beobachten. Ausbeute 120 mg (87%); Schmp. 64°C (Zers.). (Gef.: C, 36.17; H, 6.79. $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{ClORhSb}_2$ ber.: C, 36.22; H, 6.66%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1684 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 9.31 (s, br; 1H; $\text{C}(\text{O})\text{H}$), 4.07 (m; 1H; $\text{CH}_2 = \text{CH}$), 2.71 und 2.63 (jeweils m; 2H; $\text{CH}_2 = \text{CH}$), 2.51 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; SbCHCH_3), 1.39 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; SbCHCH_3).

3.10. Darstellung von *trans*-[RhCl(MeC \equiv CPh)(AsiPr₃)₂] (12)

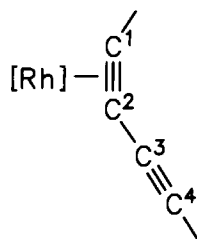
Eine Lösung von 75 mg (0.13 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 33 μl (0.26 mmol) MeC \equiv CPh versetzt und 15 min gerührt. Hierbei tritt eine Farbänderung der Reaktionslösung von Gelb nach Orangebraun ein. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand bei -20°C mit wenig Pentan gewaschen und aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Bei -78°C bilden sich orangefarbige Kristalle, die dreimal mit wenig kaltem Pentan (0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 74 mg (86%); Schmp. 84°C (Zers.). (Gef.: C, 48.87; H, 7.34. $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{ClRh}$ ber.: C, 48.92; H, 7.60%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1881 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 8.05 (dd; 2H; $J(\text{HH}) = 8.0$ und 1.2 Hz; *ortho*-H von C_6H_5), 7.00 (m; 3H; *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 2.26 (s; 3H; $\equiv\text{CCH}_3$), 2.17 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; AsCHCH_3), 1.29 und 1.28 (jeweils d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; AsCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ 130.87 (s; *ipso*-C von C_6H_5), 130.57, 127.88 und 125.80 (jeweils s; C_6H_5), 75.92 (d; $J(\text{RhC}) = 15.1$ Hz; $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 62.98 (d; $J(\text{RhC}) = 15.8$ Hz; CCH_3), 25.26 (s; AsCHCH_3), 21.54 (s; $\equiv\text{CCH}_3$), 21.33 und 21.10 (jeweils s; AsCHCH_3).

3.11. Darstellung von *trans*-[RhCl(MeC \equiv CCO₂Me)(AsiPr₃)₂] (13)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 66 mg (0.11 mmol) **1** und 11 μl (0.11 mmol) MeC \equiv CCO₂Me analog wie für **12** beschrieben. Man isoliert orangegelbe Kristalle. Ausbeute 61 mg (83%); Schmp. 85°C (Zers.). (Gef.: C, 42.56; H, 7.29. $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{ClO}_2\text{Rh}$ ber.: C, 42.84; H, 7.50%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1883, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1688 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 3.57 (s; 3H; CO_2CH_3), 2.23 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; AsCHCH_3), 2.17 (s; 3H; $\text{C}\equiv\text{CH}_3$), 1.34 und 1.33 (jeweils d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; AsCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ 156.85 (s; CO_2CH_3), 101.03 (d; $J(\text{RhC}) = 15.2$ Hz; $\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 55.87 (d; $J(\text{RhC}) = 17.1$ Hz; $\equiv\text{CCH}_3$), 25.24 (s; AsCHCH_3), 21.52 (s; $\equiv\text{CCH}_3$), 21.13 und 20.84 (jeweils s; AsCHCH_3).

3.12. Darstellung von *trans*-[RhCl(η^2 -MeC \equiv C-C \equiv CMe)(AsiPr₃)₂] (14)

Eine Lösung von 57 mg (0.10 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 8 mg (0.10 mmol) 2,4-Hexadiin versetzt und 1 h gerührt. Hierbei tritt allmählich eine Farbänderung der Reaktionsmischung von Gelb nach Braun ein. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand bei -20°C mehrmals mit wenig Pentan gewaschen und das

Abb. 3. Bezeichnung der Diin-Kohlenstoffatome in **14** und **15**.

Rohprodukt bei -78°C aus 3 ml Pentan umkristallisiert. Man isoliert orangebraune Kristalle, die nochmals mit kaltem Pentan (0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 56 mg (89%); Schmp. 100°C (Zers.). (Gef.: C, 46.09; H, 7.83. $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{ClRh}$ ber.: C, 46.13; H, 7.74%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{frei}}$ 2196, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{koord}}$ 1903 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 2.30 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; AsCHCH_3), 2.12 (d; 3H; $J(\text{RhH}) = 0.7$ Hz; CH_3 an $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{koord}}$), 1.53 (s; 3H; CH_3 an $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{frei}}$), 1.43 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; AsCHCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ 84.35 (s; C^4), 76.69 (d; $J(\text{RhC}) = 15.7$ Hz; C^1), 71.97 (s; C^3), 42.01 (d; $J(\text{RhC}) = 13.5$ Hz; C^2), 24.93 (s; AsCHCH_3), 21.30 und 20.98 (jeweils s; AsCHCH_3), 13.97 (s; $\text{CH}_3\text{C}^1\equiv\text{C}^2$), 5.40 (s; $\text{CH}_3\text{C}^3\equiv\text{C}^4$); für Zuordnung siehe Abb. 3.

3.13. Darstellung von *trans*-[RhCl(η^2 - $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$)(AsiPr_3) $_2$] (**15**)

Eine Lösung von 58 mg (0.10 mmol) **1** in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 20 mg (0.10 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ in 2 ml Ether versetzt und 5 h gerührt. Hierbei beobachtet man eine allmähliche Farbintensivierung der gelben Reaktionslösung. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in 2 ml Pentan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 4 cm) mit Hexan chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum vom Solvens befreit und der Rückstand bei -78°C aus 2 ml Pentan umkristallisiert. Man erhält orangefarbene Kristalle, die zweimal bei -20°C mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 67 mg (91%); Schmp. 87°C (Zers.). (Gef.: C, 45.54; H, 8.00. $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{As}_2\text{ClRhSi}_2$ ber.: C, 45.38; H, 8.16%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{frei}}$ 2119, $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{koord}}$ 1826 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): δ 2.36 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; AsCHCH_3), 1.41 und 1.40 (jeweils d; 36H; $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; AsCHCH_3), 0.38 (s; 9H; SiCH_3 an $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{koord}}$), 0.19 (s; 9H; SiCH_3 an $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{frei}}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ 100.47 und 96.98 (jeweils s; $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{frei}}$), 83.93 und 83.62 (jeweils d; $J(\text{RhC}) = 15.2$ Hz; $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{koord}}$), 24.34 (s; AsCHCH_3), 21.33 und 21.09 (jeweils s; AsCHCH_3), 0.95 und -0.43 (jeweils s; SiCH_3).

3.14. Darstellung von *trans*-[RhCl($\text{PhC}\equiv\text{CPh}$)(SbiPr_3) $_2$] (**16**)

Eine Lösung von 56 mg (0.08 mmol) **2** in 10 ml Pentan wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 15 mg (0.08 mmol) Tolan in 3 ml Pentan versetzt. Man erwärmt die Reaktionslösung auf 0°C und entfernt anschließend das Solvens im Vakuum. Der verbleibende Feststoff wird in der Kälte (-40°C) mit wenig Pentan gewaschen und bei -78°C aus 2 ml Pentan umkristallisiert. Man erhält orangegelbe Kristalle, die bei -20°C zweimal mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 59 mg (90%); Schmp. 56°C (Zers.). (Gef.: C, 47.10; H, 6.42. $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{ClRhSb}_2$ ber.: C, 46.95; H, 6.40%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1863 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): δ 8.50 (m; 4H; *ortho*-H von C_6H_5), 7.23 (m; 6H; *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 1.92 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz; SbCHCH_3), 1.32 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz; SbCHCH_3).

3.15. Darstellung von *trans*-[RhCl($\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$)(SbiPr_3) $_2$] (**17**)

Eine Lösung von 89 mg (0.13 mmol) **2** in 10 ml Pentan wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 16 μl (0.13 mmol) Acetylcyclohexanedicarbonsäure dimethylester in 2 ml Pentan versetzt. Hierbei tritt spontan eine Farbänderung von Gelb nach Orangegelb ein. Man rührt die Lösung 15 min bei -78°C und entfernt anschließend in der Kälte das Solvens im Vakuum, wobei die Temperatur des Kühlbades -30°C nicht überschreiten darf. Es verbleibt ein orangegelber Feststoff, der bei -78°C mehrmals mit Pentan gewaschen und 3 h im Hochvakuum (10^{-3} Torr) getrocknet wird. Ausbeute 95 mg (93%); Schmp. 50°C (Zers.). (Gef.: C, 36.48; H, 6.04. $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{ClO}_4\text{RhSb}_2$ ber.: C, 36.84; H, 6.18%). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ 1868, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1699 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 203 K): δ 3.32 (s; 6H; CO_2CH_3), 2.01 (sept; 6H; $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz; SbCHCH_3), 1.34 (d; 36H; $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz; SbCHCH_3).

3.16. Darstellung von *trans*-[RhCl($\text{MeC}\equiv\text{CPh}$)(SbiPr_3) $_2$] (**18**)

Eine Lösung von 55 mg (0.08 mmol) **2** in 10 ml Pentan wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 9 ml (0.09 mmol) $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ in 2 ml Pentan versetzt. Nach 30 min Rühren bei -78°C ist eine Farbänderung nach Orangegelb eingetreten. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff bei -78°C aus 2 ml Pentan umkristallisiert. Man isoliert orangegelbe Kristalle, die mehrmals bei -20°C mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 54 mg (89%); Schmp.

60°C (Zers.). (Gef.: C, 42.66; H, 6.78. $C_{27}H_{50}ClRhSb_2$ ber.: C, 42.86; H, 6.66%). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (C≡C) 1911 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, $C_6D_5CD_3$, 233 K): δ 8.18 (m; 2H; *ortho*-H von C_6H_5), 7.15 (m; 3H; *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 2.28 (d; 3H; $J(RhH) = 0.4$ Hz; $C\equiv CH_3$), 1.84 (sept; 6H; $J(HH) = 7.2$ Hz; $SbCHCH_3$), 1.34 und 1.27 (jeweils d; 36H; $J(HH) = 7.2$ Hz; $SbCHCH_3$).

3.17. Darstellung von *trans*-[RhCl(MeC≡CCO₂Me)-(SbiPr₃)₂] (19)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 63 mg (0.09 mmol) **2** und 9 μ l (0.09 mmol) MeC≡CCO₂Me analog wie für **18** beschrieben. Man isoliert orangegelbe Kristalle. Ausbeute 57 mg (85%); Schmp. 47°C (Zers.). (Gef.: C, 37.60; H, 6.56. $C_{23}H_{48}ClO_2RhSb_2$ ber.: C, 37.41; H, 6.55%). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (C≡C) 1883, $\tilde{\nu}$ (C=O) 1678 cm^{-1} . 1H -NMR (400 MHz, $C_6D_5CD_3$, 203 K): δ 3.50 (s; 3H; CO₂CH₃), 2.11 (s; 3H; $\equiv CCH_3$), 1.83 (sept; 6H; $J(HH) = 7.0$ Hz; $SbCHCH_3$), 1.32 und 1.30 (jeweils d; 36H; $J(HH) = 7.0$ Hz; $SbCHCH_3$).

3.18. Darstellung von *trans*-[RhCl(PhC≡CSiMe₃)-(SbiPr₃)₂] (20)

Eine Lösung von 140 mg (0.21 mmol) **2** in 15 ml Pentan wird bei -40 °C mit 41 μ l (0.21 mmol) PhC≡CSiMe₃ versetzt und 15 min unter Erwärmung auf Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Gelb nach Orangerot eintritt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der verbleibende orangerote Feststoff zweimal mit 2 ml kaltem Pentan (-40 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 160 mg (94%); Schmp. 50°C (Zers.). (Gef.: C, 42.99; H, 6.90. $C_{29}H_{56}ClRhSb_2Si$ ber.: C, 42.75; H, 6.93%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (C≡C) 1850 cm^{-1} . 1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ 8.46 (m; 2H; *ortho*-H von C_6H_5), 7.15 (m; 2H; *meta*-H von C_6H_5), 6.90 (m; 1H; *para*-H von C_6H_5), 2.07 (sept; 6H; $J(HH) = 7.3$ Hz; $SbCHCH_3$) 1.36 und 1.34 (jeweils d; 36H; $J(HH) = 7.3$ Hz; $SbCHCH_3$), 0.57 (s; 9H; SiCH₃). ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ 132.19 (s; *ipso*-C von C_6H_5), 131.64, 129.47 und 123.76 (jeweils s; C_6H_5), 98.98 (d; $J(RhC) = 16.5$ Hz; C≡C), 68.66 (d; $J(RhC) = 14.0$ Hz; C≡C), 22.51 und 22.43 (jeweils s; $SbCHCH_3$), 18.59 (s; $SbCHCH_3$), 0.83 (s; SiCH₃).

3.19. Darstellung von *trans*-[RhCl(Me₃SiC≡CCO₂Et)-(SbiPr₃)₂] (21)

Die Durchführung erfolgt ausgehend von 128 mg (0.19 mmol) **2** und 36 μ l (0.19 mmol) Me₃SiC≡C-CO₂Et analog wie für **20** beschrieben. Man isoliert einen orangeroten Feststoff. Ausbeute 138 mg (90%); Schmp. 52°C (Zers.). (Gef.: C, 38.36; H, 7.02.

$C_{26}H_{56}ClO_2RhSb_2Si$ ber.: C, 38.02; H, 6.96%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (C≡C) 1835, $\tilde{\nu}$ (C=O) 1676 cm^{-1} . 1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ 4.12 (q; 2H; $J(HH) = 7.0$ Hz; CO₂CH₂CH₃), 2.15 (sept; 6H; $J(HH) = 7.3$ Hz; $SbCHCH_3$), 1.44 und 1.41 (jeweils d; 36H; $J(HH) = 7.3$ Hz; $SbCHCH_3$), 1.10 (t; 3H; $J(HH) = 7.0$ Hz; CO₂CH₂CH₃), 0.50 (s; 9H; SiCH₃). ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ 155.45 (s; CO₂CH₂CH₃), 93.18 (d; $J(RhC) = 13.0$ Hz; C≡C), 90.10 (d; $J(RhC) = 17.6$ Hz; C≡C), 60.54 (s; CO₂CH₂CH₃), 22.59 und 22.28 (jeweils s; $SbCHCH_3$), 18.82 (d; $J(RhC) = 1.9$ Hz; $SbCHCH_3$), 14.49 (s; CO₂CH₂CH₃), 0.21 (s; SiCH₃).

3.20. Reaktionen von **2** mit 1-Alkinen

Eine Lösung von 20 mg (0.03 mmol) **2** in 2 ml Pentan wird bei -78 °C mit einer Lösung von 3.0 mmol HC≡CR (R = Ph, *t*Bu, CO₂Me) in 10 ml Pentan versetzt, was sehr rasch zu einem Farbumschlag nach Rot führt. Nach 5 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine farblose Phase, die im Vakuum zur Trockene gebracht wird. Der Rückstand wird durch Vergleich der IR- und NMR- Daten [11] als E-RCH=CH-C≡CR charakterisiert. Ausbeute 95–98%.

3.21. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5** [19]

Kristalle aus Pentan; Kristallgröße 0.38 × 0.50 × 0.75 mm; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); Bestimmung der Zellkonstanten mit 23 Reflexen (10° < θ < 12°); $a = 11.574(7)$, $b = 33.839(8)$, $c = 15.17(1)$ Å $\beta = 107.47(3)$, $V = 5668$ Å³, $Z = 8$; $d_{ber} = 1.60$ gcm⁻³; $\mu = 25.73$ cm⁻¹; Mo-K α , $\lambda = 0.70930$ Å, Graphitmonochromator, Zirkon-Schwächungsfilter (Faktor 15.41); Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; ω/θ -Scan; Meßbereich $2\theta = 46^\circ$; gemessene Reflexe: 6240, davon 5484 unabhängig und 4425 beobachtet [$F_0 > 3\sigma(F_0)$]; Lp- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scan-Verfahren; min. Transmission: 87.15%); Lösung der Struktur mit Patterson-Methode (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei unabhängige Moleküle vor. Drei Isopropylreste der beiden Moleküle sind in der Weise fehlgeordnet, daß jeweils die beiden Methylgruppen drei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 1.00: 0.66: 0.33 einnehmen. Aufgrund der Fehlordnung konnten diese Kohlenstoffatome nur isotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie (C-H-Abstand 0.95 Å) berechnet und in die letzte Verfeinerung mit einbezogen. Die acht höchsten Peaks der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese liegen im

Bereich der drei fehlgeordneten Isopropylgruppen. $R = 0.039$; $R_w = 0.043$; Reflex/Parameter-Verhältnis: 10.22; Restelektronendichte: $+0.71/-0.59 \text{ e\AA}^{-3}$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Für Elementaranalysen und DTA-Messungen sind wir Frau A. Burger, Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis, für NMR-Messungen Frau M.-L. Schäfer und für wertvolle experimentelle Mitarbeit Frau I. Geiter zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] (a) Herstellung in situ: C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828; (b) Isolierung: H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395; (c) Molmassebestimmung: D. Schneider und H. Werner, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 710; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 700.
- [2] H. Werner, P. Schwab, N. Mahr und J. Wolf, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2641.
- [3] W.D. Jones und E.T. Hessell, *Organometallics*, 9 (1990) 718.
- [4] (a) S.T. Belt, S.B. Duckett, D.M. Haddleton und R.N. Perutz, *Organometallics*, 8 (1989) 748; (b) G.W. Harris, M.O. Albers, J.C.A. Boeyens und N.J. Coville, *Organometallics*, 2 (1983) 609; (c) G.W. Harris, J.C.A. Boeyens und N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 87.
- [5] P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1498; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1480.
- [6] T. Dirnberger und H. Werner, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2007.
- [7] Siehe hierzu: (a) H.G. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 353; (b) M. Herberhold, C.G. Kreiter und G.O. Wiedersatz, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 103; (c) H.G. Alt, J.A. Schwärzle und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1987) C7.
- [8] J.T. Mague und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1736.
- [9] H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 397.
- [10] Für ähnliche Reaktionen von $[\text{RhX}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und $[\text{RhH}_2\text{-X}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{CO}_2, \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{CH}_2\text{Ph}$) siehe: (a) M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1341; (b) M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 485 (1995) 85; (c) H. Werner, M. Schäfer, J. Wolf, K. Peters und H.G. Schnering, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 213; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 191.
- [11] (a) W.T. Boese und A.S. Goldman, *Organometallics*, 10 (1991) 782; (b) L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, S. Kerstan und D. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 115; (c) J. Mahr, *Dissertation*, Universität Würzburg 1990.
- [12] F. Strauss, *Liebigs Ann. Chem.*, 342 (1905) 190.
- [13] H. Singer und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 849.
- [14] (a) A. Dobson, D.S. Moore, S.D. Robinson, M.B. Hursthouse und L. New, *Polyhedron*, 4 (1985) 1119; (b) A.M. Echavarren, J. Lopez, A. Santos und J. Montoya, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 393; (c) C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobi, P. Frediani und A. Albinati, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 5453; (d) I.P. Kovalev, K.V. Yerdakov, Y.A. Strelenko, M.G. Vinogradov und G.I. Nikishin, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 139; (e) J. Ohshita, K. Furumori, A. Matsuguchi und M. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 3277; (f) B.M. Trost, C. Chan und G. Ruhter, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3486; (g) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, H. Kumegawa, T. Satoh und J.Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 9604.
- [15] M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1377; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1315.
- [16] P. Schwab, *Dissertation*, Universität Würzburg 1994.
- [17] (a) H. Werner, F.J. Garcia-Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 722; (b) H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1988) 1438.
- [18] M. Schäfer, *Dissertation*, Universität Würzburg 1994.
- [19] Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58761, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.