

## ALKYL- UND ARYL-KOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

### X \*. CHELATPHOSPHIN-STABILISIERTE RHODIUMORGANYLE Rh(R)[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: SYNTHESE, NMR-SPEKTROSKOPISCHER *cis,trans*-EINFLUSS UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON Rh(2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

E. ARPAC und L. DAHLENBURG\*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 6. Juli 1982)

#### Summary

The organorhodium(I) complexes Rh(R)[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (R = CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>; 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>Ph) have been prepared and characterized by <sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and an X-ray structure determination of the tolyl derivative Rh(2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

For these compounds, the relative <sup>31</sup>P coordination shifts Δ(PPh<sub>2</sub>) > Δ(PPh) distinctly reflect the electron-releasing properties of the organoligands σ-bonded *trans* to PPh. As expected, coupling between the <sup>103</sup>Rh nucleus and the phenylphosphino P atoms is weak and varies only little as the strong *trans* influence groups R are changed. In contrast to this insensitivity of <sup>1</sup>J(Rh–PPh) to R, Rh–P coupling within the Ph<sub>2</sub>P–Rh–PPh<sub>2</sub> moieties shows considerable dependence upon the nature of the C-donor producing the *cis* influence series *sp*<sup>3</sup>-C < *sp*<sup>2</sup>-C < *sp*-C.

The *ortho*-tolyl complex crystallizes from toluene as 1/1 solvate Rh(2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Crystals are orthorhombic, space group *Pbc*2<sub>1</sub>, with *a* 1017.9(7), *b* 1974.3(14), *c* 2177.6(11) pm, and *Z* = 4. The structure has been refined to *R* = 0.079 for 2249 unique data with *F*<sub>0</sub> > 3σ(*F*<sub>0</sub>). Metal-phosphorus distances are 225.7(5) and 229.6(6) pm for Rh–PPh<sub>2</sub> and 227.3(6) pm for Rh–PPh.

#### Zusammenfassung

Die Organorhodium(I)-Komplexe Rh(R)[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (R = CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>; 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>;

\* Vorausgehende Mitteilung: Ref. 1; zugleich Teil IV der Reihe "Oligophosphin-Liganden" (3. Mitteilung: Ref. 2).

$C_2Ph$ ) wurden dargestellt und durch  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie sowie durch eine Röntgenstrukturbestimmung des Tolylderivats  $Rh(2-MeC_6H_4)[PhP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2]$  charakterisiert.

An diesen Verbindungen spiegeln die relativen  $^{31}P$ -Koordinationsverschiebungen  $\Delta(PPh_2) > \Delta(PPh)$  den Elektronendruck der *trans* zu  $PPh$   $\sigma$ -gebundenen Organoliganden deutlich wider. Die Kopplung zwischen dem  $^{103}Rh$ -Kern und den Phenylphosphino-P-Atomen ist erwartungsgemäss schwach und ändert sich beim Austausch der starken *trans*-Einfluss-Gruppen R nur wenig. Im Unterschied zu dieser Unempfindlichkeit von  $^1J(Rh-PPh)$  gegenüber R zeigt die  $Rh-P$ -Kopplung in den  $Ph_2P-Rh-PPh_2$ -Einheiten eine beträchtliche Abhängigkeit von der Art des C-Donators, was zu einer *cis*-Einfluss-Reihe  $sp^3-C < sp^2-C < sp-C$  führt.

Der *ortho*-Tolylkomplex kristallisiert aus Toluol als 1/1-Solvat  $Rh(2-MeC_6H_4)[PhP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2] \cdot C_7H_8$ . Die Kristalle sind orthorhombisch. Raumgruppe  $Pbc2_1$ , mit  $a$  1017.9(7),  $b$  1974.3(14),  $c$  2177.6(11) pm und  $Z = 4$ . Die Struktur wurde für 2249 unabhängige Daten mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$  bis zu  $R = 0.079$  verfeinert. Die Metall-Phosphor-Abstände betragen 225.7(5) und 229.6(6) pm für  $Rh-PPh_2$  sowie 227.3(6) pm für  $Rh-PPh$ .

## Einleitung

Tris(triphenylphosphin)-substituierte Rhodium(I)-Alkyle  $Rh(R)(PPh_3)_3$  ( $R = CH_3, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3$ ) gehen unter Abspaltung des jeweiligen Kohlenwasserstoffs RH spontan in die metallazyklische Verbindung  $Rh(o-C_6H_4PPh_2)(PPh_3)_2$  über [3,4]: der Methylkomplex  $Rh(CH_3)(PPh_3)_3$  [3] besitzt bei  $34^\circ C$  eine Halbwertslebensdauer von nur etwa 15 min [4,5]; seine Neopentyl- und  $Me_3SiCH_2$ -Homologen zerfallen selbst unter Kühlung ( $< 5^\circ C$ ) bereits "in statu nascendi" [4]. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Alkan-Eliminierungsprozesse werden *ortho*-metallierte Hydridorhodium(III)-Intermediate  $RhH(R)(o-C_6H_4PPh_2)(PPh_3)_2$  durchlaufen [3,6]. Die gegenüber  $Rh(CH_3)(PPh_3)_3$  gesteigerte Zersetzlichkeit der  $Me_3ECH_2$ -Derivate ( $E = C, Si$ ) führt man auf sterische Beschleunigung der die Zerfallsreaktionen einleitenden *ortho*-C-H-Addition durch die sperrigen Organoliganden zurück [4] (vgl. auch [7]).

Intramolekulare Anlagerungen von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen an Übergangsmetallzentren bedürfen vakanter *cis*-Koordinationsstellen [8], welche bei der thermischen  $Rh(R)(PPh_3)_3$ -Zersetzung durch zwischenzeitliche  $PPh_3$ -Dissoziation verfügbar werden sollten\*. In Umkehrung dieser Verhältnisse eröffnet, wie nachfolgend gezeigt wird, die Komplexierung von  $Rh(I)$ -R-Fragmenten durch den Chelatliganden Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphin  $PhP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2$ \*\* [10–12] den Zugang zu stabilen Organoderivaten  $Rh(R)[PhP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2]$ \*\* : die zu *ortho*-metallierten Folgeprodukten des Typs  $RhH(R)[o-C_6H_4P(C_6H_5)(CH_2)_3P(C_6H_5)(CH_2)_3P(C_6H_5)_2]$  oder  $Rh[o-C_6H_4P(C_6H_5)(CH_2)_3P(C_6H_5)(CH_2)_3P(C_6H_5)_2]$  führenden Reaktionswege werden hier kinetisch blockiert, denn planare Platinmetallkomplexe des bdpp-Liganden sind

\* Für die im Vergleich mit den Rhodiumalkylen noch weit zersetzlicheren Iridiumorganyle  $Ir(R)(PPh_3)_3$  ist eine Dissoziationslabilität der Phosphin-Liganden nachgewiesen [9].

\*\* In der Arbeit oft abgekürzt als "bdpp" und " $Rh(R)(bdpp)$ ".



TABELLE I  
 AUSGEWÄHLTE <sup>31</sup>P- UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN VON KOMPLEXEN DES TYPUS Rh(R)<sub>2</sub>[PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]

Verbindung	<sup>31</sup> P-NMR <sup>a</sup>				<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>			
	PPh <sub>2</sub> δ (ppm)	Δ <sup>c</sup>	PPh δ (ppm)	<sup>2</sup> J(PP) (Hz)	<sup>1</sup> J(RhPPh <sub>2</sub> ) (Hz)	<sup>1</sup> J(RhPPh) (Hz)	ArCH <sub>3</sub> δ (ppm)	E(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> δ (ppm)
I	8,0	26,0	15,8	52,0	128,7	162,5		
R =								
Cl [13]								
CH <sub>3</sub> [14]								
II	18,6	36,6	-5,6	47,8	152,8	113,3		1,00
CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>								
III	19,6	37,6	-5,2	48,8	176,2	105,8		-0,09
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>								
IV	12,9	30,9	-2,4	46,1	161,7	112,9		
2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>								
V	19,3	37,3	3,3	45,9	155,1	106,3	1,92	
4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>								
VI	15,9	33,9	1,0	44,6	157,5	107,0	2,16	
2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>							1,93	
VII	14,1	32,1	-5,8	46,3	157,2	104,8	2,24	
2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>							2,16	
VIII	12,5	30,5	1,5	50,0	137,8	118,1	2,48	
C <sub>2</sub> Ph							2,60	
CN [14]								
CO [14]								

<sup>a</sup> 36,44 MHz (Bruker WH 90), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext., T ca. 35°C; positive δ-Werte: Tieffeld-Verschiebungen; eigene Messungen in Toluol (II-VII) oder THF (VIII), <sup>b</sup> 90 MHz (Bruker WH 90), TMS ext., T ca. 35°C; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösungen, <sup>c</sup> Δ = δ(P<sub>koord.</sub>) - δ(P<sub>ref.</sub>); Daten des unkoordinierten Liganden: δ(PPh<sub>2</sub>) = -18,0, δ(PPh) = -28,5 ppm.

Die an den Organoderivaten II–VIII gemessenen Kopplungskonstanten  $^1J(\text{Rh-PPh})$ , ca. 105–118 Hz, bewegen sich am unteren Ende der für die bislang bekannten  $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{L})(\text{bdpp})$ -Spezies ( $\text{L} = \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,

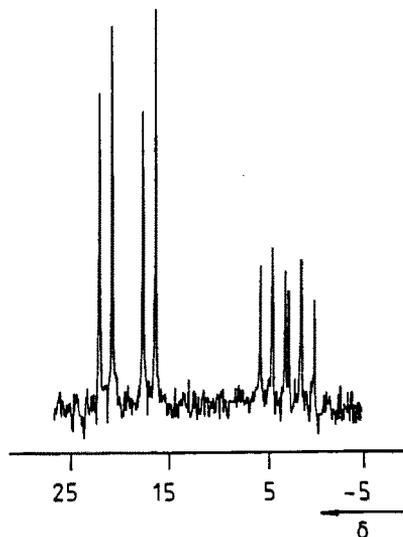


Fig. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Rh}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ .

$\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  [14]) von 166 Hz ( $\text{L} = \text{OH}^-$ ) bis 112 Hz ( $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ ) reichenden Skala. Dagegen variieren die Rh–P-Kopplungen in den *cis* zur jeweiligen Metall–R-Bindung angeordneten  $\text{Ph}_2\text{P-Rh-PPh}_2$ -Einheiten über den gesamten  $^1J(\text{Rh}^{\text{I}}\text{-P})$ -Bereich [16], nämlich von 114 Hz ( $\text{R} = \text{CO}$  [13]) bis 176 Hz ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{-CMe}_3$ ).  $sp^3$ - und  $sp^2$ -Donatoren geben dabei Anlass zu ausgesprochen starken Rh– $\text{PPh}_2$ -Kopplungen ( $> 150$  Hz); bei Gegenwart des Phenylethynyl- oder Cyanoliganden werden mit 138 und 135 Hz deutlich herabgesetzte Werte von  $^1J(\text{Rh-PPh}_2)$  beobachtet; im Carbonylkomplex  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bdpp})]^+$  ist diese dann nur noch 114 Hz betragende Kopplungskonstante besonders klein [14].

Der für alle  $\sigma$ -C-Liganden vergleichbar grosse *trans*-Einfluss auf  $^1J(\text{Rh-PPh})$  spiegelt die hohe Beanspruchung des Rhodium-5s-Valenzorbitals in den M–R-Bindungen wider. Bei Anwesenheit der starken Donatoren Alkyl und Aryl in den Komplexen ist dies ein reiner  $\sigma$ -Effekt; für die schwächer basischen Cyano-, Phenylethynyl- und Carbonylliganden folgt die starke Rh(*s*)–C(*sp*)-Kovalenz aus der  $\sigma/\pi$ -Synergie in den M–C $\equiv$ X-Fragmenten ( $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{CPh}$ ). Der  $^1J(\text{Rh-PPh}_2)$  schwächende *cis*-Einfluss, der in der Reihe  $\text{R} = \text{Me}_3\text{CCH}_2 < \text{Me}_3\text{SiCH}_2 < \text{Aryl} \cong \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{Ph} \cong \text{CN} < \text{CO}$  deutlich differenziert ist, offenbart die Auswirkungen des  $\pi$ -Akzeptorvermögens der Organoliganden auf das Wechselspiel von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteilen in den  $\text{Ph}_2\text{P-Rh-PPh}_2$ -Einheiten: je weiter die Akzeptorstärke der beeinflussenden Gruppe R anwächst, desto weniger werden  $\pi$ -Komponenten die Rh– $\text{PPh}_2$ -Bindungen mitbestimmen; dies wiederum wird eine Erniedrigung der Gesamtorbital- und damit auch der für  $^1J(\text{Rh-P})$  massgeblichen s-Orbital-Überlappung zur Folge haben. Eine sterische Einflussnahme von R auf  $^1J(\text{Rh-PPh}_2)$  kann ausgeschlossen werden, denn einerseits geben Liganden ähnlicher Raumerfüllung wie z.B.  $\text{CH}_3$  (Kegelwinkel  $\theta = 90^\circ$ ) [17] und  $\text{CO}$  ( $\theta = 95^\circ$ ) Anlass zu ganz unterschiedlichen Kopplungen in den  $\text{Ph}_2\text{P-Rh-PPh}_2$ -Strukturfragmenten, und andererseits sind mit

sperrigen Resten des Neopentyltyps, welche aufgrund ihrer Raumerfüllung ( $\theta = 120^\circ$ ) geschwächte *cis*-ständige Rh–PPh<sub>2</sub>-Bindungen erwarten liessen, die höchsten Werte von  $^1J(\text{Rh}–\text{PPh}_2)$  verknüpft.

Es wurde vermutet, dass sich Rh–P-Bindungslängen und  $^1J(\text{Rh}–\text{P})$ -Parameter als korrelierbar erweisen werden, wenn hinreichend Daten von Rhodium–Phosphin-Komplexen zur Verfügung stehen [13]. So erwartet man für das Kation  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bdpp})]^+$ , in welchem  $^1J(\text{Rh}–\text{PPh})$  und  $^1J(\text{Rh}–\text{PPh}_2)$  nahezu identisch sind, vergleichbare Abstände Rh–PPh und Rh–PPh<sub>2</sub>, da im Falle des Chlorokomplexes RhCl(bdpp) den Kopplungskonstanten  $^1J(\text{Rh}–\text{PPh}) = 162.5$  Hz und  $^1J(\text{Rh}–\text{PPh}_2) = 128.7$  Hz [14] Rh–P-Bindungslängen von 220.1(2) bzw. 228.8(1) pm entsprechen [10]. Falls zwischen  $d(\text{Rh}–\text{P})$  und  $^1J(\text{Rh}–\text{P})$  tatsächlich eine gute Korrelation besteht, müssten in den Rhodiumalkylen und -arylen II–VII, für welche " $^1J(\text{Rh}–\text{PPh}_2) > ^1J(\text{Rh}–\text{PPh})$ " gilt, die Rh–PPh<sub>2</sub>-Abstände gegenüber den Rh–PPh-Abständen deutlich verkürzt sein, zumal der flexible  $\mu\text{-C}_3$ -Phosphinligand Rh–P-Bindungen stabilisiert, deren Längen nach den bisher vorliegenden Ergebnissen zwischen 220 [10] und 237 pm [9] variieren können. Zur Prüfung wurde der Tolylkomplex IV strukturanalytisch untersucht.

### Molekülstruktur von $\text{Rh}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{bdpp})\cdot\text{C}_7\text{H}_8$

Einkristalle der Titelverbindung wurden als 1/1-Addukt mit dem Lösungsmittel aus Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Gang und Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2–4 zusammengefasst \*. Figur 2 zeigt eine SCHAKAL-Darstellung [20] des Molekülmodells.

\*  $F_0/F_c$ -Listen sowie eine Zusammenstellung der Temperaturfaktoren können beim Korrespondenzautor (L.D.) angefordert werden.

TABELLE 2

KRISTALLSTRUKTURDATEN VON  $\text{Rh}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4)(\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)\cdot\text{C}_7\text{H}_8$

Raumgruppe	$Pbc2_1$ (orthorhombisch)
Zellparameter	
<i>a</i>	1017.9(7) pm
<i>b</i>	1974.3(14) pm
<i>c</i>	2177.6(11) pm
<i>V</i>	$4376 \times 10^6$ pm <sup>3</sup>
Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{P}_3\text{Rh}$ (848.8)
Formeleinheiten je Zelle	4
Dichte	$1.288$ gcm <sup>-3</sup>
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$	70.926 pm
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	$4.66$ cm <sup>-1</sup>
Kristallgrösse	$0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm
Datensammlung	$\omega/2\theta$ -Abtastung (Syntex P2 <sub>1</sub> )
Streubereich	$2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
gesammelte Reflexe	4375 (L.P.-korrigiert)
systematische Auslöschungen	$0kl$ mit $k \neq 2n$ ; $h0l$ mit $l \neq 2n$
unabhängige Daten	3998
davon signifikant	2249 mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$
Lösung der Struktur	Direktmethoden (MULTAN [18])
Verfeinerung	Blockmatrix (SHELX [19]); Rh, P und Komplex-C anisotrop. Solvat-C isotrop; H-Atome nicht berücksichtigt
abschliessender <i>R</i> -Wert	0.079 (Einheitsgewichte)

TABELLE 3

LAGEPARAMETER ( $\times 10^4$ ) VON Rh(2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>a</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Rh	-2604 (1)	57 (1)	2500	C(21)	-4102(20)	-730 (9)	3778(11)
P(1)	-3952 (5)	960 (3)	2585 (4)	C(22)	-5157(28)	-928(19)	4103(15)
P(2)	-4113 (5)	-648 (3)	2929 (3)	C(23)	-4969(41)	-1007(18)	4770(16)
P(3)	-1160 (5)	-819 (3)	2341 (3)	C(24)	-3811(36)	-913(17)	5059(13)
C(1)	-1204(29)	710(10)	2113(13)	C(25)	-2827(32)	-707(18)	4708(17)
C(2)	-240(19)	1034 (9)	2448(17)	C(26)	-2865(33)	-632(18)	4097(13)
C(3)	704(26)	1458(14)	2279(15)	C(311)	72(21)	-750(11)	1688 (9)
C(4)	786(29)	1597(12)	1647(20)	C(312)	1235(21)	-409(12)	1791(11)
C(5)	-110(35)	1252(17)	1234(20)	C(313)	2045(24)	-321(15)	1273(12)
C(6)	-1135(27)	861(12)	1469(13)	C(314)	1796(27)	-558(16)	712(14)
C(7)	-2059(29)	502(17)	1052(11)	C(315)	560(32)	-880(21)	684(14)
C(8)	-5783(20)	814(10)	2546(17)	C(316)	-228(28)	-1079(17)	1157(12)
C(9)	-6266(20)	280(14)	2975(13)	C(321)	-3(21)	-1013(13)	2998(10)
C(10)	-5867(16)	-445 (9)	2802 (9)	C(322)	167(38)	-520(18)	3445(14)
C(11)	-4142(22)	-1556 (9)	2687(12)	C(323)	957(33)	-718(18)	3959(13)
C(12)	-2870(19)	-1884(10)	2684(10)	C(324)	1405(25)	-1308(18)	4035(15)
C(13)	-1939(26)	-1653(12)	2167(11)	C(325)	1294(28)	-1815(18)	3579(18)
C(111)	-3775(23)	1707(14)	2109(11)	C(326)	437(29)	-1662(13)	3060(13)
C(112)	-2860(22)	2190(14)	2207(11)				
C(113)	-2748(28)	2725(11)	1791(13)	C(T1)	3064(26)	1431(18)	5127(15)
C(114)	-3471(42)	2774(15)	1252(13)	C(T2)	2751(26)	1036(18)	4616(15)
C(115)	-4325(35)	2266(19)	1132(13)	C(T3)	1917(26)	1293(18)	4164(15)
C(116)	-4542(30)	1751(14)	1543(12)	C(T4)	1397(26)	1943(18)	4223(15)
C(121)	-3846(26)	1386(11)	3361(12)	C(T5)	1710(26)	2337(18)	4734(15)
C(122)	-4702(33)	1910(17)	3554(14)	C(T6)	2544(26)	2081(18)	5186(15)
C(123)	-4610(34)	2229(15)	4125(14)	C(T7)	3974(43)	892(19)	5376(21)
C(124)	-3429(42)	2059(21)	4464(14)				
C(125)	-2617(46)	1521(20)	4290(13)				
C(126)	-2718(29)	1190(16)	3736(12)				

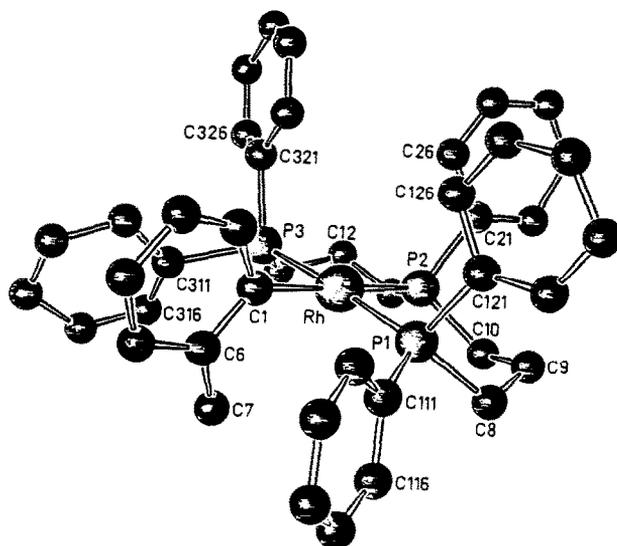
<sup>a</sup> Atome Rh-C(326): Komplexmolekül; Atome C(T1)-C(T7): Solvat-Toluol.

TABELLE 4. ZENTRALMETALL-LIGAND-BINDUNGLÄNGEN (pm) UND INTERLIGAND-BINDUNGSWINKEL (°) VON  $\text{Rh}(\text{2-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ 

Bindung	Länge	Atome	Winkel
Rh-P(1)	225.7 (5)	P(1)-Rh-P(2)	92.2(2)
Rh-P(2)	227.3 (6)	P(1)-Rh-P(3)	175.2(3)
Rh-P(3)	229.6 (6)	P(2)-Rh-P(3)	91.9(2)
Rh-C(1)	209.9(26)	P(1)-Rh-C(1)	87.7(7)
		P(2)-Rh-C(1)	179.4(8)
		P(3)-Rh-C(1)	88.2(7)

Der Komplex besitzt eine nahezu ideal planare Koordinationsgeometrie: der Diederwinkel zwischen den Ebenen durch P(1), Rh und P(2) sowie durch C(1), Rh und P(3), dessen limitierende Werte  $0^\circ$  für eine tetragonal-planare und  $90^\circ$  für eine tetraedrische Struktur sind, beläuft sich auf nur  $2.6^\circ$ , und die mittleren Abweichungen von Zentralmetall und Ligand-Donoratomen aus der besten Koordinationsebene sind mit 2.8 pm ebenfalls vernachlässigbar gering. Der Tolyling ist senkrecht zur Komplexebene angeordnet (Winkel zwischen den beiden Flächennormalen:  $90.1^\circ$ ).

Die Längen der zueinander *trans*-ständigen Bindungen Rh-P(1), 225.7(5) pm, und Rh-P(3), 229.6(6) pm, sind signifikant voneinander verschieden. Dabei muss man die kräftige Aufweitung der Rh-P(3)-Bindung wohl als Folge auf den Kristallverband beschränkter intramolekularer Kontakte zwischen Atomen des Tollyliganden und eines der Phenylsubstituenten an P(3) interpretieren, zumal in Lösung die beiden terminalen  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Phosphorkerne NMR-spektroskopisch äquivalent sind (Tab. 1). Belegen lässt sich dies durch den Vergleich der nichtbindenden Abstände C(1)···C(111), 328 pm, und C(1)···C(112), 338 pm, mit C(1)···C(311), 330 pm, und C(1)···C(312), 340 pm: erst bei Dehnung der Rh-P(3)-Bindung auf die gemessene Länge rücken die Phenyl-C-Atome C(311) und C(312) in die Van der

Fig. 2. Molekülansicht von  $\text{Rh}(\text{2-MeC}_6\text{H}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ .

Waals-Entfernung von ca. 320–340 pm vom TolyI-Kohlenstoff C(1) \*.

Die Länge der Rh–PPh-Bindung von IV beträgt 227.3(6) pm. Dieser Wert erweitert die Rh–PPh-Strukturparameter anderer bdpp-Derivate von Rhodium(I), die bislang für RhCl(bdpp) zu 220.1(2) pm [10], für [Rh(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(bdpp)]<sup>+</sup> zu 222.1(2) pm [14] und für [Rh(PEt<sub>3</sub>)(bdpp)]<sup>+</sup> zu 226.9(2) pm [14] bestimmt wurden, nur geringfügig in Richtung auf längere Metall–P-Abstände. Die zugehörigen Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(Rh–PPh) nehmen in gleicher Reihenfolge von 162.5 Hz (*trans*-Ligand: Chlorid) [13] über 139.7 Hz (*trans*-Ligand: Pyridin) [14] und 113.2 Hz (*trans*-Ligand: PEt<sub>3</sub>) [14] auf 106.3 Hz (*trans*-Ligand: TolyI) ab. Die NMR-Parameter differenzieren zwischen donatorstarken *trans*-Liganden wie Phosphin und Aryl demnach strenger als die Strukturdaten. Dieser Befund deckt sich mit früheren Beobachtungen an den *cis,trans*-Isomeren des Mesityliridium(I)-Komplexes Ir(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, deren Zentralmetall–PPh<sub>3</sub>-Bindungslängen gleichfalls keine deutlichen Unterschiede zwischen dem *trans*-Einfluss eines  $\sigma$ -Organorestes und dem eines tertiären Phosphins erkennen liessen [21].

Eine Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(Rh–PPh) und <sup>1</sup>J(Rh–PPh<sub>2</sub>) einerseits und den Abständen *d*(Rh–PPh) und *d*(Rh–PPh<sub>2</sub>) andererseits ist für IV nicht gegeben. Während nämlich die Grösse der Rh–PPh<sub>2</sub>-Kopplung (155.1 Hz) die der Rh–PPh-Kopplung (106.3 Hz) um fast 50% übersteigt, entspricht das Mittel der beiden Rh–PPh<sub>2</sub>-Bindungslängen (227.7 pm) praktisch der Entfernung der Phenylphosphinogruppe vom Zentralmetall (*d*(Rh–PPh): 227.3(6) pm). Selbst die sterisch vermutlich nicht elongierte Bindung zwischen Ph<sub>2</sub>P(1) und Rh zeigt mit 225.7(5) pm Länge gegenüber *d*(Rh–PPh) lediglich eine Verengung um etwa drei Standardabweichungen.

## Experimentelles

Die Präparation der Komplexe wurde unter N<sub>2</sub> in trockenen, O<sub>2</sub>-freien Lösungsmitteln durchgeführt.

*Standardsynthese der Alkyl- und Aryl-derivate Rh(R)(bdpp) mit R = CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (II), CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (III), 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IV), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (V), 2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (VI) und 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (VII)*

0.35 g (0.5 mmol) RhCl(bdpp) [10] wurden in 150 ml Ether suspendiert und mit 0.7–0.8 mmol des jeweiligen Organolithiumreagenzes LiR [22–24] bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach 2 h Rühren hatte sich die Hauptmenge der Chlorverbindung unter Bildung orangegelber Lösungen umgesetzt. Diese wurden filtriert und im Vakuum auf 5–10 ml konzentriert. Die Kristallisation der sich dabei ausscheidenden gelben Komplexe II–VII wurde durch Zugabe von 20 ml Ethanol vervollständigt.

Ausbeuten und Analysen nach Waschen mit Ethanol und Trocknen: II: 0.27–0.31 g (73–84%). Gef.: C, 67.00; H, 6.68. C<sub>41</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>Rh (736.7) ber.: C, 66.85; H, 6.57%. III: 0.23–0.28 g (61–74%). Gef.: C, 63.60; H, 6.51. C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>RhSi (752.7) ber.: C, 63.83; H, 6.43%. IV: 0.26–0.31 g (69–82%). Gef.: C, 68.47; H, 6.03.

\* Auch im Kation [Rh(PEt<sub>3</sub>)(bdpp)]<sup>+</sup> beobachtet man zwei mit 227.6(2) und 230.3(2) pm stark differierende Rh–PPh<sub>2</sub>-Abstände; dies wird ebenfalls auf intramolekulare C···C-Kontakte (zwischen PEt<sub>3</sub> und PPh<sub>2</sub>) zurückgeführt [14].

$C_{43}H_{44}P_3Rh$  (756.7) ber.: C, 68.26; H, 5.86%. V: 0.20–0.26 g (53–69%). Gef.: C, 68.44; H, 5.96.  $C_{43}H_{44}P_3Rh$  (756.7) ber.: C, 68.26; H, 5.86%. VI: 0.15–0.17 g (39–44%). Gef.: C, 68.55; H, 6.11.  $C_{44}H_{46}P_3Rh$  (770.7) ber.: C, 68.57; H, 6.02%. VII: 0.24 g (61%). Gef.: C, 69.03; H, 6.18.  $C_{45}H_{48}P_3Rh$  (748.7) ber.: C, 68.88; H, 6.17%.

#### *Darstellung von $Rh(C_2Ph)(bdpp)$ (VIII)*

0.6 mmol III, IV oder V wurden mit 0.65 mmol Phenylacetylen in 20 ml Toluol 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt. Auf Zugabe von 20 ml Ethanol fielen 0.31–0.34 g (67–74%) gelber Phenylethynylkomplex, der mit  $2 \times 10$  ml Ethanol gewaschen und dann an der Diffusionspumpe getrocknet wurde. IR (KBr):  $\nu(C\equiv C)$ , 2095 m und 2079  $sh\ cm^{-1}$ . Gef.: C, 68.87; H, 5.62.  $C_{44}H_{42}P_3Rh$  (766.7) ber.: C, 68.93; H, 5.52%.

#### **Dank**

Den Mitgliedern unseres Institutsrates danken wir für die Unterstützung durch Haushaltsmittel. Herrn Prof. Dr. E. Weiss sei für die Gewährung von Diffraktometer-Messzeit herzlich gedankt. Der Firma Degussa, Hanau, gilt unser Dank für grosszügige Edelmetallchemikalien-Spenden.

#### **Literatur**

- 1 L. Dahlenburg, F. Mirzaei und A. Yardimcioglu, Z. Naturforsch., B, 37 (1982) 310.
- 2 E. Arpac und L. Dahlenburg, Z. Naturforsch., B, 36 (1981) 672.
- 3 W. Keim, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 179.
- 4 C.S. Cundy, M.F. Lappert und R. Pearce, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 161.
- 5 C.S. Cundy, C. Eaborn und M.F. Lappert, J. Organometal. Chem., 44 (1972) 291.
- 6 G.M. Whitesides und W.J. Ehmann, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 5625.
- 7 B.L. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 3856.
- 8 J.F. van Baar, K. Vrieze und D.J. Stufkens, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 461.
- 9 L. Dahlenburg, Habilitationsschrift, Universität Hamburg, 1982; Chemiedozententagung, Kaiserslautern, 1982, Vortragsreferat B 24.
- 10 Th.E. Nappier (Jr.), D.W. Meek, R.M. Kirchner und J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 4194.
- 11 E. Arpac und L. Dahlenburg, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 146.
- 12 R. Uriarte, T.L. Mazanec, K.D. Tau und D.W. Meek, Inorg. Chem., 19 (1980) 79.
- 13 R. Mason und D.W. Meek, Angew. Chem., 90 (1978) 195; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17 (1978) 183.
- 14 G.G. Christoph, P. Blum, W.C. Liu, A. Elia und D.W. Meek, Inorg. Chem., 18 (1979) 894.
- 15 P.E. Garrou, Chem. Rev., 81 (1981) 229.
- 16 D.W. Meek und T.J. Mazanec, Acc. Chem. Res., 14 (1981) 266.
- 17 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 18 P. Main, L. Lessinger, M.M. Woolfson, G. Germain und J.P. Declercq, MULTAN 77, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data; University of York, England, und Université de Louvain, Belgien, 1977.
- 19 G. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination; University of Cambridge, England, 1976.
- 20 E. Keller, SCHAKAL, ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, Deutschland.
- 21 L. Dahlenburg, K. von Deuten und J. Kopf, J. Organometal. Chem., 216 (1981) 113.
- 22 L. Dahlenburg und R. Nast, J. Organometal. Chem., 110 (1976) 395.
- 23 H.L. Lewis und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 4664.
- 24 R.R. Schrock und J.D. Fellmann, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 3359.