Synthese und Charakterisierung von 2-*O*-funktionalisierten Ethylrhodoximen und -cobaloximen

Jelena Galinkina, Christoph Wagner, Eduard Rusanov, Kurt Merzweiler, Harry Schmidt und Dirk Steinborn*

Halle, Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 2002.

Professor Dieter Fenske zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. 2-Hydroxyethylrhodoxim- und -cobaloximkomplexe $L-[M]-CH_2CH_2OH$ (M = Rh, L = PPh₃, 1; M = Co, L = py, **2**; Abkürzung: $L-[M] = [M(dmgH)_2L]$, $dmgH_2 = Dimethylgly$ oxim, L = axiale Base) sind durch Umsetzung von $L-[M]^-$ (hergestellt durch Reduktion von L-[M]-Cl mit NaBH4 in methanolischer Kalilauge) mit BrCH₂CH₂OH erhalten worden. H₂O-[Rh]⁻, hergestellt durch Reduktion von H[RhCl₂(dmgH)₂] mit NaBH₄ in methanolischer Kalilauge, reagiert mit BrCH2CH2OH und nachfolgender Zugabe von Pyridin zu py-[Rh]-CH₂CH₂OH (3). Die Komplexe 1 und 3 reagieren mit (Me₃Si)₂NH zu 2-(Trimethylsilyloxy)ethylrhodoximen $L-[Rh]-CH_2CH_2OSiMe_3$ (L = PPh₃, 4; L = py, 5). Komplex 1 setzte sich mit Acetanhydrid zum 2-(Acetoxy)ethylkomplex Ph₃P-[Rh]-CH₂CH₂OAc (6) um. Alle Komplexe 1-6 sind in guten Ausbeuten (55-71 %) isoliert worden. Ihre Konstitution ergibt sich aus NMR-spektroskopischen $(1-6: {}^{1}H, {}^{13}C; 1, 4, 6:$ ³¹P) Untersuchungen sowie für [Rh(CH₂CH₂OH)(dmgH)₂(PPh₃)] · CHCl₃·1/2H₂O (1·CHCl₃·1/2H₂O) und py-[Rh]-CH₂CH₂OSiMe₃

(5) auch aus den Ergebnissen von Röntgeneinkristallstrukturanalysen. In beiden Molekülen sind die Rhodiumatome verzerrt oktaedrisch koordiniert mit Triphenylphosphan und dem Organoliganden (CH₂CH₂OH bzw. CH₂CH₂OSiMe₃) in gegenseitiger trans-Anordnung. Lösungen von 1 in dmf zersetzten sich im Verlaufe mehrerer Wochen zu einem Hydroxyrhodoximkomplex "Ph₃P-[Rh]-OH". Eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse zeigte, dass im Kristall ein zentrosymmetrisches Dimer der Zusammensetzung [{Rh(dmg)-(dmgH)(H₂O)(PPh₃)}₂]·4dmf (7) vorliegt. Das Rhodiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Axiale Liganden sind PPh3 und H₂O. Von den zwei Dimethylglyoximato-Liganden ist einer zweifach deprotoniert, so dass in der Äquatorebene nur eine intramolekulare O-H…O-Brücke ausgebildet wird (O…O 2.447(9) Å). Die anderen beiden O-Atome von dmgH⁻ bzw. dmg²⁻ fungieren als H-Akzeptoren und bilden jeweils eine starke (intermolekulare) O…H'-O'-Brücke zum H'2O'-Liganden des anderen Moleküls (O···O' 2.58(2)/ 2.57(2) Å) aus.

Synthesis and Characterization of 2-O-Functionalized Ethylrhodoximes and -cobaloximes

Abstract. 2-Hydroxyethylrhodoxime and -cobaloxime complexes $L-[M]-CH_2CH_2OH$ (M = Rh, L = PPh₃, 1; M = Co, L = py, 2; abbr.: $L-[M] = [M(dmgH)_2L] (dmgH_2 = dimethylglyoxime, L = ax$ ial base) were obtained by reaction of $L-[M]^-$ (prepared by reduction of L-[M]-Cl with NaBH4 in methanolic KOH) with BrCH₂CH₂OH. H₂O-[Rh]⁻, prepared by reduction of H[RhCl₂(dmgH)₂] with NaBH₄ in methanolic KOH, reacted with BrCH₂CH₂OH followed by addition of pyridine yielding py-[Rh]-CH₂CH₂OH (3). Complexes 1 and 3 were found to react with (Me₃Si)₂NH forming 2-(trimethylsilyloxy)ethylrhodoximes $L-[Rh]-CH_2CH_2OSiMe_3$ (L = PPh₃, 4; L = py, 5). Treatment of complex 1 with acetic anhydride resulted in formation of the 2-(acetoxy)ethyl complex $Ph_3P-[Rh]-CH_2CH_2OAc$ (6). All complexes 1-6 were isolated in good yields (55-71 %). Their identities were confirmed by NMR spectroscopic investigations $(1-6: {}^{1}H, {}^{13}C; 1,$ 4, 6: ³¹P) and for [Rh(CH₂CH₂OH)(dmgH)₂(PPh₃)]·CHCl₃·1/2H₂O $(1 \cdot CHCl_3 \cdot 1/2H_2O)$ and $py-[Rh]-CH_2CH_2OSiMe_3$ (5) by X-ray diffraction analyses, too. In both molecules the rhodium atoms are dis-

1 Einleitung

Seit ihrer erstmaligen Synthese von *Weber* und *Schrauzer* [1] im Jahre 1970 sind Organorhodoxime [RhR(dmgH)₂L]

Institut für Anorganische Chemie Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle E-mail: steinborn@chemie.uni-halle.de torted octahedrally coordinated with triphenylphosphine and the organo ligands (CH₂CH₂OH and CH₂CH₂OSiMe₃, respectively) in mutual trans position. Solutions of 1 in dmf decomposed within several weeks yielding а hydroxyrhodoxime complex "Ph₃P-[Rh]-OH". X-ray diffraction analysis exhibited that crystals of this complex have the composition [{Rh(dmg)-(dmgH)(H₂O)(PPh₃)}₂]·4dmf (7) consisting of centrosymmetrical dimers. The rhodium atom is distorted octahedrally coordinated. Axial ligands are PPh₃ and H₂O. One of the two dimethylglyoximato ligands is doubly deprotonated. Thus, only one intramolecular O-H…O hydrogen bridge (O…O 2.447(9) Å) is formed in the equatorial plane. The other two oxygen atoms of dmgH⁻ and dmg²⁻, respectively, act as hydrogen acceptors each forming a strong (intermolecular) O···H'-O' hydrogen bridge to the H'2O' ligand of the other molecule (O···O' 2.58(2)/2.57(2) Å).

Keywords: Rhodium; Cobalt; Organorhodoximes; Organocobaloximes.

(Schema 1) (Abkürzung: L–[Rh]–R; L = axiale Base, dmgH₂ = Dimethylglyoxim, R = Organoligand) bei breiter Variation von R synthetisiert sowie hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität untersucht worden. Für das Interesse an dieser Verbindungsklasse sind mehrere Gründe ausschlaggebend: Zum einen ist die Rh–C-Bindung stabiler als die Co–C-Bindung in den strukturanalogen Organocobaloximen [CoR(dmgH)₂L] (Abkürzung: L–[Co]–R), die als Vitamin-B₁₂-Modellverbindungen [2, 3] von besonderer Bedeutung sind. Zum anderen ermöglichen NMR-Untersu-

^{*} Prof. Dr. Dirk Steinborn



Schema 1

chungen von Organorhodoximen durch die drei verschiedenartigen Kerne (¹H, ¹³C, ¹⁰³Rh) mit einem Kernspin I =1/2, die elektronischen Verhältnisse in dem linearen Komplexfragment L-Rh-C umfassend zu studieren [4-6]. Darüber hinaus steht für P-Donatoren als axiale Basen (z.B. L = PPh₃) mit der Kopplungskonstanten ${}^{1}J_{Rh,P}$ eine geeignete Messgröße für den (NMR) trans-Einfluss des Organoliganden R zur Verfügung [7]. Somit bieten Rhodoxime mit heteroatomfunktionalisierten Organoliganden gute Möglichkeiten, den Heteroatomeinfluss auf Struktur, Stabilität und Reaktivität zu studieren [8, 9], der in ω -heteroatomfunktionalisierten Alkylliganden des einfachsten Typs, $-|(CH_2)_n - Y (Y - \text{Heteroatom/-gruppe})|$, besonders ausgeprägt ist. Alkylrhodoxime vom Typ L-[Rh]- $(CH_2)_n$ -Y sind bislang mit n = 1 (L = py, Y = Cl [4, 10]; $L = PPh_3$, Y = Cl, Br, F, SPh, OMe, SiMe₃ [7, 11, 12]), n = 2 (L = PPh₃, Y = OMe [13]), n = 3 (L = PPh₃, Y = Cl, F [12, 13]) und n = 5 (L = PPh₃, Y = Br [13]) beschrieben worden. Versuche, einen 2-Fluorethylkomplex (n = 2, $L = PPh_3$, Y = F) zu synthetisieren, scheiterten und führten unerwartet via Aktivierung der C-F-Bindung zum ethylenverbrückten Zweikernkomplex Ph₃P-[Rh]-CH₂-CH₂-[Rh]-PPh₃ [12]. Das veranlasste uns, 2-funktionalisierte Ethylrhodoxime L-[Rh]-CH2-CH2-Y herzustellen, darunter solche, bei denen Y eine ausgeprägte Abspaltungstendenz aufweist. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Charakterisierung von 2-Hydroxyethylrhodoximen (Y = OH) sowie deren Umsetzung zu 2-Silyloxy- $(Y = OSiMe_3)$ und 2-Acetoxyethylderivaten (Y = OAc). Zu Vergleichszwecken ist der entsprechende 2-Hydroxyethylcobaloxim-Komplex in die Untersuchungen einbezogen worden. Teile der vorliegenden Arbeit sind in einem Konferenzbeitrag vorab publiziert worden [14].

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese

Ph₃P-[Rh]⁻ und py-[Co]⁻ sind durch Reduktion von Ph₃P-[Rh]-Cl bzw. py-[Co]-Cl mit Natriumborhydrid in methanolischer Kalilauge erhalten worden [1, 15, 16]. Sie setzen sich mit BrCH₂CH₂OH in einer nucleophilen Substitutionsreaktion, die im weiteren Sinne auch als oxidative Additionsreaktion zu klassifizieren ist, zu den 2-Hydroxyethylrhodoxim- und -cobaloximkomplexen L-[M]-CH₂CH₂OH (M = Rh, L = PPh₃, 1; M = Co, L = py, **2**) um (Schema 2). Der entsprechende Rhodoximkomplex **3** mit Pyridin als axialer Base ist durch Umsetzung von H₂O-[Rh]⁻ (hergestellt durch Reduktion von H[RhCl₂(dmgH)₂] mit NaBH₄ in KOH/MeOH [1]) mit 2-





Schema 3

Bromethanol zu $H_2O-[Rh]-CH_2CH_2OH$ und anschließender Ligandsubstitution erhalten worden (Schema 2). Die Zusammensetzung der Zwischenverbindungen ist nicht genau bekannt: Anstelle von Wasser als axialer Base könnte auch Methanol koordiniert sein, obwohl die Synthese von Organorhodoximen auf diesem Wege ohne Pyridinzugabe zu Aquakomplexen $H_2O-[Rh]-R$ führt [1, 17]. Die Komplexe 1–3 sind in guten Ausbeuten (60–66 %) als gelbe (1, 3) bzw. rotbraune (2) luftstabile mikrokristalline Verbindungen isoliert worden. Ihre Konstitution ergibt sich aus NMR-spektroskopischen und im Falle von 1 auch aus kristallographischen Untersuchungen.

Die Rh-C-Bindung in den 2-Hydroxyethylrhodoximen 1 und 3 erwies sich als hinreichend stabil, so dass sie als Ausgangsverbindungen zur Synthese weiterer 2-funktionalisierter Ethylrhodoxime eingesetzt werden konnten (Schema 3). So führte die Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)amin in Acetonitril als Lösungsmittel in Ausbeuten um 2-(Trimethylsilyloxy)ethylrhodoximen 70 %zu den $L-[Rh]-CH_2CH_2OSiMe_3$ mit Triphenylphosphan (L = PPh_3 , 4) bzw. Pyridin (L = py, 5) als axialer Base. Die Reaktion von Ph₃P-[Rh]-CH₂CH₂OH (1) mit Acetanhydrid in Methylenchlorid ergab in 55 %-iger Ausbeute den 2-(Acetoxy)ethylkomplex $Ph_3P-[Rh]-CH_2CH_2OAc$ (6). Die Komplexe 4-6 bilden feine gelbe Kristalle, die über längere Zeit an der Luft stabil sind. Ihre Konstitution ergibt sich zweifelsfrei aus den Ergebnissen von NMRspektroskopischen und im Falle von 5 auch aus kristallographischen Untersuchungen.

2.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der 2-*O*-funktionalisierten Ethylrhodoxime und -cobaloxime 1-6 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Protonenresonanzen der Ethylengruppe (L-[M]-CH₂-CH₂-OX; M = Rh, Co, X = H, Ac, SiMe₃) liegen zwischen 1.22 und 1.66 ppm für

	М	L	Х	$ \begin{aligned} \delta_{\mathrm{C}} &: \alpha \text{-} C\mathrm{H}_2 \\ ({}^1J_{\mathrm{Rh},\mathrm{C}}/{}^2J_{\mathrm{P},\mathrm{C}}) \end{aligned} $	$δ_C$: β- C H ₂	δ_{H} : α -CH ₂	$\delta_{\mathrm{H}}: \beta\text{-}CH_2$	$\delta_{ m P} \ (^1 J_{ m Rh,P})$
1	Rh	PPh ₃	Н	35.4 (20.5/76.9)	64.1	1.39 ('ddt')	3.24 ('ddt')	9.1 (64.7)
4	Rh	PPh ₃	SiMe ₃	33.8 (20.0/73.4)	62.8	1.30 ('ddt')	3.17 ('dt')	9.2 (63.4)
6	Rh	PPh ₃	Ac	27.5 (20.1/77.8)	65.7	1.23 ('dt')	3.78 (m)	9.7 (67.1)
3	Rh	ру	Н	22.3 (23.7/-)	64.4	1.27 ('dt')	3.21 ('t')	
5	Rh	ру	SiMe ₃	21.6 (23.5/-)	63.5	1.22 (m)	3.40 (m)	
2	Со	ру	Н	b)	65.3	1.66 ('t')	2.99 ('t')	

Tabelle 1 Ausgewählte NMR-spektroskopische Parameter (δ in ppm, *J* in Hz) für 2-funktionalisierte Ethylrhodoxime und -cobaloxime L-[M]-CH₂CH₂OX.

^{a)} In Klammern ist das Aufspaltungsmuster angegeben. b) Nicht beobachtet, siehe Text.

die α -CH₂-Gruppe und zwischen 2.99 und 3.78 ppm für die β -CH₂-Gruppe. Sie bilden AA'BB'- bzw. AA'XX'-Spinsysteme [18], die für M = Rh mit dem Metall (¹⁰³Rh: I = 1/2, 100 %) und für L = PPh₃ auch mit dem Phosphor (³¹P: I = 1/2, 100 %) gekoppelt sind. In allen Spektren (außer für 5 und 6) wird für beide CH₂-Gruppen ein Pseudotriplett ('t') bzw. ein (doppelt) dublettiertes Pseudotriplett ('dt', 'ddt') beobachtet, wenn Kopplung mit dem ¹⁰³Rh- und/ oder dem ³¹P-Kern auftritt. Damit täuscht der Habitus der Spektren einen einfacheren Spektrentyp vor.

In den ¹³C-NMR-Spektren sind die Resonanzen der β-C-Atome sehr lagekonstant (δ 62.8–65.7) und werden somit nur wenig von X (H, Ac, SiMe₃) und von L-[M] (Ph₃P-[Rh], py-[Rh], py-[Co]) beeinflusst. Die Resonanzen der α -C-Atome der Organorhodoxime mit L = PPh₃ als axialer Base sind gegenüber denen mit L = py als axialer Base um 13.1 ppm (X = H; 1 vs. 3) bzw. um 12.2 ppm (X = SiMe₃; 4 vs. 5) zu tieferem Feld verschoben. Die Resonanz des α -C-Atoms im 2-Hydroxyethylcobaloxim 2 ist infolge Signalverbreiterung bedingt durch das elektrische Quadrupolmoment von ⁵⁹Co ($Q = 0.4 \times 10^{-28} \text{ m}^2$; I = 7/2; 100 % [19]) nicht zu beobachten [20]. Die Rhodoxime haben Kopplungskonstanten ${}^{1}J_{Rh,C}$ (20.0–23.7 Hz; 1, 3–6) und ${}^{2}J_{P,C}$ (73.4–77.8 Hz; 1, 4, 6), die denen in anderen Organorhodoximen entsprechen [7]. In den ${}^{1}J_{Rh,P}$ -Kopplungskonstanten treten nur geringe Unterschiede auf: $63.4 \text{ Hz} (X = \text{SiMe}_3, 4) < 64.7 \text{ Hz} (X = \text{H}, 1) < 67.1 \text{ Hz}$ (X = Ac, 6). Da die Größe dieser Kopplungskonstanten nun aber den (NMR)-trans-Einfluss des Organoliganden [7] widerspiegelt, ist gezeigt, dass dieser durch den Substituenten X in CH₂CH₂OX nur wenig beeinflusst wird, ebenso wie das für Substituenten X in 2-funktionalisierten Vinylrhodoximen Ph₃P-[Rh]-CH=CHX der Fall ist [8].

2.3 Strukturelle Untersuchungen

Zugabe von Pentan und Diethylether zu Lösungen der Komplexe 1 und 5 in Chloroform führte zur Abscheidung von Einkristallen der Zusammensetzung [Rh(CH₂CH₂OH)(dmgH)₂(PPh₃)]·CHCl₃·1/2H₂O

Tabelle 2Ausgewählte Atomabstände (in Å) und Bindungswinkel(in °) von $Ph_3P-[Rh]-CH_2CH_2OH$ im Kristall von $1 \cdot CHCl_3 \cdot 1/2H_2O$.

Rh-P Rh-C9 C9-C10 C10-O5 C9-Rh-P Rh-C9-C10 C9-C10-O5	2.466(1) 2.116(2) 1.496(4) 1.440(3) 178.10(9) 119.9(2) 111.0(3)	$\begin{array}{c} Rh-N_{dmgH}\\ N-O_{dmgH}\\ O1\cdotsO3\\ O2\cdotsO4\\ N1-Rh-N2\\ N1-Rh-N3\\ N2-Rh-N4 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1.971(2) - 1.992(2) \\ 1.335(3) - 1.390(3) \\ 2.663(3) \\ 2.697(3) \\ 79.01(9) \\ 100.14(9) \\ 101.31(9) \end{array}$
C9-C10-O5	111.0(3)	N2-Rh-N4 N3-Rh-N4	101.31(9) 78.83(9)

 $(1 \cdot CHCl_3 \cdot 1/2H_2O)$ bzw. py-[Rh]-CH₂CH₂OSiMe₃ (5). Die aus Röntgeneinkristallstrukturanalysen erhaltenen Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Moleküle von Ph₃P-[Rh]-CH₂CH₂OH sind im Kristall über O-H···O-Wasserstoffbrücken verbunden: Die Hydroxylgruppe (O5-H) des Organoliganden fungiert als H-Donor und ein Sauerstoffatom (O2') eines dmgH-Liganden eines Nachbarmoleküls als H-Akzeptor (O5…O2' 2.797(3) Å, O5-H-O2' 167(4)°). Darüber hinaus könnte das Solvatwasser (H₂O; O6) noch eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom (O5) des 2-Hydroxyethylliganden ausbilden (O5…O6 2.702(7) Å). py-[Rh]-CH₂CH₂OSiMe₃ (5) kristallisiert in isolierten Molekülen ohne ungewöhnliche intermolekulare Wechselwirkungen zwischen ihnen (kleinster intermolekularer Abstand zwischen Nichtwasserstoffatomen: > 3.1 Å). Die asymmetrische Einheit enthält 2 symmetrieunabhängige Moleküle.

In beiden Komplexen 1 und 5 sind die Rhodiumatome verzerrt oktaedrisch koordiniert mit dem Triphenylphosphan- und dem Organoliganden in gegenseitiger *trans*-Anordnung. In Komplex 1 sind die beiden dmgH-Liganden in Richtung des Organoliganden abgewinkelt, so dass das Rhodium aus der N₄-Ebene in Richtung zum Phosphor heraustritt ($d(Rh-N_4) = 0.1101(2)$ Å). In Komplex 5 liegt das Rhodiumatom nahezu in der Ebene der vier Stickstoffatome ($d(Rh-N_4)$: 0.0272(3) Å, 5a; 0.0296(3) Å, 5b).

Tabelle 3 Ausgewählte Atomabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) von $py-[Rh]-CH_2CH_2OSiMe_3$ (5) für die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle **5a** und **5b**.

Molekül 5a		Molekül 5b	
Rh1-N5	2.200(3)	Rh2-N10	2.225(3)
Rh1-C9	2.099(4)	Rh2-C27	2.093(4)
C9-C10	1.496(6)	C27-C28	1.504(6)
C10-O5	1.446(5)	C28-O10	1.444(5)
O5-Si1	1.646(3)	O10-Si2	1.644(3)
Sil-C	1.864(4) - 1.871(6)	Si2-C	1.857(5) - 1.868(6)
Rh1-N _{dmgH}	1.979(3) - 1.991(3)	Rh2-N _{dmgH}	1.974(3) - 1.995(3)
N-O _{dmgH}	1.322(5) - 1.376(5)	N-O _{dmgH}	1.322(4) - 1.378(4)
0103	2.707(4)	O6…O8	2.668(8)
O2…O4	2.675(4)	O7…O9	2.726(4)
N5-Rh1-C9	177.5(1)	N10-Rh2-C27	176.3(1)
Rh1-C9-C10	115.4(3)	Rh2-C27-C28	119.0(3)
C9-C10-O5	112.5(4)	C27-C28-O10	111.1(4)
C10-O5-Si1	122.0(3)	C28-O10-Si2	124.1(3)
O5-Si1-C	105.9(2)-110.6(2)	O10-Si2-C	104.6(2)-112.0(2)
C-Sil-C	109.2(2)-111.1(3)	C-Si2-C	108.6(3)-112.4(3)
N1-Rh1-N2	78.7(1)	N6-Rh2-N7	78.8(1)
N1-Rh1-N3	101.3(2)	N6-Rh2-N8	100.6(1)
N2-Rh1-N4	101.1(1)	N7-Rh2-N9	101.5(1)
N3-Rh1-N4	79.0(2)	N8-Rh2-N9	79.1(1)



Abb. 1 Molekülstruktur von $Ph_3P-[Rh]-CH_2CH_2OH$ im Kristall von $1 \cdot CHCl_3 \cdot 1/2H_2O$. Schwingungsellipsoide sind für 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Der Torsionswinkel Rh-C9-C10-O5 $(-174.3(2)^{\circ})$ im Komplex 1 weist aus, dass der 2-Hydroxyethylligand in der gestaffelten (antiperiplanaren) Konformation vorliegt. Das trifft auch für ein Molekül (**5a**) des 2-(Trimethylsilyloxy)ethyl-Komplexes zu: Der Torsionswinkel Rh1-C9-C10-O5 beträgt $-176.7(3)^{\circ}$. Im anderen Molekül (**5b**) weist der Organoligand angenähert eine windschiefe (synclinale) Konformation auf (Rh2-C27-C28-O10 79.4(5)^{\circ}). Die relativ hohe Abweichung von fast 20° von der





Abb. 2 Strukturen der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle py–[Rh]–CH₂CH₂OSiMe₃ (**5a/5b**) im Kristall. Schwingungsellipsoide sind für 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

idealen synclinalen Konformation hat offensichtlich sterische Gründe: Bei der vorliegenden Konformation beträgt der nichtbindende C···C-Abstand zwischen zwei Methylgruppen (C22 vom dmgH-Liganden und C31 vom Trimethylsilylsubstituenten) nur 3.952(8) Å, entspricht also gerade der Summe der van der Waals-Radien zweier Methylgruppen ($r_{CH3} =$ 2.00 Å [21]). Eine ideale synclinale Konformation (Rh2-C27-C28-O10 60°) würde (bei sonst unveränderter Molekülstruktur) diesen Abstand auf ca. 3 Å verringern. Die unterschiedliche Konformation des 2-(Trimethylsilyloxy)-



Abb. 3 Molekülstruktur von $[{Rh(dmgH)_2(H_2O)(PPh_3)}_2]$ ·4dmf (7) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Lösungsmittelmoleküle sowie C-gebundene Wasserstoffatome nicht gezeichnet. Schwingungsellipsoide sind für 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

ethyl-Liganden (antiperiplanar vs. synclinal) ist der einzige charakteristische Unterschied zwischen den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen **5a** und **5b** im Kristall.

2.4 Synthese und Struktur eines "Hydroxyrhodoxims"

Lässt man eine Lösung von Ph₃P-[Rh]-CH₂CH₂OH (1) in N,N-Dimethylformamid (dmf) mehrere Wochen bei Raumtemperatur stehen, verdunstet das Lösungsmittel allmählich und aus der konzentrierten Lösung scheiden sich tiefrote gut ausgebildete Kristalle eines Hydroxyrhodoximkomplexes, "Ph₃P-[Rh]-OH", ab. Nach den Ergebnissen einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse liegt im Kristall ein zentrosymmetrisches Dimer der Zusammensetzung [{Rh(dmg)(dmgH)(H₂O)(PPh₃)}₂]·4dmf (7) vor, das in Abbildung 3 dargestellt ist. Ausgewählte Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Es bestehen keine ungewöhnlichen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Dimeren und den in den Kristallen eingelagerten dmf-Molekülen (kleinster intermolekularer Abstand zwischen Nichtwasserstoffatomen: > 3.2 Å).

Das Rhodiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Axiale Liganden sind PPh₃ und H_2O . Von den zwei Dimethylglyoximato-Liganden ist einer zweifach deprotoniert, so dass in der Äquatorebene nur eine intramolekulare

Tabelle 4Ausgewählte Atomabstände (in Å) und Bindungswinkel(in °) von $[{Rh(dmgH)_2(H_2O)(PPh_3)}_2] \cdot 4dmf$ (7).

Rh-P	2.302(2)	N2-O2	1.332(6)
Rh-O5	2.908(4)	N3-O3	1.368(6)
Rh-N1	2.026(5)	N4-O4	1.321(6)
Rh-N2	2.086(5)	O2…O4	3.495(6)
Rh-N3	2.012(5)	O1…O3	2.447(6)
Rh-N4	2.080(5)	O5…O2′ ^{a)}	2.576(6)
N1-01	1.359(6)	O5…O4′	2.565(6)
O5-Rh-P	177.3(1)	Rh-N1-O1	121.6(4)
N1-Rh-N2	77.5(2)	Rh-N2-O2	127.1(3)
N1-Rh-N3	94.7(2)	Rh-N3-O3	121.1(4)
N2-Rh-N4	109.4(2)	Rh-N4-O4	127.1(3)
N3-Rh-N4	78.2(2)	04-05'-02	85.7(2)
Rh-O5-O4'	127.5(2)	N4-O4-O5'	111.6(3)
Rh-O5-O2'	124.9(2)	N2-O2-O5'	115.6(3)

^{a)} Symmetrieäquivalente Atome (1-x, -y, 1-z) sind gestrichen dargestellt.

O-H…O-Brücke ausgebildet wird, wie sie in Rhodoximen normalerweise gefunden wird (Strukturtyp A, Schema 4). Die anderen beiden O-Atome von dmgH⁻ bzw. dmg²⁻ fungieren als H-Akzeptoren und bilden jeweils eine (intermolekulare) O···H'-O'-Brücke zum H'2O'-Liganden des anderen Moleküls aus (Strukturtyp B, Schema 4). Diese Dimerbildung über insgesamt vier intermolekulare H-Brücken bewirkt, dass der Winkel N1-Rh-N3 (94.7(2)°) deutlich kleiner als der gegenüberliegende Winkel N2-Rh-N4 (109.4(2)°) ist und der O···O-Abstand in der intramolekularen Wasserstoffbrücke O1-H···O3 (O1···O3 2.447(6) Å) deutlich kürzer als der zwischen den beiden gegenüberliegenden Sauerstoffatomen (O2…O4 3.495(6) A) ist. Das Ausmaß der Verzerrung des äquatorialen pseudomakrocyclischen Bis(dimethylglyoximato)-Liganden im Komplex 7 wird deutlich, wenn man mit den entsprechenden Werten in einfachen einkernigen Organorhodoximen L-[Rh]-R vergleicht (Median (unteres/oberes Quartil): N-Rh-N 101.2° $(100.8/101.8^{\circ}); O \sim O 2.672 \text{ Å} (2.649/2.694 \text{ Å}), n = 30; n - 30; n$ Werteumfang). Die Strukturverzerrungen betreffen aber nicht die Winkel N1-Rh-N2 (77.5(2)°) und N3-Rh-N4 (78.2(2)°), die den "Biss" des dmgH⁻- bzw. dmg²⁻-Liganden widerspiegeln, wie der Vergleich mit den entsprechenden Winkeln in einfachen Organorhodoximen zeigt $(N-Rh-N 78.7^{\circ} (78.4/78.9^{\circ}), n = 30)$. Die O···O-Abstände in den O-H…O-Brücken in Komplex 7 (intramolekular: O1...O3 2.447(6) A; intermolekular: O5...O2' 2.576(6) A, O5…O4' 2.565(6) Å) sind alle deutlich kürzer als die in einfachen Rhodoximen (siehe oben) und lassen auf sehr starke Wasserstoffbrücken schließen.

In Ph₃P–[Rh]–CH=CH–CHMe₂OH bildet die Hydroxogruppe zwei Wasserstoffbrücken zu einem dmgH-Liganden aus, indem sie als H-Donor *und* als H-Akzeptor fungiert (Strukturtyp C, Schema 4) [22]. Die strukturellen Merkmale dieser beiden H-Brücken (O···O 2.519(6)/ 2.521(6) Å) sowie die O···O-Abstände (3.638(5)/ 2.457(4) Å¹) und N–Rh–N-Winkel (112.0(2)/95.0(2)°¹)

¹⁾ Der zuerst genannte Wert bezieht sich auf den dmgH-Liganden vom Strukturtyp C (Schema 4) und der zuletzt genannte auf den gegenüberliegenden dmgH-Liganden vom Strukturtyp A.





der beiden dmgH-Liganden sind denen in Komplex 7 sehr ähnlich. Kristalle von H[RhCl₂(dmgH)₂] sind aus Molekülen [RhCl₂(dmgH)(dmgH₂)] aufgebaut, die über intermolekulare O–H···O-Brücken verknüpft sind [23], deren O···O-Abstand (2.54 Å) denen in den intermolekularen H-Brücken in Komplex 7 entspricht. Im Kaliumsalz K₂[RhCl₂(dmgH)(dmg)]·2H₂O sind ähnliche Verzerrungen des pseudomakrocyclischen Bis(dimethylglyoximato)-Liganden zu finden wie in Komplex 7: O···O dmgH⁻/ dmg^{2–}: 2.48(2)/3.22(2) Å; N–Rh–N dmgH⁻/dmg^{2–}: 96.6(9)/106.9(9)° [24].

Die Bindungslänge Rh–O5 in Komplex 7 ist deutlich länger als die im Diaquakomplex [Rh(dmgH)₂(H₂O)₂]ClO₄ (8) [25] (2.908(4) vs. 2.031(1) Å), was auf den hohen *trans*-Einfluss von Triphenylphosphan [26] und die unterschiedliche Ladung beider Komplexe zurückgeführt werden kann. Der geringe *trans*-Einfluss von Wasser kommt in einer relativ kurzen Rh–P-Bindungslänge (2.302(2) Å) zum Ausdruck, die noch kürzer als die in Ph₃P–[Rh]–Cl (Rh–P 2.327(1) Å [27]) ist. Durch den hohen *trans*-Einfluss von Organoliganden sind die Rh–P-Bindungslängen in Organorhodoximen Ph₃P–[Rh]–R deutlich länger (Median 2.485 Å, unteres/oberes Quartil 2.447/2.492 Å; n = 10).

Es ist noch nicht untersucht worden, ob die Umwandlung des 2-Hydroxyethylrhodoxim-Komplexes 1 in den "Hydroxyrhodoxim"-Komplex 7 als heterolytische Fragmentierung [28, 29] aufzufassen ist oder nicht. Inwieweit die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten 2-*O*-funktionalisierten Ethylrhodoxime geeignete Ausgangskomplexe zur Synthese von anderen 2-heteroatomfunktionalisierten Organorhodoxime sind, ist Gegenstand von laufenden Untersuchungen.

3 Experimenteller Teil

Operationen mit Rhodium(I)- und Cobalt(I)-Komplexen sind unter Argon als Schutzgas unter Verwendung der Schlenk-Technik ausgeführt worden. Lösungsmittel sind nach den Standardmethoden vorgetrocknet worden. Methanol ist vor dem Gebrauch von NaBH₄/Eisenphthalocyanin abdestilliert worden. Die NMR-Spek-

tren sind an einem Gemini 200 bzw. Gemini 2000 (Varian) bei Raumtemperatur aufgenommen worden. Als Referenz für die ¹Hund ¹³C-NMR-Spektren dienten die Restprotonen vom Lösungsmittel bzw. die Lösungsmittelsignale selbst. Die 31P-chemischen Verschiebungen sind auf H₃PO₄ (85 %, extern) bezogen. Die Linienabstände in Pseudotripletts ('t'), dublettierten Pseudotripletts ('dt') und doppelt dublettierten Pseudotripletts ('ddt') der Ethylenprotonen M-CH2-CH2-OX (AA'BB'- bzw. AA'XX'-Spinsysteme, z.T. noch gekoppelt mit ¹⁰³Rh und/oder ³¹P) sind mit "N" bezeichnet und wurden wie Kopplungskonstanten in entsprechenden Multipletts erster Ordnung vermessen. $[RhCl(dmgH)_2(PPh_3)]$ $(Ph_3P-[Rh]-Cl)$ [30], $[CoCl(dmgH)_2(py)]$ (py-[Co]-Cl) [31] und H[RhCl₂(dmgH)₂] [32] sind nach Literaturangaben hergestellt worden.

Synthese von $[Rh(CH_2CH_2OH)(dmgH)_2(PPh_3)]$ $(Ph_3P-[Rh]-CH_2CH_2OH)$ (1)

Zu einer Lösung von Ph₃P-[Rh]-Cl (820 mg, 1.3 mmol) in methanolischer KOH (100 ml, 0.15 M) wird unter Rühren eine Lösung von NaBH₄ (75 mg, 2.0 mmol) in methanolischer KOH (25 ml, 0.15 M) getropft. Nach 2 Stunden wird zu der tief violetten Lösung von gebildetem Ph₃P-[Rh]⁻ langsam eine Lösung von BrCH₂CH₂OH (325 mg, 2.6 mmol) in MeOH (20 ml) zugetropft. Ein Farbumschlag nach gelb, der innerhalb von 15-30 min erfolgt, zeigt die Bildung von Ph3P-[Rh]-CH2CH2OH an. Nach einer weiteren halben Stunde wird die Reaktionsmischung mit Wasser (100 ml) versetzt und durch Zugabe von Trockeneis neutralisiert (pH 7-8). Der dabei gebildete Niederschlag von $Ph_3P-[Rh]-CH_2CH_2OH$ wird abfiltriert, mit Diethylether (5 × 10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 535 mg (64 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.39 ('ddt', N = 6.5/2.5/6.5 Hz, 2H, α-CH₂), 1.87 (d, ⁵J_{P,H} = 2.1 Hz, 12H, CH₃), 3.24 ('ddt', N = 5.7/1.1/7.5 Hz, 2H, β-CH₂), 7.33 (m, 15H, C₆H₅). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 11.5 (s, CH₃), 35.4 (dd, ²J_{P,C} = 76.9 Hz, ¹J_{Rh,C} = 20.5, α-CH₂), 64.1 (d, ³J_{P,C} = 2.9 Hz, β-CH₂), 128.3 (d, ³J_{P,C} = 9.1 Hz, m-C), 130.1 (d, ¹J_{P,C} = 30.3 Hz, *i*-C), 130.1 (d, ⁴J_{P,C} = 2.1 Hz, *p*-C), 133.5 (d, ²J_{P,C} = 10.4 Hz, *o*-C), 149.5 (s, C=N). ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ 9.1 (d, ¹J_{Rh,P} = 64.7 Hz).

Synthese von $[Co(CH_2CH_2OH)(dmgH)_2(py)]$ $(py-[Co]-CH_2CH_2OH)$ (2)

Zu py-[Co]-Cl (525 mg, 1.3 mmol) in methanolischer KOH (100 ml, 0.15 M) wird unter Rühren eine Lösung von NaBH₄ (75 mg, 2.0 mmol) in methanolischer KOH (25 ml, 0.15 M) getropft. Nach 2 Stunden wird der tief grünen Lösung von gebildetem py-[Co]- langsam eine Lösung von BrCH2CH2OH (325 mg, 2.6 mmol) in MeOH (20 ml) zugetropft. Ein Farbumschlag nach rot-orange, der innerhalb von 30 min erfolgt, zeigt die Bildung von py-[Co]-CH2CH2OH an. Nach einer weiteren halben Stunde wird die Reaktionsmischung mit Wasser (100 ml) versetzt und durch Zugabe von Trockeneis neutralisiert (pH 7-8). Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Methylenchlorid (3 \times 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Na₂SO₄) und auf 30-40 ml im Vakuum eingeengt. Bei Zugabe von Diethylether (40-50 ml) fällt py-[Co]-CH2CH2OH als rotbraune mikrokristalline Verbindung aus, die abfiltriert, mit Diethylether $(3 \times 10 \text{ ml})$ gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 320 mg (60 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.66 ('t', N = 6.4 Hz, 2H, α-CH₂), 2.11 (s, 12H, CH₃), 2.99 ('t', N = 6.5 Hz, 2H, β-CH₂), 7.31 (m, 2H, 3-CH), 7.71 (m, 1H, 4-CH), 8.53 (d, ${}^{3}J_{H,H} = 5.1$ Hz, 2H, 2-CH). ¹³C-NMR (50 MHz,

Verbindung	$1 \cdot CHCl_3 \cdot 1/2H_2O$	5	7
Formel	C ₂₉ H ₃₅ Cl ₃ N ₄ O ₅₅ PRh	C ₁₈ H ₃₂ N ₅ O ₅ RhSi	C ₃₂ H ₄₄ N ₆ O ₇ PRh
M_r	767.84	529.49	758.61
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a, b, c/Å	10.232(2), 11.346(2), 16.392(4)	9.506(2), 42.842(7), 11.850(2)	14.746(3), 10.544(2), 22.107(3)
$\alpha, \beta, \gamma/^{\circ}$	73.30(3), 85.41(3), 66.47(2)	90, 97.27(2), 90	90, 93.26(2), 90
V/Å ³	1669.8(6)	4787(1)	3431.4(9)
Ζ	2	8	4
$D_{\rm ber}/\rm g\ cm^{-3}$	1.527	1.469	1.468
μ/mm^{-1}	0.844	0.800	0.599
F(000)	784	2192	1576
Messbereich $\theta/^{\circ}$	2.09-25.95	1.80-24.07	2.14-25.96
Reflexe, gemessen	12958	18498	19947
Reflexe, unabhängig	$6003 (R_{int} = 0.0432)$	$6822 (R_{int} = 0.0371)$	$6595 (R_{int} = 0.0577)$
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5199	5695	5061
Daten / Restraints / Parameter	6003 / 0 / 555	6822 / 0 / 655	6595 / 0 / 548
Goodness-of-fit on F^2	1.036	1.117	1.157
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0299, 0.0730	0.0305, 0.0771	0.0572, 0.1364
R1, wR2 (alle Daten)	0.0372, 0.0777	0.0449, 0.0959	0.0798, 0.1441
Restelektronendichte min, max/e $Å^{-3}$	-0.586, 0.664	-0.637, 0.556	-0.670, 1.057

Tabelle 5	Kristalldaten sowie A	angaben zur Struk	turbestimmung von 1	\cdot CHCl ₃ \cdot 1/2H ₂ O, 5 und 7
-----------	-----------------------	-------------------	----------------------------	------------------------------------------------------------------------------

CDCl₃): δ 12.1 (s, CH₃), 65.3 (s, β -CH₂), 125.3 (s, 3-C_{py}), 137.6 (s, 4-C_{py}), 149.8 (s, 2-C_{py}), 150.0 (s, C=N). α -C-Atom infolge Signalverbreiterung nicht gefunden.

Synthese von $[Rh(CH_2CH_2OH)(dmgH)_2(py)]$ $(py-[Rh]-CH_2CH_2OH)$ (3)

Zu H[RhCl₂(dmgH)₂] (527 mg, 1.3 mmol) in methanolischer KOH (100 ml, 0.15 M) wird unter Rühren eine Lösung von NaBH₄ (75 mg, 2.0 mmol) in methanolischer KOH (25 ml, 0.15 M) getropft, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt und der reduzierte Rhodium(I)-Komplex als schwarzer Niederschlag abscheidet. Nach 2 Stunden wird langsam eine Lösung von BrCH₂CH₂OH (325 mg, 2.6 mmol) in MeOH (20 ml) zugetropft und über Nacht gerührt. Nunmehr wird Pyridin (103 mg, 1.3 mmol) in Methanol (20 ml) zugegeben. Nach einer halben Stunde gibt man Wasser (100 ml) zu und neutralisiert mit Trockeneis (pH 7–8). Aufarbeitung wie für Komplex **2** beschrieben ergibt py–[Rh]–CH₂CH₂OH als gelbe mikrokristalline Verbindung. Ausbeute: 390 mg (66 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.27 ('dt', N = 2.9/6.9 Hz, 2H, α-CH₂), 2.10 (s, 12H, CH₃), 3.21 ('t', N = 7.0 Hz, 2H, β-CH₂), 7.29 (m, 2H, 3-CH), 7.70 (m, 1H, 4-CH), 8.40 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 2H, 2-CH). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 11.9 (s, CH₃), 22.3 (d, ¹J_{Rh,C} = 23.7, α-CH₂), 64.4 (s, β-CH₂), 125.6 (s, 3-C_{py}), 137.8 (s, 4-C_{py}), 149.3 (s, 2-C_{py}), 150.1 (s, C=N).

Synthese von $[Rh(CH_2CH_2OSiMe_3)(dmgH)_2L]$ $(L-[Rh]-CH_2CH_2OSiMe_3)$ $(L = PPh_3, 4;$ L = py, 5)

Zu $(Me_3Si)_2NH$ (71 mg, 0.44 mmol) in Acetonitril (10 ml) wird langsam eine Lösung von L–[Rh]–CH₂CH₂OH (0.44 mmol) in Acetonitril (10 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage bei 45 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in Methylenchlorid (10 ml) aufgenommen. Bei der Zugabe von Diethylether (15–20 ml) bei –40 °C fällt ein gelber mikrokristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Diethylether gewaschen (3 × 10 ml) und im Vakuum getrocknet wird.

4 (L = PPh₃): Ausbeute: 220 mg (70 %).

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ 0.06 (s, 9H, CH_{3, SiMe3}), 1.30 ('ddt', N = 2.4/6.7/6.6 Hz, 2H, α-CH₂), 1.87 (d, ⁵J_{P,H} = 1.8 Hz, 12H, CH_{3, dmgH}), 3.17

('dt', N = 7.2/7.2 Hz, 2H, β -CH₂), 7.36 (m, 15H, C₆H₅). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 0.15 (s, CH_{3, SiMe3}), 11.6 (s, CH_{3, dmgH}), 33.8 (dd, ²J_{PC} = 73.4 Hz, ¹J_{Rh,C} = 20.0, α -CH₂), 62.8 (s, β -CH₂), 128.0 (d, ³J_{PC} = 8.9 Hz, *m*-C), 129.8 (d, ⁴J_{PC} = 2.2 Hz, *p*-C), 129.9 (d, ¹J_{PC} = 30.5 Hz, *i*-C), 133.3 (d, ²J_{PC} = 10.7 Hz, *o*-C), 148.6 (s, C=N). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₂Cl₂): δ 9.2 (d, ¹J_{Rh,P} = 63.4 Hz).

5 (L = py): Ausbeute: 165 mg (71 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 0.00 (s, 9H, CH_{3, SiMe3}), 1.22 (m, 2H, α -CH₂), 2.10 (s, 12H, CH_{3, dmgH}), 3.40 (m, 2H, β -CH₂), 7.29 (m, 2H, 3-CH), 7.33 (m, 1H, 4-CH), 8.44 (m, 2H, 2-CH). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ –0.16 (s, CH_{3, SiMe3}), 11.8 (s, CH_{3, dmgH}), 21.6 (d, ¹J_{Rh,C} = 23.5, α -CH₂), 63.5 (s, β -CH₂), 125.5 (s, 3-C_{py}), 137.6 (s, 4-C_{py}), 149.4 (s, 2-C_{py}), 149.6 (s, C=N).

Synthese von $[Rh(CH_2CH_2OAc)(dmgH)_2(PPh_3)]$ $(Ph_3P-[Rh]-CH_2CH_2OAc)$ (6)

Zu Acetanhydrid (103 mg, 1.01 mmol) und Pyridin (399 mg, 5.05 mmol) in Methylenchlorid (30 ml) wird bei -10 °C unter Rüh-Verlaufe einer Stunde eine Lösung ren im von Ph₃P-[Rh]-CH₂CH₂OH (500 mg, 0.78 mmol) in Methylenchlorid (25 ml) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei -10 °C wird Wasser (50 ml) zugesetzt und die wässrige Phase mit Methylenchlorid $(3 \times 10 \text{ ml})$ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Na₂SO₄) und auf 20 ml im Vakuum eingeengt. Bei der Zugabe von Ether (20-30 ml) fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Diethylether $(3 \times 10 \text{ ml})$ gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 293 mg (55 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.23 ('dt', N = 7.4/7.5 Hz, 2H, α-CH₂), 1.84 (d, ⁵J_{P,H} = 1.6 Hz, 12H, CH_{3, dmgH}), 1.87 (s, 3H, CH_{3, OAc}), 3.78 (m, 2H, β-CH₂), 7.30 (m, 15H, C₆H₅). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 11.4 (s, CH_{3, dmgH}), 21.1 (s, CH_{3, OAc}), 27.5 (dd, ²J_{P,C} = 77.8 Hz, ¹J_{Rh,C} = 20.1, α-CH₂), 65.7 (s, β-CH₂), 128.2 (d, ³J_{P,C} = 9.1 Hz, m-C), 129.6 (d, ¹J_{P,C} = 31.6 Hz, *i*-C), 130.1 (d, ⁴J_{P,C} = 2.1 Hz, *p*-C), 133.5 (d, ²J_{P,C} = 10.8 Hz, *o*-C), 149.2 (s, C=N), 171.0 (s, C=O). ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ 9.7 (d, ¹J_{Rh,P} = 67.1 Hz).

Röntgeneinkristallstrukturanalysen von 1·CHCl₃·1/2H₂O, 5 und 7

Einkristalle von $1 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ und **5** sind durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in Chloroform mit Pentan bzw. Diethylether erhalten worden. Beim langsamen Einengen einer Lö-

sung von 1 in Dimethylformamid hat sich Verbindung 7 in Form von tiefroten Kristallen abgeschieden, die zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Strukturuntersuchungen wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo-Kα-Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å) bei 220(2) K durchgeführt. Die Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Reflexintensitäten von 1·CHCl₃· $1/2H_2O$ (T_{min}/T_{max} : 0.757/0.933) und 7 (T_{min}/T_{max} : 0.897/0.952) wurden numerisch absorptionskorrigiert. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden (SHELXS-86/SHELXS-97) [33]. Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 in der vollen Matrix (SHELXL-93/SHELXL-97) [34]. Alle Nicht-Wasserstoffatome sind anisotrop und alle H-Atome isotrop verfeinert worden. Die Lagen der Wasserstoffatome des Lösungsmittels (dmf) in Komplex 7 sowie der Methylgruppen in Komplex 5 wurden aufgrund der Molekülgeometrie lokalisiert und nach dem "riding model" in die Verfeinerung einbezogen. Die Positionen aller anderen H-Atome sind aus der Differenzelektronendichtemappe erhalten worden. In 1. CHCl₃·1/2H₂O sind die H-Atome an O6 (1/2 H₂O) nicht gefunden und nicht in die Verfeinerung einbezogen worden. Das Chloroform ist fehlgeordnet (Cl2/Cl3). Die Strukturdaten (ohne Strukturfaktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Center hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-185186 (1·CHCl₃·1/2H₂O), CCDC-185187 (5) und CCDC-185188 (7) unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (UK); Fax: int. Code +(1223)336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.uk.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Den Firmen MERCK (Darmstadt) und DEGUSSA (Hanau) danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] J. H. Weber, G. N. Schrauzer, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 726.
- [2] G. N. Schrauzer, Angew. Chem. 1976, 88, 465; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976, 15, 417 und Angew. Chem. 1977, 89, 239; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1977, 16, 233.
- [3] L. Randaccio, Comments Inorg. Chem. 1999, 21, 327.
- [4] F. Asaro, G. Costa, R. Dreos, G. Pellizer, W. v. Philipsborn, J. Organomet. Chem. 1996, 513, 193.
- [5] M. Ludwig, L. Öhrström, D. Steinborn, Org. Magn. Reson. 1995, 33, 984.
- [6] L. Öhrström, Comments Inorg. Chem. 1996, 18, 305.
- [7] D. Steinborn, M. Ludwig, J. Organomet. Chem. 1993, 463, 65.
- [8] A. M. A. Aisa, F. W. Heinemann, D. Steinborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 1946.
- [9] D. Steinborn, L. Yang, A. M. A. Aisa, J. Organomet. Chem. 1996, 526, 43.

- [10] L. Randaccio, S. Geremia, R. Dreos-Garlatti, G. Tauzher, F. Asaro, G. Pellizer, *Inorg. Chim. Acta* 1992, 194, 1.
- [11] D. Steinborn, M. Rausch, C. Bruhn, J. Organomet. Chem. 1998, 561, 191.
- [12] M. Rausch, C. Bruhn, D. Steinborn, J. Organomet. Chem. 2001, 622, 172.
- [13] D. Steinborn, M. Rausch, C. Bruhn, H. Schmidt, D. Ströhl, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, 221.
- [14] J. Galinkina, C. Wagner, E. Rusanov, H. Schmidt, D. Steinborn, Monogr. Ser. Int. Conf. Coord. Chem. 2001, 5 (Challenges for Coordination Chemistry in the New Century), Slovak Technical University Press, Bratislava, S. 177.
- [15] T. Ramasami, J. H. Espenson, Inorg. Chem. 1980, 19, 1846.
- [16] J. Bulkowski, A. Cutler, D. Dolphin, R. B. Silverman, *Inorg. Synth.* 1980, 20, 127.
- [17] R. Dreos Garlatti, G. Tauzher, M. Blaschich, G. Costa, *Inorg. Chim. Acta* 1985, 105, 129.
- [18] H. Günther, Angew. Chem. 1972, 84, 907; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1972, 11, 861.
- [19] R. G. Kidd, Ann. Reports NMR Spectroscopy 1991, 23, 85.
- [20] F. Asaro, L. Liguori, G. Pellizer, Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 4981.
- [21] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin 1995.
- [22] F. W. Heinemann, A. M. A. Aisa, D. Steinborn, Z. Kristallogr. NCS 1996, 211, 837.
- [23] A. A. Dvorkin, Y. A. Simonov, A. V. Ablov, O. A. Bologa, T. I. Malinovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1974, 217, 833.
- [24] Y. A. Simonov, A. A. Dvorkin, L. A. Nemchinova, O. A. Bologa, T. I. Malinovskii *Koord. Khim.* 1981, 7, 125.
- [25] M. Moszner, F. Asaro, S. Geremia, G. Pellizer, C. Tavagnacco, *Inorg. Chim. Acta* 1997, 261, 161.
- [26] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* 1973, 10, 335.
- [27] F. A. Cotton, J. G. Norman, Jr., J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 80.
- [28] C. A. Grob, P. W. Schiess, Angew. Chem. 1967, 79, 1; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967, 6, 1.
- [29] C. A. Grob, Angew. Chem. 1969, 81, 543; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1969, 8, 535.
- [30] P. Powell, J. Chem. Soc. A 1969, 2418.
- [31] G. N. Schrauzer, Inorg. Synth. 1968, 11, 61.
- [32] F. P. Dwyer, R. S. Nyholm, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 1946, 78, 266.
- [33] G. M. Sheldrick, SHELXS-86/SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. Universität Göttingen 1990/ 1997.
- [34] G. M. Sheldrick, SHELXL-93/SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement. Universität Göttingen 1993/1997.