

Neutrale und kationische Rhodiumkomplexe mit den potentiell zweizähligen Phosphanliganden $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ *

H. Werner, A. Hampp und B. Windmüller

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
 W-8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Januar 1992)

Abstract

The complex $[\text{Rh}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (3), which is prepared from $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ (2) and KPF_6 or AgPF_6 , reacts with CO and H_2 to give the monocarbonyl $[\text{Rh}(\text{CO})(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]\text{PF}_6$ (4) and the rather unstable dihydride $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (5). From $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ and $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ and two equivalents of $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ the compounds $[\text{RhCl}(\text{olefin})(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ (olefin = C_2H_4 (6), C_8H_{14} (7)) have been obtained. Reaction of $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ with an excess of $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ leads to the formation of the dimers $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-}\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]_2$ (R = Ph (9), Me (10)). The monomeric compound $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-}\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ (11) has been prepared from $\text{RhCl}_3 \cdot \text{aq}$ and $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$. Treatment of $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ and $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ with two equivalents of the aminophosphine $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ gives $[\text{RhCl}(\text{olefin})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (olefin = C_2H_4 (13), C_8H_{14} (14)). In contrast, the reaction of $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ with $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ affords the bis(phosphine)rhodium compound $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (16) which like 2 is fluxional at room temperature in solution. Treatment of 16 with CO, C_2H_4 and H_2 leads to opening of the chelate ring and formation of the complexes $[\text{RhCl}(\text{L})(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ (L = CO (17), C_2H_4 (18)) and $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ (19).

Zusammenfassung

Der aus $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ (2) und KPF_6 oder AgPF_6 gebildete Komplex $[\text{Rh}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (3) reagiert mit CO und H_2 zu der Monocarbonylverbindung $[\text{Rh}(\text{CO})(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]\text{PF}_6$ (4) und zu dem recht instabilen Dihydrid $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (5). Aus $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ oder

Correspondence to: Professor H. Werner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg, Deutschland.

* Herrn Professor L.M. Venanzi zum 65. Geburtstag gewidmet.

$[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und zwei Äquivalenten von iPr_2PCH_2CH_2OMe werden die Verbindungen $[RhCl(Olefin)(\eta^1-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)_2]$ (Olefin = C_2H_4 (6), C_8H_{14} (7)) erhalten. Die Reaktion von $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ mit einem Überschuß von $R_2PCH_2CH_2OMe$ führt zur Bildung der Dimeren $[RhCl(\eta^1-R_2PCH_2CH_2OMe)_2]$ (R = Ph (9), Me (10)). Die monomere Verbindung $[RhCl(\eta^1-Ph_2PCH_2CH_2OMe)(\eta^2-Ph_2PCH_2CH_2OMe)]$ (11) entsteht aus $RhCl_3 \cdot aq$ und $Ph_2PCH_2CH_2OMe$. Die Umsetzungen von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ mit zwei Äquivalenten des Aminophosphans iPr_2PCH_2CH_2NMe_2 ergeben die Komplexe $[RhCl(Olefin)(\eta^2-^iPr_2PCH_2CH_2NMe_2)]$ (Olefin = C_2H_4 (13), C_8H_{14} (14)). Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ mit iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2 zu der Bis(phosphan)rhodium-Verbindung $[RhCl(\eta^1-^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)(\eta^2-^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)]$ (16), die ebenso wie 2 bei Raumtemperatur in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzt. Die Behandlung von 16 mit CO, C_2H_4 und H_2 bewirkt eine Öffnung des Chelatrings und die Bildung der Komplexe $[RhCl(L)(\eta^1-^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)_2]$ (L = CO (17), C_2H_4 (18)) und $[RhH_2Cl(\eta^1-^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)_2]$ (19).

Neutrale und kationische Phosphan-Rhodium(I)-Komplexe spielen als Katalysatoren in der homogenen Katalyse eine herausragende Rolle [1]. Eine hohe Reaktivität wird vor allem dann erreicht, wenn die zur Umsetzung zu bringenden Substrate wie CO, Alkene, Alkine oder H_2 leicht an das Katalysatorzentrum addiert und auf diese Weise aktiviert werden können. Die Voraussetzung hierfür ist, daß entweder freie Koordinationsstellen am Zentralatom vorhanden sind oder ein Teil der in der Ausgangsverbindung koordinierten Liganden leicht substituierbar ist. Bei niedervalenten, elektronenreichen Metallzentren wie Rhodium(I) sind Sauerstoff- oder Stickstoff-Donoren hierfür im allgemeinen sehr gut geeignet [2].

Wie die Praxis gezeigt hat, sind Verbindungen der Zusammensetzung $[Rh(PR_3)_2L_2]X$ (L = Aceton, THF, CH_3CN , Pyridin *etc.*) häufig allerdings recht empfindlich und daher nicht einfach zu isolieren. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit bietet es sich an, bifunktionelle Phosphane des Typs $R_2P(CH_2)_nY$ zu verwenden, in denen eine schwach koordinierende und leicht zu verdrängende Gruppe wie z.B. OMe oder NMe_2 in der Seitenkette eingebaut ist. Rauchfuss und Roundhill hatten bereits 1974 über die Darstellung eines solchen Komplexes des Typs $[Rh(P-N)_2]PF_6$ berichtet ($P-N = Ph_2P(C_6H_4-o-NMe_2)$), der aus $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und dem Aminophosphan in Gegenwart von NH_4PF_6 zugänglich ist [3]. In neueren Arbeiten zeigten dann Lindner und Mitarbeiter [4], daß bifunktionelle Phosphanliganden mit einem Ether-Sauerstoff als zweiten Donoratom ebenfalls zur Synthese reaktiver Rhodium(I)-Komplexe geeignet sind, die teilweise auch als Katalysatoren, z.B. für die Methanol-Homologisierung mit CO/ H_2 , verwendet werden können [5].

Wir beschreiben in der vorliegenden Arbeit die Darstellung von neutralen und kationischen Rhodiumverbindungen mit iPr_2PCH_2CH_2OMe , iPr_2PCH_2CH_2NMe_2 und iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2 als potentiell zweizähligen Phosphanliganden. Die genannten Phosphane wurden gewählt, weil sie sich in ihrer Größe und in ihrem P-Donorvermögen nur wenig von Triisopropylphosphan unterscheiden, das einen äußerst reaktiven Rhodium(I)-Komplex der Zusammensetzung $[RhCl(P^iPr_3)_2]_n$ (1) bildet [6,7]. Die Verbindung 1, die im Kristall dimer [8], in Lösung jedoch monomer ist [9], reagiert sehr bereitwillig mit N_2 , CO, C_2H_4 [6] und H_2 [7] und kann auch zur C-H-Aktivierung von Alkenen [10] und Alkinen [11] eingesetzt werden. Über erste Ergebnisse von Reaktivitätsstudien des mit 1 vergleichbaren Komplexes $[RhCl(\eta^1-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)(\eta^2-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)]$ (2) haben wir kürzlich berichtet [12].

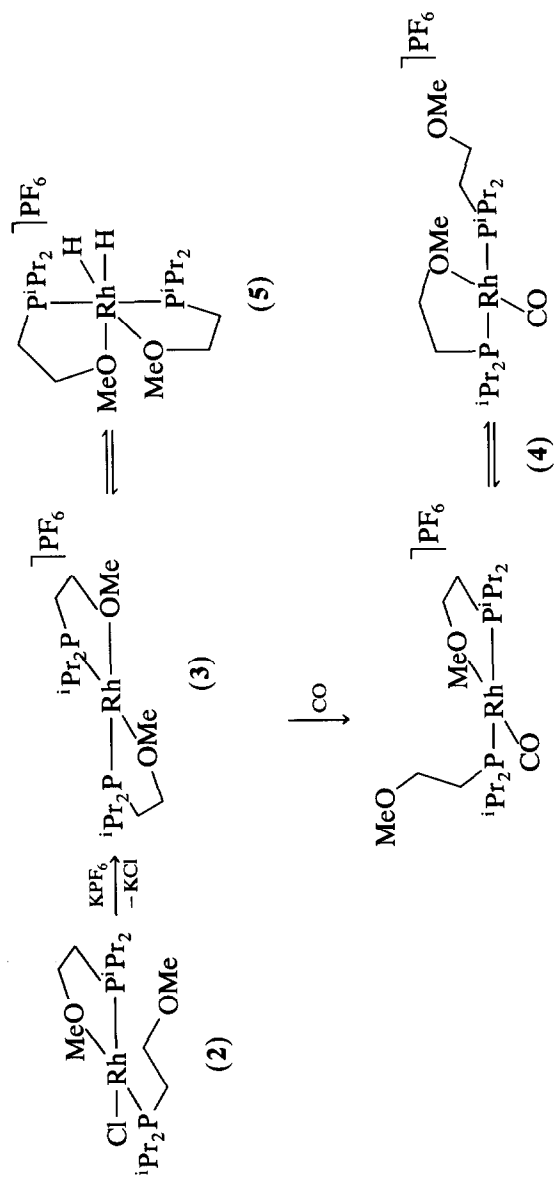
Komplexe mit Etherphosphanen

Die aus $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und iPr_2PCH_2CH_2OMe praktisch quantitativ erhältliche Neutralverbindung **2** [12] reagiert mit $AgPF_6$ oder KPF_6 in Aceton sehr rasch. Nach Entfernen des Solvens und chromatographischer Reinigung kann in ca. 70%iger Ausbeute ein orangefarbener Feststoff der elementaranalytisch bestätigten Zusammensetzung $[Rh(\eta^2-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)_2]PF_6$ (**3**) isoliert werden. Aufgrund der chemischen Verschiebung des Signals der OCH_3 -Protonen im 1H -NMR-Spektrum (δ 3.76; zum Vergleich freies iPr_2PCH_2CH_2OMe : δ 3.13) steht eine chelatartige Bindung des Phosphans außer Zweifel. Die Frage, ob die Phosphoratome *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet sind, läßt sich an Hand der Größe der Rh–P-Kopplung entscheiden. Wie in vorhergehenden Arbeiten gezeigt wurde [13], nimmt in quadratisch-planaren Rhodiumkomplexen des Typs $[Rh(P-Y)_2]^+$ mit abnehmenden *trans*-Effekt eines dem Phosphor gegenüberstehenden Liganden die Kopplungskonstante $J(RhP)$ zu. Demzufolge werden in der Reihe $[Rh(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]^+$ [14], *cis*- $[Rh(Ph_2PCH_2CH_2SPh)_2]^+$ [13] und *cis*- $[Rh(Ph_2PCH_2C_4H_7O)_2]^+$ [15] für die Konstante $J(RhP)$ Werte von 132, 163 und 200 Hz gefunden. Das im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** auftretende Dublett zeigt eine Rh–P-Kopplung von 200 Hz, so daß wie bei **2** eine *cis*-Anordnung P–Rh–P sehr wahrscheinlich ist.

Die Umsetzung von **3** mit CO führt unabhängig von Lösungsmittel und Temperatur zu einer Monocarbonyl- und nicht zu einer Dicarbonyl-Verbindung. Das IR-Spektrum des in Form eines gelben, luftstabilen Feststoffes isolierten Komplexes **4** zeigt eine intensive CO-Valenzschwingung bei 1950 cm^{-1} , d.h. in dem für endständige Carbonylliganden typischen Bereich. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man bei $25^\circ C$ ein Dublett bei δ 53.7, das bei Temperaturniedrigung bis $-80^\circ C$ eine starke Verbreiterung erfährt. Dies weist darauf hin, daß das Kation von **4** bei Raumtemperatur wie die Neutralverbindung **2** oder der mit **4** noch besser vergleichbare Komplex $[Rh(CO)(Cy_2PCH_2C_4H_7O)_2]^+$ [15,16] eine fluktuierende Struktur besitzt, wobei ein sehr rascher Wechsel zwischen η^1 - und η^2 -Koordination der beiden Etherphosphane anzunehmen ist. Die Rh–P-Kopplungskonstante von 116 Hz läßt auf eine *trans*-Stellung der Phosphoratome schließen.

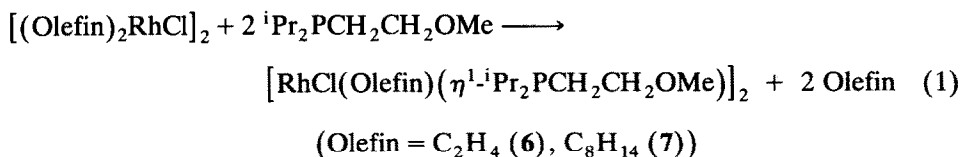
Ähnlich wie der von Lindner *et al.* [15,17] synthetisierte Komplex $[Rh(Cy_2PCH_2C_4H_7O)_2]PF_6$ bindet auch **3** molekularen Wasserstoff nur reversibel. Beim Einleiten von H_2 in eine Aceton- oder Nitromethan-Lösung von **3** tritt zwar schon nach wenigen Sekunden eine deutliche Farbaufhellung ein, die allerdings sofort wieder verschwindet, wenn man versucht, das entstandene Produkt durch Abziehen des Lösungsmittels zu isolieren. Das 1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigt (in CH_3NO_2) unter H_2 -Atmosphäre ein Signal im Hochfeldbereich bei δ –21.55, das durch P–H- und Rh–H-Kopplung zu einem Dublett-von-Tripletts aufgespalten ist. Die Lage des Signals der OCH_3 -Protonen bei δ 3.68 (vgl. den Wert für **3**) weist auf eine chelatartige Bindung des Etherphosphans hin und macht damit den in Schema 1 angegebenen Strukturvorschlag sehr wahrscheinlich.

Im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung von Rhodiumverbindungen mit "hemilabilen" Phosphanliganden für katalytische Studien [18] haben wir versucht, auch einkernige Komplexe des Typs $[RhCl(Olefin)(\eta^2-^iPr_2PCH_2CH_2OMe)]$ darzustellen. Dazu wurden die dimeren Verbindungen $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und

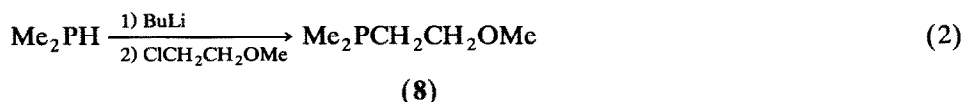


Schema 1.

$[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ mit iPr_2PCH_2CH_2OMe im Molverhältnis 1/2 (d.h. ein Phosphan pro Rhodium) umgesetzt, was jedoch nicht zur Bildung der erwarteten Einkern- sondern der Zweikern-Komplexe **6** und **7** führte (siehe Gl. 1). Molmassebestimmungen und spektroskopische Daten sprechen eindeutig für eine dimere Struktur ohne Beteiligung der Methoxygruppen an der Koordination der Phosphanliganden. Das Auftreten von zwei Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** mit nur geringfügig unterschiedlicher chemischer Verschiebung und gleicher Rh-P-Kopplungskonstante deutet darauf hin, daß ein Gemisch von *cis*/*trans*-Isomeren vorliegt.



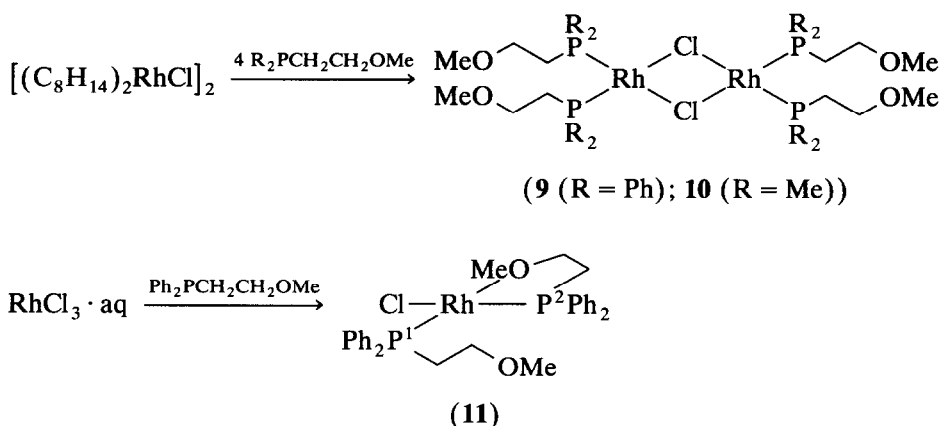
Um die Ligandeneigenschaften von iPr_2PCH_2CH_2OMe [12] mit denen ähnlicher am Phosphor weniger stark abgeschirmter Phosphane zu vergleichen, haben wir auch die Reaktionen von $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ mit $Ph_2PCH_2CH_2OMe$ [19] und $Me_2PCH_2CH_2OMe$ (**8**) [20] untersucht. Dimethyl(2-methoxyethyl)phosphan **8** (siehe Gl. 2) ist auf analoge Weise wie iPr_2PCH_2CH_2OMe durch Lithiierung von Me_2PH mit BuLi und anschließende Umsetzung mit $ClCH_2CH_2OMe$ erhältlich.



Sowohl $Ph_2PCH_2CH_2OMe$ als auch **8** reagieren (bei einem Verhältnis Rh/Phosphan = 1/2) mit $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ zu den Olefin-freien Komplexen **9** bzw. **10**, die im Gegensatz zu **2** nicht monomer sondern dimer sind. **9** ist ein gelber, luftstabiler Feststoff, während **10** ein orangerotes, sehr oxidationsempfindliches Öl ist, das 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Die mit dem Strukturvorschlag (siehe Schema 2) implizierte Aussage, daß die Methoxygruppen nicht an der Koordination beteiligt sind, wird auch hier, wie im Fall von **6** und **7** durch die gegenüber den freien Liganden nur wenig veränderte Lage des OCH_3 -Protonensignals im 1H -NMR-Spektrum bestätigt.

Der zu **2** analoge Einkernkomplex $[RhCl(\eta^1\text{-}Ph_2PCH_2CH_2OMe)(\eta^2\text{-}Ph_2PCH_2CH_2OMe)]$ (**11**), der nicht bei Einwirkung von $Ph_2PCH_2CH_2OMe$ auf $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ entsteht, ist durch Reaktion von $RhCl_3 \cdot aq$ mit dem Diphenylphosphanderivat in Ethanol zugänglich. Auf ähnliche Weise wird bekanntlich auch der Wilkinson-Katalysator synthetisiert [21]. Das 1H -NMR-Spektrum des Komplexes **11**, der ein gelber, mäßig luftempfindlicher Feststoff ist, zeigt für die metallgebundene OMe-Gruppe ein Singulett bei δ 3.96 und für die freie Methoxygruppe ein solches bei δ 2.96. Das IR-Spektrum weist zwei Banden des CH_2OCH_3 -Fragments auf und bestätigt damit ebenfalls, daß die beiden Phosphanliganden verschiedenartig koordiniert sind.

Auf die noch offene Frage, ob die Phosphoratome in **11** *cis*- oder *trans*-ständig sind, gibt das ^{31}P -NMR-Spektrum, das einem ABX-Spinsystem entspricht, eine Antwort. Die beiden inäquivalenten Phosphanliganden liefern durch Rh-P- und P-P-Kopplung zwei AB-Teilspektren mit δ -Werten von 25.60 und 28.45. Eine



Schema 2.

Zuordnung zu P^1 und P^2 (siehe Schema 2) ist möglich, da die Ausbildung eines Chelatfünfrings zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals führt [22]. Die Größe der P–P-Kopplungskonstante von 23.4 Hz läßt darauf schließen, daß die Phosphoratome *cis*-ständig sind.

Außer in ihrer Strukturdynamik (2 fluktuiert bei Raumtemperatur in Lösung, 11 ist dagegen starr) unterscheiden sich die beiden Komplexe der Zusammensetzung $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$ und Ph) auch in ihrer Reaktivität. Während 2 bei 25°C in Pentan bereitwillig mit CO, Ethen, Alkinen und H_2 reagiert [12], verhält sich 11 gegenüber diesen Substraten ziemlich inert. Selbst unter schärferen Bedingungen ist mit C_2H_4 , PhC_2H oder H_2 keine Umsetzung festzustellen. Lediglich mit CO tritt bei *ca.* 80°C und höherem Druck eine Reaktion ein, die jedoch zu keinem stabilen Carbonylrhodiumkomplex führt. Das hellgelbe Produkt, das im IR-Spektrum eine CO-Valenzschwingung bei 1965 cm^{-1} zeigt, verliert bei Normaldruck unter Argon rasch wieder CO und bildet die Ausgangsverbindung 11 zurück.

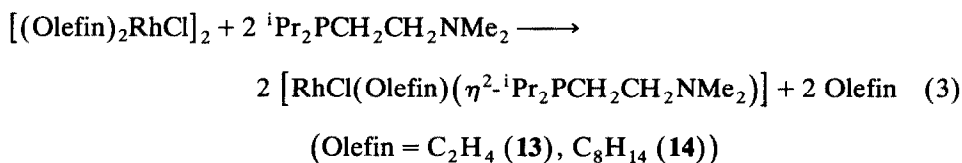
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die drei bisher verwendeten Etherphosphane des Typs $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ mit $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ in unterschiedlicher Weise reagieren und zu unterschiedlich reaktiven Komplexen führen. Während eine Erklärung für die monomere ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$, Ph) oder dimere Struktur ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) der Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{RhCl}(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]_n$ nur schwer zu finden ist, könnte der Unterschied in der Reaktivität von 2 und 11 auf elektronische Einflüsse zurückzuführen sein. Das Phosphoratom des Diphenylphosphanderivats $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ verfügt wahrscheinlich über bessere π -Akzeptoreigenschaften als dasjenige in ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, so daß das Metallzentrum in 11 weniger elektronenreich als in 2 und daher gegenüber Substraten wie CO, Alkenen oder H_2 auch weniger reaktionsbereit ist.

Komplexe mit Aminophosphanen

In unserer ersten Arbeit über Rhodiumkomplexe mit ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ [12] hatten wir bereits die Koordinationsfähigkeit dieses Phosphans mit demjenigen

von ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ verglichen. Die wichtigste Erkenntnis war, daß die aus $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ und ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ gebildete Verbindung $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-}{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\eta^2\text{-}{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**12**) im Gegensatz zu **2** in Lösung bei Raumtemperatur eine starre (d.h. nicht fluktuierende) Struktur besitzt und lediglich mit CO, nicht jedoch mit Ethen, 1-Alkinen oder Wasserstoff unter Öffnung des Chelatrings reagiert. **12** ist also ein echter 16-Elektronen- und nicht ein "maskierter" 14-Elektronen-Komplex.

Um herauszufinden, ob sich die größere Stabilität der Bindung Rh–NMe₂ gegenüber Rh–OMe auch in der Bildung von Komplexen des Typs $[\text{RhCl}(\text{Olefin})(\eta^2\text{-}{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ manifestiert, haben wir $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ und $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ mit jeweils zwei Äquivalenten ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ umgesetzt. Im Unterschied zu den entsprechenden Reaktionen mit dem Etherphosphan ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (siehe Gl. 1) bilden sich hierbei die einkernigen Verbindungen **13** und **14** (Gl. 3), die in guter Ausbeute (60–70%) in Form gelber, nur wenig luftempfindlicher Feststoffe isoliert werden. Die Koordination der Dimethylaminogruppe läßt sich in den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren durch die Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Phosphan eindeutig nachweisen. Sowohl im Spektrum von **13** als auch von **14** findet man das Singulett der NCH₃-Protonen bei δ 2.48, während es im Spektrum von ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ bei δ 2.11 erscheint [12]. Die paarweise Anisochronie der Methylgruppen der Isopropylreste führt zum Auftreten von jeweils zwei Dubletts-von-Dubletts, die sich in ihrer chemischen Verschiebung nur wenig unterscheiden und sich daher zum Teil überlagern.



Einen Hinweis darauf, ob die Komplexe **13** und **14** gemäß **A** oder **B** strukturiert sind (siehe Fig. 1), gibt die Rh–P-Kopplungskonstante. Es wurde oben schon erwähnt, daß die Größe von $J(\text{RhP})$ in charakteristischer Weise von dem zum Phosphor *trans*-ständigen Liganden abhängt und mit abnehmendem *trans*-Effekt dieses Liganden größer wird. Da Chlorid ebenso wie O- und N-Donoren einen kleinen, Olefine dagegen einen großen *trans*-Effekt zeigen, sollte beim Vorliegen der Konfiguration **A** eine ähnlich große Rh–P-Kopplung wie im Fall von **12** ($J(\text{RhP})$ 170.0 und 200.8 Hz) auftreten [24]. Da dies zutrifft (**13**: $J(\text{RhP})$ 177.3 Hz; **14**: $J(\text{RhP})$ 181.7 Hz), nehmen wir an, daß **13** und **14** eine Struktur, wie sie in Fig. 1 für **A** gezeigt ist, besitzen.

Um die Reaktivität eines Komplexes mit einem Chelat-Fünfring und einem damit verwandten Chelat-Sechsring vergleichen zu können, habe wir auch das in

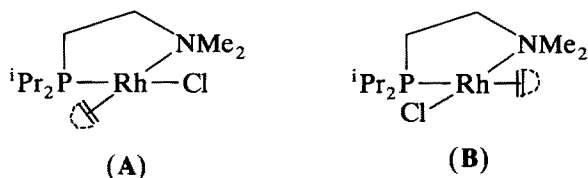
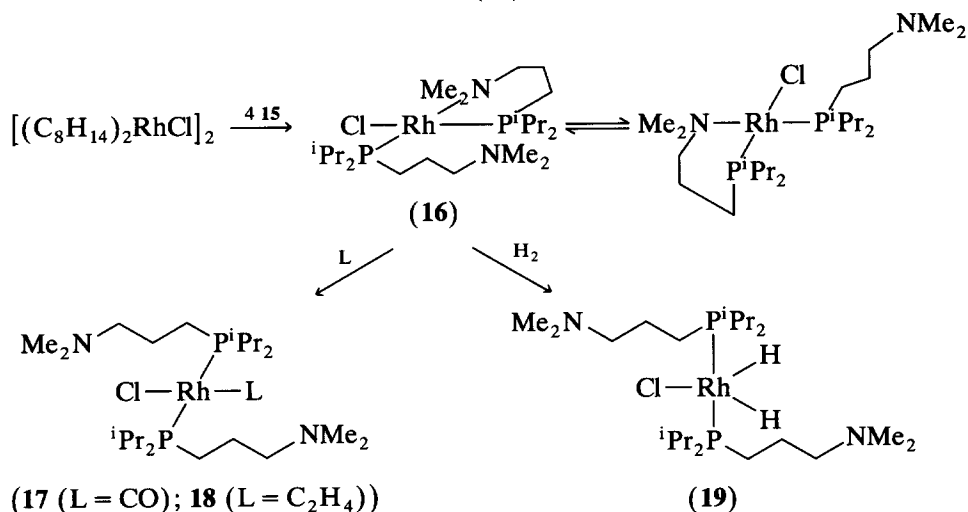
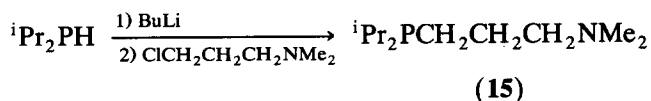


Fig. 1.



Schema 3.

der Literatur noch nicht beschriebene Aminophosphan ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (15) dargestellt und damit die zu 12 analoge Verbindung $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-}{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\eta^2\text{-}{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (16) synthetisiert. 15 ist eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, die auf ähnliche Weise wie ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ aus ${}^i\text{Pr}_2\text{PLi}$ und dem 3-Chlorpropylamin $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ entsteht und problemlos mit $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ reagiert. Es bildet sich ein orangefarbener Feststoff, dessen spektroskopische Daten den in Schema 3 angegebenen Strukturvorschlag stützen. Die unscharfen Signale im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weisen ebenso wie das stark verbreiterte Dublett im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum darauf hin, daß 16 bei Raumtemperatur in Lösung, wie die Verbindung 2, eine fluktuierende Struktur besitzt. Bei -10°C ist das Auf- und Zuklappen der Chelatbindungen so weit verlangsamt, daß im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die NCH_3 -Protonen auftreten, und zwar bei δ 2.35 für die koordinierte und bei δ 2.04 für die nicht-koordinierte NMe_2 -Gruppe. In Übereinstimmung mit der unterschiedlichen Bindung der Aminophosphan-Liganden zeigt das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 16 bei -10°C zwei Resonanzen bei δ 47.24 und 40.11, die in charakteristischer Weise entsprechend einem ABX-Spinsystem aufgespalten sind [23]. Aus den berechneten Werten für $J(\text{RhP})$ läßt sich eine monomere Struktur mit *cis*-ständigen ${}^i\text{Pr}_2\text{P}$ -Resten ableiten, so wie es für 2 durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen worden ist. Der Koaleszenzpunkt der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signale liegt bei $+20^\circ\text{C}$, so daß die freie Aktivierungsenthalpie für den Umklappvorgang bei dieser Temperatur 57 kJ/mol beträgt. Ein sehr ähnlicher Wert wurde auch für den Etherphosphan-Komplex 2 bestimmt [24].

Die Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindung 16 sind in Schema 3 zusammengefaßt. 16 ist aufgrund der geringeren Stabilität des Chelatsechsrings

wesentlich reaktiver als der vergleichbare Komplex **12** und reagiert bei Raumtemperatur spontan mit CO und Ethen zu **17** und **18**. Mit der Spaltung der Rh–N-Bindung tritt auch hier eine Umordnung der Koordinationssphäre ein, so daß, wie die spektroskopischen Daten (genaue Angaben im Exp. Teil) zeigen, die Phosphangruppen in den Komplexen des Typs $[\text{RhCl}(\text{L})(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$) *trans*-ständig sind. Mit Wasserstoff findet ebenfalls eine rasche Reaktion statt, die zu der Dihydrido-Verbindung **19** führt. Diese hat, ähnlich wie der Komplex $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ [12], laut ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum zwei äquivalente Hydrid- und zwei äquivalente Phosphanliganden, so daß für die Struktur entweder eine trigonale Bipyramide mit den η^1 -gebundenen Aminophosphanen in axialer Position oder eine quadratische Pyramide mit *trans*-ständigen Hydrid- und Phosphanliganden in Betracht kommt. Eine fluktuierende Struktur mit einem η^1 - und einem η^2 -koordinierten Aminophosphan dürfte ausscheiden, da auch bei tiefer Temperatur (bis -60°C) keine Verbreiterung der Signale im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten ist.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß hinsichtlich Struktur und Reaktivität ein signifikanter Unterschied zwischen den Aminophosphan-Komplexen **12** und **16** besteht und **16** in seinen Eigenschaften eher der Etherphosphan-Verbindung **2** ähnelt. Die Verlängerung der Kohlenstoffkette zwischen den $^i\text{Pr}_2\text{P}$ - und NMe_2 -Gruppen um eine CH_2 -Einheit führt zu einem substitutionslabileren Chelatsechsring, der sich durch Lewis-Basen wie CO, C_2H_4 oder H_2 relativ leicht öffnen läßt. Wir untersuchen zur Zeit die katalytische Aktivität der aus **2** und **16** gebildeten Dihydrido-Komplexe und werden darüber demnächst berichten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ [12], $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ [19], $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ [12], Me_2PH [25], $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ [26], $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ [27] und $[\text{RhCl}(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ (**2**) [12] wurden nach Literaturangaben hergestellt. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 360 L und JEOL FX 90 Q, IR-Spektren mit dem Gerät Perkin–Elmer 1420 und Massenspektren mit dem Varian-Gerät CH 7 MAT aufgenommen. Die Molegewichtsbestimmungen erfolgten osmometrisch in Aceton oder Benzol.

Darstellung von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (**3**)

Eine Lösung von 92 mg (0.19 mmol) **2** in 5 ml Aceton wird mit 35 mg (0.19 mmol) KPF_6 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Aktiv-Stufe III, Säulenhöhe 2 cm) chromatographiert. Mit Aceton/Pentan (2/1) wird eine rote Zone eluiert, von der das Solvens im Vakuum abgezogen wird. Der ölige Rückstand wird in 2 ml Aceton gelöst und zu der Lösung solange Ether getropft, bis eine Trübung zu erkennen ist. Zur Vervollständigung der Fällung werden 4 ml Pentan zugesetzt, nach 12 h Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert. Der orangefarbene Feststoff wird zuerst mit 1 ml Ether, danach mit 1 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 78 mg (68%); Zers. Pkt. 53°C . (Gef.: C, 36.30; H, 6.88. $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{Rh}$ ber.: C, 36.06; H, 7.06%). ^1H -NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): δ 3.83 (m, CH_2O); 3.76 (s, OCH_3); 2.12 (m, PCHCH_3); 1.90

(m, PCH_2); 1.38 und 1.26 (jeweils dvt, $J(\text{HH})$ 7.1, N 14.4 Hz; PCHCH_3); ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 162.0 MHz): δ 79.59 (d, $J(\text{RhP})$ 199.9 Hz).

Darstellung von $[\text{Rh}(\text{CO})(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (4)

In eine Lösung von 113 mg (0.19 mmol) **3** in 8 ml Aceton wird 30 s lang CO eingeleitet. Die klare hellgelbe Lösung wird auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe III, Säulenhöhe 3 cm) chromatographiert. Mit Aceton/Pentan (1/1) eluiert man eine gelbe Fraktion, von der das Solvens im Vakuum abdestilliert wird. Die Aufarbeitung des öligen Rückstands erfolgt so, wie für **3** beschrieben. Man erhält einen gelben, luftstabilen Feststoff. Ausbeute 100 mg (84%); Zers. Pkt. 95°C. (Gef.: C, 35.95; H, 6.46. $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Rh}$ ber.: C, 36.37; H, 6.75%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1967 cm^{-1} ; ^1H -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 3.92 (m, CH_2O); 3.53 (s, OCH_3); 2.44 (m, PCHCH_3); 2.25 (m, PCH_2); 1.38 und 1.35 (jeweils dvt, $J(\text{HH})$ 7.0, N 14.2 Hz; PCHCH_3); ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 53.70 (d, $J(\text{RhP})$ 116.1 Hz).

Reaktionen von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (3) mit Wasserstoff

In eine Lösung von 60 mg (0.10 mmol) **3** in 5 ml CH_3NO_2 wird solange Wasserstoff eingeleitet, bis eine klare hellgelbe Lösung entstanden ist. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Lösung weist auf die Bildung des Dihydrido-Komplexes $[\text{RhH}_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]\text{PF}_6$ (**5**) hin. ^1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz): δ 3.68 (s, OCH_3); -21.55 (dt, $J(\text{PH})$ 14.8, $J(\text{RhH})$ 31.0 Hz, RhH_2). Versuche, den Komplex **5** zu isolieren, führten selbst bei Arbeiten ohne Vakuum und Entfernen des Solvens im Argonstrom nur zu der Ausgangsverbindung **3**.

Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ (6)

Eine Suspension von 42 mg (0.11 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ in 6 ml Pentan wird mit 38 mg (0.22 mmol) $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ versetzt und 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der verbleibende Feststoff mehrmals mit je 1 ml Pentan gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält orangefarbene, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 61 mg (82%); Schmp. 63°C. (Gef.: C, 38.31; H, 7.21; Mol.-Gew. 660. $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ ber.: C, 38.56; H, 7.35%; Mol.-Gew. 685.3). ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 3.40 (m, CH_2O und C_2H_4); 3.02 (s, OCH_3); 1.50 (m, PCHCH_3 und PCH_2); 1.23 (dd, $J(\text{PH})$ 15.1, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz; PCHCH_3); 0.93 (dd, $J(\text{PH})$ 13.5, $J(\text{HH})$ 6.4 Hz; PCHCH_3); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 54.03 und 53.22 (jeweils d, $J(\text{RhP})$ 180.2 Hz; Zuordnung zu zwei Isomeren).

Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\eta^1\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ (7)

Analog wie für **6** beschrieben, ausgehend von 67 mg (0.09 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ und 32 mg (0.18 mmol) $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$. Man erhält einen orangefarbenen, wenig luftempfindlichen Feststoff. Ausbeute 52 mg (68%); Schmp. 124°C. (Gef.: C, 48.46; H, 8.72; Mol.-Gew. 827. $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ ber.: C, 48.07; H, 8.30%; Mol.-Gew. 849.6). ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 3.55 (m, CH_2O); 3.35 (m, $\text{CH}=\text{CH}$ von C_8H_{14}); 3.10 (s, OCH_3); 2.48 (m, CH_2 von C_8H_{14}); 2.40 (m, PCHCH_3 und PCH_2); 1.36 (dd, $J(\text{PH})$ 14.8, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz; PCHCH_3); 1.07 (dd, $J(\text{PH})$ 13.4, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz; PCHCH_3); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 51.95 (d, $J(\text{RhP})$ 184.6 Hz).

Darstellung von Me₂PCH₂CH₂OMe (8) [20]*

Eine Lösung von 4.85 g (78 mmol) Me₂PH in 100 ml THF wird bei 0°C tropfenweise mit 31.2 ml einer 2.5 M Lösung von ⁿBuLi in Hexan versetzt. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und danach am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bei Raumtemperatur im Verlauf von 1 h eine Lösung von 7.4 g (78 mmol) ClCH₂CH₂OMe in 5 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min gerührt und danach mit 100 ml einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Extrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet, danach wird das Solvens abgezogen. Es verbleibt ein öliges Rückstand, der bei 45 Torr fraktioniert destilliert wird. Bei 50°C/45 Torr siedet ein farbloses, sehr oxidationsempfindliches Öl, das sich an Luft sofort entzündet. Ausbeute 7.7 g (82%); Dichte 0.856 g/mol. ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): δ 3.36 (m, CH₂O); 3.08 (s, OCH₃); 1.52 (m, PCH₂); 0.84 (d, *J*(PH) 2.7 Hz; PCH₃); ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ -55.80 (s).

Darstellung von [RhCl(η¹-Ph₂PCH₂CH₂OMe)₂]₂ (9)

Eine Lösung von 102 mg (0.14 mmol) [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂ in 10 ml Toluol wird tropfenweise mit einer Lösung von 139 mg (0.53 mmol) Ph₂PCH₂CH₂OMe in 2 ml Toluol versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen gelben, luftbeständigen Feststoff. Ausbeute 133 mg (76%); Schmp. 89°C (Zers.). (Gef.: C, 57.52; H, 5.65; Mol.-Gew. 1170. C₆₀H₆₈Cl₂O₄P₄Rh₂ ber.: C, 57.51; H, 5.47%; Mol.-Gew. 1253.0). IR (KBr): ν(COC) 1115 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): δ 7.71 (m, C₆H₅); 3.77 (m, CH₂O); 2.90 (s, OCH₃); 2.54 (m, PCH₂); ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ 38.15 (d, *J*(RhP) 194.9 Hz).

Darstellung von [RhCl(η¹-Me₂PCH₂CH₂OMe)₂]₂ (10)

Eine Suspension von 81 mg (0.11 mmol) [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂ in 8 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 60 µl (0.5 mmol) **8** versetzt, wobei eine Farbänderung nach Hellrot eintritt. Nach 10 min Rühren wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein orangerotes, sehr luftempfindliches Öl. Ausbeute 68 mg (81%). ¹H-NMR (C₆D₆, 90 MHz): δ 3.98 (m, CH₂O); 3.26 (s, OCH₃); 1.90 (m, PCH₂); 1.27 (vt, *N* 7.6 Hz; PCH₃); ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ 11.49 (d, *J*(RhP) 191.2 Hz).

Darstellung von [RhCl(η¹-Ph₂PCH₂CH₂OMe)(η²-Ph₂PCH₂CH₂OMe)] (11)

Eine Lösung von 45 mg (0.17 mmol) RhCl₃ · 3H₂O in 25 ml Ethanol wird mit einer Lösung von 125 mg (0.51 mmol) Ph₂PCH₂CH₂OMe in 5 ml Ethanol versetzt. Nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und in 5 ml Ether suspendiert. Die Suspension wird 5 min im Ultraschallbad bestrahlt. Nach 10 min Stehen wird die überstehende Lösung abdekantiert, der gelbe Rückstand zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 65 mg (61%); Zers. Pkt. 220°C. (Gef.: C, 57.98; H, 5.31; Mol.-Gew. 612. C₃₀H₃₄ClO₂P₂Rh ber.: C, 57.49; H, 5.47%; Mol.-Gew. 626.5). IR (KBr): ν(COC) 1110 und 1060 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ 7.71 (m, C₆H₅); 3.96 (s, OCH₃); 3.68 (m, CH₂O); 3.12 (m, PCH₂); 2.96 (s, OCH₃); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂,

36.2 MHz): ABX-Spinsystem; Signal für P von $\eta^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ bei δ 28.45 ($J(\text{RhP})$ 116.7, $J(\text{PP})$ 23.4 Hz); Signal für P von $\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ bei δ 25.60 ($J(\text{RhP})$ 129.4, $J(\text{PP})$ 23.4 Hz).

Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (13)

Eine Suspension von 38 mg (0.1 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ in 8 ml Pentan wird mit 38 mg (0.2 mmol) $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ versetzt, was zu einer raschen Farbänderung von Rot nach Gelb führt. Nach 90 min Rühren läßt man den Niederschlag absitzen, dekantiert die überstehende Lösung ab und wäscht den verbleibenden Feststoff mehrmals mit je 1 ml Pentan. Umkristallisation aus Aceton/Ether (1/1) liefert gelbe, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 44 mg (62%); Schmp. 54°C (Zers.). (Gef.: C, 39.78; H, 7.81; N, 3.86. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{ClNPRh}$ ber.: C, 40.54; H, 7.94; N, 3.94%). MS (70 eV): m/z 355 (1; M^+), 327 (29; $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 320 (1; $M^+ - \text{Cl}$), 292 (3; $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Cl}$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 3.47 (m, C_2H_4); 3.20 (m, CH_2N); 2.48 (s, NCH_3); 1.91 (m, PCH_2); 1.30 (m, PCHCH_3); 0.87 (dd, $J(\text{PH})$ 14.7, $J(\text{HH})$ 8.2 Hz; PCHCH_3); 0.79 (dd, $J(\text{PH})$ 14.9, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz; PCHCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 71.90 (d, $J(\text{RhP})$ 177.3 Hz).

Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (14)

Eine Lösung von 83 mg (0.12 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ in 20 ml Toluol wird mit 44 mg (0.24 mmol) $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol/Pentan (1/1) umkristallisiert. Man erhält gelbe, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 75 mg (74%); Schmp. 101°C (Zers.). (Gef.: C, 48.62; H, 8.87; N, 3.18. $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{ClNPRh}$ ber.: C, 49.38; H, 8.75; N, 3.20%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 3.43 (m, $\text{CH}=\text{CH}$ von C_8H_{14}); 3.20 (m, CH_2N); 2.48 (s, NCH_3); 1.94 (m, PCH_2 und PCHCH_3); 1.59 (m, CH_2 von C_8H_{14}); 1.03 (dd, $J(\text{PH})$ 13.1, $J(\text{HH})$ 6.6 Hz; PCHCH_3); 0.87 (dd, $J(\text{PH})$ 14.5, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz; PCHCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 69.56 (d, $J(\text{RhP})$ 181.7 Hz).

Darstellung von $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (15)

Eine Lösung von 11.8 g (0.1 mol) $^i\text{Pr}_2\text{PH}$ in 100 ml THF wird bei 0°C tropfenweise mit 40 ml einer 2.5 M Lösung von $^n\text{BuLi}$ (0.1 mol) in Hexan versetzt. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und danach am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung wird innerhalb 1 h eine Lösung von 12.2 g (0.1 mol) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 30 min am Rückfluß erhitzt, danach auf Raumtemperatur gekühlt und mit 100 ml einer gesättigten wässrigen NH_4Cl -Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand bei 1 Torr fraktioniert destilliert. Man erhält eine farblose, sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Ausbeute 17 g (83%); Sdp. 57°C (1 Torr); Dichte 0.802 g/mol. (Gef.: C, 66.04; H, 13.68; N, 6.84. $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{NP}$ ber.: C, 64.99; H, 12.90; N, 6.89%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.24 (m, CH_2N); 2.08 (s, NCH_3); 1.45 (m, PCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und PCHCH_3); 1.03 (dd, $J(\text{PH})$ 13.5, $J(\text{HH})$ 6.7 Hz; PCHCH_3); 0.99 (dd, $J(\text{PH})$ 12.6, $J(\text{HH})$ 6.9 Hz; PCHCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 4.08 (s).

Darstellung von $[RhCl(\eta^1\text{-}^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)(\eta^2\text{-}^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)]$ (16)

Eine Suspension von 82 mg (0.11 mmol) $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ in 10 ml Pentan wird mit 93.5 mg (0.46 mmol) **15** versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Es verbleibt ein rotes, mäßig luftempfindliches Öl. Ausbeute 82 mg (68%). (Gef.: C, 50.69; H, 10.85; N, 5.21. $C_{22}H_{52}ClN_2P_2Rh$ ber.: C, 48.49; H, 9.62; N, 5.14%). 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.35 (s, br, NCH_3); 2.04 (s, br, NCH_3), 1.50 (m, $PCHCH_3$), 1.10 (br, $PCHCH_3$), Signale für CH_2 -Protonen sehr breit, nicht genau zuzuordnen; ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , $-20^\circ C$, 36.2 MHz): ABX-Spinsystem; Signal für P von $\eta^2\text{-}^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2$ bei δ 43.83 ($J(RhP)$ 175.4, $J(PP)$ 46.9 Hz); Signal für P von $\eta^1\text{-}^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2$ bei δ 48.91 ($J(RhP)$ 205.6, $J(PP)$ 46.9 Hz).

Darstellung von $[RhCl(CO)(\eta^1\text{-}^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)_2]$ (17)

In eine Lösung von 90 mg (0.17 mmol) **16** in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur ca. 20 s CO eingeleitet. Es tritt eine Farbänderung von Rot nach Hellgelb ein. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 2 ml Toluol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) chromatographiert. Mit Aceton eluiert man eine gelbe Fraktion, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Nach Umkristallisation des Rückstands aus Aceton erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute 90 mg (95%); Schmp. $82^\circ C$. (Gef.: C, 48.24; H, 9.37; N, 4.62. $C_{23}H_{52}ClN_2OP_2Rh$ ber.: C, 48.22; H, 9.15; N, 4.89%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1942 cm^{-1} ; 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.56 (s, NCH_3); 2.30 (m, CH_2N); 2.21 (m, PCH_2); 1.80 (m, $PCHCH_3$); 1.63 (m, $CH_2CH_2CH_2$); 1.23 (dvt, $J(HH)$ 7.0, N 13.6 Hz; $PCHCH_3$); 1.18 (dvt, $J(HH)$ 6.4, N 13.4 Hz; $PCHCH_3$); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 55.78 (d, $J(RhP)$ 117.0 Hz).

Darstellung von $[RhCl(C_2H_4)(\eta^1\text{-}^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)_2]$ (18)

In eine Lösung von 66 mg (0.12 mmol) **16** in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur ca. 20 s Ethen eingeleitet. Es tritt eine Farbänderung von Rot nach Gelb ein. Nach 15 min Rühren wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 5 ml Pentan gelöst und die Lösung filtriert. Nach längerem Stehenlassen des Filtrats bei $-78^\circ C$ bilden sich gelbe Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 35 mg (51%); Schmp. $36^\circ C$. (Gef.: C, 50.48; H, 10.08; N, 4.79. $C_{24}H_{56}ClN_2P_2Rh$ ber.: C, 50.31; H, 9.85; N, 4.89%). 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.58 (m, C_2H_4); 2.43 (m, CH_2N); 2.06 (s, NCH_3); 1.70 (m, $PCHCH_3$ und $CH_2CH_2CH_2$); 1.65 (m, PCH_2); 1.39 und 1.22 (jeweils dvt, $J(HH)$ 7.0, N 14.2 Hz; $PCHCH_3$); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 26.49 (d, $J(RhP)$ 120.1 Hz).

Darstellung von $[RhH_2Cl(\eta^1\text{-}^iPr_2PCH_2CH_2CH_2NMe_2)_2]$ (19)

In eine Lösung von 82 mg (0.15 mmol) **16** in 8 ml Toluol wird bei Raumtemperatur ca. 30 s Wasserstoff eingeleitet. Es tritt eine Farbänderung von Rot nach Hellgelb ein. Das Solvens wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Nach zweitägigem Stehenlassen bei $-78^\circ C$ erhält man gelbe Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 43 mg (52%); Schmp. $78^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 48.01; H, 9.79; N, 5.15. $C_{22}H_{54}ClN_2P_2Rh$ ber.: C, 48.32; H, 9.95; N, 5.12%). 1H -NMR

(C₆D₆, 90 MHz): δ 2.28 (s, NCH₃); 2.04 (m, CH₂N); 1.73 (m, PCH₂); 1.47 (m, PCHCH₃ und CH₂CH₂CH₂); 1.18 und 1.11 (jeweils dvt, $J(\text{HH})$ 6.8, N 13.8 Hz; PCHCH₃); –20.84 (dt, $J(\text{PH})$ 16.9, $J(\text{RhH})$ 21.0 Hz; RhH₂); ³¹P-NMR (C₆D₆, 36.2 MHz): δ 43.57 (dt, $J(\text{RhP})$ 112.8, $J(\text{PH})$ 13.2 Hz).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügig gewährte Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für Massenspektren, Frau M.L. Schäfer und Herrn M. Schäfer für NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen sowie Herrn J. Filser für geschickte experimentelle Mitarbeit. Der Degussa AG sind wir für mehrere wertvolle Chemikalienspenden zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 R.S. Dickson, *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*, Reidel, Dordrecht, 1985.
- 2 (a) R.S. Dickson, *Organometallic Chemistry of Rhodium and Iridium*, Academic Press, London, 1983; (b) F.H. Jardine und P.S. Sheridan, in G. Wilkinson, R.D. Gillard und J.A. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford, 1987, Kap. 48; (c) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, Kap. 10.
- 3 T.B. Rauchfuss und D.M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3098.
- 4 Überblick: A. Bader und E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, 108 (1991) 27.
- 5 (a) E. Lindner und E. Glaser, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) C37; (b) E. Lindner, A. Sickinger und P. Wegner, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 75; zit. Lit.
- 6 Darstellung *in situ*: C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828.
- 7 Isolierung: H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395.
- 8 J. Haas, Dissertation Universität Kaiserslautern 1990.
- 9 D. Schneider und H. Werner, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 710; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 700.
- 10 T. Dirnberger, Dissertation Universität Würzburg 1990.
- 11 (a) F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406; (b) H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 722; (c) H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1438.
- 12 H. Werner, A. Hampf, K. Peters, E.M. Peters, L. Walz und H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1548.
- 13 (a) M. Bressan, F. Morandini und P. Rigo, *Inorg. Chim. Acta*, 77 (1983) L139; (b) C. Bonuzzi, M. Bressan, F. Morandini und A. Morvillo, *Inorg. Chim. Acta*, 154 (1988) 41.
- 14 B.R. James und D. Mahajan, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 180.
- 15 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 761.
- 16 E. Lindner und B. Andres, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 829.
- 17 E. Lindner und B. Andres, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 369.
- 18 M. Schlaf, Diplomarbeit Universität Würzburg, 1992.
- 19 (a) G.K. Anderson und R. Kumar, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4064; (b) E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger und B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 59.
- 20 Das Etherphosphan **8** ist bereits zur Herstellung von Rutheniumkomplexen verwendet worden, doch wurde noch keine Synthesevorschrift (mit Angabe von Siedepunkt, spektroskopische Daten etc.) für **8** publiziert; siehe: E. Lindner und B. Karle, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1108.

- 21 (a) J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1966) 1711; (b) M.J. Bennett und P.B. Donaldson, Inorg. Chem., 16 (1977) 655; (c) J.A. Osborn and G. Wilkinson, Inorg. Synth., 28 (1990) 77.
- 22 P.E. Garrou, Chem. Rev., 81 (1981) 233.
- 23 R.J. Abraham, The Analysis of High Resolution NMR Spectra, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 24 A. Hampp, Dissertation Universität Würzburg, 1991.
- 25 G.W. Parshall, Inorg. Synth., 11 (1968) 157.
- 26 R. Cramer, Inorg. Synth., 15 (1974) 14.
- 27 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, Inorg. Synth., 14 (1973) 92.