

JOM 23707

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe

XXVI*. Synthese und Struktur kationischer Carbonyl-, Alken-, Vinyliden-, Alkynyl- und Alkin-Rhodiumkomplexe mit der Baueinheit *trans*-[Rh(PⁱPr₃)₂]

Oliver Nürnberg und Helmut Werner

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

(Eingegangen den 19. März 1993)

Abstract

The complex *trans*-[Rh(CO)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (2) was prepared from [(η³-C₃H₅)Rh(PⁱPr₃)₂] (1), NH₄PF₆ and CO or from 1 and NH₄PF₆ in presence of an excess of methanol. With an excess of CO, the dicarbonyl and tricarbonyl compounds *trans*-[Rh(CO)₂(PⁱPr₃)₂](PF₆) (3) and [Rh(CO)₃(PⁱPr₃)₂](PF₆) (4) were obtained. Displacement of one CO ligand in 3 by pyridine and acetone led to the formation of *trans*-[Rh(CO)(py)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (5a) and *trans*-[Rh(CO)(O=CMe₂)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (6), respectively. Treatment of 1 with [pyH]BF₄ and pyridine gave *trans*-[Rh(py)₂(PⁱPr₃)₂](BF₄) (7); in presence of H₂ the dihydrido complex [RhH₂(py)₂(PⁱPr₃)₂](BF₄) (8) was formed. The reaction of 1 with NH₄PF₆ and ethylene produced *trans*-[Rh(C₂H₄)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (9) whereas with methylvinylketone and acetophenone the octahedral hydridorhodium(III) complexes [RhH(η²-CH=CHC(=O)CH₃)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (11) and [RhH(η²-C₆H₄C(=O)CH₃)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (13) were obtained. The synthesis of the cationic vinylidenerhodium(I) compounds *trans*-[Rh(=C=CHR)(py)(PⁱPr₃)₂](BF₄) (14–16) and *trans*-[Rh(=C=CHR)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (17–19) was achieved either on treatment of 1 with [pyH]BF₄ or NH₄PF₆ in presence of 1-alkynes or by ethylene displacement from 9 by HC≡CR. With tert-butylacetylene as substrate, the alkynyl(hydrido)rhodium(III) complex [RhH(C≡C^tBu)(NH₃)(O=CMe₂)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (20) was isolated which in CH₂Cl₂ solution smoothly reacted to give 19 (R = ^tBu). The cationic but-2-yne compound *trans*-[Rh(MeC≡CMe)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (21) was prepared from 1, NH₄PF₆ and C₂Me₂. The molecular structures of 3 and 14 were determined by X-ray crystallography; in both cases the square-planar coordination around the metal and the *trans* disposition of the phosphine ligands was confirmed.

Zusammenfassung

Der Komplex *trans*-[Rh(CO)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (2) wurde aus [(η³-C₃H₅)Rh(PⁱPr₃)₂] (1), NH₄PF₆ und CO oder aus 1, NH₄PF₆ und Methanol hergestellt. In Gegenwart von überschüssigem CO wurden die Dicarbonyl- und Tricarbonyl-Verbindungen *trans*-[Rh(CO)₂(PⁱPr₃)₂](PF₆) (3) und [Rh(CO)₃(PⁱPr₃)₂](PF₆) (4) erhalten. Die Verdrängung eines CO-Liganden in 3 durch Pyridin oder Aceton führte zur Bildung von *trans*-[Rh(CO)(py)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (5a) bzw. *trans*-[Rh(CO)(O=CMe₂)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (6). Bei Einwirkung von [pyH]BF₄ und Pyridin auf 1 entstand *trans*-[Rh(py)₂(PⁱPr₃)₂](BF₄) (7); in Gegenwart von H₂ bildete sich der Dihydrido-Komplex [RhH₂(py)₂(PⁱPr₃)₂](BF₄) (8). Die Reaktion von 1 mit NH₄PF₆ und Ethen lieferte *trans*-[Rh(C₂H₄)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (9) während mit Methylvinylketon und Acetophenon die oktaedrischen Hydridorhodium(III)-Komplexe [RhH(η²-CH=CHC(=O)CH₃)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (11) und [RhH(η²-C₆H₄C(=O)CH₃)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (13) erhalten wurden. Die Synthese der kationischen Vinylidenrhodium(I)-Verbindungen *trans*-[Rh(=C=CHR)(py)(PⁱPr₃)₂](BF₄) (14–16) und *trans*-[Rh(=C=CHR)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (17–19) gelang durch Einwirkung von [pyH]BF₄ bzw. NH₄PF₆ auf 1 in Gegenwart von 1-Alkinen oder durch Ethen-Verdrängung aus 9 mit HC≡CR. Mit tert-Butylacetylen als Reaktionspartner wurde der Alkynyl(hydrido)rhodium(III)-Komplex [RhH(C≡C^tBu)(NH₃)(O=CMe₂)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (20) isoliert, der in CH₂Cl₂-Lösung sofort zu 19 (R = ^tBu) reagiert. Die kationische 2-Butin-Verbindung *trans*-[Rh(MeC≡CMe)(NH₃)(PⁱPr₃)₂](PF₆) (21) wurde aus 1, NH₄PF₆ und C₂Me₂ hergestellt. Die Strukturen von 3 und 14 wurden kristallographisch bestimmt; in beiden Fällen ließ sich die quadratisch-planare Koordination des Metalls und die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden bestätigen.

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

* Für XXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

1. Einleitung

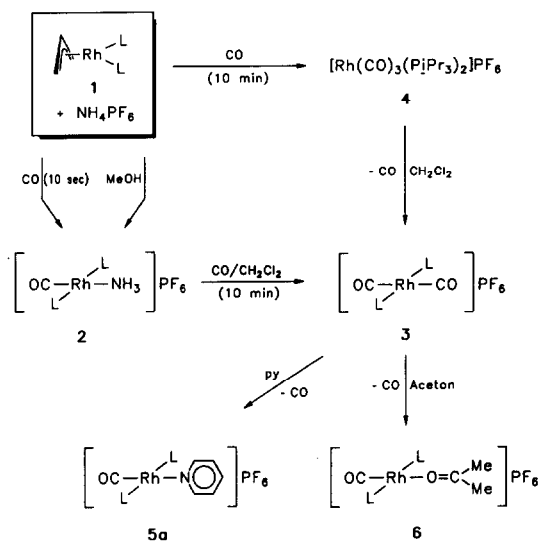
Kationische Bis(triphenylphosphan)rhodium-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{dien})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (dien = Norbornadien, Cyclo-1.5-octadien) sind Ausgangssubstanzen für die Synthese der Dihydrido-Verbindungen $[\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{S})_2]^+$ (S = THF, Aceton, Acetonitril), die zu den am meisten verwendeten Hydrierkatalysatoren zählen. Diese ermöglichen bereits bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 nicht nur die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen, sondern auch die selektive Umwandlung von Alkinen in Z-Olefine und von chelatisierenden Dienen in Monoolefine [2]. Von vergleichbaren Komplexkationen $[\text{RhL}_2(\text{PR}_3)_2]^+$ mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen wie z.B. P^iPr_3 , P^tBu_3 oder PCy_3 sind bisher nur wenige Beispiele bekannt, was zweifellos auf den Platzbedarf der Liganden zurückzuführen ist. Jones und Hessel [3] beschrieben kürzlich die Darstellung der quadratisch-planaren Komplexe *trans*- $[\text{Rh}(\text{CNR}')_2(\text{PR}_3)_2]\text{Cl}$, in denen neben dem eingesetzten Trialkylphosphan (R = Me, Et, $i\text{Pr}$) die relativ "schlanken" Isonitrile am Rhodium koordiniert sind.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Synthese und Charakterisierung von kationischen Carbonyl- und Vinyliden-Rhodiumkomplexen mit der Baueinheit *trans*- $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, die in *trans*-Stellung zu den π -Akzeptoren CO und $:\text{C}=\text{CHR}$ einfache N-Donoren wie NH_3 oder Pyridin tragen. Bei Verwendung von $\text{CH}_2=\text{CHR}$ statt CO ist nicht nur eine Koordination des Olefins, sondern auch eine C-H-Bindungsspaltung unter Bildung einer Hydrido(vinyl)rhodium(III)-Verbindung möglich.

2. Darstellung kationischer Carbonyl- und Hydrido-Rhodiumkomplexe

Die Allyl-Verbindung $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (1), die durch Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_n$ mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ leicht zugänglich ist [4], reagiert mit Essigsäure und Trifluoressigsäure nahezu quantitativ zu $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ und $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [5]. Verwendet man statt einer Carbonsäure eine Lösung von HBF_4 in Ether, THF oder Aceton, so gelingt es nicht das BF_4 -Salz eines Solvat-Kations $[\text{Rh}(\text{S})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ zu fassen.

Diese Mißerfolge gaben den Anlaß, statt HBF_4 ein Salz einzusetzen, dessen Kation gleichzeitig als Protonenquelle und als Ligand dient. Tatsächlich liefert die Reaktion von 1 mit NH_4PF_6 in Ether/Aceton ein Produktgemisch, aus dem nach kurzzeitigem Einleiten von CO der Monocarbonyl-Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{NH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (2) mit ca. 80% Ausbeute isoliert werden kann. 2 entsteht auch, und zwar fast quantitativ, wenn 1 mit NH_4PF_6 in Ether und überschüssigem

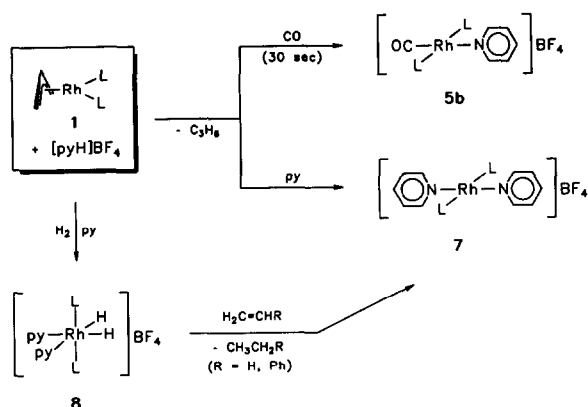


Schema 1. (L = P^iPr_3).

Methanol umgesetzt wird. Möglicherweise bildet sich hierbei intermediär ein Hydrido(methanolat)-Komplex, aus dem durch β -H-Eliminierung über eine $\text{Rh}(\text{H}_2\text{C}=\text{O})$ -Zwischenstufe das Carbonyl-Derivat entsteht. Die Darstellung von 2 aus 1 und NH_4PF_6 in Ether/Methanol (d.h. ohne Verwendung von CO) ist insofern von Vorteil, als sich bei zu langem Einleiten von Kohlenmonoxid in die Reaktionslösung bereits die Dicarboxylrhodium(I)-Verbindung *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (3) bildet. 3 ist ebenfalls aus 2 durch Verdrängung von NH_3 gegen CO zugänglich (siehe Schema 1).

Der Versuch, den Komplex 3 direkt durch Umsetzung von 1 mit NH_4PF_6 und CO in Ether/Aceton (10/1) darzustellen, führte zu einem gelben Feststoff, dessen Farbe das Vorliegen von 3 vermuten ließ. Beim Lösen in CH_2Cl_2 tritt jedoch eine spontane CO-Entwicklung ein, die zeigt, daß ein CO-reicheres Produkt entstanden ist. Die Elementaranalyse und das IR-Spektrum (in KBr) bestätigen die Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (4). Die analoge Tricarbonyl-Verbindung mit zwei Triphenylphosphan-Liganden bildet sich vermutlich bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{1.5-C}_8\text{H}_{12})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$ mit CO; sie wurde jedoch nicht genauer charakterisiert [2a].

Der Komplex 3 entsteht nicht nur beim Lösen von 4 in CH_2Cl_2 sondern auch in Aceton. Rührt man die Aceton-Lösung etwas länger und erwärmt auf 40°C , so erhält man eine weitere Verbindung, die analytisch und spektroskopisch als *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (6) identifiziert wird. Die Labilität des kationischen Dicarboxyl-Komplexes 3 zeigt sich ebenfalls in der Reaktion mit Pyridin, die bereits bei Raumtemperatur zu *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$

Schema 2. (L = PⁱPr₃).

(5a) führt. Das entsprechende BF₄-Salz 5b (siehe Schema 2) ist aus 1, [pyH]BF₄ und CO zugänglich.

Die Umsetzung von 1 mit [pyH]BF₄ in Aceton ohne CO liefert kein einheitliches Produkt. Fügt man dem Reaktionsgemisch jedoch Pyridin zu, so isoliert man in sehr guter Ausbeute die Bis(pyridin)-Verbindung *trans*-[Rh(py)₂(PⁱPr₃)₂]BF₄ (7), die ein ockerfarbener Feststoff ist. Nach Einleiten von Wasserstoff in die aus 1, [pyH]BF₄ und Pyridin gebildete Lösung entsteht eine farblose Verbindung, für die die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten die Zusammensetzung [RhH₂(py)₂(PⁱPr₃)₂]BF₄ (8) bestätigen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches Signal im Hochfeldbereich bei δ -19.82, das durch RhH- und PH-Kopplung in ein Dublett-von-Tripletts aufgespalten ist. Salze des Kations [RhH₂(py)₂(PⁱPr₃)₂]⁺ sind erstmals von Yoshida und Otsuka dargestellt worden, und zwar durch Umsetzung von [RhH(PⁱPr₃)₃] mit Wasser und Pyridin in Gegenwart eines geeigneten Anions (BF₄⁻, PF₆⁻ oder BPh₄⁻) [6]. Die gleichen Autoren beobachteten, daß [RhH₂(py)₂(PⁱPr₃)₂]PF₆ mit CO unter Abspaltung von H₂ zu 5a reagiert. Eine ähnliche Reaktion findet zwischen 8 und Ethen oder Styrol statt. Hierbei erfolgt eine Übertragung der Hydrido-Liganden auf das Olefin und die Bildung des Bis(pyridin)-Komplexes 7. Eine Umwandlung von 7 in 8 tritt unter Normalbedingungen (25°C, 1 atm H₂) nicht ein, was darauf hinweist, daß bei der Reaktion von 1 mit [pyH]BF₄, Wasserstoff und Pyridin zuerst eine oxidative Addition von H₂ und erst danach eine Anlagerung der N-Donorliganden an das Rhodium stattfindet.

3. Molekülstruktur von *trans*-[Rh(CO)₂(PⁱPr₃)₂]PF₆ (3)

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 3 ist in Abb. 1 gezeigt. Das Rhodiumatom liegt auf dem kristallographischen Inversionszentrum, so daß sich für die Bindungswinkel P-Rh-P und C-Rh-C ein Wert

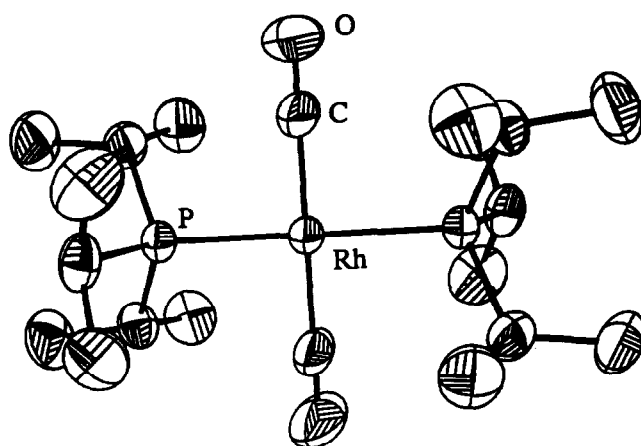
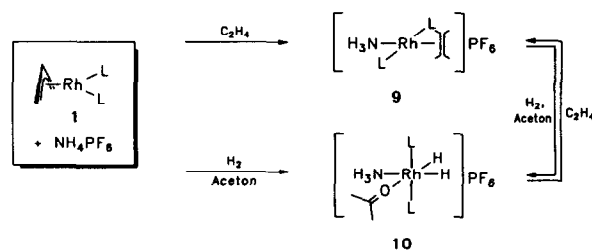


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations von 3. Wichtige Bindungsabstände (in Å): Rh-P 2.3562(7), Rh-C 1.888(4), C-O 1.124(5).

von 180° ergibt. Die aus der *trans*-Stellung der Carbonylliganden resultierende schwache Metall-CO-Rückbindung und die dadurch bedingte Erhöhung der CO-Bindungsordnung wird durch die beobachteten Bindungslängen bestätigt. Der Abstand C-O entspricht mit 1.124(5) Å fast genau demjenigen in freiem Kohlenmonoxid und liegt damit im unteren Bereich der Werte, die für andere kationische Carbonylrhodium-Komplexe gefunden wurden [7]. Im Unterschied dazu ist der Abstand Rh-C mit 1.888(4) Å relativ lang; er liegt in Verbindungen des Typs *trans*-[RhCl(CO)(PR₃)₂] bzw. *trans*-[Rh(L)(CO)(PR₃)₂]⁺ zwischen 1.78 und 1.86 Å [7a,b]. Im Vergleich mit dem von Jones und Hessel [3] beschriebenen Bis(isonitril)-Komplex *trans*-[Rh(CNⁱBu)₂(PⁱPr₃)₂]Cl fällt auf, daß hier die Rh-C-Abstände mit 1.95(1) Å deutlich länger, die Rh-P-Abstände mit 2.332(3) und 2.325(3) Å geringfügig kürzer als in 3 [*d*(RhP) 2.356(1) Å] sind, was vermutlich mit den besseren Donoreigenschaften der Isonitrilliganden im Vergleich zu CO zusammenhängt.

4. Kationische Olefin-, Hydrido(vinyl)- und Hydrido(aryl)-Rhodiumkomplexe

Analog wie *trans*-[Rh(CO)(NH₃)(PⁱPr₃)₂]PF₆ (2) kann auch der entsprechende Ethen-Komplex *trans*-[Rh(C₂H₄)(NH₃)(PⁱPr₃)₂]PF₆ (9) aus 1, NH₄PF₆ und

Schema 3. (L = PⁱPr₃).

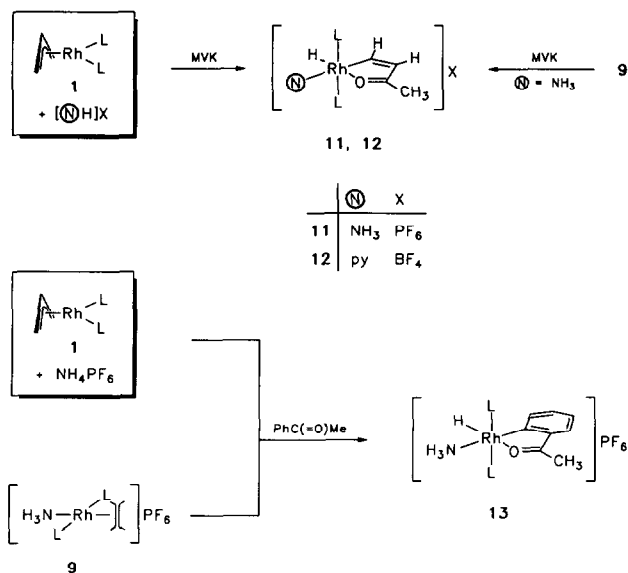
C_2H_4 dargestellt werden (Schema 3). Dabei hat sich ein Solvensgemisch aus Aceton/Ether (1/10) bewährt, aus dem das Produkt in analysenreiner Form ausfällt. Die Ausbeute beträgt 87%. Versuche, auf gleiche Weise wie **9** auch die analogen kationischen Propen- und Styrolrhodium(I)-Verbindungen zu erhalten, führten zu keinem Erfolg. Auch die Verdrängung des Ethenliganden in **9** durch Propen oder Styrol mißlang.

Mit H_2 reagiert der Komplex **9** dagegen bereits bei Raumtemperatur sehr rasch. In Aceton als Lösungsmittel bildet sich quantitativ die oktaedrische Dihydrido-Verbindung $[RhH_2(NH_3)(O=CMe_2)(P^iPr_3)_2]PF_6$ (**10**), die ähnlich wie **8** als farbloser, nur mäßig luftempfindlicher Feststoff isoliert wird. Das 1H -NMR-Spektrum (in CD_3NO_2) zeigt im Hochfeldbereich außer den erwarteten zwei Dubletts-von-Tripletts für die nicht-äquivalenten RhH-Protonen von **10** noch zwei schwächere verbreiterte Signale, die andeuten, daß in Lösung vermutlich ein teilweiser Austausch des koordinierten Acetons (vielleicht auch des NH_3 -Liganden) gegen Solvensmoleküle eintritt. An der Zusammensetzung von **10** gibt es aufgrund der Elementaranalyse jedoch keinen Zweifel.

Die Synthese von **10** gelingt ebenfalls durch Umsetzung von **1** mit NH_4PF_6 in Aceton/Ether und nachfolgendem Einleiten von H_2 . In diesem Fall bildet sich wahrscheinlich intermediär die fünffach koordinierte Verbindung $[RhH_2(NH_3)(P^iPr_3)_2]^+$, die durch Anlagerung eines Aceton-Moleküls stabilisiert wird. Durch Einleiten von C_2H_4 in eine Lösung von **10** entsteht der Ethen-Komplex **9**; überraschenderweise läßt sich hierbei die Bildung von Ethan nicht nachweisen.

Während die photochemische Umwandlung von **9** in die isomere kationische Verbindung $[RhH(CH=CH_2)(NH_3)(P^iPr_3)_2]^+$ nicht möglich ist, bilden sich die vergleichbaren, allerdings oktaedrisch konfigurierten Hydrido(vinyl)-Komplexe $[RhH(\eta^2-CH=CHC(=O)CH_3)(L)(P^iPr_3)_2]X$ (**11**, **12**) bei Zugabe von Methylvinylketon (MVK) zu einer Lösung von **1** und NH_4PF_6 bzw. $[pyH]BF_4$ mit einer Ausbeute von ca. 75% (Schema 4). Die Darstellung von **11** läßt sich ebenfalls ausgehend von **9** und MVK realisieren; ein Erwärmen ist hierbei nicht notwendig. Allgemein läßt sich sagen, daß die Bildung von **11** und **12** wesentlich rascher als diejenige der analogen Neutralverbindung $[RhHCl(\eta^2-CH=CHC(=O)CH_3)(P^iPr_3)_2]$ [8] erfolgt. Bei deren Synthese läßt sich als Zwischenstufe ein Olefin-Komplex mit koordiniertem $CH_2=CHC(=O)CH_3$ nachweisen, was weder im Fall der Umsetzung von **1** mit NH_4PF_6 bzw. $[pyH]BF_4$ und MVK noch bei der Verdrängung des Ethens in **9** durch MVK gelingt.

Die durch die C-H-Aktivierung gebildeten Verbindungen **11** und **12** sind farblose, wenig luftempfindliche Feststoffe, die in polaren Solvenzien wie CH_2Cl_2 ,



Schema 4. ($L = P^iPr_3$).

Aceton oder Nitromethan gut löslich sind. In Lösung tritt allerdings langsam Zersetzung ein. Die 1H -NMR-Spektren zeigen im Hochfeldbereich ein scharfes Signal bei ca. $\delta -17.5$, das dem Metall-gebundenen Proton zuzuordnen ist. Man beobachtet außerdem bei $\delta 9.71$ (**11**) bzw. 9.80 (**12**) ein Signal für das α -ständige Vinylproton, das im Fall von **12** durch Kopplung mit Rh, P und β -H in ein Dublett-von-Dubletts-von-Tripletts aufgespalten ist. Für das β -ständige Vinylproton resultiert jeweils ein Dublett, und zwar bei $\delta 6.75$ (**11**) bzw. 6.87 (**12**). Sowohl das 1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **12** belegen die Diastereotopie der CH_3 -Gruppen der Phosphanliganden, was eine Stütze für den in Schema 4 gezeigten Strukturvorschlag ist.

Ähnlich wie MVK reagiert auch Acetophenon mit einer Lösung von **1** und NH_4PF_6 in Ether/Aceton oder mit **9** in CH_2Cl_2 . In guter bis sehr guter Ausbeute entsteht der Hydrido(aryl)-Komplex **13**, der ebenso wie **11** und **12** ein farbloser Feststoff ist, dessen Stabilität (auch in Lösung) die der Hydrido(vinyl)-Verbindungen übertrifft. Elementaranalyse und spektroskopische Daten sichern die angegebene Zusammensetzung. Strukturbeweisend ist außer der Hydridresonanz bei $\delta -18.21$ im 1H -NMR- das Signal bei $\delta 178.92$ im ^{13}C -NMR-Spektrum, das dem am Metall gebundenen Kohlenstoffatom des Sechsrings zuzuordnen und durch Rh-C- und P-C-Kopplung in ein Dublett-von-Tripletts aufgespalten ist. Bei Verwendung von $[pyH]BF_4$ an Stelle von NH_4PF_6 läßt sich kein mit **13** vergleichbarer Pyridin-Komplex isolieren. Man erhält lediglich in mäßiger Ausbeute die oben schon beschriebene Bis(pyridin)-Verbindung **7**, die sich möglicherweise

über das Kation $[\text{Rh}(\text{py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ als labile Zwischenstufe bildet.

5. Kationische Rhodiumkomplexe mit Vinyliden-, Alkynyl- und Alkin-Liganden

Der Allyl-Komplex **1** ist auch das Mittel der Wahl, um kationische Vinylidenrhodium-Verbindungen des Typs $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}=\text{CHR})(\text{L})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{X}$ darzustellen. Frühere Versuche, diese aus $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ und Silbersalzen in Gegenwart eines geeigneten Liganden zu erhalten, hatten zu keinem Erfolg geführt [9].

1 reagiert in Ether/Aceton mit $[\text{pyH}]\text{BF}_4$ und Acetylen, Propin oder Phenylacetylen sehr rasch und in guter Ausbeute zu den BF_4 -Salzen **14–16**, die tief-farbige, nur wenig luftempfindliche Feststoffe sind. Mit $\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ und $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ lassen sich die analogen Verbindungen mit $\text{:C}=\text{CH}^t\text{Bu}$ und $\text{:C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ als Liganden nicht fassen, was insofern überrascht, als die Neutralkomplexe $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ mit R^tBu und CO_2Me gut zugänglich sind [10]. Die Synthese von **14–16** gelingt ebenfalls durch Umsetzung von $[\text{RhH}_2(\text{py})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**8**) und dem entsprechenden 1-Alkin, und zwar in CH_2Cl_2 als Solvens. In

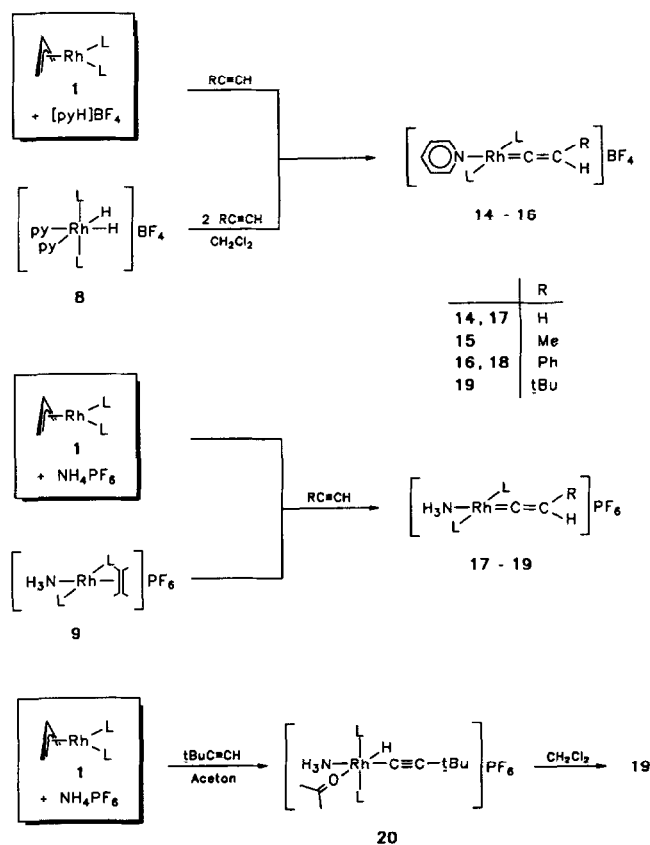
diesem Fall ist es notwendig, zwei Äquivalente des Alkins einzusetzen, da eines durch die in **8** vorhandenen Hydridliganden hydriert wird. In einem Kontroll-experiment ließ sich zeigen, daß bei der Reaktion von **8** mit $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ in CD_3NO_2 auch Styrol entsteht.

Der in Schema 5 angegebene Strukturvorschlag für die Verbindungen **14–16** wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten nachhaltig gestützt. In den ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen die Signale der α -C-Atome der Vinylidenliganden bei δ 315–318 und damit im Vergleich zu den Neutralkomplexen $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [11] um ca. 20 ppm tieffeld-verschoben. Sie liegen im gleichen Bereich wie die Signale der von Bianchini *et al.* beschriebenen fünffach koordinierten Kationen $[\text{Rh}(\text{C}=\text{CHR})(\text{NP}_3)]^+$ ($\text{NP}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) [12]. Die Rh–C- und P–C-Kopp-lungen der Resonanzen der α -C- und β -C-Atome der Einheit $\text{Rh}=\text{C}=\text{CHR}$ sind in den Spektren von **14–16** teilweise nur schlecht aufgelöst, was vermutlich auf das Quadrupolmoment des zum Vinylidenliganden *trans*-ständigen Stickstoffkerns zurückzuführen ist.

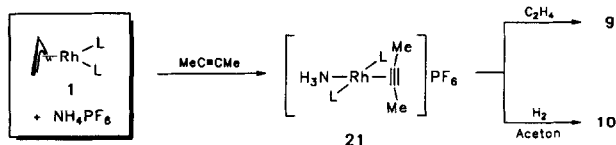
Die mit $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}=\text{CHR})(\text{py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{X}$ ver-gleichbaren Komplexe **17** und **18**, die NH_3 statt Pyridin als N-Donorliganden haben, sind ausgehend von **1**, NH_4PF_6 und Acetylen bzw. Phenylacetylen erhältlich. Bei ihrer Synthese beobachtet man in der Reak-tionslösung zuerst einen Farbumschlag von rot nach gelb und erst danach das Auftreten der tiefroten (**17**) bzw. dunkelgrünen (**18**) Farbe des isolierten Produkts. Dies deutet darauf hin, daß nach Spaltung der Allyl-Rhodium-Bindung durch NH_4^+ primär eine Alkin-Metallverbindung entsteht, die sich sehr rasch in den isomeren Vinyliden-Komplex umlagert.

Mit besserer Ausbeute als aus **1** und NH_4PF_6 können **17** und **18** durch Ligandenaustausch aus **9** und dem 1-Alkin dargestellt werden. Auf diesem Weg ist auch (und zwar fast quantitativ) die *t*-Butylvinyliden-Verbindung $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}=\text{CH}^t\text{Bu})(\text{NH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (**19**) zugänglich. Ihr Pyridin-Analogon $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}=\text{CH}^t\text{Bu})(\text{py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ läßt sich weder durch Umsetzung von **1** mit $[\text{pyH}]\text{BF}_4$ noch durch Einwirkung von $\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ auf **8** fassen. Die Verbindungen **17–19** sind in ihren Eigenschaften den Komplexen **14–16** ähnlich, zeigen allerdings in den ^{13}C -NMR-Spektren aufgrund des Quadrupolmoments des Stickstoffkerns eine noch stärkere Verbreiterung der Signale der Vinyliden-Kohlenstoffatome.

Eine überraschende Beobachtung wurde bei dem Versuch gemacht, **19** nicht aus **9** sondern direkt aus **1**, NH_4PF_6 und *t*-Butylacetylen zu erhalten. Bei der Durchführung dieser Reaktion unter den sonst üblichen Bedingungen, d.h. bei Raumtemperatur in Ether/Aceton 10/1, tritt zwar zunächst die erwartete Gelbfärbung ein, doch wird auch bei längerem Rühren



Schema 5. ($\text{L} = \text{P}^i\text{Pr}_3$).

Schema 6. ($\text{L} = \text{P}^i\text{Pr}_3$).

die für die Bildung eines Vinyliden-Komplexes typische Farbvertiefung (**19** ist tiefgrün) nicht beobachtet. Stattdessen scheidet sich langsam ein farbloser Niederschlag ab, dessen Analyse auf die Anwesenheit eines NH_3 - und eines Aceton-Moleküls pro Formeleinheit hinweist. Das bei -60°C in CD_2Cl_2 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum bestätigt das Vorliegen eines Hydrid- und eines Butylalkinyl-Liganden, so daß die Verbindung als $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{C}^i\text{Bu})(\text{NH}_3)_3(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (**20**), in Analogie zu dem Dihydrido-Komplex **10** (siehe Schema 3) zu formulieren ist. Bemerkenswerterweise treten zwei Hydridsignale (bei $\delta -22.77$ und -17.79) und zwei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Signale (bei $\delta 0.96$ und 0.94) jeweils im Verhältnis von *ca.* 5 : 1 auf, so daß vermutlich zwei Isomere **A** und **B** (siehe auch Abb. 4) mit dem Hydrid einmal *trans* zu NH_3 und einmal *trans* zu Aceton vorliegen. Beim Erwärmen der Lösung tritt sehr rasch (bei Raumtemperatur spontan) eine Umlagerung von **20** in **19** ein, was an dem Farbumschlag von blaßgelb nach grün sehr gut zu erkennen ist.

Ein kationischer Alkinrhodium(I)-Komplex, wie er bei den Umsetzungen von **1** mit NH_4PF_6 und 1-Alkinen als Primärprodukt postuliert, aber nicht eindeutig nachgewiesen werden kann, entsteht aus **1**, NH_4PF_6 und 2-Butin (siehe Schema 6). Es ist ein gelber Feststoff, der in Substanz unter Argon bei -78°C einige Tage haltbar ist, sich in Lösung, selbst bei tiefen Temperaturen, jedoch langsam zersetzt. Die Zusammensetzung gemäß $[\text{Rh}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})(\text{NH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (**21**) wird durch die Elementaranalyse bestätigt. In Übereinstimmung mit der *trans*-Stellung der Phosphanliganden beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signal für die PCHCH_3 -Protonen und im ^{13}C -NMR-Spektrum nur jeweils ein Signal für die Phosphan-CH- und $-\text{CH}_3$ -Kohlenstoffatome. Die Resonanzen der Alkin-C-Atome erscheinen bei $\delta 12.19$ ($\equiv\text{CCH}_3$) und 62.01 ($\equiv\text{CCH}_3$); die letztere ist durch Rh-C- und P-C-Kopplung zu einem Dublett-von-Tripletts aufgespalten. Die Labilität des Komplexes **21** zeigt sich in den bei Raumtemperatur in Aceton spontan ablaufenden Reaktionen mit Ethen und mit Wasserstoff, die unter Spaltung der Alkin-Metall-Bindung zu den Verbindungen *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (**9**) und $[\text{RhH}_2(\text{NH}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (**10**) führen. Vorversuche deuten darauf hin, daß ausgehend von **21** und 1-Alkinolen $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CR}_2\text{OH}$ auch Komplekkationen mit der

Moleküleinheit $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ dargestellt werden können.

6. Molekülstruktur von *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ (**14**)

Da **14**–**19** die ersten vierfach koordinierten kationischen Rhodium(I)-Komplexe mit Vinylidenen als Liganden sind, wurde von **14** als dem Stammvertreter der Pyridin-Reihe eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Einheit Rh-C1-C2 ist Erwartungsgemäß nahezu linear und auch der Winkel N-Rh-C1 weicht nur wenig von 180° ab. Der Pyridinring liegt in einer Ebene, die genau senkrecht zur Ebene $[\text{Rh}, \text{P1}, \text{P2}, \text{C1}]$ steht, was aufgrund der raumerfüllenden Phosphanliganden plausibel ist. Bei einem Vergleich der Bindungslängen von **14** mit denen des Neutralkomplexes *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [11] fällt auf, daß in **14** die Rh-C- und Rh-P-Abstände signifikant länger sind. Dieses Resultat bestätigt die in kationischen Komplexen postulierte Kontraktion der Metall-d-Orbitale, die zu einer generellen Schwächung der Bindungswechselwirkung führt.

Der Abstand C1-C2 beträgt in **14** $1.269(5) \text{ \AA}$ und entspricht damit genau der berechneten C-C-Bindungslänge in freiem Vinyliden [13]. Der C-C-Abstand ist gegenüber demjenigen in *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHMe})-$

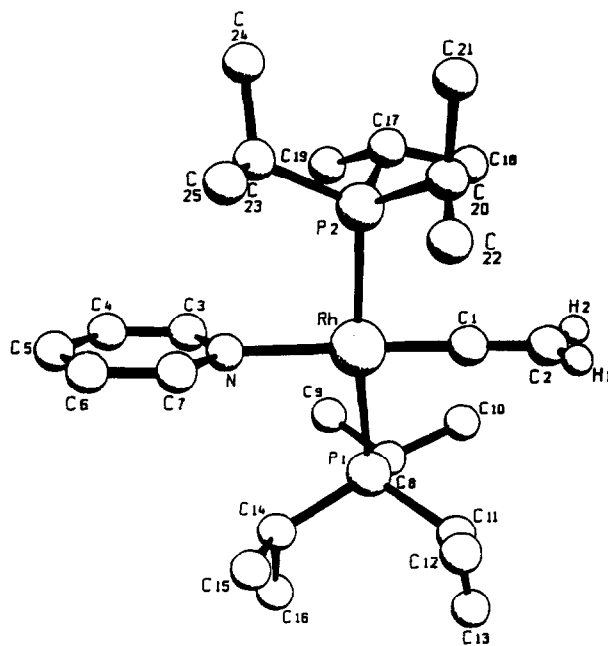


Abb. 2. Molekülstruktur des Kations von **14**. Wichtige Bindungsabstände (in $\text{\AA}$) und -winkel (in $^\circ$): Rh-P1 2.370(1), Rh-P2 2.366(1), Rh-N 2.151(3), Rh-C1 1.801(4), C1-C2 1.269(5), P1-Rh-P2 171.56(4), P1-Rh-N 93.16(8), P1-Rh-C1 87.3(1), P2-Rh-N 95.58(8), P2-Rh-C1 87.3(1), N-Rh-C1 176.3(2), Rh-C1-C2 176.9(4).

(P^iPr_3)₂] um *ca.* 0.05 Å verkürzt, was auf eine schwächere Rückbindung vom Metall zum Vinylidenliganden in dem Komplexkation von **14** hinweist. Ähnliches findet man auch bezüglich des C–O-Abstands in kationischen und neutralen Carbonyl-Komplexen [14], was zugleich die schon in anderem Zusammenhang angesprochene Analogiebeziehung zwischen den isoelektronischen Teilchen CO und :C=CH₂ unterstreicht [15].

7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturvorschrift [4] hergestellt. Bestimmung der Zersetzungspunkte durch DTA; Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan. NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200 und AMX 400. IR: Perkin-Elmer 457 und 1420.

7.1. Synthese von *trans*-[Rh(CO)(NH₃)(PⁱPr₃)₂]PF₆ (**2**)

(a) Eine Lösung von 163 mg (0.35 mmol) **1** in 5 ml Ether wird bei Raumtemperatur nacheinander mit 57 mg (0.35 mmol) NH₄PF₆ und 1 ml Aceton versetzt. In die dunkelrote Lösung wird *ca.* 10 s CO eingeleitet, wobei eine Farbaufhellung eintritt und ein blaßgelber Niederschlag ausfällt. Nach Zugabe von 10 ml Ether wird die überstehende Lösung abpipettiert, der Rückstand je zweimal mit 2 ml Ether und mit 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen blaßgelben Feststoff. Ausbeute 169 mg (79%).

(b) Eine Lösung von 79 mg (0.17 mmol) **1** in 4 ml Ether wird bei Raumtemperatur nacheinander mit 28 mg (0.17 mmol) NH₄PF₆ und 0.5 ml Methanol versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich zuerst dunkelrot und hellt sich nach *ca.* 2 min auf; nach *ca.* 5 min fällt ein blaßgelber Niederschlag aus. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 98 mg (94%); Zers.Pkt. 118°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 99 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 36.97; H, 7.09; N, 2.25. C₁₉H₄₅F₆NOP₃Rh ber.: C, 37.20; H, 7.39; N, 2.28%). IR (CH₂Cl₂): ν (CO) 1960 cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 400 MHz): δ 2.58 (m, PCHCH₃), 1.44 (dvt, N 14.1, J(HH) 7.1 Hz, PCHCH₃); Signal der NH₃-Protonen nicht genau lokalisierbar. ¹³C-NMR (Aceton-*d*₆, 100.6 MHz): δ 192.90 (dt, J(RhC) 69.0, J(PC) 16.0 Hz, CO), 25.24 (vt, N 22.0 Hz, PCHCH₃), 20.08 (s, PCHCH₃). ³¹P-NMR (Aceton-*d*₆, 162.0 MHz): δ 48.46 (d, J(RhP) 118.0 Hz).

7.2. Synthese von *trans*-[Rh(CO)₂(PⁱPr₃)₂]PF₆ (**3**)

Durch eine Lösung von 91 mg (0.15 mmol) **2** in 5 ml CH₂Cl₂ leitet man 10 min einen langsamen CO-Strom. Danach wird das Solvens abgezogen, der verbleibende gelbe Feststoff je zweimal mit 2 ml Ether und 2 ml

Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 92 mg (98%); Zers.Pkt. 178°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 112 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 38.71; H, 7.08. C₂₀H₄₂F₆O₂P₃Rh ber.: C, 38.47; H, 6.78%). IR (CH₂Cl₂): ν (CO) 2010 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂, 200 MHz): δ 2.68 (m, PCHCH₃), 1.47 (dvt, N 14.8, J(HH) 7.5 Hz, PCHCH₃). ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 50.2 MHz): δ 189.99 (dt, J(RhC) 65.0, J(PC) 14.0 Hz, CO), 27.01 (vt, N 25.0 Hz, PCHCH₃), 18.93 (s, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 81.0 MHz): δ 59.04 (d, J(RhP) 100.0 Hz).

7.3. Synthese von [Rh(CO)₃(PⁱPr₃)₂]PF₆ (**4**)

Eine Lösung von 291 mg (0.63 mmol) **1** in 10 ml Ether wird nacheinander mit 102 mg (0.62 mmol) NH₄PF₆ und 1 ml Aceton versetzt und *ca.* 3 min bei Raumtemperatur gerührt. Durch die nunmehr rote Lösung wird solange CO geleitet (*ca.* 1 h), bis kein NH₃ mehr entweicht, was durch ein befeuchtetes pH-Papier überprüft wird. Nach Zugabe von 10 ml Ether zu der Suspension wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 398 mg (97%); Zers.Pkt. 136°C. Der Feststoff reagiert in Lösung spontan unter CO-Abgabe zu **3**. Es konnte daher kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. (Gef.: C, 38.65; H, 6.85. C₂₁H₄₂F₆O₃P₃Rh ber.: C, 38.66; H, 6.49%). IR (KBr): ν (CO) 2000, 1992, 1948, 1940 cm⁻¹.

7.4. Synthese von *trans*-[Rh(CO)(py)(PⁱPr₃)₂]PF₆ (**5a**)

Eine Lösung von 122 mg (0.20 mmol) **3** in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit einem Überschuß an Pyridin (200 μ l, 2.47 mmol) versetzt. Unter CO-Entwicklung tritt eine deutliche Farbaufhellung ein. Nach 5 min Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand je zweimal mit 4 ml Ether und 4 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein hellgelbes Kristallpulver. Ausbeute 132 mg (98%); Zers.Pkt. 172°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 102 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 42.45; H, 6.99; N, 2.01. C₂₄H₄₇F₆NOP₃Rh ber.: C, 42.68; H, 7.01; N, 2.07%). IR (CH₂Cl₂): ν (CO) 1974 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): δ 8.69 (d, J(HH) 5.7 Hz, *o*-H von NC₅H₅), 7.99 (t, J(HH) 7.7 Hz, *p*-H von NC₅H₅), 7.63 (br dd, J(HH) $\approx$ J'(HH) $\approx$ 7 Hz, *m*-H von NC₅H₅), 2.13 (m, PCHCH₃), 1.35 (dvt, N 14.2, J(HH) 7.1 Hz, PCHCH₃). ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): δ 194.03 (dt, J(RhC) 69.0, J(PC) 16.0 Hz, CO), 153.37, 141.14, 127.67 (jeweils s, *o*-, *p*- und *m*-C von NC₅H₅), 26.46 (vt, N 22.0 Hz, PCHCH₃), 20.43 (s, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 162.0 MHz): δ 46.15 (d, J(RhP) 119.0 Hz).

7.5. Synthese von *trans*-[Rh(CO)(py)(PⁱPr₃)₂]BF₄ (**5b**)

Eine Lösung von 66 mg (0.14 mmol) **1** in 8 ml Ether wird nacheinander mit 24 mg (0.14 mmol) [pyH]BF₄

und 4 ml Aceton versetzt. Dabei tritt eine Farbvertiefung von gelb nach orange ein. Nach *ca.* 2 min wird durch die Lösung für kurze Zeit (*ca.* 5 s) ein mässiger CO-Strom geleitet, was eine erneute Farbänderung nach hellgelb bewirkt. Das Solvens wird nach 5 min Rühren abgezogen und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Man erhält einen hellgelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 71 mg (81%); Zers.Pkt. 167°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 104 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 46.40; H, 8.04; N, 2.37. $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{BF}_4\text{NOP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 46.70; H, 7.67; N, 2.27%). IR- und NMR-Daten identisch mit **5a**.

2.6. Synthese von *trans*-[Rh(CO)(O=CMe₂)(P^{*i*}Pr₃)₂]/PF₆ (**6**)

161 mg (0.25 mmol) **4** werden in 15 ml Aceton gelöst, wobei eine sofortige Gasentwicklung einsetzt. Nach 90 min Rühren bei 40°C wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit je 2 ml Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen hellgelben Feststoff. Ausbeute 134 mg (82%); Zers.Pkt. 166°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 109 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 39.95; H, 7.57. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{Rh}$ ber.: C, 40.38; H, 7.39%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1975 cm^{-1} . ¹H-NMR (CD_3NO_2 , 200 MHz): δ 2.3 (br m, PCHCH_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), 1.41 (dvt, *N* 14.4, *J*(HH) 7.2 Hz, PCHCH_3). ³¹P-NMR (CD_3NO_2 , 81.0 MHz): δ *ca.* 51 (br).

7.7. Synthese von *trans*-[Rh(py)₂(P^{*i*}Pr₃)₂]/BF₄ (**7**)

Eine Lösung von 174 mg (0.37 mmol) **1** in 4 ml Ether wird bei Raumtemperatur nacheinander mit 63 mg (0.37 mmol) [pyH]BF₄, 2 ml Aceton und überschüssigem Pyridin (500 μl , 6.18 mmol) versetzt. Nach 10 min Rühren wird das Solvens entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält einen ockerfarbenen Feststoff. Ausbeute 203 mg (82%); Zers.Pkt. 112°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 97 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 49.84; H, 7.61; N, 4.09. $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 50.32; H, 7.84; N, 4.19%). ¹H-NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): δ 9.16 (dd, *J*(HH) 5.1 und 1.3 Hz, *o*-H von NC_5H_5), 7.67 (t, *J*(HH) 7.8 Hz, *p*-H von NC_5H_5), 7.27 (ddd, *J*(HH) 7.8, 5.1 und 1.3 Hz, *m*-H von NC_5H_5), 1.60 (m, PCHCH_3), 1.22 (dvt, *N* 12.7, *J*(HH) 6.5 Hz, PCHCH_3). ¹³C-NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): δ 158.76, 137.54, 125.77 (jeweils s, *o*-, *p*- und *m*-C von NC_5H_5), 24.63 (vt, *N* 16.0 Hz, PCHCH_3), 20.53 (s, PCHCH_3). ³¹P-NMR (Aceton-*d*₆, 36.2 MHz): δ 27.43 (d, *J*(RhP) 148.0 Hz).

7.8. Synthese von *trans*-[RhH₂(py)₂(P^{*i*}Pr₃)₂]/BF₄ (**8**)

Eine Lösung von 164 mg (0.35 mmol) **1** in 8 ml Ether wird nacheinander mit 59 mg (0.35 mmol) [pyH]BF₄ und 4 ml Aceton versetzt. Danach leitet man

in die Lösung *ca.* 3 min H₂ ein, wobei eine Entfärbung eintritt. Zu der farblosen Lösung gibt man 200 μl (2.5 mmol) Pyridin und rührt noch 5 min bei Raumtemperatur. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Methanol/Ether umkristallisiert. Man erhält einen farblosen mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 214 mg (91%); Zers.Pkt. 98°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 95 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: 49.43; H, 7.61; N, 4.10. $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Rh}$ ber.: C, 50.16; H, 8.12; N, 4.18%). ¹H-NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 8.84, 7.95, 7.51 (jeweils m, *o*-, *p*- und *m*-H von NC_5H_5), 2.26 (m, PCHCH_3), 1.09 (dvt, *N* 13.7, *J*(HH) 6.8 Hz, PCHCH_3), -19.82 (dt, *J*(RhH) 17.6, *J*(PH) 16.4 Hz, RhH₂). ³¹P-NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 50.92 (d, *J*(RhP) 110.0 Hz, dt in off-resonance).

7.8.1. Reaktion von **8** mit Olefinen

(a) Eine Lösung von 41 mg (0.06 mmol) **8** in 0.4 ml CD_3NO_2 wird mit 8 μl (0.07 mmol) Styrol versetzt und 1 h auf 40°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kann im ¹H-NMR-Spektrum neben **7** und geringen Mengen Styrol Ethylbenzol nachgewiesen werden.

(b) In einem NMR-Rohr, das eine Lösung von 37 mg (0.06 mmol) **8** in 0.4 ml CD_3NO_2 enthält, wird die über der Lösung befindliche Argon-Atmosphäre durch Ethen verdrängt und das Rohr danach kräftig geschüttelt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen von **7**, Ethen und Ethan.

7.9. Synthese von *trans*-[Rh(C₂H₄)(NH₃)(P^{*i*}Pr₃)₂]/PF₆ (**9**)

Eine Lösung von 134 mg (0.29 mmol) **1** in 10 ml Ether wird bei -10°C nacheinander mit 47 mg (0.29 mmol) NH₄PF₆ und 1 ml Aceton versetzt. In die dunkelrote Lösung wird 30 s Ethen eingeleitet, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 5 min Rühren läßt man den Niederschlag absitzen, pipettiert die überstehende Lösung ab und wäscht den Rückstand je zweimal mit 2 ml Ether und 2 ml Pentan. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man einen gelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 154 mg (87%); Zers.Pkt. 106°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 106 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 39.07; H, 8.09; N, 2.39. $\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{F}_6\text{NP}_3\text{Rh}$ ber.: C, 39.16; H, 8.05; N, 2.28%). ¹H-NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): δ 2.97 (m, C₂H₄), 2.15 (m, PCHCH_3), 1.39 (dvt, *N* 13.1, *J*(HH) 6.7 Hz, PCHCH_3); Signal der NH₃-Protonen nicht genau lokalisierbar. ¹³C-NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): δ 48.66 (dt, *J*(RhC) 14.0, *J*(PC) ~ 1.5 Hz, C₂H₄), 22.76 (vt, *N* 18.0 Hz, PCHCH_3), 20.43 (s, PCHCH_3). ³¹P-NMR (CD_3NO_2 , 162.0 MHz): δ 34.19 (d, *J*(RhP) 118.0 Hz).

7.10. Synthese von $[RhH_2(NH_3)(O=CMe_2)(P^iPr_3)_2]PF_6$ (10)

(a) Durch eine Lösung von 71 mg (0.12 mmol) **9** in 4 ml Aceton leitet man ca. 2 min H_2 . Dabei tritt eine deutliche Farbaufhellung ein. Zu dem Reaktionsgemisch gibt man langsam 15 ml Ether, wobei ein fast farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Ausbeute 67 mg (85%).

(b) Eine Lösung von 51 mg (0.11 mmol) **1** in 4 ml Ether wird bei Raumtemperatur nacheinander mit 18 mg (0.11 mmol) NH_4PF_6 und 1 ml Aceton versetzt. Nach Durchleiten von H_2 (ca. 3 min) gibt man zu dem Reaktionsgemisch 10 ml Ether und kühlt auf $-78^\circ C$ ab. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet wird. Ausbeute 52 mg (81%); Zers.Pkt. $98^\circ C$; Äquivalentleitfähigkeit Λ $115\text{ cm}^2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 38.79; H, 8.20; N, 2.05. $C_{21}H_{53}F_6NOP_3Rh$ ber.: C, 39.07; H, 8.28; N, 2.17%). IR (KBr): $\nu(RhH)$ 2120, $\nu(C=O)$ 1710 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2 , 200 MHz): δ 2.23 (m, $PCHCH_3$), 2.05 (s, $(CH_3)_2CO$), 1.22 (dvt, N 14.0, $J(HH)$ 6.9 Hz, $PCHCH_3$), -18.23 und -19.54 (beides br m, RhH), -21.39 (dt, $J(RhH)$ 21.2, $J(PH)$ 15.0 Hz, RhH), -23.59 (dt, $J(RhH)$ 27.3, $J(PH)$ 14.2 Hz, RhH); Signal der NH_3 -Protonen nicht genau lokalisierbar. ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 81.0 MHz): δ 59.59 (d, $J(RhP)$ 112.0 Hz), 58.80 (d, $J(RhP)$ 112.0 Hz).

7.11. Synthese von $[RhH(\eta^2-CH=CHC(=O)CH_3)(NH_3)(P^iPr_3)_2]PF_6$ (11)

(a) Eine Lösung von 101 mg (0.22 mmol) **1** in 6 ml Ether wird bei $-10^\circ C$ nacheinander mit 35 mg (0.22 mmol) NH_4PF_6 und 4 ml Aceton versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man zu der Lösung 25 μl (0.30 mmol) Methylvinylketon, was zu einer Farbaufhellung führt. Nach 1 h Rühren wird das Solvens abgezogen und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute 160 mg (74%).

(b) Eine Lösung von 131 mg (0.21 mmol) **9** in 4 ml Aceton wird bei $-10^\circ C$ mit 22 μl (0.26 mmol) Methylvinylketon versetzt und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur 45 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 104 mg (74%); Zers.Pkt. $92^\circ C$; Äquivalentleitfähigkeit Λ $101\text{ cm}^2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 40.01; H, 7.60; N, 2.11. $C_{22}H_{51}F_6NOP_3Rh$ ber.: C, 40.31; H, 7.84; N, 2.14%). IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1550 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2 , 200 MHz): δ 9.72 (m, RhCH), 6.75 (br d, $J(HH)$ 7.6 Hz, RhCH=CH), 2.41 (t, $J(PH)$ 1.6 Hz, $C(O)CH_3$), 2.20 (m, $PCHCH_3$), 1.27 (dvt, N 13.6, $J(HH)$ 6.9 Hz, $PCHCH_3$), 1.22 (dvt, N 14.7, $J(HH)$ 7.2 Hz, $PCHCH_3$), -17.56 (dt, $J(RhH)$ 22.5, $J(PH)$ 11.3 Hz, RhH); Signal

der NH_3 -Protonen nicht genau lokalisierbar. ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 162.0 MHz): δ 46.99 (d, $J(RhP)$ 106.0 Hz).

7.12. Synthese von $[RhH(\eta^2-CH=CHC(=O)CH_3)(py)(P^iPr_3)_2]PF_6$ (12)

Eine Lösung von 146 mg (0.31 mmol) **1** in 7 ml Ether wird bei $-10^\circ C$ nacheinander mit 52 mg (0.31 mmol) $[pyH]BF_4$ und 6 ml Aceton versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man zu der Lösung 30 μl (0.36 mmol) Methylvinylketon, was zu einer Farbaufhellung führt. Nach 1 h Rühren wird das Solvens abgezogen und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält einen fast farblosen Feststoff. Ausbeute 160 mg (77%); Zers.Pkt. $87^\circ C$; Äquivalentleitfähigkeit Λ $103\text{ cm}^2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 48.79; H, 8.22; N, 2.18. $C_{27}H_{53}BF_4NOP_2Rh$ ber.: C, 49.18; H, 8.10; N, 2.12%). IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1550 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2 , 200 MHz): δ 9.88 (br d, $J(HH)$ 5.4 Hz, o -H von NC_5H_5), 9.80 (ddt, $J(RhH)$ 2.5, $J(PH)$ 2.5, $J(HH)$ 7.6 Hz, RhCH), 8.42 (br d, $J(HH)$ 4.9 Hz, o' -H von NC_5H_5), 7.96 (dd, $J(HH)$ und $J'(HH)$ 7.6 Hz, p -H von NC_5H_5), 7.61 (dd, $J(HH)$ und $J'(HH)$ ~ 6 Hz, m -H von NC_5H_5), 7.48 (dd, $J(HH)$ und $J'(HH)$ ~ 6 Hz, m' -H von NC_5H_5), 6.87 (d, $J(HH)$ 7.6 Hz, RhCH=CH), 2.54 (t, $J(PH)$ 1.7 Hz, $C(O)CH_3$), 1.81 (m, $PCHCH_3$), 1.24 (dvt, N 12.7, $J(HH)$ 7.1 Hz, $PCHCH_3$), 1.18 (dvt, N 12.9, $J(HH)$ 7.2 Hz, $PCHCH_3$), -17.36 (dt, $J(RhH)$ 23.7, $J(PH)$ 13.2 Hz, RhH). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): δ 213.51 (m, RhCH), 208.01 (s, $C(O)CH_3$), 154.51, 153.24, 138.26, 125.75, 124.70 (jeweils s, o -, o' -, p -, m - und m' -C von NC_5H_5), 136.30 (s, RhCH=CH), 26.10 (s, $C(O)CH_3$), 24.57 (vt, N 22.0 Hz, $PCHCH_3$), 18.04 und 17.89 (jeweils s, $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 162.0 MHz): δ 40.26 (d, $J(RhP)$ 107.0 Hz, dd in off-resonance).

7.13. Synthese von $[RhH(\eta^2-C_6H_4C(=O)CH_3)(NH_3)(P^iPr_3)_2]PF_6$ (13)

(a) Eine Lösung von 38 mg (0.08 mmol) **1** in 4 ml Ether wird bei $-10^\circ C$ nacheinander mit 14 mg (0.08 mmol) NH_4PF_6 und 3 ml Aceton versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man zu der Lösung 10 μl (0.08 mmol) Acetophenon, was zu einer Farbänderung von dunkelrot nach orange führt. Nach 17 h Rühren wird das Solvens fast vollständig abgezogen und das Konzentrat mit 10 ml Ether versetzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der je zweimal mit 2 ml Ether und 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 39 mg (69%).

(b) Eine Lösung von 113 mg (0.18 mmol) **9** in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit 50 μl (0.43 mmol) Acetophenon versetzt, wobei eine schwache Farbaufhellung eintritt. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute 112 mg (88%); Zers.Pkt.

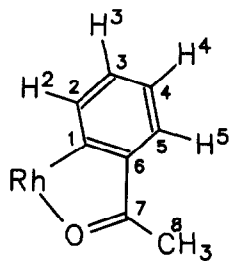


Abb. 3. Bezeichnung der Protonen und Kohlenstoffatome von 13.

156°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 100 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 44.22; H, 7.80; N, 1.85. C₂₆H₅₃F₆NOP₃Rh ber.: C, 44.26; H, 7.57; N, 1.99%). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1550 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): δ 7.84 (d, $J(\text{HH})$ 8.0 Hz, H² oder H⁵), 7.61 (d, $J(\text{HH})$ 8.0 Hz, H² oder H⁵), 7.23 (dd, $J(\text{HH})$ 8.0, $J'(\text{HH})$ 7.5 Hz, H³ oder H⁴), 7.05 (dd, $J(\text{HH})$ und $J'(\text{HH})$ 7.5 Hz, H³ oder H⁴), 2.80 (s, C(O)CH₃), 2.05 (m, PCHCH₃), 1.31 (dvt, N 13.8, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz, PCHCH₃), 1.05 (dvt, N 13.5, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz, PCHCH₃), -18.21 (dt, $J(\text{RhH})$ 23.6, $J(\text{PH})$ 13.7 Hz, RhH). ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): δ 213.05 (s, C⁷), 178.92 (dt, $J(\text{RhC})$ 35.0, $J(\text{PC})$ 14.0 Hz, C¹), 145.98, 142.24, 135.03, 133.08, 123.00 (jeweils s, C²-C⁶), 26.11 (s, C(O)CH₃), 25.22 (vt, N 22.0 Hz, PCHCH₃), 19.73 und 19.24 (jeweils s, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 162.0 MHz): δ 39.27 (d, $J(\text{RhP})$ 106.0 Hz). Für Bezeichnung der Protonen und Kohlenstoffatome siehe Abb. 3.

7.14. Synthese von *trans*-[Rh(=C=CH₂)(py)-(P^{*i*}Pr₃)₂]BF₄ (14)

(a) Eine Lösung von 171 mg (0.37 mmol) **1** in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur nacheinander mit 64 mg (0.37 mmol) [pyH]BF₄ und 4 ml Aceton versetzt. Es tritt langsam eine Farbänderung von gelb nach orange ein. Sobald sich [pyH]BF₄ vollständig gelöst hat, leitet man durch die Lösung 10 s Acetylen, was zu einem Farbumschlag nach tiefrot führt. Nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation des Rückstands aus Aceton/Ether erhält man rotviolette Kristalle. Ausbeute 138 mg (61%).

(b) Durch eine Lösung von 199 mg (0.30 mmol) **8** in 5 ml CH₂Cl₂ leitet man 10 s Acetylen. Die entstehende tiefrote Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand zweimal mit je 3 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Von den vereinigten Extrakten wird das Solvens abgezogen und der Rückstand wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet. Man erhält rotviolette Kristalle. Ausbeute 145 mg (78%); Zers.Pkt. 89°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 92 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 49.03; H, 8.12; N, 2.28. C₂₅H₄₉BF₄NP₂Rh ber.: C, 48.80; H, 8.03; N, 2.28%). IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1630

cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂, 90 MHz): δ 8.4, 8.0, 7.6 (jeweils m, *o*-, *p*- und *m*-H von NC₅H₅), 2.27 (m, PCHCH₃), 1.33 (dvt, N 13.9, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz, PCHCH₃), 1.14 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.1, $J(\text{PH})$ 2.7 Hz, C=CH₂). ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 22.6 MHz): δ 316.80 (dt, $J(\text{RhC})$ 53.0, $J(\text{PC})$ 17.0 Hz, Rh=C), 151.91, 140.80, 127.37 (jeweils s, *o*-, *p*- und *m*-C von NC₅H₅), 94.24 (dt, $J(\text{RhC})$ 16.0, $J(\text{PC})$ 5.0 Hz, C=CH₂), 25.64 (vt, N 21.0 Hz, PCHCH₃), 20.55 (s, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.5 MHz): δ 38.01 (d, $J(\text{RhP})$ 135.0 Hz).

7.15. Synthese von *trans*-[Rh(=C=CHCH₃)(py)-(P^{*i*}Pr₃)₂]BF₄ (15)

Wie für **14** beschrieben, ausgehend von 108 mg (0.23 mmol) **1** und 40 mg (0.24 mmol) [pyH]BF₄ bzw. von 100 mg (0.15 mmol) **8** und Propin. Man erhält einen grünen Feststoff. Ausbeute 117 mg (81%) ausgehend von **1** bzw. 73 mg (78%) ausgehend von **8**; Zers.Pkt. 101°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 97 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1632 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂, 90 MHz): δ 8.27, 7.84, 7.46 (jeweils m, *o*-, *p*- und *m*-H von NC₅H₅), 2.28 (m, PCHCH₃), 1.88 (d, $J(\text{HH})$ 7.3 Hz, C=CHCH₃), 1.32 (dvt, N 13.7, $J(\text{HH})$ 6.9 Hz, PCHCH₃), Signal von C=CHCH₃ durch PCHCH₃-Signal verdeckt. ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 50.3 MHz): δ 315.10 (dt, $J(\text{RhC})$ 53, $J(\text{PC})$ 18 Hz, Rh=C), 152.17, 141.07, 127.80 (jeweils s, *o*-, *p*- und *m*-C von NC₅H₅), 104.53 (dt, $J(\text{RhC})$ 15.0, $J(\text{PC})$ 6.0 Hz, C=CHCH₃), 26.06 (vt, N 21.0 Hz, PCHCH₃), 21.03 (s, PCHCH₃), 0.31 (s, C=CHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.5 MHz): δ 38.63 (d, $J(\text{RhP})$ 135.0 Hz).

7.16. Synthese von *trans*-[Rh(=C=CHPh)(py)-(P^{*i*}Pr₃)₂]BF₄ (16)

Wie für **14** beschrieben, ausgehend von 246 mg (0.53 mmol) **1**, 88 mg (0.53 mmol) [pyH]BF₄ und 114 μ l (1.06 mmol) HC $\equiv$ CPh bzw. von 88 mg (0.135 mmol) **8** und 30 μ l (0.27 mmol) HC $\equiv$ CPh. Man erhält einen grünen Feststoff. Ausbeute 312 mg (85%) ausgehend von **1** bzw. 67 mg (81%) ausgehend von **8**; Zers.Pkt. 167°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 105 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 53.77; H, 7.66; N, 1.98. C₃₁H₅₃BF₄NP₂Rh ber.: C, 53.85; H, 7.73; N, 2.03%). ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): δ 8.45, 8.00, 7.62 (jeweils m, *o*-, *p*- und *m*-H von NC₅H₅), 7.27, 7.20, 7.09 (jeweils m, *o*-, *m*- und *p*-H von C₆H₅), 2.29 (m, PCHCH₃), 1.32 (dvt, N 13.9, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz, PCHCH₃), 1.23 (dt, $J(\text{RhH})$ 1.2, $J(\text{PH})$ 2.8 Hz, C=CHPh). ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): δ 318.01 (dt, $J(\text{RhC})$ 56, $J(\text{PC})$ 17 Hz, Rh=C), 151.64, 140.96, 127.46 (jeweils s, *o*-, *p*- und *m*-C von NC₅H₅), 137.92, 129.89, 127.53, 125.71 (jeweils s, C₆H₅), 115.51 (m, C=CHPh), 25.89 (vt, N 21.0 Hz, PCHCH₃), 20.63 (s, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 162.0 MHz): δ 37.23 (d, $J(\text{RhP})$ 134.0 Hz).

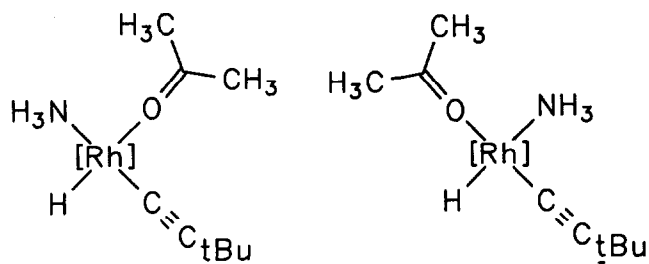


Abb. 4. Teilstrukturen der Isomere A und B von 20.

7.17. Synthese von $\text{trans-[Rh(=C=CH}_2\text{)(NH}_3\text{)]-(P}^i\text{Pr}_3\text{)}_2\text{]PF}_6$ (17)

(a) Eine Lösung von 279 mg (0.60 mmol) **1** in 10 ml Ether wird nacheinander mit 98 mg (0.60 mmol) NH_4PF_6 und 1 ml Aceton versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt langsam eine Farbänderung von gelb nach rot ein. Danach leitet man durch die Lösung 10 s Acetylen, was zu einer Farbvertiefung führt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält rotviolette Kristalle. Ausbeute 173 mg (47%).

(b) Durch eine Lösung von 91 mg (0.15 mmol) **9** in 5 ml CH_2Cl_2 leitet man 20 s Acetylen. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 3 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet. Man erhält rotviolette Kristalle. Ausbeute 83 mg (91%); Zers.Pkt. 104°C ; Äquivalentleitfähigkeit Λ $96\text{ cm}^2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 400 MHz): δ 2.73 (m, PCHCH_3), 1.18 (dvt, N 14.2, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz, PCHCH_3), 0.85 (dt, $J(\text{RhH})$ 2.3, $J(\text{PH})$ 6.1 Hz, C=CH_2), Signal der NH_3 -Protonen nicht genau lokalisierbar. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): δ 318.12 (m, Rh=C), 90.90 (dt, $J(\text{RhC})$ 15, $J(\text{PC})$ 5 Hz, C=CH_2), 24.43 (vt, N 20.0 Hz, PCHCH_3), 19.50 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , 162.0 MHz): δ 42.84 (d, $J(\text{RhP})$ 134.0 Hz).

7.18. Synthese von $\text{trans-[Rh(=C=CHPh)(NH}_3\text{)]-(P}^i\text{Pr}_3\text{)}_2\text{]PF}_6$ (18)

Wie für **17** beschrieben, ausgehend von 131 mg (0.28 mmol) **1**, 46 mg (0.28 mmol) NH_4PF_6 und 31 μl (0.28 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ bzw. von 112 mg (0.18 mmol) **9** und 20 μl (0.18 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CPh}$. Man erhält einen grünen

TABELLE 1. Kristallstrukturdaten für **3** und **14**

	3	14
Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{Rh}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{BF}_4\text{NP}_2\text{Rh}$
M_r	624.37	615.33
Kristallgröße (mm^3)	$0.3 \times 0.3 \times 0.2$	$0.4 \times 0.4 \times 0.7$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a (Å)	8.470(2)	8.774(2)
b (Å)	8.639(2)	15.490(2)
c (Å)	11.567(3)	22.490(4)
α (°)	82.27(2)	90.0
β (°)	70.93(2)	91.22(1)
γ (°)	61.28(2)	90.0
$V(\text{Å}^3)$	701.2(3)	3055.8
Z	1	4
d_{ber} (g cm^{-3})	1.48	1.34
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (cm^{-1})	8.2	6.9
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4	Enraf-Nonius CAD 4
Scan	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
θ_{max} (°)	23	22
Reflexe gemessen	2111	4222
Reflexe unabh.	1955	3917
Reflexe beob. [$F_o > 3\sigma(F_o)$]	1779	2930
Absorptionskorrektur	Lp und empirisch	Lp und empirisch
min. Transmission (%)	88.9	98.3
Lösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Parameter verfein.	148	307
R	0.037	0.030
R_w	0.049	0.036
Verh. Reflex/Param.	12.0	9.5
Restelektronendichte (e Å^{-3})	+ 0.94 / - 0.54	+ 0.49 / - 0.29

Feststoff. Ausbeute 134 mg (69%) ausgehend von 1 bzw. 104 mg (84%) ausgehend von 9; Zers.Pkt. 112°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 97 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 45.20; H, 7.20; N, 1.99. C₂₆H₅₁F₆NP₃Rh ber.: C, 45.42; H, 7.48; N, 2.04%). ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): δ 7.23, 7.13, 7.06 (jeweils m, *o*-, *m* und *p*-H von C₆H₅), 2.62 (m, PCHCH₃), 1.40 (dvt, N 13.9, *J*(HH) 7.2 Hz, PCHCH₃), Signal von C=CHPh durch PCHCH₃-Signal verdeckt, Signal der NH₃-Protonen nicht genau lokalisierbar. ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): δ 313.02 (dt, *J*(RhC) 56, *J*(PC) 15 Hz, Rh=C), 129.87, 127.66, 127.21, 124.71 (jeweils s, C₆H₅), 113.80 (m, C=CHPh), 25.26 (vt, N 21.0 Hz, PCHCH₃), 20.48 (s, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 162.0 MHz): δ 42.73 (d, *J*(RhP) 132.0 Hz).

7.19. Synthese von *trans*-[Rh(=C=CH^tBu)(NH₃)-(P^{*i*}Pr₃)₂]/PF₆ (19)

(a) Eine Lösung von 103 mg (0.17 mmol) 9 in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 23 μl (0.19 mmol) HC≡C^tBu versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält einen grünen Feststoff. Ausbeute 98 mg (87%).

(b) 230 mg (0.32 mmol) 20 werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, wobei sich sofort eine tiefgrüne Lösung bildet. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert. Man erhält grüne Kristalle. Ausbeute 171 mg (81%); Zers.Pkt. 99°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 105 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): δ 2.69 (m, PCHCH₃), 1.42 (dvt, N 13.8, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH₃), 1.07 (s,

TABELLE 3. Atomkoordinationen von 14 mit Standardabweichungen^a

Atom	x	y	z	B _{eq}
Rh	0.25853(4)	0.81779(3)	0.37309(2)	2.434(7)
P1	0.3414(1)	0.68124(9)	0.40862(5)	2.73(3)
P2	0.1876(1)	0.96196(8)	0.35148(6)	2.68(3)
F1	0.0519(6)	0.2237(3)	0.8255(2)	8.8(1)
F2	-0.0512(5)	0.1765(4)	0.9065(2)	11.3(2)
F3	0.1705(5)	0.2476(3)	0.9120(2)	8.5(1)
F4	0.1598(6)	0.1156(3)	0.8704(2)	9.2(1)
N	0.3719(4)	0.8032(3)	0.2899(2)	2.72(8)
C1	0.1524(6)	0.8277(4)	0.4404(2)	4.0(1)
C2	0.0715(8)	0.8328(4)	0.4863(3)	5.9(2)
C3	0.5198(6)	0.8232(4)	0.2847(2)	3.3(1)
C4	0.5957(6)	0.8176(4)	0.2323(2)	4.3(1)
C5	0.5160(7)	0.7919(4)	0.1824(3)	5.1(2)
C6	0.3638(7)	0.7716(4)	0.1864(2)	4.7(1)
C7	0.2957(6)	0.7775(3)	0.2407(2)	3.4(1)
C8	0.5035(6)	0.6938(4)	0.4625(2)	3.9(1)
C9	0.6368(6)	0.7389(5)	0.4340(3)	5.5(2)
C10	0.4568(8)	0.7421(5)	0.5183(3)	6.3(2)
C11	0.1955(6)	0.6244(4)	0.4523(3)	4.0(1)
C12	0.0421(7)	0.6146(5)	0.4172(3)	6.1(2)
C13	0.2440(8)	0.5393(4)	0.4819(3)	6.1(2)
C14	0.4200(6)	0.6094(3)	0.3508(2)	3.6(1)
C15	0.2948(8)	0.5763(4)	0.3073(3)	5.6(2)
C16	0.5202(8)	0.5334(4)	0.3726(3)	6.0(2)
C17	0.3030(6)	1.0394(4)	0.3962(2)	3.6(1)
C18	0.2808(7)	1.0317(4)	0.4632(3)	5.4(2)
C19	0.4744(6)	1.0263(4)	0.3826(3)	5.7(2)
C20	-0.0114(5)	0.9854(3)	0.3726(3)	3.5(1)
C21	-0.0701(6)	1.0767(4)	0.3583(3)	4.9(1)
C22	-0.1243(6)	0.9177(4)	0.3495(3)	5.9(2)
C23	0.2170(7)	0.9977(4)	0.2733(2)	3.9(1)
C24	0.2367(8)	1.0964(4)	0.2631(3)	5.9(2)
C25	0.0954(8)	0.9608(4)	0.2315(3)	5.7(2)
B	0.0827(8)	0.1879(5)	0.8831(3)	5.0(2)

^a Die Temperaturfaktoren B_{eq} der anisotrop verfeinerten Atome sind wie folgt definiert: $4/3 (a^2 B_{1,1} + b^2 B_{2,2} + c^2 B_{3,3} + ab(\cos \gamma) B_{1,2} + ac(\cos \beta) B_{1,3} + bc(\cos \alpha) B_{2,3})$.

^tBu), Signal des Vinylidenprotons durch ^tBu-Signal verdeckt, Signal der NH₃-Protonen nicht genau lokalisierbar. ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 162.0 MHz): δ 41.57 (d, *J*(RhP) 134.0 Hz).

7.20. Synthese von [RhH(C≡C^tBu)(NH₃)(O=CMe₂)-(P^{*i*}Pr₃)₂]/PF₆ (20)

Eine Lösung von 162 mg (0.35 mmol) 1 in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur mit 57 mg (0.35 mmol) NH₄PF₆, 1 ml Aceton und nach kurzem Rühren mit 50 μl (0.41 mmol) HC≡C^tBu versetzt. Es tritt zuerst ein Farbumschlag von rot nach gelb ein und nach einigen Minuten beginnt sich ein farbloser Niederschlag abzuscheiden. Nach 45 min Rühren wird die farblose Suspension mit 15 ml Ether versetzt, der Niederschlag abfiltriert, je zweimal mit 4 ml Ether und 4 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird bei -40°C aufbewahrt, da er sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt, in Lösung sofort zu 19

TABELLE 2. Atomkoordinaten von 3 mit Standardabweichungen^a

Atom	x	y	z	B _{eq}
Rh	0.000	0.000	0.000	2.844(9)
P1	-0.2303(1)	0.1469(1)	0.18337(9)	3.02(2)
P2	0.000	0.500	0.500	4.57(4)
F1	0.1674(6)	0.3802(9)	0.5473(5)	14.6(2)
F2	0.0917(6)	0.6214(5)	0.4655(7)	14.8(2)
F3	0.1181(6)	0.4006(8)	0.3766(5)	14.2(2)
O	0.1462(9)	-0.3395(6)	0.1343(4)	11.6(2)
C1	0.0921(8)	-0.2121(6)	0.0849(4)	6.2(2)
C2	-0.2953(6)	0.3847(5)	0.1848(5)	4.7(1)
C3	-0.1234(7)	0.4130(6)	0.1592(6)	6.5(1)
C4	-0.4524(9)	0.4949(6)	0.2935(6)	7.7(2)
C5	-0.1604(5)	0.0392(6)	0.3207(4)	4.1(1)
C6	0.0288(6)	0.0242(7)	0.3174(5)	6.2(1)
C7	-0.3073(8)	0.1109(8)	0.4440(5)	6.9(2)
C8	-0.4509(5)	0.1401(5)	0.2021(4)	4.3(1)
C9	-0.4203(6)	-0.0492(6)	0.2140(6)	6.1(1)
C10	-0.5275(6)	0.2251(8)	0.0947(5)	6.8(2)

^a Die Temperaturfaktoren B_{eq} der anisotrop verfeinerten Atome sind wie folgt definiert: $4/3 (a^2 B_{1,1} + b^2 B_{2,2} + c^2 B_{3,3} + ab(\cos \gamma) B_{1,2} + ac(\cos \beta) B_{1,3} + bc(\cos \alpha) B_{2,3})$.

reagiert. Ausbeute 230 mg (91%); Zers.Pkt. 97°C. (Gef.: C, 44.26; H, 8.63; N, 2.25. $C_{27}H_{61}F_6ONP_3Rh$ ber.: C, 44.69; H, 8.47; N, 1.93%). IR (Nujol): $\nu(C=O)$ 1680 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $-60^\circ C$): δ 2.57 (m, $PCHCH_3$), 2.25 (br s, $(CH_3)_2CO$), 1.18 (m, $PCHCH_3$), 0.96 (s, 'Bu; Isomer A), 0.94 (s, 'Bu; Isomer B), -17.79 (dt, $J(RhH)$ und $J(PH)$ ~ 16 Hz, RhH; Isomer B) -22.77 (dt, $J(RhH)$ 25.8 $J(PH)$ 13.3 Hz, RhH; Isomer A), Signal der NH_3 -Protonen nicht genau lokalisierbar. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz, $-60^\circ C$): $\delta \sim 40$ (br m). Für die Bezeichnung der Isomere A und B siehe Abb. 4.

7.21. Synthese von $[Rh(MeC\equiv CMe)(NH_3)(P^iPr_3)_2]PF_6$ (21)

Eine Lösung von 156 mg (0.34 mmol) **1** in 3 ml Ether wird bei $-10^\circ C$ mit 55 mg (0.34 mmol) NH_4PF_6 , 0.5 ml Aceton und nach 3 min Rühren mit 50 μl (0.64 mmol) 2-Butin versetzt. Es tritt sofort ein Farbumschlag nach gelb ein. Nach 5 min Rühren bei $-10^\circ C$ wird das Solvens bei dieser Temperatur entfernt, der Rückstand je zweimal mit 2 ml Ether und 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen gelben Feststoff, der bei $-40^\circ C$ gelagert werden kann und sich bei Raumtemperatur in Lösung rasch zersetzt. Ausbeute 173 mg (81%); Zers.Pkt. $108^\circ C$; Äquivalentleitfähigkeit Λ 104 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 40.15; H, 7.73; N, 2.09. $C_{22}H_{51}F_6NP_3Rh$ ber.: C, 41.32; H, 8.04; N, 2.19%). 1H -NMR (Aceton- d_6 , 90 MHz, $-35^\circ C$): δ 2.18 (br s, $CH_3C\equiv CCH_3$), 2.10 (m, $PCHCH_3$), 1.34 (dvt, N 12.8, $J(HH)$ 6.2 Hz, $PCHCH_3$), Signal der NH_3 -Protonen nicht genau lokalisierbar. ^{13}C -NMR (Aceton- d_6 , 50.3 MHz, $-40^\circ C$): δ 62.01 (br dt, $J(RhC)$ 13, $J(PC)$ $\sim 1-2$ Hz, $\equiv CCH_3$), 22.56, (vt, N 17.0 Hz, $PCHCH_3$), 19.49 (s, $PCHCH_3$), 12.19 (s, $\equiv CCH_3$). ^{31}P -NMR (Aceton- d_6 , 81.0 MHz, $-35^\circ C$): δ 33.68 (d, $J(RhP)$ 123.0 Hz).

7.22. Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **3** und **14**

Geeignete Einkristalle von **3** wurden aus CH_2Cl_2 durch langsames Abdestillieren des Solvens und von **14** durch Diffusion von Ether in eine Acetonlösung erhalten. Die Kristalldaten sowie Einzelheiten zu der Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Position der Wasserstoffatome wurde nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Atomkoordinaten von **3** und **14** sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben. Weitere Angaben zu den Strukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungs-

nummer CSD-57149, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die tatkräftige Unterstützung unserer Arbeiten, dem Fonds insbesondere für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums (an O. Nürnberg). Unser Dank gilt außerdem Frau Petra Bachmann, Frau Ingrid Geiter und Herrn Thomas Schumann für geschickte experimentelle Mitarbeit, Herrn Dipl. Chem. M. Schäfer und Herrn Dr. J. Wolf für wertvolle Ratschläge, Frau A. Burger, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen und nicht zuletzt der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 H. Werner, D. Schneider und M. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, **451** (1993) 175.
- 2 (a) J.R. Shapley, R.R. Schrock und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2816; (b) R.R. Schrock und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 2397; *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3089; *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2134; *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2143, 4450; (c) K. Yamamoto, T. Hayashi und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **54** (1973) C45; (d) R.H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 647; (e) A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, **93** (1975) 389; (f) A. Levi, G. Modena und G. Scorrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 6; (g) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard und D.J. Weinkauf, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2567.
- 3 W.D. Jones und E.T. Hessel, *Organometallics*, **9** (1990) 718.
- 4 M. Schäfer, *Dissertation*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- 5 M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1341.
- 6 T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda, und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 3411.
- 7 (a) N.W. Alcock, J.M. Brown und J.C. Jeffery, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 583; (b) H. Schumann, M. Heisler und J. Pickardt, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 1020; (c) P.W. DeHaven und V.L. Goedken, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 827; (d) L.H. Pignolet, D.H. Doughty, S.C. Nowicki und A.L. Casalnuovo, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2172.
- 8 T. Dirnberger und H. Werner, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 2007.
- 9 B. Windmüller, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, 1992.
- 10 H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1438.
- 11 H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 722.
- 12 C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini, J.A. Ramirez, A. Vacca und F. Zanobini, *Organometallics*, **8** (1989) 2179.
- 13 M.M. Gallo, T.P. Hamilton und H.F. Schäfer III, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 8714.
- 14 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1982, Kap. 3.8.
- 15 (a) M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 197; (b) H. Werner, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 1109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 1077.