Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) 351—370
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

BASISCHE METALLE

XXXVI*. DIE SYNTHESE STABILER HYDRIDO(OLEFIN)RHODIUM-KOMPLEXE UND VON $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]PF_6$

HELMUT WERNER * und RAINER FESER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Januar 1982)

Summary

The complexes $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3R'$ (R' = H, Me, Ph) and $C_5H_5Rh(PR_3)$-C_2H_4 (PR_3 = PMe_2Ph, PPr^i_3) are prepared by reaction of $[PMe_3(C_2H_3R')RhCl]_2$ or $[PR_3(C_2H_4)RhCl]_2$ and TlC_5H_5, respectively. They react with HBF_4 in ether/propionic anhydride to form the BF_4 salts of the hydrido(olefin)rhodium cations $[C_5H_5RhH(C_2H_3R')PR_3]^+$ (R = Me; R' = H, Me and R = Pr^i; R' = H). From $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3Ph$ and CF_3COOH/NH_4PF_6 the η^3-benzyl complex $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]PF_6$ is obtained. The reversibility of the protonation reactions is demonstrated by temperature-dependent NMR spectra and by deuteration experiments. The complexes $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3R'$ (R' = H, Ph) and $C_5H_5Rh(PMe_2Ph)C_2H_4$ react with CH_3I in ether to give the salts $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3R')PR_3]I$ which in THF or CH_3NO_2 yield the neutral compounds $C_5H_5RhCH_3(PR_3)I$.

Zusammenfassung

Die Komplexe $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3R'$ (R' = H, Me, Ph) und $C_5H_5Rh(PR_3)$-C_2H_4 (PR_3 = PMe_2Ph, PPr^i_3) sind durch Reaktion von $[PMe_3(C_2H_3R')RhCl]_2$ oder $[PR_3(C_2H_4)RhCl]_2$ und TlC_5H_5 zugänglich. Sie reagieren mit HBF_4 in Ether/Propionsäureanhydrid unter Bildung der BF_4-Salze der Hydrido(olefin)-rhodium-Kationen $[C_5H_5RhH(C_2H_3R')PR_3]^+$ (R = Me; R' = H, Me und R = Pr^i; R' = H). Ausgehend von $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3Ph$ und CF_3COOH/NH_4PF_6 erhält man den η^3-Benzyl-Komplex $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]PF_6$. Die Reversibilität der Protonierungsreaktionen wird durch die temperaturabhängigen NMR-Spektren und durch Deuterierungsexperimente belegt. Die Komplexe C_5H_5Rh-

* Für XXXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

0022-328X/82/0000—0000/$02.75 © 1982 Elsevier Sequoia S.A.

$(PMe_3)C_2H_3R'$ (R' = H, Ph) und $C_5H_5Rh(PMe_2Ph)C_2H_4$ reagieren mit CH_3I in Ether zu den Salzen $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3R')PR_3]I$, die in THF oder CH_3NO_2 die Neutralverbindungen $C_5H_5RhCH_3(PR_3)I$ ergeben.

Einleitung

Hydrido(olefin)-Komplexe von Übergangsmetallen spielen als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung und Isomerisierung von Olefinen eine wichtige Rolle [2]. Zu ihrer Darstellung kann man entweder von einer Metallhydridverbindung und einem Olefin oder von einem Metallolefin-Komplex und einer Wasserstoffverbindung (im einfachsten Fall von H_2) ausgehen. In der homogenen Katalyse werden vermutlich beide Wege beschritten.

Wesentlich schwieriger als die intermediäre Bildung ist die Isolierung von Hydrido(olefin)-Metallkomplexen [2]. Von Rhodium, einem Metall, das ausgezeichnete katalytische Fähigkeiten besitzt, war zu Beginn dieser Arbeit keine einzige Verbindung des Typs $L_nRhH(C_2H_3R)$ bekannt. Wir interessierten uns für die Darstellung solcher Verbindungen im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Reaktivität Lewis-basischer Halbsandwich-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung C_5R_5MLL' (R = H, Me; M = Co, Rh) [3], in denen L und L' Zweielektronendonoren wie PR_3, $P(OR)_3$, CO, CS, CNR, C_2H_2, C_2H_4 etc. sind. Der Bis(trimethylphosphin)-Komplex $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ [4] ist in dieser Reihe das beste Nucleophil (d.h. die stärkste "Metall-Base" [5]) und übertrifft diesbezüglich die strukturanalogen Verbindungen $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$ [6], $C_5H_5Rh(CO)_2$ [7] und $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ [8] bei weitem. Bereits mit schwachen Protonendonatoren wie NH_4PF_6 reagiert $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ zu dem Kation $[C_5H_5RhH(PMe_3)_2]^+$ [4], das gegenüber einem Ligandenaustausch erstaunlich inert ist. Der Bis(ethylen)-Komplex $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ ist dagegen erst durch starke Säuren wie z.B. HCl angreifbar; dabei lässt sich jedoch nicht die Bildung eines Hydrido(ethylen)-Komplexes sondern nur die der Ethylrhodium-Verbindung $C_5H_5RhC_2H_5(C_2H_4)Cl$ nachweisen [8,9].

Der Ethylen(trimethylphosphin)-Komplex $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ sollte nun eine Zwischenstellung zwischen $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ und $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ einnehmen. Nach unseren Erfahrungen mit entsprechenden Aromaten(ethylen)ruthenium- und -osmium-Verbindungen [10,11] war damit zu rechnen, dass der Komplex $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ mit Brönsted-Säuren glatt reagiert und ein stabiles Hydrido(olefin)metall-Kation bildet. Der starke Elektronendonor PMe_3 sollte dabei die beiden sonst labilen Bindungen Rh—C_2H_4 und Rh—H stabilisieren.

Wir berichten im folgenden über die Synthese der Olefin-Komplexe $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$ (PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph, PPr^i_3; R' = H, Me, Ph) und der BF_4-Salze der entsprechenden Hydrido(olefin)-Kationen, über die Gleichgewichte zwischen diesen Kationen und ihren Alkyl-Isomeren, über die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]X$ (X = BF_4, PF_6) und über Reaktionen von $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$ mit Methyliodid. Eine kurze Mitteilung über einige dieser Ergebnisse ist bereits erschienen [12].

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$

Für die Darstellung der Komplexe $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$ schienen uns die chloroverbrückten Zweikernverbindungen $[PR_3(C_2H_3R')RhCl]_2$ die geeignetsten Ausgangssubstanzen zu sein. Wir hatten, in Anlehnung an die von Chatt und Venanzi [13] beschriebene Synthese von $C_5H_5RhC_8H_{12}$ aus $[C_8H_{12}RhCl]_2$ und NaC_5H_5, schon früher gezeigt, dass die Komplexe $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$ [14] und $(C_5H_4R)Rh(PMe_3)_2$ [15] mit sehr hohen Ausbeuten aus $[(P(OR)_3)_2RhCl]_2$ und NaC_5H_5 bzw. $[(PMe_3)_2RhCl]_2$ und TlC_5H_4R zugänglich sind. Die nach den Erfahrungen von Maisonnat und Poilblanc [16] vermutlich zeitraubende und mit Ausbeuteverlusten verbundene, mehrstufige Synthese der Verbindungen $[PR_3(C_2H_3R')RhCl]_2$ versuchten wir dadurch zu umgehen, dass die aus $[(C_2H_3R')_2RhCl]_2$ und PR_3 erhaltenen gemischten Zweikernkomplexe in Lösung direkt mit TlC_5H_5 umgesetzt wurden.

Diese Strategie hatte tatsächlich Erfolg. Gemäss Gl. 1 und 2 entstehen die Verbindungen $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$ (I—V); die Ausbeuten an isolierter Substanz betragen 60—70%.

$$[(C_2H_3R')_2RhCl]_2 + 2\ PR_3 \rightarrow [PR_3(C_2H_3R')RhCl]_2 + 2\ C_2H_3R' \quad (1)$$

$$[PR_3(C_2H_3R')RhCl]_2 + 2\ TlC_5H_5 \rightarrow 2\ C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R' + 2\ TlCl \quad (2)$$

(I—V)

	PR_3	R'
I	PMe_3	H
II	PMe_3	Me
III	PMe_3	Ph
IV	PMe_2Ph	H
V	PPr^i_3	H

Während der Bis(ethylen)-Komplex $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ schon länger bekannt und gut charakterisiert ist [17], sind die analogen Verbindungen $[(C_3H_6)_2RhCl]_2$ und $[(C_2H_3Ph)_2RhCl]_2$ (in Lösung) durch Ligandenaustausch aus $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und Propen bzw. aus $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und Styrol erhältlich. Cramer [18] hatte bereits früher in einer Kurzmitteilung erwähnt, dass durch Umsetzung von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und Cycloocta-1,5-dien der Komplex $[C_8H_{12}RhCl]_2$ zugänglich ist und dass eine Verdrängung des Ethylens auch mit Acrylnitril gelingt.

Nach unseren Beobachtungen ist $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ allerdings keine allgemein verwendbare Ausgangssubstanz für die Darstellung der Verbindungen $[(alken)_2RhCl]_2$. Bei der Umsetzung mit Propen in Benzol bei 25°C liegen auch nach 6 Stunden (unter einer ständig erneuerten Propen-Atmosphäre) noch ca. 10% unumgesetztes $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ vor. Mit iso-Buten ist unter den gleichen Bedingungen (laut NMR-Spektrum) überhaupt keine Reaktion festzustellen. Mit Acrylnitril reagiert, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Cramer [18], $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ sehr rasch unter Freisetzung von Ethylen; wir halten es jedoch nicht für erwiesen, dass dabei der Komplex $[(C_2H_3CN)_2RhCl]_2$ entsteht. $[(C_3H_6)_2RhCl]_2$ ist vorteilhafter als aus $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ durch Umsetzung von $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ und Propen erhältlich.

Die "in-situ"-Darstellung der Olefin(phosphin)-Komplexe $[PR_3(C_2H_3R')RhCl]_2$ nach Gl. 1 verläuft ohne Komplikationen. Triisopropylphosphin reagiert

überraschenderweise mit $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ nicht zu $[PPr^i_3(C_2H_4)RhCl]_2$ sondern zu der einkernigen Verbindung *trans*-$[(PPr^i_3)_2(C_2H_4)RhCl]$, die bereits früher auf einem anderen Wege dargestellt worden ist [19]. Sie spaltet auch bei längerem Trocknen im Hochvakuum kein Ethylen ab. Ihre bevorzugte Bildung hat möglicherweise sterische Gründe, zumal zwei weitere Komplexe des Typs *trans*-$[(PR_3)_2(C_2H_4)RhCl]$ (R = Ph [20], C_6H_{11} [21]) von ähnlich grosser Stabilität bekannt sind. In ihnen liegen ebenfalls sehr raumerfüllende Phosphinliganden vor.

Die Synthese der Cyclopentadienyl-Verbindungen I—V nach Gl. 2 bietet ebenfalls keine Probleme. Oliver und Graham [22] hatten den mit I, IV und V eng verwandten Komplex $C_5H_5Rh(PPh_3)C_2H_4$ in einer Dreistufenreaktion ausgehend von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ über $(acac)Rh(C_2H_4)_2$ und $(acac)Rh(PPh_3)C_2H_4$ erhalten, doch ist der hier vorgeschlagene Weg der älteren Methode sicher vorzuziehen. $C_5H_5Rh(PPr^i_3)C_2H_4$ (V) kann nicht nur im "Eintopf-Verfahren" sondern, allerdings mit wesentlich schlechterer Ausbeute, auch aus *trans*-$[(PPr^i_3)_2(C_2H_4)RhCl]$ und TlC_5H_5 dargestellt werden. Bei dieser Reaktion entsteht zunächst ein öliges Produkt, das laut NMR-Spektrum ein Gemisch von V und $C_5H_5Rh(PPr^i_3)_2$ [23] ist; aus diesem lässt sich V nach Chromatographie an Al_2O_3 in reiner Form isolieren.

Eine von uns schliesslich noch versuchte alternative Möglichkeit zur Darstellung der Olefin-Komplexe $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$ hat zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Nach Wakatsuki und Yamazaki [24] reagiert $C_5H_5Rh(PPh_3)_2$ bei höherer Temperatur mit aktivierten Olefinen unter Substitution eines Phosphinliganden. Die Autoren konnten so die Verbindungen $C_5H_5Rh(PPh_3)C_2H_3CN$ und $C_5H_5Rh(PPh_3)C_2H_3COOMe$ darstellen. Der Bis(trimethylphosphin)-Komplex geht weder mit Ethylen noch mit Styrol eine Umsetzung ein; auch nach 3-stündigem Erwärmen auf 60°C ist keine PMe_3-Abspaltung zu beobachten. Mit Acrylnitril entsteht bei 70°C in Benzol eine neue Verbindung, deren NMR-Spektrum dem gewünschten Komplex $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3CN$ zugeordnet werden könnte (δ 4.96(t), J(PH) = J(RhH) = 0.7 Hz [C_5H_5]; 4.50(m) [C_2H_3CN]; 0.65 (dd), J(PH) = 9.5, J(RhH) = 1.1 Hz [PMe_3]). Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten beträgt das Verhältnis Edukt/Produkt etwa 1/1. Weiteres Erwärmen führt zwar zu einer vollständigen Umsetzung von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$, zugleich tritt aber auch Zersetzung des Monophosphin-Komplexes $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3CN$ ein, so dass dieser nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Im Gegensatz zu C_2H_4, C_2H_3Ph und C_2H_3CN reagiert $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ mit CO praktisch quantitativ zu $C_5H_5Rh(PMe_3)CO$ [23].

Die Verbindungen I und III—V bilden gelbbraune, luftempfindliche Feststoffe, die in allen üblichen organischen Solvenzien gut löslich sind. II ist nur als Öl erhältlich, das leicht Propen abgibt und durch das NMR-Spektrum sowie durch die Umsetzung mit HBF_4 charakterisiert wird.

Die ^{1}H-NMR-Daten von I—V sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Protonen der Olefinliganden geben in allen Fällen Signale mit einem komplizierten Aufspaltungsmuster, das auf der Grundlage der vorliegenden Spektren nicht näher interpretiert werden kann. Die stark verbreiterten Multipletts für die Olefinprotonen von I, II, IV und V deuten auf eine Rotation des Olefins um die Rh—C_2H_3R-Bindungsachse hin, wie sie auch bei anderen Cyclopentadienyl(olefin)-rhodium-Komplexen beobachtet wird [25].

TABELLE 1

^{1}H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I—V IN C_6D_6 (δ in ppm, TMS int.; J in Hz; s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; m, Multiplett; br, verbreitertes Signal)

Komplex	$\delta(C_5H_5)$	J(RhH)	J(PH)	$\delta(PR_3)$	J(RhH)	J(PH)	$\delta(C_2H_3R')$
I	5.18 t	0.7	0.7	0.85 dd	1.0	9.0	1.48 t,br [2H] 2.78 d,br [2H]
II	5.20 t	0.7	0.7	0.87 dd	1.0	9.0	1.60 m,br [1H] 1.87 d[a] [3H] 2.60 m,br [2H]
III	4.83 t	0.8	0.8	0.87 dd	1.0	9.0	1.43 m [1H] 3.43 m [2H] 7.20 m [5H]
IV	5.12 t	0.6	0.6	1.10 dd 7.10 m [3H] 7.60 m [2H]	1.1	8.6	1.40 t,br [2H] 2.80 d,br [2H]
V	5.22 dd	1.0	0.6	1.10 dd[b] 1.70 m		12.0	1.65 m [2H] 2.77 m [2H]

[a] J(PH) = 5.0 Hz. [b] J(HH) = 6.0 Hz.

Bildung und Dynamik der Hydrido(olefin)metall-Kationen $[C_5H_5RhH(C_2H_3R')PR_3]^+$

Im Gegensatz zu den Bis(phosphin)-Komplexen $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ [4] und $C_5H_5Rh(PMe_3)PPr^i_3$ [23] werden die Verbindungen I—V von der schwachen Brönsted-Säure NH_4PF_6 nicht protoniert. Dies steht in Einklang mit der Erwartung, dass die Metallbasizität in der Reihe $C_5H_5Rh(PR_3)_2 > C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R' > C_5H_5Rh(C_2H_3R')_2$ abnimmt. Mit HBF_4 reagieren die Olefin-Komplexe jedoch sehr rasch. In Ether fallen die BF_4-Salze der Kationen $[C_5H_5RhH(C_2H_3R')PR_3]^+$ (VI—VIII) praktisch analysenrein aus; sie sind nur in Lösung, nicht aber in festem Zustand, gegen einen Überschuss von HBF_4 labil. Die Protonierung von $C_5H_5Rh(PMe_2Ph)C_2H_4$ (IV) führt ebenfalls zu einem Hydrido(olefin)metall-Kation, das allerdings als PF_6-Salz (IX) nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte; seine Isolierung in analytisch reiner Form misslang.

$$C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R' + HBF_4 \rightarrow [C_5H_5RhH(C_2H_3R')PR_3]BF_4 \quad (3)$$

(VI—VIII)

	R'	PR_3
VI	H	PMe_3
VII	Me	PMe_3
VIII	H	PPr^i_3

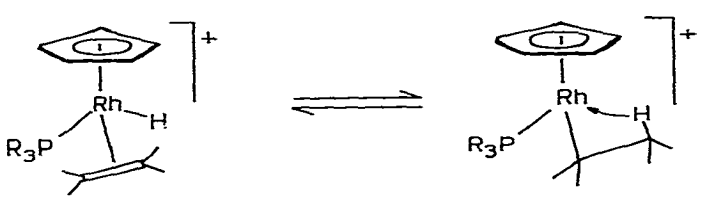
Die Verbindungen VI—VIII bilden farblose, luftempfindliche Kristalle mit sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften wie der Carbonyl(hydrido)metall-Komplex $[C_5H_5RhH(CO)PMe_3]BF_4$ [23]. In polaren Solvenzien ist nur VIII längere Zeit stabil. In CH_3NO_2-Lösungen von VI und VII kann nach eintägigem

Stehen bei Raumtemperatur u.a. die Bildung von $[C_5H_5RhH(PMe_3)_2]BF_4$ [4] nachgewiesen werden.

Die in den IR-Spektren von VI—IX auftretenden Banden bei 2020—2060 cm^{-1} sind Rh—H-Valenzschwingungen zuzuordnen; sie beweisen damit das Vorliegen einer Metall—Hydrid-Bindung. Die ^{1}H-NMR-Spektren sind stark temperaturabhängig. Im Fall von VI, VIII und IX werden bei 35°C in CD_3NO_2 für die olefinischen und hydridischen Protonen nur breite Buckel beobachtet. Bei Erniedrigung der Temperatur tritt gleichzeitig eine Verschärfung der Ethylensignale und Hydridsignals auf. Bei —20°C werden schliesslich die erwarteten Aufspaltungsmuster beobachtet (siehe Tab. 2).

Die C_5H_5-Protonen der Hydrido(olefin)metall-Kationen von VI, VIII und IX ergeben ebenso wie die PMe_3-Protonen von VI über den gesamten Temperaturbereich ein scharfes Signal. Für die Methylgruppen des PPr^i_3-Liganden von VIII und des PMe_2Ph-Liganden von IX, die an ein prochirales C- bzw. P-Atom gebunden sind, sind jeweils 2 Signale zu erwarten, die im Fall von VIII allerdings erst bei —20°C beobachtet werden. Auffallend ist, dass sich die chemische Verschiebung der Signale der diastereotopen Methylgruppen von IX bei Temperaturerniedrigung ändert; eine Veränderung der Linienbreite tritt jedoch nicht ein.

Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren legt für die Hydrido(ethylen)metall-Komplexe in Lösung einen Protonenaustausch nahe, an dem die olefinischen und hydridischen Protonen beteiligt sind. Durch Erhöhung der Temperatur sollte der Platzwechsel dieser Protonen beschleunigt werden, so dass bei genügend hoher Geschwindigkeit nur noch ein Signal auftritt. Tatsächlich verschwinden im ^{1}H-NMR-Spektrum von VI bei 60°C und in den Spektren von VIII und IX bei 83°C die Signale der olefinischen und hydridischen Protonen praktisch im Untergrund; der Koaleszenzpunkt liegt jedoch wegen des grossen Unterschiedes der chemischen Verschiebung der beiden Signale vermutlich bei noch höheren Temperaturen. Die oberhalb 60 bzw. 83°C rasch eintretende Zersetzung der Hydrido(olefin)-Komplexkationen lässt eine exakte Bestimmung des Koaleszenzpunktes nicht zu. Aus der stets synchron verlaufenden Verbreiterung der C_2H_4- und Hydrid-Signale bei Erhöhung der Temperatur über —10°C ist jedoch zu schliessen, dass diese Protonen einem gemeinsamen Austauschprozess unterliegen. Dieser ist für VI, VIII und IX, ganz analog wie im Fall des schon früher untersuchten Kations $[MoH(C_2H_4)_2(diphos)_2]^+$ (diphos = $C_2H_4(PPh_2)_2$) [26], wie folgt zu formulieren (Gl. 4).



(4)

Das möglicherweise solvensstabilisierte 16-Elektronen-Teilchen $[C_5H_5RhC_2H_5(PR_3)]^+$ muss dabei in sehr geringer Konzentration vorhanden sein, da es weder im ^{1}H- noch im ^{13}C-NMR-Spektrum (für Angaben zu VI und VII siehe Tab. 3) nachgewiesen werden kann. Dass es in einer CD_3NO_2-Lösung von VI (PR_3 =

TABELLE 2

^{1}H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VI—IX BEI −20°C IN CD_3NO_2 (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C_5H_5)	J(RhH)	J(PH)	δ(PR_3)	J(RhH)	J(PH)	δ(C_2H_3R')	δ(RhH)	J(RhH)	J(PH)
VI	5.88 dd	0.4	1.0	1.63 dd	1.0	11.8	3.00 m [2H] 3.50 m [2H]	−10.5 dd	18	25
VII	5.72 s 5.74 s[a]			1.60 dd[a] 1.72 dd	0.8 0.8	12.0 12.0	1.90 m [3H] 2.40 m [2H] 4.20 m [1H]	−10.3 dd[b]	16	27
VIII	5.90 d		1.2	1.26 dd[c] 1.28 dd[c] 2.30 m		14.6 14.6	3.16 m [2H] 3.34 m [2H]	−10.3 dd	14	20
IX	5.83 dd	0.3	1.2	1.98 dd 2.00 dd 7.20 m	1.0 1.0	11.2 11.2	2.80 m [2H] 3.30 m [2H]	−10.3 dd	15	24

[a] Signal mit der höheren Intensität. [b] Es wird nur ein Signal beobachtet. Die RhH-Protonen der Diastereomeren (siehe Text) absorbieren offensichtlich bei der gleichen chemischen Verschiebung. [c] Bei 35°C nur ein Signal für die diastereotopen Methylgruppen bei δ 1.27 ppm; ^3J(HH) 7.0 Hz.

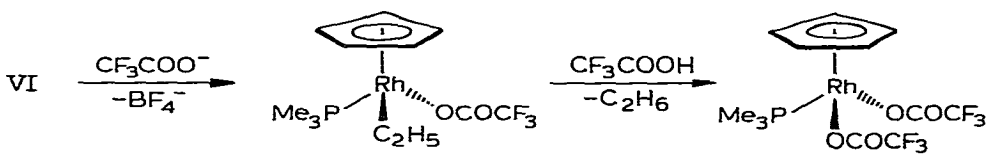
TABELLE 3

^{13}C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VI UND VII IN CD_3NO_2 (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	Temperatur (°C)	$\delta(C_5H_5)$	J	J'	$\delta(PR_3)$	J(RhC)	J(PC)	$\delta(C_2H_3R')$	J(PC)
VI	+20	93.3 dd[a]	1.5	3.3	19.9 dd	1.5	39.2	45.4 d	9.8
VII	−20	93.9 t[b]	2.6	2.6	19.3 dd[b]	1.4	38.3	25.0 s	
		94.2 dd[a]	1.4	3.6	20.4 d		38.3	25.6 s[b]	
								46.5 d	10.2
								47.7 d[b]	10.2
								72.9 d[b]	7.4
								73.4 d	7.4

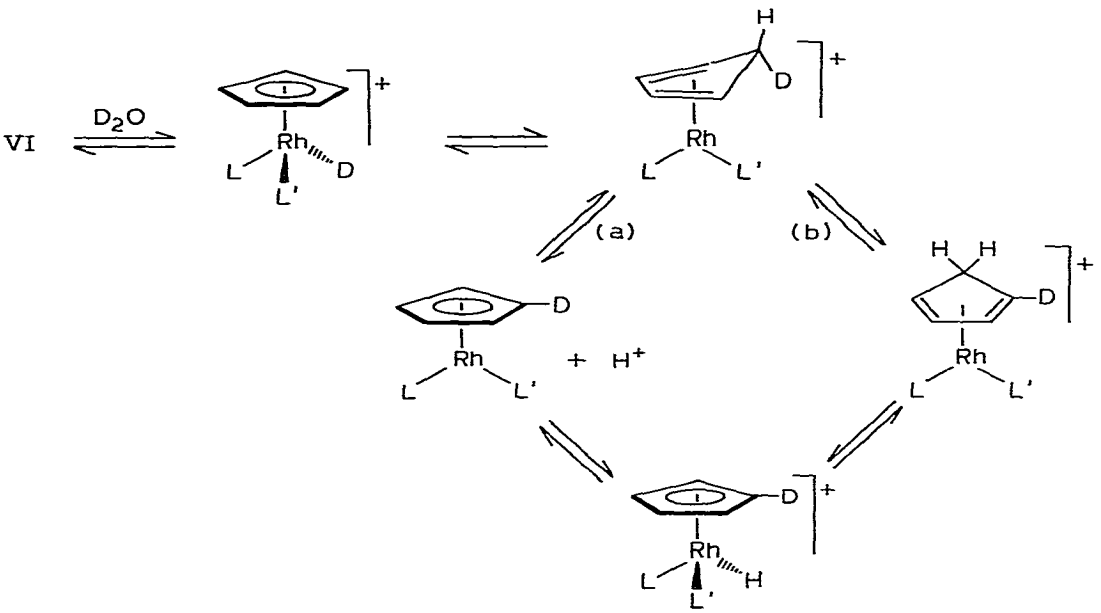
[a] Eine sichere Zuordnung von J(RhC) und J(PC) ist nicht möglich. [b] Signal mit höherer Intensität.

PMe_3) vorliegt, lässt sich zumindest durch eine Folgereaktion wahrscheinlich machen. Versetzt man die Lösung von VI mit überschüssiger Trifluoressigsäure so beobachtet man nach mehrstündigem Rühren im ^{1}H-NMR-Spektrum neben einem Singulett bei δ 0.8 ppm (für C_2H_6) die C_5H_5- und PMe_3-Signale des Komplexes $C_5H_5Rh(PMe_3)(CF_3CO_2)_2$, der von uns in anderem Zusammenhang synthetisiert und analytisch charakterisiert worden ist [27]. Ein Reaktionsverlauf gemäss Gl. 5 ist damit nahegelegt. Er steht mit der Erfahrung im Einklang, dass Alkylmetall-Komplexe mit Säuren unter Spaltung der Metall—Kohlenstoff-σ-Bindung und Bildung des entsprechenden Alkans reagieren.



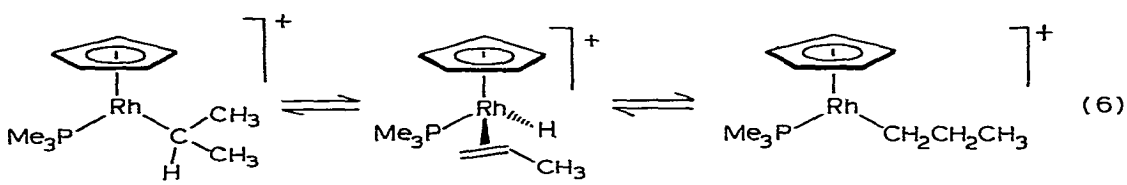
(5)

Die Existenz des in Gl. 4 angegebenen Gleichgewichtes beweisen nicht nur die NMR-Messungen sondern auch Deuterierungsexperimente. Bei Zugabe von D_2O zu einer CD_3NO_2-Lösung von VI verschwinden die vorher beobachteten ^{1}H-NMR-Signale der Rh—H- und C_2H_4-Protonen. Rührt man die Lösung 15 Minuten und behandelt sie anschliessend mit KOH, so erhält man eine pentanlösliche Verbindung, deren ^{1}H-NMR-Spektrum, mit Ausnahme der fehlenden Signale für die Ethylenprotonen, mit demjenigen von I übereinstimmt. Ein von dieser Probe aufgenommenes Massenspektrum (siehe Experimenteller Teil) zeigt Peaks bei m/e = 272 bis 281. Die Linie höchster Intensität bei m/e = 276 entspricht einem Ion der Zusammensetzung $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2D_4^+$. Schwächere Peaks bei m/e = 277 bis 281 deuten an, dass nicht nur eine Deuterierung des Ethylens sondern zumindest teilweise auch eine Deuterierung des Fünfrings eingetreten ist. Dies drückt sich auch in der geringen Intensität des Cyclopentadienylsignals im ^{1}H-NMR-Spektrum aus. Wir nehmen an, dass nach Bildung des Kations $[C_5H_5RhD(C_2H_4)PMe_3]^+$ eine Wanderung des D^+-Ions vom Metall zum Ring eintritt und dann gemäss (a) oder (b) der ringdeuterierte Komplex entsteht.



Ein analoger H/D-Austausch ist bei der Reaktion von $(C_5H_4COCH_3)Rh(1,3\text{-}C_6H_8)$ mit CF_3CO_2D beobachtet und ebenfalls mit einer Wanderung des primär am Rhodium gebundenen Deuterium-Ions an den Acetylcyclopentadienyl-Liganden erklärt worden [28].

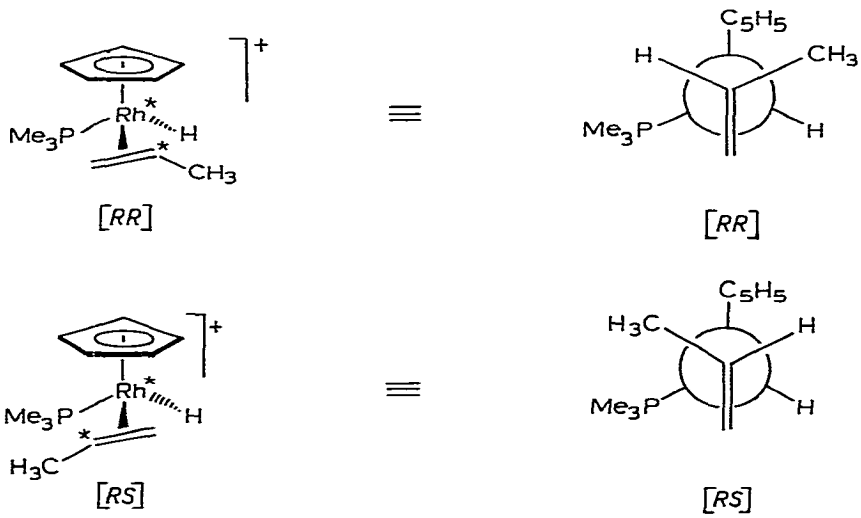
Das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen Hydrido(olefin)- und Alkyl-rhodium-Komplex geht für VII (olefin = C_3H_6) nicht zwangsläufig aus seinen ^{1}H-NMR-Spektren hervor. Die bei 35°C beobachteten verbreiterten Linien für die Olefin- und Hydrid-Protonen deuten zwar einen Protonenaustausch an, wegen der bei höheren Temperaturen rasch eintretenden Zersetzung kann dieser jedoch NMR-spektroskopisch nicht genauer verfolgt werden. Einen eindeutigen Nachweis für die in Lösung erfolgende reversible Insertion von Propen in die Rh—H-Bindung liefert ein H/D-Austauschexperiment. Beim Schütteln einer CD_3NO_2-Lösung von VII mit D_2O verschwinden nicht nur die Signale der Olefin- und Hydrid-Protonen sondern auch die der Methylgruppe an der C=C-Doppelbindung. Dieser H/D-Austausch an der Methylgruppe ist nur erklärbar, wenn der Hydrido(propen)-Komplex sowohl mit der tautomeren iso-Propyl- als auch der n-Propyl-Verbindung im Gleichgewicht steht.



(6)

Man muss annehmen, dass die Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion langsam in bezug auf die NMR-Zeitskala sind, da für VII im Gegensatz zu VI, VIII und IX selbst bei 35°C das Vorliegen des Hydrido(olefin)-Komplexes NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisbar ist. Das Auftreten von je zwei verbreiter-

ten Signalen für die Cyclopentadienyl- und Trimethylphosphin-Protonen lässt auf jeden Fall die gleichzeitige Anwesenheit eines Alkylrhodium-Kations, d.h. eines 16-Elektronen-Teilchens, vermuten. Das bei −20°C aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt zwar schärfere Linien, enthält jedoch keine Signale für eine am Rhodium gebundene Propylgruppe. Das ^{13}C-NMR-Spektrum (siehe Tab. 3) liefert ebenfalls keine Hinweise für ein solches Teilchen. Die Tautomeren des Hydrido(propen)metall-Komplexes müssen folglich ebenso wie diejenigen der Verbindung VI, VIII und IX in so geringer Konzentration vorliegen, dass sie NMR-spektroskopisch nicht erfassbar sind.



Die Beobachtung von je zwei ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Signalen für die C_5H_5- und PMe_3-Gruppen von VII kann mit der Stereochemie des Komplexes erklärt werden. Dieser besitzt nämlich zwei Chiralitätszentren, und zwar eines am Rhodium und das andere am methylsubstituierten Kohlenstoff des Propens. Es existieren folglich 4 Diastereomere, von denen zwei oben dargestellt sind.

Die beiden nicht-gezeigten Diastereomeren *SS* und *SR* bilden mit den oben angegebenen die Paare *SS-RR* und *SR-RS*, die sich NMR-spektroskopisch unterscheiden. Dies wird durch die Daten in Tab. 2 und 3 belegt. Bemerkenswerterweise entstehen die Diastereomerenpaare nicht zu gleichen Teilen (50/50) sondern etwa im Verhältnis 70/30, d.h. es tritt eine asymmetrische Induktion [29] ein. Da sich wegen des in Gl. 6 formulierten Gleichgewichts die Konfiguration an den beiden Chiralitätszentren ständig ändert, wird ein Diastereomeres rasch in ein anderes umgewandelt. Dieser dynamische Prozess drückt sich in einer Linienverbreiterung der zweifach vorhandenen Signale der C_5H_5- und PMe_3-Protonen bzw. -Kohlenstoffatome aus. Aufgrund dieser bei Raumtemperatur beobachtbaren Umwandlung dürfte das NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis von 70/30 die thermodynamische Stabilität der Diastereomerenpaare *SS-RR* und *SR-RS* widerspiegeln.

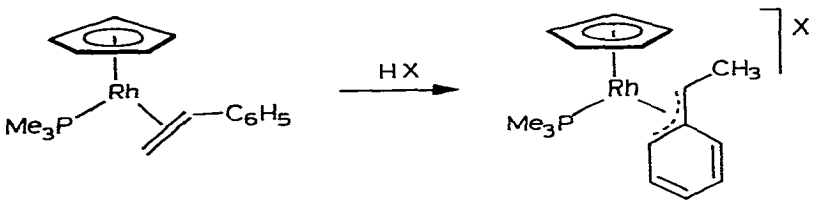
Insgesamt lässt sich zu den Protonierungsreaktionen der Komplexe I—V sagen, dass wir aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht ausschliessen können, dass der Angriff des Protons der Säure HBF_4 am koordinierten Olefin erfolgt und sich danach sehr rasch gemäss einer β-Eliminierung der Hydrido(olefin)-

Komplex bildet. Da in strukturanalogen Halbsandwich-Verbindungen wie z.B. $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ [4], $C_5H_5Rh[P(OMe)_3]_2$ [6] und $C_5H_5Rh(PMe_3)CO$ [23] das Proton jedoch stets am Metall addiert wird und nach den Ergebnissen von MO-Rechnungen [38] in den Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung C_5H_5MLL' (M = Co, Rh, Ir; L, L' = Zweielektronendonoren) ein freies, nicht-bindendes Elektronenpaar am Metall vorliegen sollte, gehen wir davon aus, dass auch bei der Protonierung der Olefin-Verbindungen das Teilchen H^+ am Metall angreift. Die der Protonierung folgende und durch die Deuterierungsexperimente belegte intramolekulare Umlagerung (Gl. 4) verläuft so schnell, dass selbst bei sofortiger Aufnahme des ^{1}H-NMR-Spektrums der bei —78°C hergestellten Lösung von I und CF_3COOD in $(CD_3)_2CO$ neben den Signalen der Ethylenprotonen von $[C_5H_5RhD(C_2H_4)PMe_3]^+$ auch das Hydridsignal des Kations $[C_5H_5RhH(C_2H_3D)PMe_3]^+$ zu beobachten ist.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]X$

Ebenso wie die Ethylen- und Propen-rhodium(I)-Verbindungen I, II, IV und V reagiert auch der Styrol-Komplex III mit HBF_4 in Ether sehr rasch. Man erhält ein Produkt, dessen Elementaranalyse der erwarteten Zusammensetzung $[C_5H_5RhH(C_2H_3Ph)PMe_3]BF_4$ entspricht. Im IR-Spektrum ist jedoch keine Bande für eine Rh—H-Valenzschwingung und im ^{1}H-NMR-Spektrum kein Signal eines hydridischen Wasserstoffatoms zu beobachten. Die NMR-Daten stehen vielmehr mit dem Vorliegen der Verbindung $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]BF_4$ (Xa) in Einklang. Das Signal der CH_3-Protonen des Benzylliganden erscheint bei relativ tiefem Feld (siehe Tab. 4) und kann in Analogie zu den NMR-Daten anderer Allylrhodium-Komplexe einer Methylgruppe in *syn*-Position zugeordnet werden [30].

Das PF_6-Salz Xb entsteht bei der Protonierung von III mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von NH_4PF_6. Es bildet wie das BF_4-Salz Xa rote Kristalle, die gegenüber Luft ziemlich stabil und in polaren Solvenzien wie CH_3NO_2 oder CH_2Cl_2 gut löslich sind. In Aceton zersetzen sich die Komplexe Xa und Xb relativ rasch.

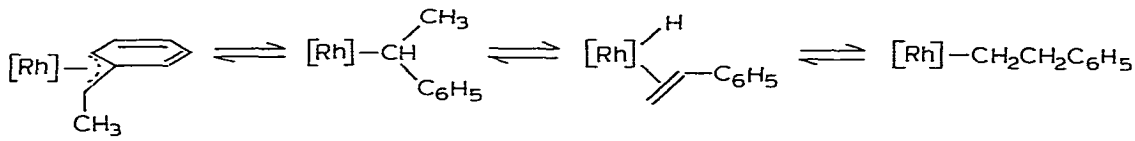


(7)

(Xa, X = BF_4; Xb, X = PF_6)

In einer CD_3NO_2-Lösung von Xa oder Xb findet bei Zugabe von D_2O ein Austausch sowohl der CH_3-Protonen des Benzylliganden als auch des einzelnen benzylischen Wasserstoffatoms gegen Deuterium statt. Diese Beobachtung und der Befund, dass die beiden Komplexe Xa und Xb mit NaOH in CH_3NO_2/H_2O quantitativ zu III reagieren, weisen darauf hin, dass das Kation **A** in Lösung mit den 3 Isomeren **B**, **C** und **D** im Gleichgewicht steht. Diese Isomeren können allerdings nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sein, da sie weder NMR-

noch IR-spektroskopisch nachweisbar sind.



(A) (B) (C) (D)

([Rh] = $C_5H_5(PMe_3)Rh^+$)

Der Hydrido(styrol)-Komplex **C** dürfte das primäre Produkt der Reaktion von III mit HBF_4 bzw. CF_3COOH sein; er lagert sich dann über **B** in **A** um. Für diese Vermutung spricht u.a., dass bei Zugabe von HBF_4 zu der etherischen Lösung von III zunächst ein farbloser Niederschlag ausfällt (vgl. die Farbe von VI—VIII), der dann ölig wird und sich schliesslich in einen roten Feststoff umwandelt.

Die Kristallstrukturanalyse von Xb bestätigt die η^3-Koordination des 7-Methylbenzyl-Liganden und die *syn*-Position der Methylgruppe (siehe Gl. 7) [31]. Die C_5H_5- und C_8H_9-Ebenen sind annähernd koplanar und die Abstände des Rhodiums zu den Cyclopentadienyl- und den an der Bindung zum Metall beteiligten Benzylkohlenstoffatomen unterscheiden sich nur wenig (Mittelwerte Rh—C 2.24 bzw. 2.21 Å). Es liegt somit eine quasi-oktaedrische Koordination von Rhodium(III) vor. Diese bevorzugte Anordnung könnte erklären, warum das Kation von Xa und Xb in Lösung keine fluktuierende Struktur besitzt. Eine solche wurde sowohl für die Verbindung $(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)Rh(C_2H_3Ph)C_8H_{12}$ [32] als auch für die kationischen Palladiumkomplexe $[(\eta^3\text{-}RCHC_6H_5)Pd(PEt_3)_2]^+$ (R = H, D) [33] nachgewiesen. In beiden Fällen findet eine antarafaciale Wanderung des Metalls statt; auch suprafaciale Umlagerungen sind für η^3-Benzyl-palladium- und -molybdän-Verbindungen bekannt [33].

Die NMR-Spektren von $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]^+$ geben keine Hinweise auf ähnliche dynamische Prozesse. Im Gegensatz zu dem Komplex $(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)Rh(C_2H_3Ph)C_8H_{12}$ [32], dessen ^{1}H-NMR-Spektrum oberhalb —30° nur ein Signal für die beiden Phenylprotonen in *ortho*-Stellung zu der $CHCH_3$-Gruppe aufweist, werden in den Spektren von Xa und Xb bei 35°C zwei Signale für diese Protonen beobachtet. Das Multiplett bei δ 4.40 ppm resultiert dabei von dem Proton, welches an das an der Koordination teilnehmende Ring-C-Atom gebunden ist, während das Signal des anderen *ortho*-ständigen Protons im üblichen Bereich (und zwar entweder bei 7.40 oder 7.80 ppm) erscheint.

Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum spricht für eine starre Struktur, zumindest in bezug auf die NMR-Zeitskala. Da von den 6 Signalen der Ring-Kohlenstoffatome des Benzylliganden nur zwei durch Rhodium- und Phosphor-Kopplung aufgespalten sind und diese beiden Signale bei wesentlich höherem Feld als die übrigen auftreten, kann man folgern, dass im zeitlichen Mittel nicht drei sondern nur zwei C-Atome des Sechsrings an das Rhodium koordiniert sind. In Tab. 4 sind die beobachteten ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten von Xb zusammengestellt.

η^3-Benzyl-Metallkomplexe stellen, wie vor allem kürzlich publizierte Arbeiten von Muetterties et al. [34] zeigen, wichtige Zwischenstufen bei katalytischen Prozessen, insbesondere bei der katalytischen Hydrierung von Aromaten, dar.

TABELLE 4

^{1}H- UND ^{13}C-NMR-DATEN VON $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]PF_6$ IN CD_3NO_2 (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

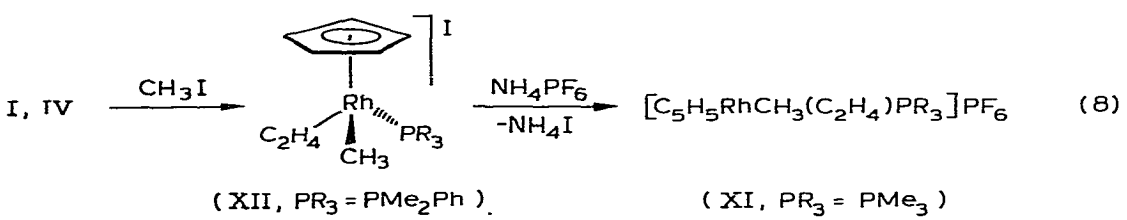
	$\delta(^1H)$	J(RhH)	J(PH)	$\delta(^{13}C)$	J	J'
C_5H_5	4.93 t	0.7	0.7	94.0 dd[a]	2.2	5.1
PMe_3	1.77 dd	1.0	10.6	18.3 dd[b]		
C_6H_5	4.40 m [1H]			74.4 d[a]	6.6	
	7.40 m [3H]			102.5 dd[a]	2.2	5.2
	7.80 m [1H]			127.2 s		
				127.5 s		
				132.4 s		
				137.9 s		
$CHCH_3$	2.20 d[c]			21.5 s		
$CHCH_3$	2.53 m			58.2 dd[a]	7.2	11.5

[a] Eine sichere Zuordnung von J(RhC) und J(PC) ist nicht möglich. [b] J(RhC) = 1.5, J(PC) = 33.8 Hz. [c] J(HH) = 7.0 Hz.

Die Synthese solcher Komplexe erfolgte bisher vorwiegend durch Umsetzung von Benzylhalogeniden mit anionischen oder neutralen Metallverbindungen, im letzteren Fall im Sinn einer oxidativen Addition [33]. Die von uns gefundene Methode der Protonierung eines entsprechenden Olefin-Komplexes ist ein neuer Weg zu Verbindungen des allgemeinen Typs $(\eta^3\text{-}RCHC_6H_5)ML_n$, der sein Pendant in der soeben von Su und Wojcicki [35] beobachteten Bildung eines η^3-Benzyl-Komplexes (und zwar $(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)W(CO)_2C_5H_5$) aus einer Metallhydrido-Verbindung ($C_5H_5W(CO)_3H$) und einem Olefin (Styrol) hat.

Reaktionen der Olefin(phosphin)-Komplexe mit Methyliodid

Die Metall-Basizität der Olefin(phosphin)-Komplexe $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$ wird nicht nur durch die Protonierung (zu den Hydrido(olefin)-Komplexkationen) sondern auch durch die Methylierung belegt. Die Ethylen-Verbindungen I und IV reagieren mit überschüssigem Methyliodid bei Raumtemperatur in Ether rasch zu den Komplexsalzen $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PR_3]I$. Mit $C_5H_5Rh(PPr^i_3)C_2H_4$ tritt unter den gleichen Bedingungen keine Umsetzung ein. Stabiler als die Iodide sind die entsprechenden PF_6-Salze, die, wie am Beispiel der Trimethylphosphin-Verbindung gezeigt wurde (siehe Gl. 8), durch Umfällen mit NH_4PF_6 in Methanol erhältlich sind.



Die Darstellung von $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_2Ph]PF_6$ in analysenreiner Form ist nicht gelungen, da das Iodid XII bereits bei Raumtemperatur in Nitromethan

unter Abspaltung von Ethylen zu $C_5H_5RhCH_3(PMe_2Ph)I$ (XV) reagiert. Eine analoge Reaktion von $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$ findet dagegen erst beim Erwärmen statt (Gl. 9).

$$[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PR_3]I \rightarrow C_5H_5RhCH_3(PR_3)I + C_2H_4 \quad (9)$$

(XIV, $PR_3 = PMe_3$;
XV, $PR_3 = PMe_2Ph$)

Die positive Ladung des Kations $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PR_3]^+$ wird offensichtlich mit zunehmender Basizität (d.h. des Donorcharakters) des Phosphins stabilisiert. Daher ist es verständlich, dass die bereits früher von Oliver und Graham [22] dargestellte Verbindung $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PPh_3]I$ in CH_2Cl_2 spontan Ethylen eliminiert und in den Neutralkomplex $C_5H_5RhCH_3(PPh_3)I$ übergeht.

Das aus $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3Ph$ (III) und Methyliodid erhaltene Salz $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]I$ ist in Lösung ebenfalls sehr labil. In CH_3NO_2 reagiert es rasch unter Bildung von XIV. Zur Charakterisierung des Kations $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]^+$ haben wir das Iodid in das entsprechende PF_6-Salz $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]PF_6$ (XIII) umgefällt. Da, wie die Strukturformel in Gl. 10 zeigt, das Komplexkation $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]^+$ zwei Chiralitätszentren besitzt, ist die Bildung von zwei Diastereomerenpaaren zu erwarten. Dass dies zutrifft, ist am Auftreten von je zwei Signalen für die C_5H_5-, PMe_3- und $RhCH_3$-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum (Tab. 5) zu sehen. Aus der relativen Intensität der Cyclopentadienylsignale lässt sich auf ein Verhältnis der Diastereomerenpaare von ca. 70/30 schliessen.

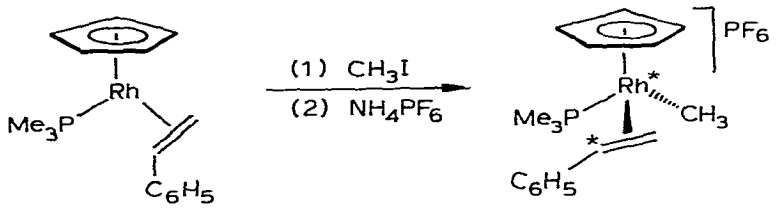
$C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ (I) wurde nicht nur mit HBF_4 und CH_3I sondern auch mit Iod umgesetzt. Dabei entsteht sehr rasch unter C_2H_4-Eliminierung der Komplex $C_5H_5Rh(PMe_3)I_2$ (XVI). Bei der analogen Reaktion von $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ wird das Salz $[C_5H_5RhI(PMe_3)_2]I$ gebildet, das auch in Lösung stabil ist und selbst beim Erwärmen nicht unter Abspaltung von Trimethylphosphin zu XVI reagiert [4].

TABELLE 5

^{1}H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XI—XVI IN CD_3NO_2 (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C_5H_5)	J(RhH)	J(PH)	δ(PR_3)	J(RhH)	J(PH)	δ($RhCH_3$)	J(RhH)	J(PH)
XI[a]	5.83 dd	0.4	1.4	1.60 dd	0.9	11.4	0.83 dd	2.2	6.0
XII[a]	5.70 dd	0.4	1.4	1.93 dd 7.60 m	0.8	11.0	1.03 dd	2.2	6.4
XIII[b]	5.40 dd[c] 5.63 dd	0.4 0.4	1.5 1.2	1.63 dd[c] 1.73 dd	0.9 0.9	11.0 11.0	0.40 dd 1.53 dd[c]	2.2 2.2	6.0 6.0
XIV[d]	4.87 dd	0.5	1.6	1.23 dd	0.8	10.8	1.17 dd	2.5	6.2
XV	5.19 dd	0.5	1.8	1.87 dd[e] 2.00 dd[e] 7.60 m	1.0 0.8	11.0 11.0	1.13 dd	2.5	6.5
XVI	5.67 dd	0.4	1.8	2.03 dd	0.8	11.8			

[a] Signal der C_2H_4-Protonen bei δ 3.4 m. [b] Signal der C_2H_3Ph-Protonen bei δ 2.7 m und der Phenylprotonen bei δ 7.3 m. [c] Signal mit der höheren Intensität (siehe Text). [d] Solvens C_6D_6. [e] Getrennte Signale für diastereotope PCH_3-Protonen.



(10)

(XIII)

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ [17], $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ [36] und PMe_3 [37] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Für die spektroskopischen Messungen dienten die folgenden Geräte: Varian T 60, Varian XL 100 und Bruker WH 90 für NMR, Perkin—Elmer 457 für IR; MAT CH7 (70 eV) für MS.

Darstellung von trans-$(PPr^i_3)_2(C_2H_4)RhCl$

Eine Lösung von 548 mg (1.4 mMol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und 1.45 ml (5.8 mMol) Triisopropylphosphin in 50 ml Benzol wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die Gasentwicklung (C_2H_4) beendet ist. Danach wird das Solvens und überschüssiges Phosphin im Hochvakuum entfernt. Der verbleibende gelbe Feststoff wird NMR-spektroskopisch charakterisiert; die erhaltenen Daten stimmen gut mit Literaturwerten [19] überein. Ausbeute 1.34 g (98%).

Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ (I)

Zu einer Lösung von 780 mg (2 mMol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ in 40 ml THF tropft man langsam unter kräftigem Rühren 0.4 ml (4 mMol) PMe_3. Nach 20 Min wird die Lösung mit einem geringen Überschuss (ca. 4.2 mMol) TlC_5H_5 versetzt und noch 3 Std. gerührt. Danach wird filtriert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Einengen der Pentan-Lösung und Abkühlen auf —78°C kristallisieren gelbbraune Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 760 mg (70%). Smp. 45°C (Zers.). (Gef.: C, 43.64; H, 6.79; Rh, 37.60. $C_{10}H_{18}PRh$ ber.: C, 44.14; H, 6.79; Rh, 37.81%).

Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_3)C_3H_6$ (II)

In eine gesättigte Lösung von 717 mg (1 mMol) $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ in THF wird mittels einer Kapillare Propen eingeleitet. Der nach 6 Std. quantitativ (Kontrolle durch NMR-Spektrum) gebildete Komplex $[(C_3H_6)_2RhCl]_2$ wird analog wie für I beschrieben mit PMe_3 und TlC_5H_5 umgesetzt und das Produkt ebenfalls analog zu I isoliert. Wegen der Labilität, auch unter N_2 (Propengeruch), wird II NMR-spektroskopisch, massenspektroskopisch und durch die Umsetzung zu $[C_5H_5RhH(C_3H_6)PMe_3]BF_4$ (siehe unten) charakterisiert.

Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_3Ph$ (III)

Eine Lösung von 450 mg (1.16 mMol) $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ und 5 ml Styrol in

60 ml Benzol wird 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens im Wasserstrahlvakuum langsam entfernt und überschüssiges Styrol im Hochvakuum abgetrennt. Das verbleibende hellgelbe Pulver wird in 25 ml THF gelöst und die Lösung tropfenweise mit 0.23 ml (2.3 mMol) PMe_3 versetzt. Die weitere Reaktion mit TlC_5H_5 und die Isolierung von III erfolgt ähnlich wie für I beschrieben. Es wird lediglich zur Extraktion des Reaktionsrückstandes Ether statt Pentan verwendet. Gelbbraune Nadeln. Ausbeute 485 mg (60%). (Gef.: C, 54.81; H, 6.39. $C_{16}H_{22}PRh$ ber.: C, 55.19; H, 6.37%).

Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_2Ph)C_2H_4$ (IV)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$, PMe_2Ph und TlC_5H_5 analog wie für I beschrieben. Aus Pentan erhält man bei —78° C gelbbraune Kristalle. Ausbeute 65%. Smp. 59° C. (Gef.: C, 54.08; H, 5.96; Rh, 30.65. $C_{15}H_{20}PRh$ ber.: C, 53.91; H, 6.03; Rh, 30.79%).

Darstellung von $C_5H_5Rh(PPr^i_3)C_2H_4$ (V)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$, PPr^i_3 und TlC_5H_5 analog wie für I beschrieben. Aus der sehr stark eingeengten Pentanlösung erhält man kleine gelbbraune Kristalle. Ausbeute 62%. Smp. 72° C. (Gef.: C, 54.06; H, 8.34; Rh, 29.06. $C_{16}H_{30}PRh$ ber.: C, 53.94; H, 8.49; Rh, 28.88%).

Reaktion von trans-$(PPr^i_3)_2(C_2H_4)RhCl$ mit TlC_5H_5

Eine Lösung von 1.1 g (2.26 mMol) $(PPr^i_3)_2(C_2H_4)RhCl$ und 680 mg (2.52 mMol) TlC_5H_5 in 40 ml THF wird 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Solvens im Hochvakuum wird der verbleibende Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch Einengen der Pentanlösung wird ein rotbraunes Öl erhalten, das sich laut ^{1}H-NMR-Spektrum aus den Verbindungen V und $C_5H_5Rh(PPr^i_3)_2$ [23] zusammensetzt. Der Versuch, das Gemisch durch Säulenchromatographie (Al_2O_3, C_6H_6) zu trennen, liefert V in geringer Ausbeute, während sich $C_5H_5Rh(PPr^i_3)_2$ unter diesen Bedingungen zersetzt.

Darstellung der Hydrido(olefin)-Komplexe $[C_5H_5RhH(C_2H_3R')PR_3]BF_4$ (VI—VIII)

Zu einer Lösung von 1 mMol $C_5H_5Rh(PR_3)C_2H_3R'$ (I, II, V) in 10 ml Ether tropft man unter Rühren solange ein Gemisch aus 4 Teilen Propionsäureanhydrid und 1 Teil 50%ige HBF_4, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Filtrieren werden die erhaltenen hellbraunen, luftempfindlichen Kristalle mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 75—80%.

$[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$ (VI): (Gef.: C, 33.40; H, 5.05; Rh, 28.81. $C_{10}H_{19}BF_4PRh$ ber.: C, 33.37; H, 5.32; Rh, 28.59%).

$[C_5H_5RhH(C_3H_6)PMe_3]BF_4$ (VII): (Gef.: C, 35.22; H, 5.56; Rh, 27.77. $C_{11}H_{21}BF_4PRh$ ber.: C, 35.34; H, 5.66; Rh, 27.52%).

$[C_5H_5RhH(C_2H_4)PPr^i_3]BF_4$ (VIII): (Gef.: C, 42.48; H, 6.52. $C_{16}H_{31}BF_4PRh$ ber.: C, 43.28; H, 7.04%).

IR (CH_2Cl_2): ν(RhH) = 2020 (VI), 2030 (VII), 2060 (VIII) cm^{-1}.

Versuche zur Darstellung von $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_2Ph]X$ ($X = BF_4$, PF_6)

A. Die Durchführung der Reaktion von $C_5H_5Rh(PMe_2Ph)C_2H_4$ (IV) mit HBF_4/Propionsäureanhydrid, analog wie für VI—VIII beschrieben, liefert ein in Ether unlösliches Produktgemisch, das laut ^{1}H-NMR-Spektrum ein Salz des Komplexkations $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_2Ph]^+$ enthält. Versuche, das Produktgemisch durch Kristallisation aus Nitromethan/Ether aufzutrennen, führten zu keinem Erfolg.

B. Zu einer Lösung von 67 mg (0.2 mMol) IV und 100 mg (0.6 mMol) NH_4PF_6 in 3 ml Methanol werden unter Rühren 0.3 ml CF_3COOH getropft. Danach werden sofort im Hochvakuum die flüchtigen Bestandteile entfernt. Es verbleibt ein Gemisch von $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_2Ph]PF_6$ (IX), NH_4PF_6 und weiteren salzartigen Komponenten, aus dem der Komplex IX nicht in analytisch reiner Form abgetrennt werden kann. Er wurde durch das IR- und das ^{1}H-NMR-Spektrum (Tab. 2) charakterisiert.

IR (Nujol): ν(RhH) = 2030 cm^{-1}.

Reaktion von $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$ (VI) mit KOH in D_2O

Eine Lösung von 100 mg (0.28 mMol) VI in 2 ml D_2O wird 15 Min. gerührt. Danach gibt man 200 mg (3.6 mMol) KOH zu, rührt nochmals 15 Min. und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Der Rückstand wird mit 10 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösung filtriert und zur Trockne gebracht. Das Massenspektrum des gelbbraunen, öligen Rückstandes zeigt folgende Ionen [Angaben gemäss: m/e (I_r in %)]:

$C_5H_5{-}_mD_mRh(PMe_3)C_2H_4{-}_nD_n^+$	$C_5H_5{-}_mD_mRh(PMe_3)^+$	$C_5H_5{-}_mD_mRh^+$
281 (4)	249 (20)	173 (8)
280 (5)	248 (27)	172 (10)
279 (4)	247 (20)	171 (10)
278 (3)	246 (16)	170 (9)
277 (5)	245 (27)	169 (15)
276 (16)	244 (100)	168 (41)
275 (4)		
274 (2)		
273 (2)		
272 (4)		

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]BF_4$ (Xa)

Die Darstellung von Xa gelingt ausgehend von III wie für VI—VIII beschrieben. Man erhält rote Kristalle, deren ^{1}H-NMR-Spektrum identisch mit demjenigen von Xb ist.

Darstellung von $[C_5H_5Rh(PMe_3)(\eta^3\text{-}CH_3CHC_6H_5)]PF_6$ (Xb)

Zu einer Lösung von 140 mg (0.4 mMol) III und 150 mg (0.92 mMol) NH_4PF_6 in 3 ml Methanol tropft man unter Rühren 0.3 ml CF_3COOH. Es bildet sich sofort ein roter, feinkristalliner Niederschlag, der filtriert und im Hochvakuum getrocknet wird. Nach Lösen in CH_2Cl_2 und Überschichten der Lösung mit Ether erhält man lange rote Nadeln. Ausbeute: 141 mg (71%). (Gef.: C, 38.12; H, 4.82; Rh, 20.73. $C_{16}H_{23}F_6P_2Rh$ ber.: C, 38.89; H, 4.69; Rh, 20.82%).

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$ und $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]$-$PF_6$ (XI)

Eine Lösung von 270 mg (1 mMol) I in 10 ml Ether wird mit einem Überschuss (ca. 3 mMol) Methyliodid versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, von dem die überstehende Lösung nach kurzem Stehenlassen abdekantiert wird. Nach Umkristallisation aus Nitromethan/Ether erhält man schwach bräunliche Kristalle. Ausbeute an $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$:370 mg (90%). (Gef.: C, 31.63; H, 4.94; Rh, 24.20. $C_{11}H_{21}IPRh$ ber.: C, 31.91; H, 5.11; Rh, 24.85%).

Zur Überführung in das entsprechende PF_6-Salz XI wird das Iodid in Methanol gelöst und mit einem Überschuss an NH_4PF_6 versetzt. Der gebildete Niederschlag wird filtriert, im Hochvakuum getrocknet und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Nach erneutem Trocknen wird aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Man erhält nahezu farblose, luftstabile Kristalle. Ausbeute 88%. (Gef.: C, 30.20; H, 4.91. $C_{11}H_{21}F_6P_2Rh$ ber.: C, 30.57; H, 4.90%).

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_2Ph]I$ (XII)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von IV wie für $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$ beschrieben. Wegen der Labilität des Komplexes wird dieser nur im Hochvakuum getrocknet und nicht umkristallisiert. Ausbeute 96%. (Gef.: C, 41.03; H, 5.24. $C_{16}H_{23}IPRh$ ber.: C, 40.36; H, 4.87%).

Darstellung von $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]PF_6$ (XIII)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von III wie für XI beschrieben. Wegen der Labilität des zunächst gebildeten Iodids $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_3Ph)PMe_3]I$ muss das Umfällen mit NH_4PF_6 möglichst rasch durchgeführt werden. Ausbeute 72%. (Gef.: C, 40.62; H, 5.03. $C_{17}H_{25}F_6P_2Rh$ ber.: C, 40.17; H, 4.96%).

Darstellung von $C_5H_5RhCH_3(PMe_3)I$ (XIV)

Eine Lösung von 132 mg (0.32 mMol) $[C_5H_5RhCH_3(C_2H_4)PMe_3]I$ in 20 ml THF wird 2 Std. auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat bis auf 2 ml im Vakuum eingeengt. Nach Zugabe von ca. 20 ml Pentan bilden sich rotbraune Kristalle, die mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 80 mg (65%). Smp. 130°C (Zers.). (Gef.: C, 27.73; H, 4.47; Rh, 26.80. $C_9H_{17}IPRh$ ber.: C, 28.00; H, 4.44; Rh, 26.66%).

Darstellung von $C_5H_5RhCH_3(PMe_2Ph)I$ (XV)

50 mg (0.1 mMol) XII werden in 5 ml Nitromethan gelöst und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Die anschliessende Aufarbeitung erfolgt wie für XIV beschrieben. Ausbeute 25 mg (52%). Die Charakterisierung erfolgte durch das ^{1}H-NMR-Spektrum (Tab. 5).

Darstellung von $C_5H_5Rh(PMe_3)I_2$ (XVI)

Zu einer Lösung von 164 mg (0.6 mMol) I in 10 ml Ether tropft man eine Lösung von 170 mg (0.63 mMol) Iod in 20 ml Ether. Es bildet sich rasch ein rotbrauner Niederschlag, der filtriert, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 282 mg (94%). (Gef.: C, 19.25; H, 2.82; Rh, 20.19. $C_8H_{14}I_2PRh$ ber.: C, 19.30; H, 2.83; Rh, 20.67%).

Massenspektren
I: *m/e* (I_r) 272 (29; M^+), 244 (100; $M^+ - C_2H_4$), 168 (39; $C_5H_5Rh^+$).
II: *m/e* (I_r) 286 (46; M^+), 244 (100; $M^+ - C_3H_6$), 168 (61; $C_5H_5Rh^+$).
III: *m/e* (I_r) 348 (21; M^+), 272 (2; $M^+ - PMe_3$), 244 (100; $C_5H_5RhPMe_3^+$), 168 (22; $C_5H_5Rh^+$).
IV: *m/e* (I_r) 334 (24; M^+), 306 (100; $M^+ - C_2H_4$), 168 (57; $C_5H_5Rh^+$).
V: *m/e* (I_r) 356 (15; M^+), 328 (100; $M^+ - C_2H_4$), 168 (86; $C_5H_5Rh^+$).
XIV: *m/e* (I_r) 386 (68; M^+), 371 (93; $M^+ - CH_3$), 295 (45; $C_5H_5RhI^+$), 244 (100; $C_5H_5RhPMe_3^+$), 168 (64; $C_5H_5Rh^+$).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung mit Sachmitteln, den Firmen BASF AG und Degussa für wertvolle Chemikalienspenden, Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen sowie Frl. R. Schedl, Frau E. Ullrich und Frau M. Rothenburger für die Ausführung von Elementaranalysen. Herrn Dr. Ch. Burschka und Herrn Dr. A. Kühn sind wir für die Bestimmung der Kristallstruktur des Komplexes Xb und für die Mitteilung der Ergebnisse sehr zu Dank verbunden.

Literatur

1 H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, J. Organometal. Chem. 219 (1981) C29.
2 M. Herberhold, Metal π-Complexes, Elsevier, Amsterdam-London-New York (1974), Vol. II, Part 2, Kap. X.
3 H. Werner, Pure Appl. Chem., 54 (1982) 177.
4 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, Chem. Ber., 112 (1979) 834.
5 D.F. Shriver, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 231.
6 H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, Helv. Chim. Acta, 60 (1977) 326.
7 E.O. Fischer und K. Bittler, Z. Naturforsch. B, 16 (1961) 225; siehe auch: W.A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz und M.L. Ziegler, Angew. Chem., 92 (1980) 660; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 653.
8 R.D. Cramer, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 4717.
9 L.P. Seiwell, Inorg. Chem., 15 (1976) 2560.
10 H. Werner und R. Werner, J. Organometal. Chem., 174 (1979) C63.
11 H. Werner und R. Werner, J. Organometal. Chem., 194 (1980) C7.
12 H. Werner und R. Feser, Angew. Chem., 91 (1979) 171; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 157.
13 J. Chatt und L.M. Venanzi, J. Chem. Soc., (1957) 4735.
14 H. Neukomm und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 57 (1974) 1067.
15 H. Werner und R. Feser, Publikation in Vorbereitung.
16 A. Maisonnat und R. Poilblanc, Inorg. Chim. Acta, 29 (1978) 203.
17 R. Cramer, Inorg. Synth., XV (1974) 14.
18 R. Cramer, Inorg. Chem., 1 (1962) 722.
19 C. Busetto, A.D. Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, J. Chem. Soc. Dalton, (1977) 1828.
20 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1966) 1711.
21 H.L.M. van Gaal und F.L.A. van den Bekerom, J. Organometal. Chem., 134 (1977) 237.
22 A.J. Oliver und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 10 (1971) 1165.
23 R. Feser und H. Werner, J. Organometal. Chem., 233 (1982) 193.
24 Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 393.
25 R. Cramer, J.B. Kline und J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 2519; R. Cramer und J.J. Mrowca, Inorg. Chim. Acta, 5 (1971) 528.
26 J.W. Byrne, H.V. Blaser und J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 3871; J.W. Byrne, J.R.

Kress, J.A. Osborn, L. Picard und R.E. Weiss, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 662.
27 E. Hörner, Diplomarbeit Univ. Würzburg (1980).
28 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.J. Yarrow, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 2084.
29 H.R. Christen "Grundlagen der organischen Chemie", Verlag Sauerländer Aarau 1. Auflage (1970), S. 228, 506; K. Stanley und M.C. Baird, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6598; H. Brunner, Adv. Organometal. Chem., Vol. 18 (1980) 186.
30 H.O. Stühler und J. Müller, Chem. Ber., 112 (1979) 1359.
31 Ch. Burschka und A. Kühn, unveröffentlichte Untersuchungen.
32 H.O. Stühler, Angew. Chem., 92 (1980) 475; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 468.
33 Y. Becker und J.K. Stille, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 845.
34 J.R. Bleeke und E.L. Muetterties, Acc. Chem. Res., 12 (1979) 324.
35 A. Wojcicki, persönliche Mitteilung; siehe auch: Shiu-Chin H. Su und A. Wojcicki, Abstracts of Papers, X. Int. Conf. Organometal. Chem., Toronto, Canada (1981) S. 47.
36 A. van der Ent und A.L. Onder de Linden, Inorg. Synth., XIV (1973) 93.
37 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Metal-org. Chem., 4 (1974) 149.
38 R. Hoffmann, Persönliche Mitteilung.