

**EIN- UND MEHRKERNIGE RHODIUM- UND
IRIDIUMKOMPLEXE MIT KONJUGIERTEN ORGANISCHEN
KETTEN ALS BRÜCKENLIGANDEN**



**UNTERSUCHUNGEN ZUM *TRANS*-EINFLUSS VON
HALOGENLIGANDEN IN QUADRATISCH-PLANAREN
RHODIUM(I)-KOMPLEXEN**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Berta Callejas-Gaspar
aus
Zaragoza (Spanien)

Würzburg 2002

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
DISKUSSION DER ERGEBNISSE	7
1. Synthese und Reaktivität von ein- und zweikernigen Alkynyl- und Vinylidenrhodium(I)-Komplexen	7
1.1. Darstellung von zweikernigen Alkynyl- und (Vinyliden)rhodium(I)-Komplexen ..	8
1.1.1. Synthese von <i>trans</i> -[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr ₃) ₂] (1) [Fe] = Ferrocenyl.....	11
1.1.2. Synthese von <i>trans</i> -[{ Rh(η ¹ -OS(O) ₂ CF ₃)(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }] (2) und <i>trans</i> -[{ RhF(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }] (3)	15
1.2. Reaktivität von <i>trans</i> -[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr ₃) ₂] (1) [Fe] = Ferrocenyl und <i>trans</i> -[{ RhF(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }] (3) gegenüber stannylierten Alkin- und Diinen.....	15
1.2.1. Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(=C=CH[Fe])(PiPr ₃) ₂ } ₂ (μ-C≡C-C≡C)] (4).....	16
1.2.2. Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[Rh(=C=CH[Fe])(C≡C-C≡CSnPh ₃)(PiPr ₃) ₂].....	17
1.2.3. Versuche zur Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(=C=CHR)(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,4-C ₆ H ₄ - (C≡C) ₂ }] (R = Ph, Ferrocenyl).....	18
1.2.4. Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(C≡CR)(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }], R= CH ₃ (5), Ph (6).....	19
1.2.4.1. Versuch zur alternativen Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(C≡CPh)(PiPr ₃) ₂ } ₂ - { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }] (6).....	21
1.2.5. Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(C≡CtBu)(PiPr ₃) ₂ } ₂ - { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }].....	22
1.3. Rhodiumassistierte C-C-Verknüpfungsreaktionen an zweikernigen Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen.....	23
1.3.1. Umsetzung von 4 , 5 und 6 mit Kohlenmonoxid; Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(CO)(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-(Z,Z)-C(=CH[Fe])(C≡C) ₂ C(=CH[Fe]) }] (7) und <i>trans</i> -[{ Rh(CO)(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-(Z,Z)-C(C≡CPh)=CHC ₆ H ₄ CH=C(C≡CPh) }] (8)....	24
1.3.2. Umsetzung von 4 , 5 und 6 mit 2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC.....	26

1.4.	Versuch zur Synthese eines dreikernigen Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexes.....	27
1.5.	Synthese und Reaktivität von ein- und zweikernigen Alkynyl(isocyanid)rhodium(I)-Komplexen.....	28
1.5.1.	Darstellung von <i>trans</i> -[Rh(OH)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (9).....	29
1.5.2.	Umsetzung von <i>trans</i> -[Rh(OH)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (9) mit PhC≡CSiMe ₃	31
1.5.3.	Synthese von einkernigen Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexen: Darstellung von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr ₃) ₂] [R = 2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ (10), C ₆ H ₁₁ (11), <i>t</i> Bu (12)].....	32
1.5.3.1.	Reaktivität von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (10) gegenüber Säuren.....	37
1.5.3.1.1.	Reaktivität von <i>trans</i> -[Rh(η ¹ -FBF ₃)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (13) gegenüber Aceton und Wasser.....	44
1.5.3.1.2.	Umsetzung des Komplexes <i>trans</i> -[Rh(O=CMe ₂)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)-(PiPr ₃) ₂]BF ₄ (15) mit PhC≡CH.....	45
1.5.3.2.	Reaktivität von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr ₃) ₂] [R = 2,6-Xylyl (10), C ₆ H ₁₁ (11), <i>t</i> Bu (12)] gegenüber CO und 2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC.....	47
1.5.4.	Synthese eines ein- und zweikernigen Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexes: Darstellung von <i>trans</i> -[Rh(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] ₂ {μ-1,4-C ₆ H ₄ (C≡C) ₂ } (18) und <i>trans</i> -[Rh(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂](1,4-C≡CC ₆ H ₄ C≡CH)] (19).....	54
1.5.5.	Darstellung zweikerniger Isonitrilrhodium(I)-Komplexe mit einer 1,3-C ₆ H ₄ (NC) ₂ -Einheit als verbrückender Ligand.....	59
1.5.5.1.	Kristallstrukturanalyse von <i>trans</i> -[RhCl(PiPr ₃) ₂] ₂ {μ-1,3-C ₆ H ₄ (NC) ₂ } (20).....	60
1.5.5.2.	Darstellung des dimeren Iodo(isonitril)rhodium(I)-Komplexes <i>trans</i> -[RhI(PiPr ₃) ₂] ₂ {μ-1,3-C ₆ H ₄ (NC) ₂ } (21).....	62
1.5.5.3.	Umsetzung von <i>trans</i> -[RhCl(PiPr ₃) ₂] ₂ {μ-1,3-C ₆ H ₄ (NC) ₂ } (20) mit PhC≡CLi.....	63

2.	Synthese und Reaktivität von ein- und zweikernigen Alkynyl- und Vinylideniridium(I)-Komplexen	65
2.1.	Darstellung von $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (23).....	67
2.1.1.	Versuche zur Isomerisierung von $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (23): Darstellung von <i>trans</i> - $[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (24).....	68
2.2.	Versuch zur Darstellung von $[\text{IrHCl}(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$	71
2.3.	Versuch zur Darstellung von $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_3\}]$	72
2.4.	Austausch des Chloroliganden gegen anionische Liganden.....	73
2.4.1.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (25).....	74
2.4.2.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (26).....	75
2.4.3.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (27).....	77
2.4.3.1.	Umsetzung von <i>trans</i> - $[\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (27) mit Kohlenmonoxid.....	78
2.5.	Versuche zur Darstellung von zweikernigen Alkynyl(vinyliden)iridium(I)- Komplexen des Typs <i>trans</i> - $[\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$	79
2.5.1.	Reaktivität von <i>trans</i> - $[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{1,4\text{-}\mu\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (24) gegenüber PhC \equiv CLi.....	80
2.5.2.	Reaktivität von <i>trans</i> - $[\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (25) gegenüber 1-Alkinen.....	81
2.5.3.	Reaktivität von <i>trans</i> - $[\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (26) gegenüber stannylierten Alkinen.....	83
2.5.3.1.	Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität der Komplexe <i>trans</i> - $[\{\text{MF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ [M = Rh (3), Ir (26)] gegenüber stannylierten Alkinen.....	84
2.6.	Darstellung von Alkynyl(carbonyl)iridium(I)-Komplexen.....	85
2.6.1.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [X= SO ₃ CF ₃ (28), F (29), OH (30)].....	86
2.6.2.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (31) und <i>trans</i> - $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{CH})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (32).....	89
2.6.3.	Kupplungsreaktionen von <i>trans</i> - $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{CH})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (32) mit Iodbenzolen.....	91
2.6.3.1.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (33).....	91
2.6.3.2.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{C})_2\}]$ (34).....	92

3.	Der <i>trans</i>-Einfluss von Halogenliganden in quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexen.....	95
3.1.	Synthese von <i>trans</i> -[RhX(= ¹³ C= ¹³ CH ₂)(PiPr ₃) ₂] [X = Cl (35), Br (36), I (37)], <i>trans</i> -[RhX(CO)(PiPr ₃) ₂] [X = Br (38), I (39)] und <i>trans</i> -[RhX(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] [X = Br (40), I (41): NMR-Charakterisierung.....	97
3.2.	FT-IR- und FT-Raman-spektroskopische Untersuchungen von <i>trans</i> -[RhX(= ¹³ C= ¹³ CH ₂)(PiPr ₃) ₂] [X = F, Cl (35), Br (36), I (37)], <i>trans</i> -[RhX(CO)(PiPr ₃) ₂] [X = F, Cl, Br (38), I (39)] und <i>trans</i> -[RhX(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] [X = F, Cl, Br (40), I (41)].....	102
3.3.	UV-Vis-Untersuchung von <i>trans</i> -[RhX(= ¹³ C= ¹³ CH ₂)(PiPr ₃) ₂] [X = F, Cl (35), Br (36), I (37)], <i>trans</i> -[RhX(CO)(PiPr ₃) ₂] [X = F, Cl, Br (38), I (39)] und <i>trans</i> -[RhX(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] [X = F, Cl, Br (40), I (41)].....	111
3.4.	Diskussion.....	113
	ZUSAMMENFASSUNG.....	117
	SUMMARY.....	131
	EXPERIMENTELLER TEIL.....	145
	Allgemeine Arbeitstechnik.....	145
	Analytische Methoden.....	145
	Spektroskopische Methoden.....	146
	Ausgangsverbindungen.....	147
	Beschreibung der Versuche.....	148
1.	Darstellung von <i>trans</i> -[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr ₃) ₂], [Fe] = Ferrocenyl (1).....	148
2.	Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(η ¹ -OS(O) ₂ CF ₃)(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }] (2).....	149
3.	Darstellung von <i>trans</i> -[{ RhF(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }] (3).....	150
4.	Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(=C=CH[Fe])(PiPr ₃) ₂ } ₂ - (μ-C≡C-C≡C)](4).....	151
5.	Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[Rh(=C=CH[Fe])- (C≡C-C≡CSnPh ₃)(PiPr ₃) ₂].....	152

6.	Versuche zur Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2$ - $\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$], R = Ph, Ferrocenyl.....	152
7.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2$ - $\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (5).....	153
8.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2$ - $\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (6).....	154
9.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (3) mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ im Gegenwart von Na_2CO_3	155
10.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (3) mit $t\text{BuC}\equiv\text{CSnPh}_3$	155
11.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}(\text{Z},\text{Z})\text{-C}(=\text{CH}[\text{Fe}])\text{-}$ $(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(=\text{CH}[\text{Fe}])\}$] (7).....	155
12.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-}\text{C}\equiv\text{C}\text{-}\text{C}\equiv\text{C})$] (4) mit $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$	156
13.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}(\text{Z},\text{Z})\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}\text{-}$ $(\text{C}\equiv\text{CPh})\}$] (8).....	156
14.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (6) mit $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$	157
15.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (5) mit CO und $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$	158
16.	Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_3\}$].	158
17.	Versuche zur Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (9)...	159
18.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (9).....	159
19.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (9) mit $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$	160
20.	Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$]....	160
21.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (10).....	161
22.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (11).....	162
23.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(t\text{BuNC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (12).....	163
24.	Protonierung von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (10) mit HBF_4 . Spektroskopischer Nachweis von <i>trans</i> -[$\text{Rh}(\eta^1\text{-FBF}_3)\text{-}$ $(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (13).....	164

25.	Umsetzung von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (10) mit (EtO) ₂ HB(Ar _f) ₄	165
26.	Umsetzung von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (10) mit HSO ₃ CF ₃ . Spektroskopischer Nachweis von <i>trans</i> -[Rh(η ¹ -OS(O) ₂ CF ₃)- (2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (14).....	165
27.	Spektroskopischer Nachweis von <i>trans</i> -[Rh(O=CMe ₂)- (2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂]BF ₄ (15).....	166
28.	Spektroskopischer Nachweis von <i>trans</i> -[Rh(H ₂ O)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)- (PiPr ₃) ₂]BF ₄ (16).....	166
29.	Umsetzung von <i>trans</i> -[Rh(O=CMe ₂)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂]BF ₄ (15) mit PhC≡CH.....	167
30.	Umsetzungen von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr ₃) ₂] [R = 2,6-Xylyl (10), Cy (11), <i>t</i> Bu (12)] mit CO.....	167
31.	Umsetzung von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (10) mit 2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC.....	168
32.	Umsetzung von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (10) mit HBF ₄ in Gegenwart von 2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC. Darstellung von <i>trans</i> -[Rh(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC) ₂ (PiPr ₃) ₂]BF ₄ (17).....	168
33.	Umsetzung von <i>trans</i> -[Rh(C≡CPh)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (10) mit CH ₃ SO ₃ CF ₃ in Gegenwart von 2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC.....	169
34.	Umsetzung von <i>trans</i> -[{ RhCl(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,4-C ₆ H ₄ (CH=C=) ₂ }] mit <i>t</i> BuNC....	170
35.	Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂ } ₂ - (μ-1,4-C≡CC ₆ H ₄ C≡C)].....	170
36.	Darstellung von <i>trans</i> -[{ Rh(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂ } ₂ - (μ-1,4-C≡CC ₆ H ₄ C≡C)] (18).....	170
37.	Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[Rh(1,4-C≡CC ₆ H ₄ C≡CH)- (2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂].....	171
38.	Darstellung von <i>trans</i> -[Rh(1,4-C≡CC ₆ H ₄ C≡CH)(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)- (PiPr ₃) ₂] (19).....	172
39.	Darstellung von <i>trans</i> -[{ RhCl(PiPr ₃) ₂ } ₂ - { μ-1,3-C ₆ H ₄ (N≡C) ₂ }] (20).....	173
40.	Darstellung von <i>trans</i> -[{ RhI(PiPr ₃) ₂ } ₂ { μ-1,3-C ₆ H ₄ (N≡C) ₂ }] (21).....	173

41.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PiPr}_3)_2\}_2$ - $\{\mu\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{N}\equiv\text{C})_2\}$] (22).....	174
42.	Darstellung von [$\{\text{IrHCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (23).....	175
43.	Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2$ - $\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (24).....	176
44.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (24).....	176
45.	Versuch zur Darstellung von [$\{\text{IrHCl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})(\text{PiPr}_3)_2\}$].....	178
46.	Versuch zur Darstellung von [$\{\text{IrHCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{C})_3\}$].....	178
47.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (25).....	179
48.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{IrF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (26).....	180
49.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (27).....	181
50.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (27) mit CO.	181
51.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (24) mit PhC \equiv CLi.....	182
52.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (24) mit PhC \equiv CLi und CO.....	182
53.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (25) mit 1-Alkinen.....	183
54.	Umsetzung von <i>trans</i> -[$\{\text{IrF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (26) mit RC \equiv C SnPh ₃ (R = Me, Ph).....	183
55.	Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2\}\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PiPr}_3)_2\}$ - $\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$].....	184
56.	Versuch zur Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Ir}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$].....	184
57.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Ir}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$] (28).....	185
58.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{IrF}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$] (29).....	185
59.	Versuche zur Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Ir}(\text{OH})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$].....	186
60.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Ir}(\text{OH})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$] (30).....	187
61.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$] (31).....	187
62.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$] (32).....	188
63.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$] (33).....	189
64.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (34).....	190
65.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{RhCl}(=\text{}^{13}\text{C}=\text{}^{13}\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2$] (35).....	191
66.	Darstellung von <i>trans</i> -[$\text{RhBr}(=\text{}^{13}\text{C}=\text{}^{13}\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2$] (36).....	192

67.	Darstellung von <i>trans</i> -[RhI(= ¹³ C= ¹³ CH ₂)(PiPr ₃) ₂] (37).....	193
68.	Darstellung von <i>trans</i> -[RhBr(CO)(PiPr ₃) ₂] (38).....	193
69.	Darstellung von <i>trans</i> -[RhI(CO)(PiPr ₃) ₂] (39).....	194
70.	Darstellung von <i>trans</i> -[RhBr(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (40).....	195
71.	Darstellung von <i>trans</i> -[RhI(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (41).....	196
LITERATURVERZEICHNIS		197

VERZEICHNIS DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN

- 1 *trans*-[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂], [Fe] = Ferrocenyl
- 2 *trans*-[{Rh(η¹-OS(O)₂CF₃)(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂ }]
- 3 *trans*-[{RhF(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂ }]
- 4 *trans*-[{Rh(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂ }₂{μ-C≡C-C≡C}]
- 5 *trans*-[{Rh(C≡CCH₃)(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂ }]
- 6 *trans*-[{Rh(C≡CPh)(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂ }]
- 7 *trans*-[{Rh(CO)(PiPr₃)₂ }₂{μ-(Z,Z)-C(=CH[Fe])(C≡C)₂C(=CH[Fe]) }]
- 8 *trans*-[{Rh(CO)(PiPr₃)₂ }₂{μ-(Z,Z)-C(C≡CPh)=CHC₆H₄CH=C(C≡CPh) }]
- 9 *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]
- 10 *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]
- 11 *trans*-[Rh(C≡CPh)(C₆H₁₁NC)(PiPr₃)₂]
- 12 *trans*-[Rh(C≡CPh)(*t*BuNC)(PiPr₃)₂]
- 13 *trans*-[Rh(η¹-FBF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]
- 14 *trans*-[Rh(η¹-OS(O)₂CF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]
- 15 *trans*-[Rh(O=CMe₂)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]BF₄
- 16 *trans*-[Rh(H₂O)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]BF₄
- 17 *trans*-[Rh(2,6-Me₂-C₆H₃NC)₂(PiPr₃)₂]BF₄
- 18 *trans*-[{Rh(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C≡CC₆H₄C≡C}]
- 19 *trans*-[Rh(1,4-C≡CC₆H₄C≡CH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]
- 20 *trans*-[{RhCl(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,3-C₆H₄(N≡C)₂ }]
- 21 *trans*-[{RhI(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,3-C₆H₄(N≡C)₂ }]
- 22 *trans*-[{Rh(C≡CPh)(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,3-C₆H₄(N≡C)₂ }]
- 23 [{IrHCl(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(C≡C)₂ }]
- 24 *trans*-[{IrCl(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂ }]
- 25 *trans*-[{Ir(OH)(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂ }]
- 26 *trans*-[{IrF(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂ }]
- 27 *trans*-[{Ir(N₃)(PiPr₃)₂ }₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂ }]
- 28 *trans*-[Ir(η¹-OS(O)₂CF₃)(CO)(PiPr₃)₂]
- 29 *trans*-[IrF(CO)(PiPr₃)₂]
- 30 *trans*-[Ir(OH)(CO)(PiPr₃)₂]

-
- 31 *trans*-[Ir(C≡C–C≡CSiMe₃)(CO)(PiPr₃)₂]
32 *trans*-[Ir(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂]
33 *trans*-[Ir(C≡C–C≡CPh)(CO)(PiPr₃)₂]
34 *trans*-[{Ir(CO)(PiPr₃)₂]₂{μ-1,4-C₆H₄(C≡C–C≡C)₂}]
35 *trans*-[RhCl(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂]
36 *trans*-[RhBr(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂]
37 *trans*-[RhI(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂]
38 *trans*-[RhBr(CO)(PiPr₃)₂]
39 *trans*-[RhI(CO)(PiPr₃)₂]
40 *trans*-[RhBr(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]
41 *trans*-[RhI(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]

ERLÄUTERUNGEN

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

A	nicht-koordinierender anionischer Ligand
Ar _f	3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl, 3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂
β	Hyperpolarisierbarkeit
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, C(CH ₃) ₃
kcal	Kilokalorie
Cy	Cyclohexyl, C ₆ H ₁₁
esu	cm ² statV ⁻¹
Et	Ethyl, CH ₂ CH ₃
Fe	Ferrocenyl, (η ⁵ -C ₅ H ₄)Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)
h	Stunde(n)
HOMO	Höchstes besetztes Orbital
J	Joule
L	Neutralligand (Lewis Base)
LUMO	Tiefstes unbesetztes Orbital
M	Metallatom
Me	Methyl, CH ₃
min	Minute(n)
MLCT	Metall-Ligand Charge-Transfer
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -	<i>ortho</i> -, <i>meta</i> -, <i>para</i> -
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, CH(CH ₃) ₂
R	organischer Alkyl- oder Arylrest
S	Solvens
s	Sekunde(n)
THF	Tetrahydrofuran C ₄ H ₈ O
Trf	Triflat (OSO ₂ CF ₃)
X	Halogenatom

Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern ^[] gekennzeichnet. Verbindungen werden durch fett gedruckte arabische Zahlen, literaturbekannte Ausgangsverbindungen durch große fett gedruckte lateinische Buchstaben gekennzeichnet. Spektroskopische Daten, die nicht im Hauptteil aufgeführt sind, befinden sich im Experimentalteil im Anschluss an die jeweilige Versuchsbeschreibung.

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

D. Moigno, W. Kiefer, B. Callejas-Gaspar, J. Gil-Rubio, H. Werner, *New J. Chem.* **2001**, 25, 1389 – 1397.

"Metal-carbon vibrational modes as a probe of the trans influence in vinylidene and carbonyl rhodium(I) complexes"

D. Moigno, B. Callejas-Gaspar, J. Gil-Rubio, C. D. Brandt, H. Werner, W. Kiefer, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, (in press).

"Preparation, molecular structure, and fundamental vibrational modes of the dinuclear complexes trans- $[\{RhX(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-1,3-(CN)_2C_6H_4\}]$ "

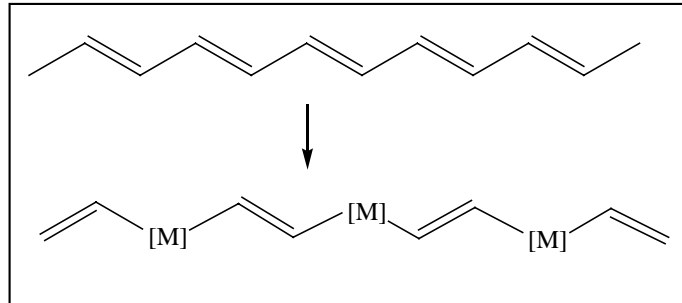
EINLEITUNG

Organometall-Verbindungen, die als Verbindungen mit mindestens einer kovalenten M–C-Bindung definiert werden, sind seit Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. Das erste Beispiel einer solchen Verbindung ist das „Kakodyloxid“ $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$, das 1760 von *Cadet* entdeckt wurde. Seitdem hat sich die Organometallchemie rasant entwickelt und ist heutzutage eng mit den wichtigsten und neuesten Forschungsgebieten verbunden.

Eine der bedeutensten Synergien ist die Verwendung von metallorganischen Verbindungen in der homogenen oder auch heterogenen Katalyse. Neben heterogen katalysierten Prozessen wie dem Ziegler-Natta-^[1] und Fischer-Tropsch-Verfahren^[2] erfolgte bereits Anfang der vierziger Jahre des letzten Jahrhunderts die erste großtechnische Anwendung einer Metallkomplex-katalysierten Reaktion in homogener Phase: die Hydroformylierung (Oxosynthese) von Olefinen zu Aldehyden in Gegenwart von CO und H₂.^[3] Weitere Umsetzungen, die ebenfalls eine wichtige Rolle sowohl in der organischen Synthese als auch in der Polymer- und Petrochemischen Industrie spielen, sind Metall-katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen wie die Polymerisation von Ethen (insbesondere die Herstellung von High Density PolyEthylen (HDPE)) und Propen,^[4] die Oligomerisierung von Ethen zu C₆₋₁₂-Olefinen im Shell Higher Olefin Process (SHOP-Prozeß),^[5] die Olefinmetathese^[6] und die von *Monsanto* entwickelte Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure.^[7]

Ein neuer Bereich der Chemie, in der die metallorganische Chemie auch eine große Rolle spielt, ist die Materialwissenschaft. So sind konjugierte Oligomere und Polymere in den letzten Jahren Gegenstand besonders intensiver Studien wegen ihrer Anwendung als elektrische Leiter,^[8] Flüssigkristalle^[9] und Light-Emitting Diodes (LED's)^[10] geworden. In Bezug auf die erste erwähnte Anwendung wurden *A. J. Heeger*, *A. G. Macdiarmid* und *H. Shirakawa* im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Als besonders

interessant hat sich die Einführung von Übergangsmetallen in organischen Polymer-Ketten bewährt, da man damit die physikalischen Eigenschaften dieser neuartigen Polymere verändern kann (s. Schema 1).^[11]



Schema 1: Polymere, die Übergangsmetalle enthalten, eröffnen die Herstellung von Materialien mit Eigenschaften, die sich von denen konventioneller organischer Polymere unterscheiden.

Die große Variationsbreite an Strukturen und Oxidations-Stufen der metallorganischen Fragmente hat zur Entwicklung von Flüssigkristallen^[12] sowie von Kunststoffen mit magnetischen^[13] oder nicht-linearen optischen^[14] Eigenschaften geführt. Unter nicht-linearen optischen Eigenschaften (NLO) versteht man den Effekt, welcher sich beim Durchtritt von elektromagnetischer Strahlung (Licht) durch NLO-aktives Material auf die Amplitude, Frequenz und/oder die Polarisation dieses Lichts auswirkt (s. Abb. 1).

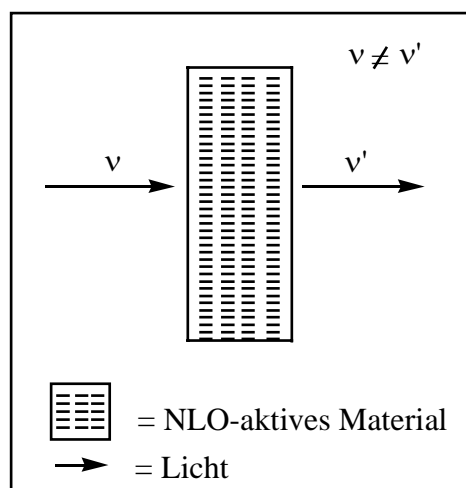
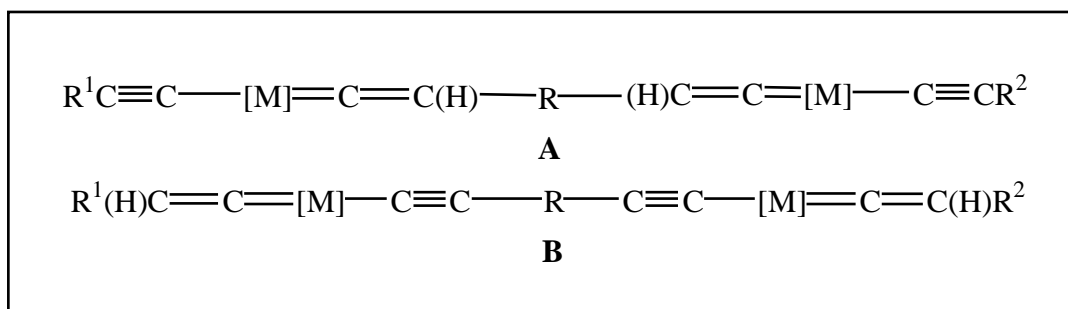


Abbildung 1

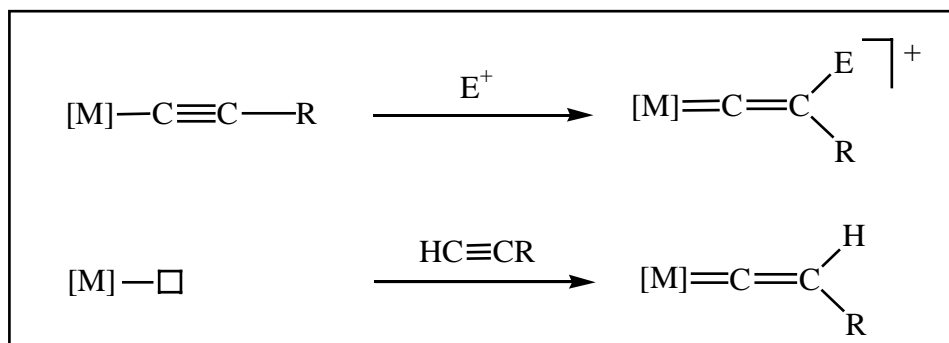
Diese NLO-Materialien haben ein enormes Anwendungspotential in den Gebieten der optischen Kommunikation, der optischen Speicherung von Daten, optischen Schaltern (switching) sowie Bild-Prozessoren (optischen Computern). In der Laser-Technologie wird das NLO-Material verwendet, um die Frequenz von Laser-Licht zu verdoppeln oder zu verdreifachen. Aus diesem Grund sind Übergangsmetall-Komplexe des Typs $[M]-(C\equiv C)_n-[M']$ oder $[M]=(C)_n=[M']$ mit $[M] = [M']$ und $[M] \neq [M']$, die als Bausteine für NLO-Materialien dienen, in den letzten Jahren intensiv erforscht worden.^[15]

In dieser Arbeit wird über die Synthese von zwei- und mehrkernigen Komplexen mit konjugierten Kohlenstoffbrücken (Doppel- oder Dreifachbindungen) und Vinyliden- oder Acetylenliganden als Endgruppen des Typs **A** und **B** berichtet (s. Schema 2).



Schema 2: R^1 = Akzeptorgruppe, R^2 = Donorgruppe, R = Arylgruppe, [M] = Übergangsmetall-Komplexfragment

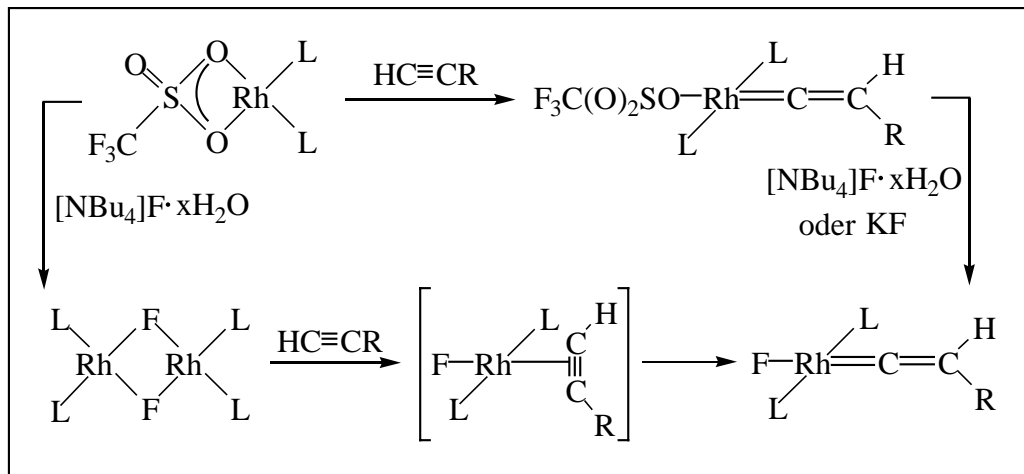
Seitdem die erste einkernige Vinylidenmetall-Verbindung $[M]=C=CRR'$ isoliert wurde, sind verschiedene Verfahren zur Synthese solcher Verbindungen entwickelt worden. Grundsätzlich gibt es jedoch vor allem zwei Möglichkeiten, um diese Komplexe zu synthetisieren. Eine ist der Angriff eines Elektrophils E^+ am β -Kohlenstoffatom eines Alkynyl-Metall-Komplexes. Diese Methode wurde erstmals von A. Davison und M. I. Bruce zur Synthese der Vinylidenverbindungen $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(=C=CHPh)(CO)L']BF_4$ ($L' = CO, PPh_3$) sowie $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(=C=CHR)(PPh_3)_2]PF_6$ ($R = Me, Ph, C_6F_5, CO_2Me$) eingesetzt.^[16] Eine andere Möglichkeit ist die Alkin-Vinyliden-Tautomerisierung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls, die von A. B. Antonova und N. E. Kolobova an $[M(\eta^5-C_5H_5)(=C=CHPh)(CO)_2]$ ($M = Mn, Re$) entwickelt wurde (s. Schema 3).^[16d, 17]



Schema 3: Darstellungsmethoden von Vinylidenkomplexen

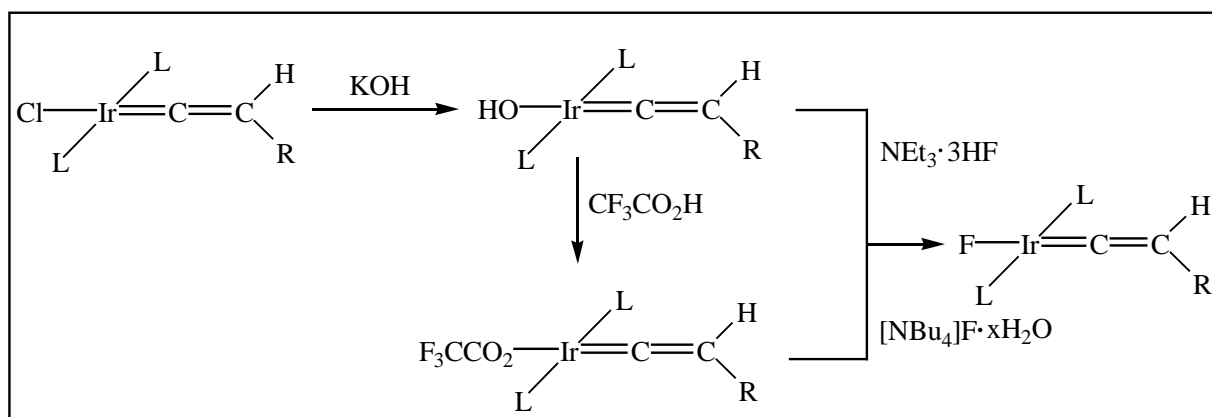
Metall-assistierte Isomerisierungen terminaler Alkine zu Vinylidenliganden unter Bildung von Komplexen des Typs $[M(\eta^5-C_5H_5)(=C=CHR)(PiPr_3)]^{[18]}$ und *trans*- $[MCl(=C=CHR)(PiPr_3)_2]^{[19, 20]}$ ($M = Rh, Ir$) sind im eigenen Arbeitskreis seit einigen Jahren Thema intensiver Forschung. Durch die Verwendung terminaler oder $SiMe_3$ -substituierter Diene lässt sich das vorgestellte Synthesekonzept auf die Darstellung zwei- und mehrkerniger Metallkomplexe erweitern, deren Metallzentren durch einen organischen Spacer verbunden sind.^[21-23]

In früheren Arbeiten im eigenen Arbeitskreis konnte gezeigt werden, dass nur stannylierte Alkine mit Fluoro(vinyliden)-Verbindungen erfolgreich zu Alkinyl(vinyliden)-Komplexen des Typs *trans*- $[Rh(C\equiv CR)(=C=CHR')(PiPr_3)_2]$ reagieren. Während Komplexe des Typs *trans*- $[RhX(=C=CHR)(PiPr_3)_2]$ ($X = Cl, Br, I$) bereits in der Literatur beschrieben sind, gelang die Synthese der analogen Fluoro- und Hydroxo-Komplexe erst in jüngster Zeit.^[24] Für die Darstellung von Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen bietet sich vor allem die Umsetzung von $[Rh(\mu-F)(PiPr_3)_2]_2$ mit terminalen Alkinen oder eine Austauschreaktion des Anions $CF_3SO_3^-$ gegen F^- an (s. Schema 4).



Schema 4: Syntheseweg für Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe; $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$

Im Gegensatz dazu lassen sich die analogen Iridium-Verbindungen *trans*- $[\text{IrX}(\text{=C=CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]^{[25]}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$) leicht durch Austausch des anionischen Chloro-Liganden synthetisieren (s. Schema 5). Die Bedeutung der Hydroxo- und Fluoro-Komplexe liegt in ihrer erhöhten Reaktivität gegenüber Brönsted-Säuren und stannylierten Alkinen im Vergleich zu den Chloro-, Bromo- und Iodo-Analoga.



Schema 5: Syntheseweg für Fluoro- und Hydroxo(vinyliden)iridium(I)-Komplexe; $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$

Setzt man statt Alkinen des Typs $\text{RC}\equiv\text{CH}$ das Diin $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ bzw. das Triin $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ mit geeigneten Vorstufen um, so sollte eine Syntheseroute zur Darstellung von zwei- und dreikernigen Fluoro- oder Hydroxo(vinyliden)-Übergangsmetallkomplexen

eröffnet werden. Anschließend sollte die Reaktivität dieser ein- oder mehrkernigen Komplexe gegenüber stannylierten 1-Alkinen und Dialkinen eine Verlängerung des π -Elektronensystems (s. Schema 2) und eine asymmetrische Ladungsverteilung (Donor-Akzeptor-Substitution) durch Einführung anderer Liganden bewirken. Denn beide Aspekte sind eine Voraussetzung für NLO-Eigenschaften in Materialien. Alternativ dazu wurden solche Komplexe mit Diisocyaniden als Brücken-Ligand synthetisiert. Wegen der Neuartigkeit von Alkynyl(isocyanid)rhodium(I)-Komplexen sollten verschiedene Syntheserouten zu diesen Verbindungen erkundet und ihre Reaktivität untersucht werden.

Um einzelne Teilschritte metallorganischer Reaktionen besser zu verstehen und damit ihre Effizienz zu verbessern, bietet die physikalische Chemie insbesondere mit ihren spektroskopischen Methoden eine wertvolle Unterstützung. In dieser Arbeit wurde eine Untersuchung des *trans*-Einflusses in Komplexen des Typs *trans*-[RhX(CO)(PiPr₃)₂], *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] und *trans*-[RhX(=C=CH₂)(PiPr₃)₂] (X = F, Cl, Br, I) in Kooperation mit *D. Moigno* am Institut für Physikalische Chemie am Lehrstuhl von Prof. *W. Kiefer* durchgeführt.

Vor diesem Hintergrund war das Ziel der vorliegenden Arbeit, zunächst den Kreis der bekannten Alkynyl- und Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe mit einem, zwei oder drei Metallzentren zu erweitern, in denen die Metalle durch ein konjugiertes π -Elektronensystem verbunden sind. An solchen Systemen sollte in Hinblick auf ihre Anwendungen als NLO-Materialien der Einfluss von Ligandsubstitution systematisch untersucht werden. In diesem Zusammenhang wird eine Untersuchung mit Hilfe von IR- und RAMAN-Spektroskopie sowie quantenchemische Berechnungen des *trans*-Einflusses der Halogenliganden in den vorgenannten Komplexen vorgestellt.

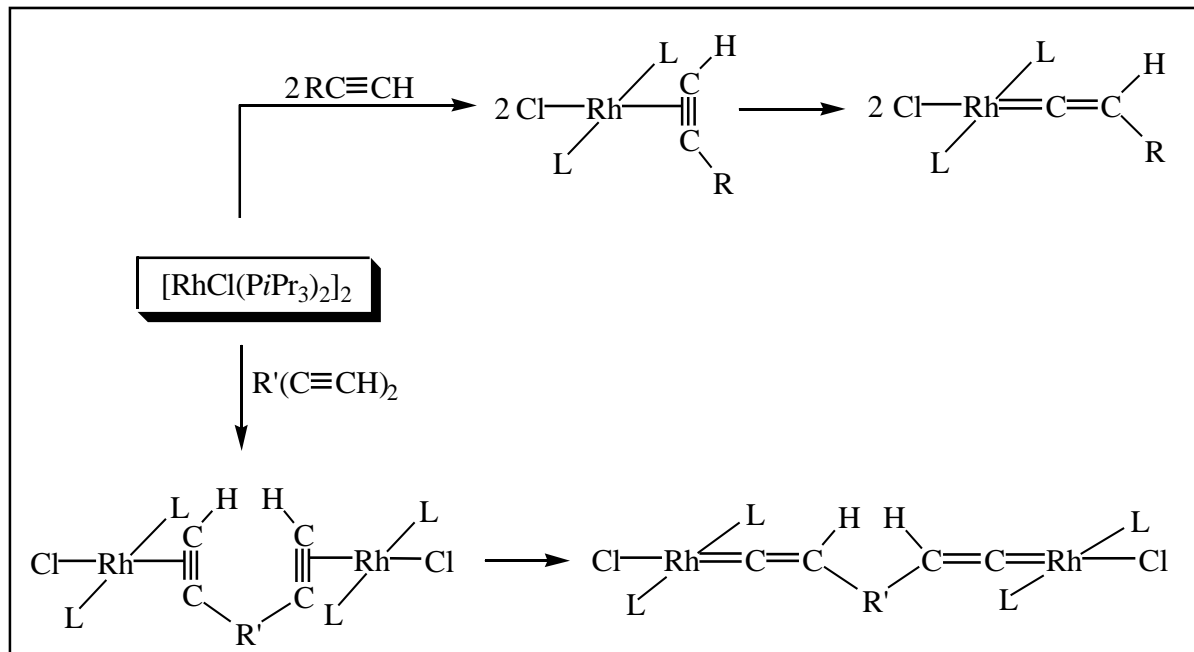
DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1. Synthese und Reaktivität von ein- und zweikernigen Alkynyl- und Vinylidenrhodium(I)-Komplexen

Das in der Einleitung formulierte Ziel, Rhodiumkomplexe mit über konjugierte organische Ketten verbundenen Metallzentren als Modellsubstanzen für Materialien mit nicht-linearen optischen Eigenschaften zu synthetisieren, verpflichtet zu einer gut durchführbaren Synthese für zwei- und mehrkernige Alkynyl- und Vinylidenrhodium(I)-Komplexe.

Die Umwandlung thermodynamisch stabiler 1-Alkine $\text{HC}\equiv\text{CR}$ in die isomeren Vinylidenliganden $=\text{C}=\text{CHR}$ in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetall bildet im eigenen Arbeitskreis die Grundlage zur Darstellung verschiedener Vinylidenkomplexe.

Der dimere Rhodium(I)-Komplex $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$,^[19, 26] der als Ausgangsverbindung eingesetzt wird, reagiert mit terminalen Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}$ leicht zu quadratisch-planaren Alkinkomplexen des Typs *trans*- $[\text{RhCl}(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$, die jedoch relativ instabil sind und durch oxidative Addition fünffach koordinierte Rh(III)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{RhHCl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ bilden. Diese Hydrido(alkynyl)-Komplexe können zu den isomeren Vinylidenkomplexen *trans*- $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ tautomerisieren, wobei die Umlagerungsgeschwindigkeit stark von der Natur des Restes R beeinflusst wird. Der räumlich anspruchsvolle Substituent *t*Bu verhindert die spontane Entstehung des Vinylidenkomplexes bei Raumtemperatur.^[19a] Nach demselben Reaktionsprinzip lassen sich aus dem dimeren Rhodium(I)-Komplex $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$ und Dialkinen wie zum Beispiel 1,2- 1,3- und 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ bzw. 1,2- 1,3- und 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol^[23b] entsprechende zweikernige Vinylidenkomplexe gewinnen (s. Schema 1.1).



Schema 1.1: Synthesestrategie zur Darstellung von ein- und mehrkernigen Vinylidenrhodium(I)-Komplexen (L = PiPr_3 ; R = H, SiMe_3 , Alkyl, Aryl; R' = Aryl).

Während die Synthese und Reaktivität von ein- und mehrkernigen *Chloro*(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen, wie eingangs schon erwähnt, gut untersucht worden sind, ist bislang jedoch nur eine geringe Zahl von *Hydroxo*- und *Fluoro*(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen bekannt.^[24] Die Bedeutung der Synthese dieser Verbindungen liegt in der hohen Reaktivität der Rh–F- und Rh–OH-Bindungen, die eine leichte Einführung neuer Liganden in *trans*-Position ermöglicht. So können diese Komplexe beispielsweise mit Brönsted-Säuren und stannylierten Alkinen^[15h, 24] reagieren.

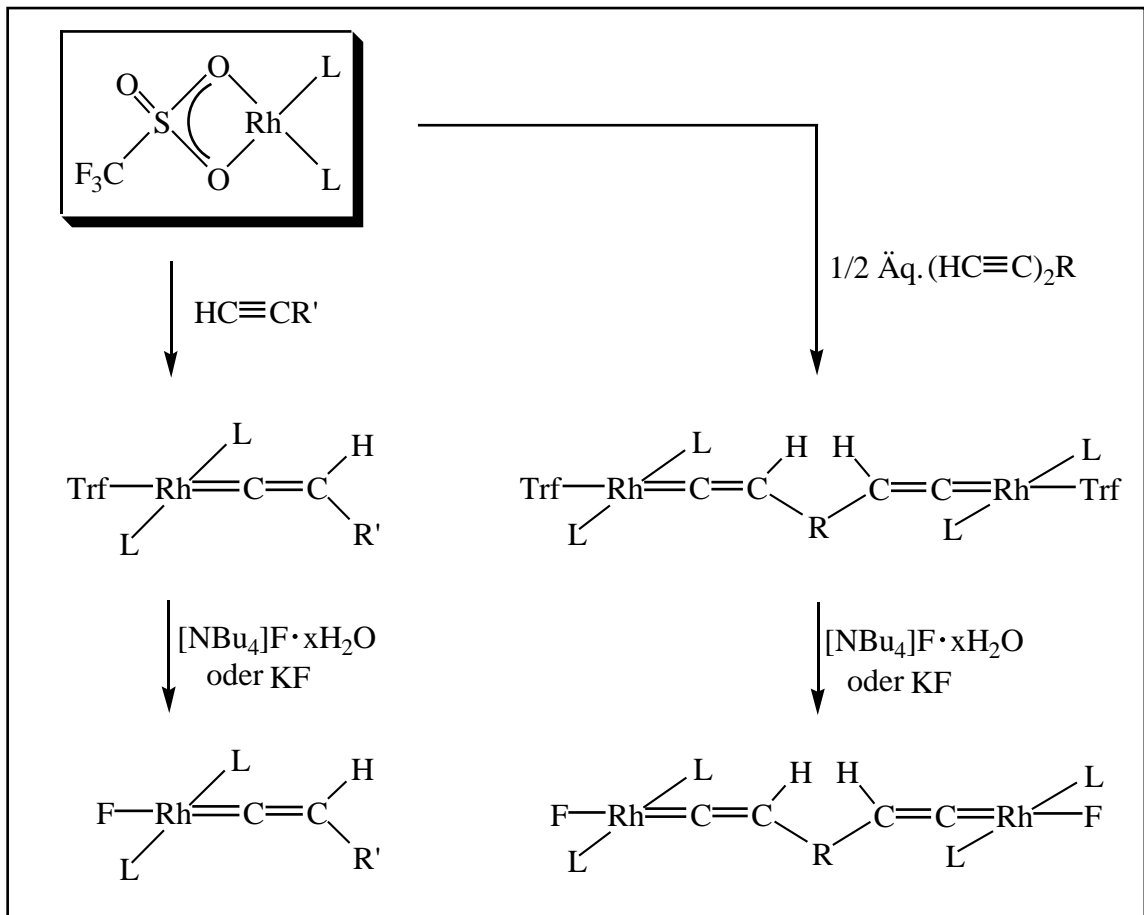
1.1. Darstellung von zweikernigen Alkynyl- und (Vinyliden)rhodium(I)-Komplexen

Die Synthese von Rhodium(I)-Komplexen mit anionischen O- und F-Liganden ist in den letzten Jahren in unserem Arbeitskreis Gegenstand besonders intensiver Studien gewesen. Im Jahr 1996 wurde der Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ von *O. Gevert* erstmals hergestellt sowie seine Reaktivität gegenüber silylierten und stannylierten Alkin- und Diinen untersucht.^[27] Die Synthese der Fluorokomplexe des Typs *trans*- $[\text{RhF}(\text{L})(\text{PiPr}_3)_2]$ (L = CO, 2,6- $\text{Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$, $=\text{C}=\text{CHR}$) und die Untersuchung ihrer Reaktivität gegenüber stannylierten Alkadiinen wurden von *J. Gil-Rubio* durchgeführt.^[15h, 24] Triebkraft hierfür sind die hohen

Bindungsenthalpien der Si–O- (193.5 kcal/mol) und Sn–F-Bindung^a (111.5 kcal/mol).^[28] Ein ähnliches Synthesekonzept wurde von *Lappert* und Mitarbeitern erfolgreich zur Darstellung von Acetylid-Rhodiumkomplexen ausgenutzt,^[29] wobei hier die thermodynamische Triebkraft aus der Bildung einer Sn–Cl-Bindung gewonnen wird. Der Vorteil der Verwendung von Fluoro- gegenüber Hydroxorhodium(I)-Komplexen ist die Unlöslichkeit des Nebenproduktes Ph₃SnF in unpolaren Lösungsmitteln, was die Isolierung des Zielproduktes wesentlich erleichtert.

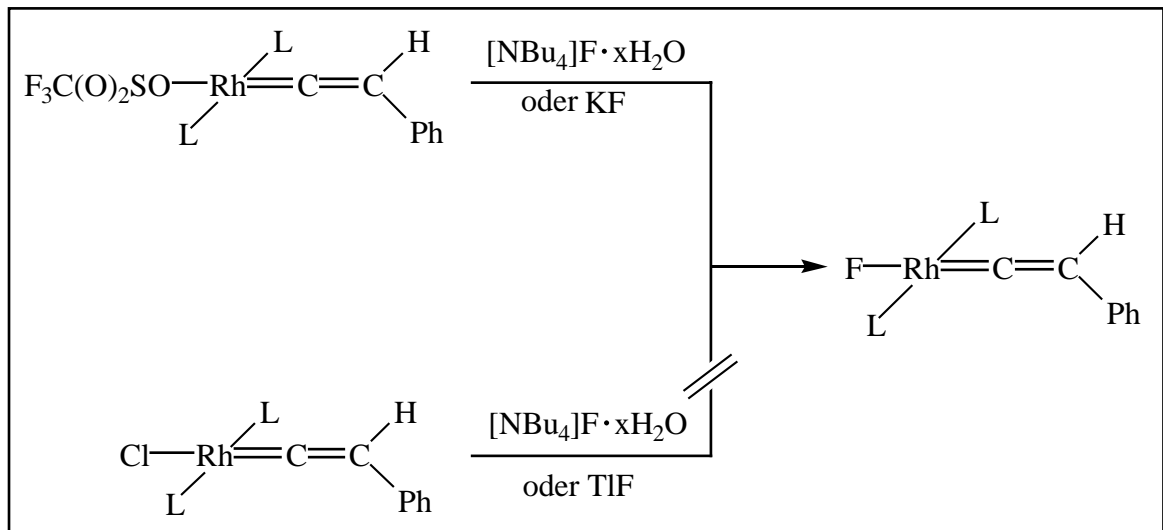
Für die Darstellung zweikerniger Rhodium(I)-Komplexe, in denen die Metallzentren durch eine organische konjugierte Kette verbunden sind, kommen zwei Synthesestrategien in Betracht: entweder durch Reaktion von einkernigen Hydroxo- oder Fluororhodium(I)-Komplexen mit stannylierten Alkadienen oder durch Reaktion von zweikernigen Fluororhodium(I)-Komplexen mit stannylierten Alkinen. Um letztgenannte Synthesestrategie zu beschreiten, sollten zunächst zweikernige Fluororhodium(I)-Komplexe dargestellt werden. Dazu bietet es sich an, die zur Darstellung von *trans*-[RhF(=C=CHR)(PiPr₃)₂]^[24] (R = Ph, *t*Bu) bekannte Syntheseroute zu verwenden. Dabei wird der Trifluormethansulfonatrhodium(I)-Komplex [Rh(η²-O₃SCF₃)(PiPr₃)₂] mit einem terminalen Alkin zu *trans*-[Rh(η¹-OS(O)₂CF₃)(=C=CHR)(PiPr₃)₂] umgesetzt und anschließend der Fluoro-Ligand mit [NBu₄]F· xH₂O oder KF eingeführt. Zweikernige Komplexe könnten so durch Verwendung von Diinen dargestellt werden (s. Schema 1.2).

^a Die Daten dieser Bindungsenthalpien gehören zu diatomischen Molekülen.



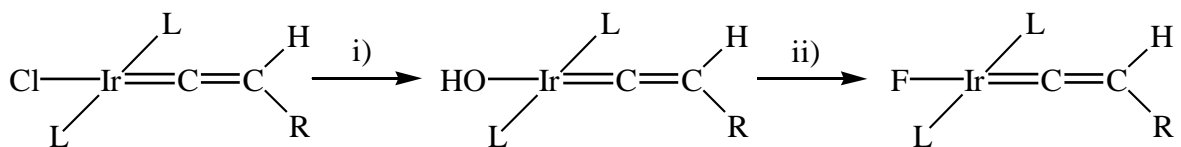
Schema 1.2: Darstellungsmethode von Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen ($\text{L} = \text{PiPr}_3$; $\text{R}' = \text{Ph}, t\text{Bu}$; $\text{R} = \text{Aryl}$; $\text{Trf} = \text{SO}_3\text{CF}_3$).

Eine andere Möglichkeit, um die Fluororhodium(I)-Vorstufen zu synthetisieren, wäre der Austausch des Chloro- gegen den Fluoroliganden. Während Fluoro(carben)rhodium(I)-Komplexe des Typs $\text{trans}-[\text{RhF}(\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[30] sich durch Austausch des Chloroliganden synthetisieren lassen, gelingt eine ähnliche Umsetzung ausgehend von Chloro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen des Typs $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ nicht (s. Schema 1.3). Die Reaktionen des Chloro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexes $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)_2]$ mit $[\text{NBu}_4]\text{F}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder TlF in Benzol oder THF führen jeweils zu einem Produktgemisch.



Schema 1.3: Darstellungsmethode von Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen (L = PiPr_3).

Darüber hinaus gibt es noch die Möglichkeit, zuerst einen Hydroxo-Komplex darzustellen und danach durch den Anionenaustausch OH^-/F^- den entsprechenden Fluoro-Komplex zu gewinnen (s. Gleichung 1.1). Dieser Syntheseweg wurde mit Erfolg für die Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{trans}[\text{IrX}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ (X = F, OH) benutzt.^[20b-c, 25] Wegen der großen Empfindlichkeit des Komplexes $\text{trans}[\text{Rh}(\text{OH})(\text{C}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)_2]$,^[24] der nur *in situ* dargestellt, aber nicht isoliert werden kann, eignet sich diese Synthesestrategie nicht zur Darstellung von Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen darzustellen.

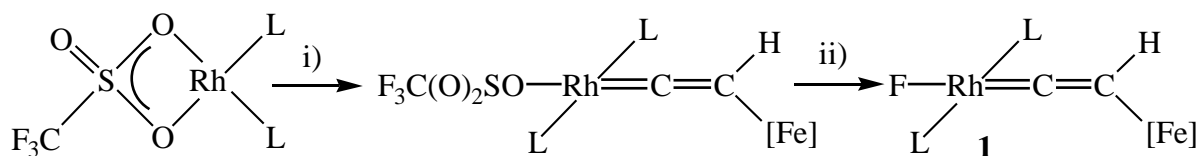


Gleichung 1.1: L = PiPr_3 ; i) $\text{NaOH}(\text{aq.})/\text{C}_6\text{H}_6$, TEBA(cat.); ii) $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$

1.1.1. Synthese von $\text{trans}[\text{RhF}(\text{C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{PiPr}_3)_2]$ (**1**) [Fe] = Ferrocenyl

Wird zu einer Lösung des Komplexes $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[24] in Aceton ein Äquivalent Ethynylferrocen addiert, so wird eine Farbänderung von Dunkelrot nach Orange und weiter nach Schwarz beobachtet. Dies weist auf eine spontan ablaufende Tautomerisierung des intermediär gebildeten Alkinrhodium(I)-Komplexes $\text{trans}[\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{C}[\text{Fe}])(\text{PiPr}_3)_2]$ zum Vinylidenrhodium(I)-Komplex $\text{trans}[\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{PiPr}_3)_2]$ über den fünffach koordinierten Hydroxo(alkinyl)rhodium(III)-Komplex als Zwischenstufe hin. Nach der Zugabe eines

Überschusses an Kaliumfluorid zur acetonischen Lösung von $trans$ -[Rh(η^1 -OS(O)₂CF₃)(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂] erfolgt eine Farbänderung von Schwarz nach Violett. Nach geeigneter Aufarbeitung lässt sich ein violetter kristalliner, kurzzeitig luftstabiler Feststoff isolieren, der durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse als Fluoro-Komplex $trans$ -[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂] (**1**) charakterisiert wurde (s. Gleichung 1.2).



Gleichung 1.2: i) [Fe]C≡CH; [Fe] = Ferrocenyl, ii) KF, L = PiPr₃

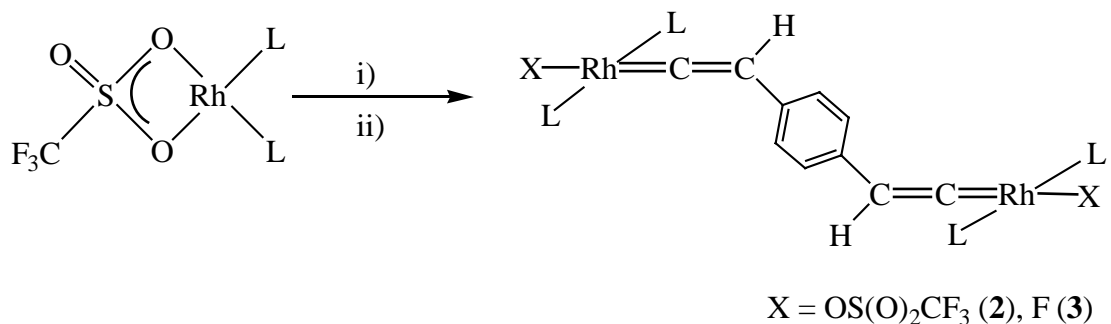
Das Vorliegen einer Vinylideneinheit in **1** wird zusätzlich durch eine Bande bei $\nu = 1645 \text{ cm}^{-1}$ für die C-C-Doppelbindung im IR-Spektrum belegt. Im UV-Spektrum findet man bei $\lambda = 408$ und 553 nm Extinktionsmaxima. Diese sind wahrscheinlich einem Ladungstransfer vom Metall zum Ligand (metal-to-ligand-charge-transfer, MLCT) zuzuordnen. Fischer und Mitarbeiter konnten für Carben-Metall-Komplexe in einem ähnlichen Bereich Extintionsmaxima für MLCT-Übergänge beobachten.^[31]

Im ³¹P-NMR-Spektrum wird für die beiden äquivalenten, $trans$ -ständigen Phosphanliganden ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 45.7$ mit den Kopplungskonstanten $J(\text{RhP}) = 144.1 \text{ Hz}$ und $J(\text{FP}) = 18.1 \text{ Hz}$ gefunden. Der analoge Chloro(vinyliden)rhodium(I)-Komplex $trans$ -[RhCl(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂]^[32] zeigt eine Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 134.6 \text{ Hz}$. Die um 10 Hz größere Kopplungskonstante im Fluoro(vinyliden)-Komplex deutet auf einen höheren cis -Einfluss des Fluoroliganden hin. Es gibt einige Beispiele in der Literatur, die einen stärkeren $trans$ -Einfluss des Chloroliganden gegenüber dem Fluoroliganden belegen. Die gefundenen Kristallstrukturdaten der Komplexe $trans$ -[RhX(C₂H₄)(PiPr₃)] (X = F, Cl) für die C–C Bindungslänge des Ethens im Chloro- [1.319(4) Å]^[26a] und Fluoro-Komplex [1.380(8) Å]^[24] weisen auf eine stärkere M(d⁸)→π*(Ethen) Rückbindung im Fluoro-Komplex hin. Im ¹H-NMR-Spektrum wird für das Vinylidenproton ein Multipllett bei $\delta = 1.18$ gefunden. Die Signale der H-Atome des substituierten Cyclopentadienylliganden erscheinen jeweils als Multiplets. Die Protonen des nicht substituierten C₅H₅-Liganden erzeugen in den ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR-Spektren jeweils ein Singulett bei $\delta = 4.02$ (¹H-NMR-Spektrum) bzw. $\delta = 69.3$ (¹³C-NMR-Spektrum). Im ¹³C-NMR-Spektrum wird das Signal des C_β-Vinylidenatoms bei $\delta =$

104.9 beobachtet, während das des C_{α} -Vinylidenatoms nicht lokalisiert werden konnte. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man ein breites Singulett bei $\delta = -218.1$ für den Fluoro-Liganden.

1.1.2. Synthese von $trans$ -[$\{\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**2**) und $trans$ -[$\{\text{RhF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**3**)

Versetzt man eine Lösung des Komplexes $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{PiPr}_3)_2]^{[24]}$ in Aceton bei tiefer Temperatur mit einem halben Äquivalent 1,4-Bis(ethinyl)benzol, so lässt sich nach geeigneter Aufarbeitung $trans$ -[$\{\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**2**) als dunkelrotes, kurzzeitig luftstabiles Pulver isolieren. Die Reaktion des Komplexes **2** in Aceton mit einem Überschuss an Kaliumfluorid führt zur Bildung des entsprechenden Fluoro-Komplexes $trans$ -[$\{\text{RhF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**3**) (s. Gleichung 1.3). Während des Reaktionsverlaufes ist eine Farbänderung der Lösung von Dunkelrot nach Violett zu beobachten.



Gleichung 1.3: $\text{L} = \text{PiPr}_3$, i) $1/2$ Äq. $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$, ii) KF

Die Zusammensetzung der zweikernigen Vinylidenverbindungen **2** und **3**, die sowohl in Benzol, Toluol und Aceton gut, in Pentan und Hexan dagegen nur mäßig löslich sind, ist durch korrekte Elementaranalysen gesichert.

Die Komplexe **2** bzw. **3** zeigen im IR-Spektrum eine entsprechende $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande bei $\nu = 1619$ bzw. $\nu = 1621 \text{ cm}^{-1}$. Im UV-Spektrum sind die bei $\lambda = 385$ und 554 nm (**3**) auftretenden Extinktionsmaxima einem MLCT zuzuordnen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt das als Dublett erscheinende Signal bei $\delta = 42.8$ (**2**) bzw. Dublett von Dubletts bei $\delta = 45.5$ (**3**) ppm mit der für Vinyliden-Rhodiumkomplexe charakteristischen RhP -Kopplung von 134.6 (**2**) bzw. 144.3 (**3**) Hz die $trans$ -Stellung der

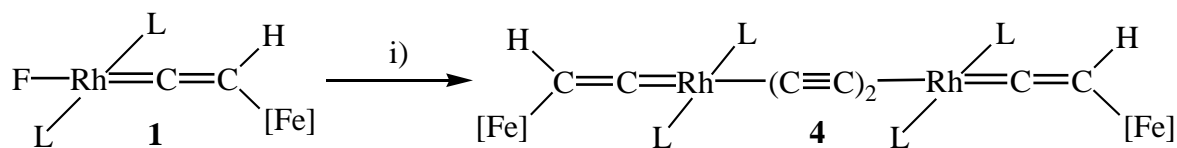
Phosphanliganden. Die ^1H -NMR-Spektren von **2** und **3** zeigen jeweils nur einen zu einem Dublett von virtuellen Triplets aufgespalteten Signalsatz bei ca. 1.3 ppm für die Methylprotonen der PiPr_3 -Liganden, was die hohe Symmetrie dieser zweikernigen Komplexmoleküle widerspiegelt. Im Protonenresonanzspektrum von **3** wird ein breites Singulett bei 1.70 ppm beobachtet, das den an den C_β -Atomen der Vinylidenliganden gebundenen Wasserstoffatomen zuzuordnen ist. Für die Verbindung **2** wird das entsprechende Signal durch die Resonanzen der Methylgruppen der PiPr_3 -Liganden verdeckt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt das Signal der C_α -Vinylidenkohlenstoffatome von **2** mit einer für metallgebundene Carbenkohlenstoffatome typischen Tieffeldverschiebung^[33] bei 305 ppm auf. Das Signal ist als Dublett mit einer RhC-Kopplungskonstanten von 64.5 Hz aufgespalten. Das entsprechende Signal des Komplexes **3** konnte dagegen nicht lokalisiert werden. Die Werte der chemischen Verschiebungen der C_β -Vinylidenkohlenstoffatome sind mit $\delta \approx 112$ mit denen bekannter Vinylidenverbindungen des Typs *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ vergleichbar^[20, 34] und somit ebenfalls strukturbelegend. Die zwei Singulets für die insgesamt sechs aromatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 121.5, 126.5$ (**2**) und $121.9, 124.9$ (**3**) liefern einen zusätzlichen Beleg für deren paarweise Äquivalenz, die eine symmetrische Substitution des aromatischen Rings voraussetzt und somit die Formulierung von **2** und **3** als Zweikernkomplex stützen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **2** beobachtet man ein Signal bei $\delta = -78.6$ für die Fluoroatome der CF_3 -Gruppen, die Resonanz für die Fluoro-Liganden von **3** treten bei $\delta = -215.5$ ebenfalls als Singulett auf.

1.2. Reaktivität von *trans*-[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂] (**1**) [Fe] = Ferrocenyl und *trans*-[RhF(PiPr₃)₂]₂{μ-1,4-C₆H₄(CH=C=)₂} (**3**) gegenüber stannylierten Alkin- und Diinen

Wie oben bereits erläutert, bewirkt in den Verbindungen *trans*-[MCl(=C=CRR')(PiPr₃)₂] (M = Rh, Ir; R = H, SiMe₃, R' = Alkyl, Aryl) die Anordnung des Chloroliganden als π-Donor in *trans*-Position zum starken π-Akzeptorliganden Vinyliden eine Stabilisierung dieser Komplexe, was im Gegensatz eine Verringerung der Reaktivität mit sich bringt. Das ist der Grund, weshalb in den letzten Jahren die Synthese der Hydroxo- und Fluoro-Übergangsmetallkomplexe so interessant geworden ist. Die Reaktivität des Komplexes *trans*-[Rh(OH)(CO)(PiPr₃)₂] gegenüber silylierten und stannylierten Butadiinen wurde von *O. Gevert* untersucht.^[27] Ein anderer Syntheseweg, um zweikernige Rhodium(I)-Komplexe mit einer C≡C–C≡C-verbrückenden Einheit darzustellen, wurde von *J. Gil-Rubio* geschlossen.^[15h] Die Komplexe des Typs *trans*-[RhF(L)(PiPr₃)₂] (L = CO, 2,6-Me₂-C₆H₃NC, =C=CHR) reagieren mit triphenylstannyliertem Butadiin zu zweikernigen Rhodium(I)-Komplexen mit einer konjugierten C₄-Kette. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass analoge Chlororhodium(I)-Komplexe dagegen weder mit silylierten noch mit stannylierten Alkadiinen reagieren. Obwohl Übergangsmetallkomplexe mit einem F⁻- oder OH⁻-Anion im Vergleich zu den Halogeniden Cl⁻, Br⁻ und I⁻ wesentlich reaktiver in Bezug auf Substitutionsreaktionen sind, fehlt eine Erklärung für diesen Reaktivitätsunterschied. Die hohe Reaktivität der HO–M-Bindung (M = Rh, Ir) wurde mit der Abwesenheit eines π-Anteils in der Ligand-Metall-Bindung dieser Verbindungen^[35] erklärt. Diese Erklärung gilt aber nicht für Fluoro-Komplexe von Rhodium(I) und Iridium(I), in denen Röntgenstrukturdaten (s. Abschnitt 1.1.1) zeigen, dass die F–Metall-Bindung nicht nur einen bedeutenden π-Anteil aufweist,^[24, 36] sondern dass der Fluoroligand auch ein besserer π-Donor als der Chloroligand in entsprechend analogen Verbindungen ist. Diese Ergebnisse widersprechen der Theorie der starken/schwachen Säuren/Basen (HSAB: hard and soft, acids and bases), weil in Übereinstimmung mit ihr die Bindung zwischen elektronreichen Übergangsmetallen und Fluor schwach sein sollte. Im Folgenden wird die Reaktivität der Fluororhodium(I)-Komplexe **1** und **3** gegenüber verschiedenen stannylierten Alkinen und Diinen untersucht.

1.2.1. Darstellung von $trans$ -[$\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{PiPr}_3)_2\}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$] (**4**)

Die Reaktion von zwei Äquivalenten $trans$ -[$\text{RhF}(=\text{C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{PiPr}_3)_2$] (**1**) mit $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ in Pentan geht mit einem Farbumschlag von Violett nach Grün einher. Nach geeigneter Aufarbeitung lässt sich der zweikernige Alkynyl(vinyliden)komplex $trans$ -[$\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{PiPr}_3)_2\}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$] (**4**) ([Fe] = Ferrocenyl) in Form eines grünen mikrokristallinen Pulvers in mäßiger Ausbeute isolieren (s. Gleichung 1.4).



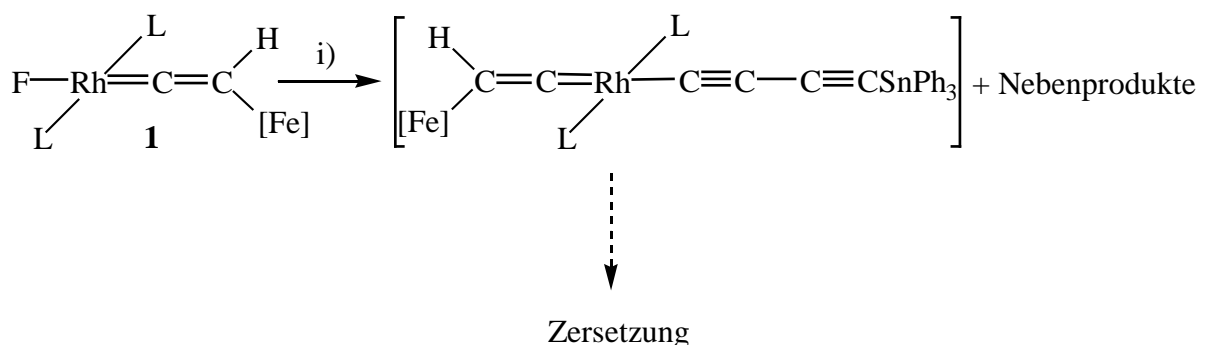
Gleichung 1.4: i) 1/2 Äq. $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$, L = PiPr_3 , [Fe] = Ferrocenyl

Von dem sehr luftempfindlichen Komplex **4** liegt eine korrekte Elementaranalyse vor. Der Komplex löst sich gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Im IR-Spektrum beobachtet man die Bande der C=C-Schwingungsabsorption bei $\nu = 1628 \text{ cm}^{-1}$, während die Bande der Alkynyleinheit nicht gefunden wurde. Im UV-Spektrum erscheinen zwei Extinktionsmaxima bei $\lambda = 421$ und 637 nm , die einem MLCT-Übergang zuzuordnen sind. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta = 47.8$ mit einer RhP-Kopplungskonstante von 137.4 Hz . Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Vinylidenproton bei $\delta = 1.2$ als Multiplett. Wie es für Vinylidenrhodium(I)-Komplexe charakteristisch ist, findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum im Tieffeldbereich das Signal des α -Vinylidenkohlenstoffatoms bei $\delta = 309.9$ und das des β -Vinylidenkohlenstoffatoms bei $\delta = 108.6$ jeweils als Dublett von Triplets mit entsprechenden Kopplungskonstanten von $J(\text{RhC}) = 48.0$, $J(\text{PC}) = 16.4 \text{ Hz}$ und $J(\text{RhC}) = 11.4$, $J(\text{PC}) = 6.3$. Das Signal des α -Alkynylkohlenstoffatoms findet man bei $\delta = 123.9$ als Dublett von Triplett mit $J(\text{RhC}) = 39.2 \text{ Hz}$. Das Signal des β -Alkynylkohlenstoffatoms, das für Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe bei größerer Tieffeldverschiebung als das des α -Alkynylkohlenstoffatoms zu erwarten ist, konnte nicht beobachtet werden.

1.2.2. Versuch zur Darstellung von *trans*-[Rh(=C=CH[Fe])(C≡C-C≡CSnPh₃)(PiPr₃)₂]

Wie in der Einleitung erläutert wurde, ist für NLO-Materialien eine leichte Polarisierbarkeit erforderlich. Eine Möglichkeit dafür ist die Darstellung unsymmetrischer Komplexe des Typs *trans*-[M]-C≡C-C≡C-[M'] ([M] = Übergangsmetallfragment). Auf die Polarisierbarkeit einer Verbindung kann entweder durch Einführung von unterschiedlichen Metallen M und M' oder bei M = M' durch unterschiedlich koordinierte Liganden an den beiden Metallzentren Einfluss genommen werden. Dafür wäre die Synthese von Verbindungen des Typs [M]-C≡C-C≡CSnPh₃ wie z.B. *trans*-[Rh(=C=CH[Fe])(C≡C-C≡CSnPh₃)(PiPr₃)₂] nützlich, die durch Reaktion mit Fluoro-Komplexen [M']-F zweikernige Komplexe des Typs [M]-C≡C-C≡C-[M'] ergeben sollten.

Die Umsetzung der Verbindung *trans*-[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂] (**1**) mit einem Äquivalent Ph₃SnC≡C-C≡CSnPh₃ in Pentan führt zu einer Farbänderung der Lösung von Violett nach Braungrün. Anstelle der gewünschten Verbindung lässt sich jedoch lediglich die Bildung eines komplexen Produktgemisches feststellen (s. Gleichung 1.5). In diesem Produktgemisch beobachtet man ein Dublett bei δ = 47.9 mit einer Kopplungskonstante J(RhP) = 134.3 Hz, das wahrscheinlich zum gewünschten Komplex gehört. Dieser zersetzt sich in kurzer Zeit in Lösung, was an einer Farbänderung der Lösung nach Schwarzviolett erkennbar ist. Das bedeutet, dass dieser unsymmetrische Komplex *trans*-[Rh(=C=CH[Fe])(C≡C-C≡CSnPh₃)(PiPr₃)₂] sehr instabil ist.

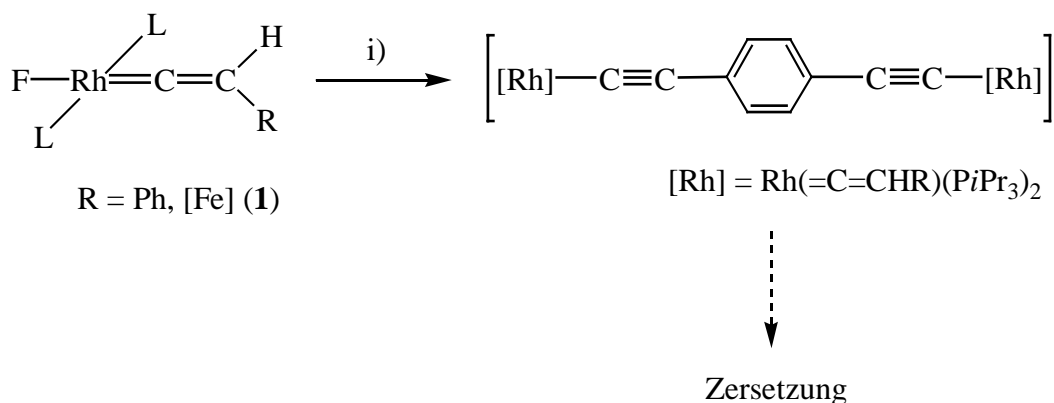


Gleichung 1.5: i) 1 Äq. Ph₃SnC≡C-C≡CSnPh₃, L = PiPr₃

1.2.3. Versuche zur Darstellung von *trans*-[$\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (R = Ph, Ferrocenyl)

Wegen der gescheiterten Versuche, Komplexe des Typs $[\text{M}]\text{-C}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{C}\text{-}[\text{M}']$ darzustellen, wurde ein anderer Faktor, der die NLO-Eigenschaften beeinflussen kann, untersucht. Dieser ist die Kettenlänge zwischen des Metallzentren. Einige signifikante Daten dafür sind beispielsweise die entsprechenden Werte der ersten molekularen Hyperpolarisierbarkeit β , die für $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-NO}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-NO}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ $\beta = 468$ und $865 \cdot 10^{-30}$ esu^[14d] betragen. Aus diesem Grund sollte das stannylierte Diin $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3)_2$ synthetisiert und seine Reaktivität gegenüber verschiedenen Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen untersucht werden. In Analogie zur Synthese des Dialkynylkomplexes **4** gemäß Gleichung 1.4 ist zu erwarten, dass die Reaktion von Komplex **1** mit $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3)_2$ erfolgreich verläuft.

Setzt man eine Lösung von zwei Äquivalenten des Komplexes *trans*- $[\text{RhF}(=\text{C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) mit einem Äquivalent $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3)_2$ um, so ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Violett nach Grün, was typisch für diese Reaktionen ist. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt jedoch, dass sich das Produkt bereits zu zersetzen beginnt, bevor die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Die Einführung des Ringes im tri(phenyl)stannylierten Butadiin bewirkt eine Verringerung der Reaktivität gegenüber dem Komplex **1** und somit zur Verlängerung der Reaktionszeit. Um zu zeigen, ob der Substituent R in Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen *trans*- $[\text{RhF}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ einen Einfluss auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion hat, wurde dieselbe Reaktion mit dem Komplex *trans*- $[\text{RhF}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[24] durchgeführt (s. Gleichung 1.6). Auch in diesem Fall verläuft die Reaktion nur sehr langsam und wegen der geringen Stabilität der Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe in Lösung bleibt ihre Synthese auf diesem Wege erfolglos. Der Versuch, die Reaktionsgeschwindigkeit für die beiden Fälle durch thermische Hilfe (55°C) zu erhöhen, führte auch nicht zum Ziel, sondern zur Zersetzung.

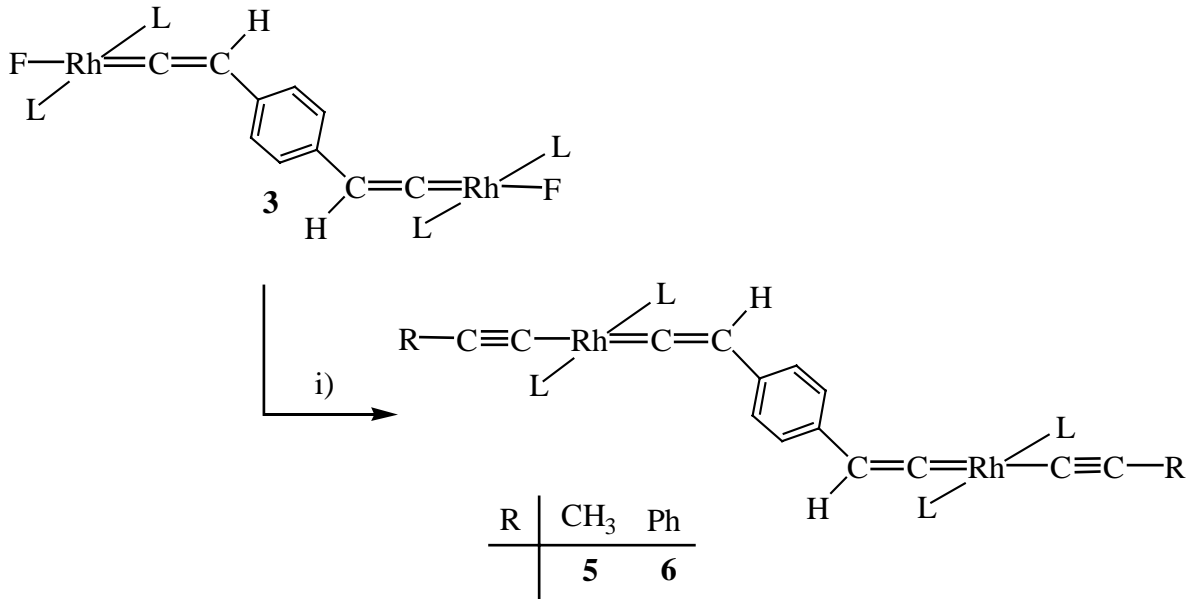


Gleichung 1.6: i) 1/2 Äq. 1,4-C₆H₄(C≡CSnPh₃)₂, L = PiPr₃, [Fe] = Ferrocenyl

1.2.4. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$],
R = CH₃ (**5**), Ph (**6**)

Wie bereits beschrieben lassen sich zweikernige Alkynyl(vinyliden)-Komplexe des Typs *trans*-[$\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2\}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$] (s. Gleichung 1.4) durch die Reaktion von Fluoro(vinyliden)-Komplexen des Typs *trans*-[$\text{RhF}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2$] (R = Ph, *t*Bu, Ferrocenyl) mit stannylierten Butadiinen darstellen.

Ähnliche zweikernige Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] sollten durch Umsetzung von zweikernigen Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen mit *mono*-stannylierten Alkinen zugänglich sein. Daher wird eine Lösung von *trans*-[$\{\text{RhF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**3**) in Pentan mit zwei Äquivalenten CH₃C≡CSnPh₃ versetzt, wobei ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Violett nach Grün stattfindet. Nach geeigneter Aufarbeitung wird *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**5**) in Form eines grünen, luftempfindlichen Feststoffes erhalten, dessen Zusammensetzung durch eine korrekte Elementaranalyse gesichert ist (s. Gleichung 1.7).



Gleichung 1.7: i) 2 Äq. $\text{RC}\equiv\text{CSnPh}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$), $\text{L} = \text{PiPr}_3$

Die Reaktion von Verbindung **3** in Pentan mit zwei Äquivalenten $\text{PhC}\equiv\text{CSnPh}_3$ läuft analog wie die oben beschriebene Reaktion mit dem Methylderivat ab. Ebenfalls erhält man nach geeigneter Aufarbeitung einen grünen Feststoff, dessen Zusammensetzung im Einklang mit der in Gleichung 1.7 vorgeschlagenen Struktur **6** durch eine korrekte Elementaranalyse belegt wird. Beide Verbindungen sind gut löslich in Benzol, Toluol und Dichlormethan, dagegen mäßig in Pentan und Hexan. Die Komplexe **5** und **6** sind luftempfindlich und zersetzen sich in Lösung innerhalb weniger Stunden.

Im UV-Spektrum von **5** und **6** erscheinen zwei Absorptionsbanden bei $\lambda = 456, 614 \text{ nm}$ (**5**) und $\lambda = \text{ca. } 450, 620 \text{ nm}$ (**6**), die wahrscheinlich einem MLCT-Übergang zuzuordnen sind. Im IR-Spektrum von **5** bzw. **6** findet man bei $\nu = 1618$ bzw. 1632 cm^{-1} eine Bande, die im für Valenzschwingungen von C-C-Doppelbindungen typischen Bereich liegt. Die Bande für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung wird nur im IR-Spektrum des Komplexes **6** bei $\nu = 2073 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt das als Dublett erscheinende Signal bei $\delta = 47.3$ (**5**) bzw. 47.5 (**6**) mit der für Komplexe des Typs $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(=\text{C}=\text{CHR}')(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[37] charakteristischen RhP-Kopplung von 137.3 (**5**) bzw. 135.6 Hz (**6**) die *trans*-Stellung der beiden Phosphanliganden. Die ^1H -NMR-Spektren von **5** und **6** zeigen jeweils nur einen zu einem Dublett von virtuellen Triplets aufgespalteten Signalsatz bei ca. 1.3 ppm für die Methylprotonen der PiPr_3 -Liganden. Die in den Protonenresonanzspektren von **5** und **6** als Triplett erscheinenden Signale bei $\delta = 1.51$ (**5**) bzw. 1.58 (**6**) mit einer PH-Kopplung von 3.5

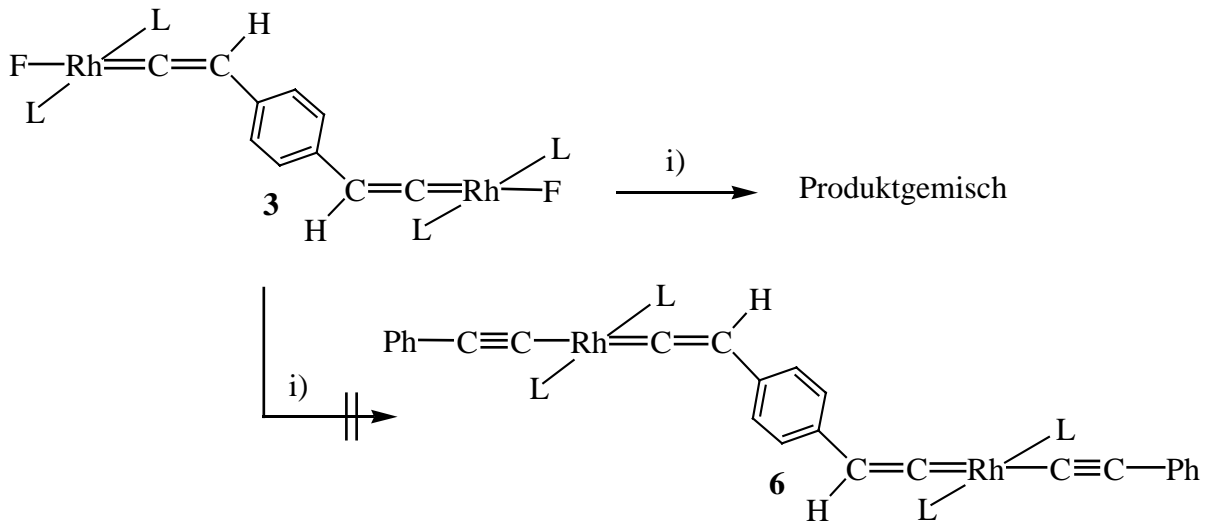
Hz sind dem β -Proton des Vinylidenliganden zuzuordnen. Das als Singulett auftretende Signal für die aromatischen Protonen des verbrückenden Ringes bei $\delta = 7.19$ (**5**) bzw. 7.17 (**6**) beweist die Symmetrie dieser zweikernigen Komplex-Moleküle.

Die ^{13}C -NMR-Spektren weisen die erwarteten Resonanzen für die aromatischen Kohlenstoffatome und die C-Atome der Triisopropylphosphanliganden auf. Die Signale der α -Vinylidenkohlenstoffatome von **5** und **6** treten mit einer für metallgebundene Carbenkohlenstoffatome typischen Tieffeldverschiebung^[33] bei $\delta = 289.7$ (**5**) bzw. 313.0 (**6**) auf und sind infolge von RhC- und PC-Kopplungen zu Dublett von Triplets aufgespalten. Die Signale für die β -Vinylidenkohlenstoffatome erscheinen auch als Dublett von Triplets bei $\delta = 115.9$ (**5**) bzw. 114.5 (**6**). Die Signale für die α -Alkinylkohlenstoffatome findet man bei $\delta = 109.9$ (**5**) bzw. 125.4 (**6**) zu Dupletts von Triplets aufgespalten, während die Signale der β -Alkinylkohlenstoffatome als Dubletts bei $\delta = 131.5$ (**5**) bzw. 135.9 (**6**) beobachtet werden. Diese Werte der chemischen Verschiebungen der jeweiligen α - und β -Alkinylkohlenstoffatome stimmen mit denen bekannter Alkynyl(vinyliden)rhodium(I) des Typs *trans*-[Rh(C \equiv CR')(=C=CHR)(PiPr₃)₂] gut überein.^[15h, 37] Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der α -Vinylidenkohlenstoffatome von den unterschiedlichen Donor-Akzeptor Eigenschaften des Substituenten am Alkynylliganden. Der Donor-Charakter der Methylgruppe in Komplex **5** bewirkt eine stärkere π -Rückbindung von Rh=C, das heisst, das α -Vinylidenkohlenstoffatom besitzt eine größere elektronische Dichte. Das Signal erscheint somit bei $\delta = 289.7$ hochfeldverschoben im Vergleich zu dem Komplex **6** ($\delta = 313.0$), in dem die Phenylgruppe den entgegengesetzten Effekt bewirkt.

1.2.4.1. Versuch zur alternativen Darstellung von *trans*-[Rh(C \equiv CPh)(PiPr₃)₂]₂{ μ -1,4-C₆H₄(CH=C=)₂} (**6**)

Die Verbindung *trans*-[RhF(=C=CHPh)(PiPr₃)₂] reagiert mit PhC \equiv CH in Gegenwart von Na₂CO₃ in C₆D₆ bei Raumtemperatur. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt eine teilweise Umsetzung des Fluoro(vinyliden)komplexes zum Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplex *trans*-[Rh(C \equiv CPh)(=C=CHPh)(PiPr₃)₂].^[24]

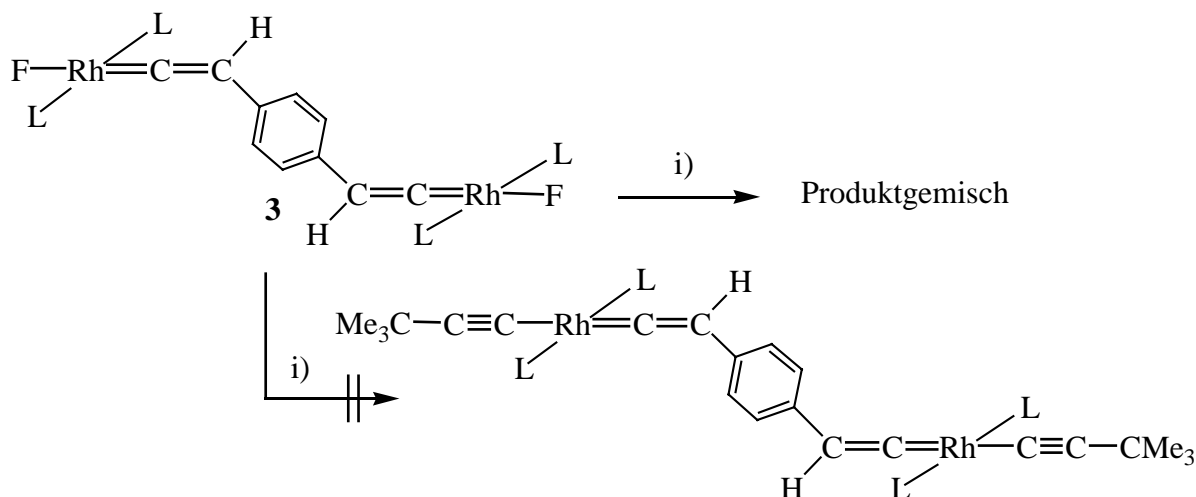
Versucht man dieselbe Reaktion unter gleichen Bedingungen mit dem zweikernigen Fluorokomplex **3** und zwei Äquivalenten $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ durchzuführen (s. Gleichung 1.8), so beobachtet man in diesem Fall zwar eine für Reaktionen dieses Typs typische Farbänderung von Violett nach Grün, doch zeigt eine spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung die Bildung eines Produktgemisches, wobei keine definierte metallorganische Komponente detektiert werden konnte.



Gleichung 1.8: i) 2 Äq. $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, Na_2CO_3 (exc.), $\text{L} = \text{PiPr}_3$

1.2.5. Versuch zur Darstellung von $\text{trans}-\{[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{C}t\text{Bu})(\text{PiPr}_3)_2]_2\{\mu-1,4-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Umsetzung von **3** mit zwei Äquivalenten des *tert*-Butyl substituierten Triphenylstannylacetylen nicht zu dem gewünschten Produkt führt (s. Gleichung 1.9). Eine spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung nach 12 h zeigt, dass ein Produktgemisch aus dem Edukt und Zersetzungsprodukten vorliegt. Vermutlich ist eine Kombination von sterischen und elektronischen Faktoren des *tert*-Butylsubstituenten für diesen Reaktionsverlauf verantwortlich.



Gleichung 1.9: i) 2 Äq. $t\text{BuC}\equiv\text{CSnPh}_3$, $\text{L} = \text{PiPr}_3$

1.3. Rhodiumassistierte C-C-Verknüpfungsreaktionen an zweikernigen Alkinyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen

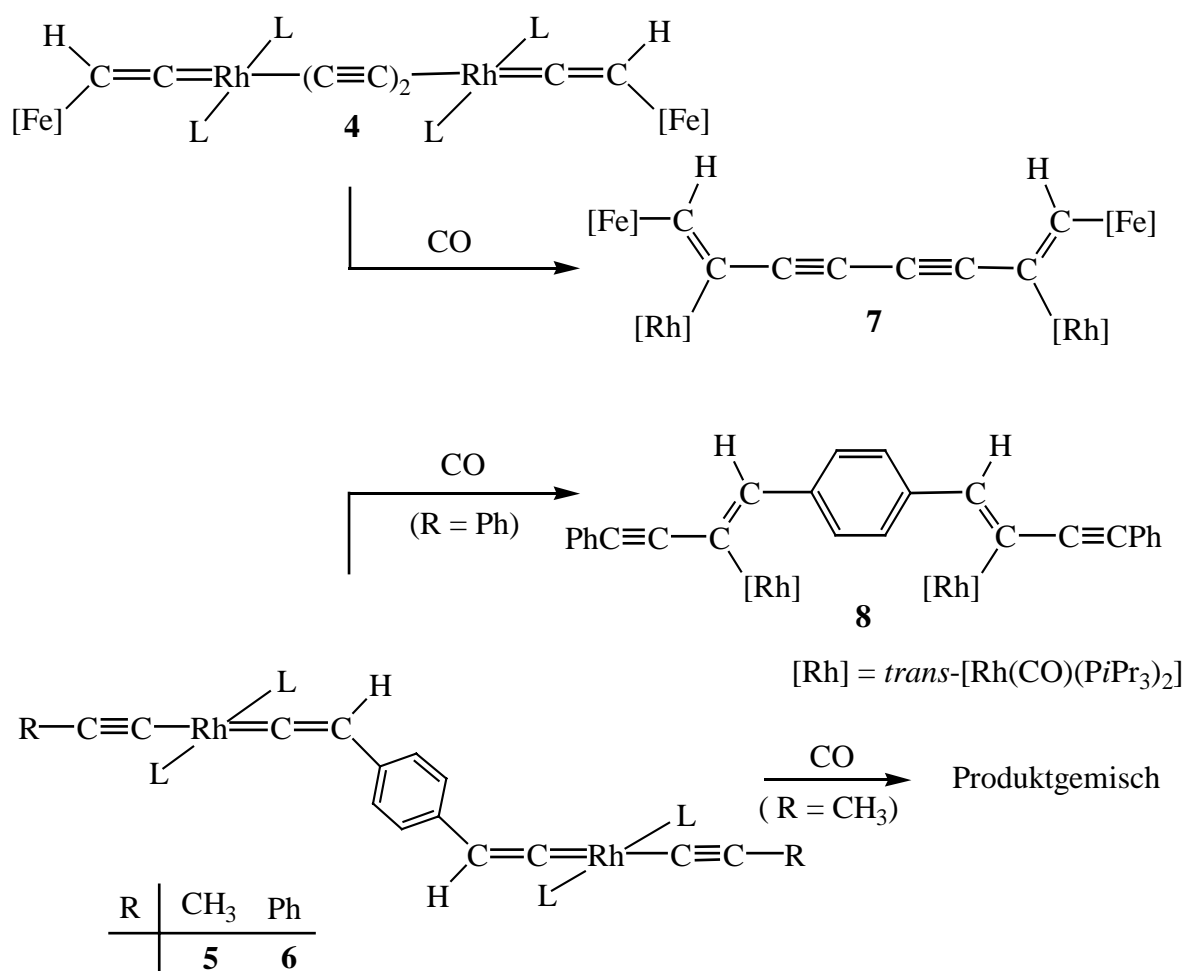
Die regio- und stereoselektive Verknüpfung terminaler Alkine an Übergangsmetallen stellt einen attraktiven Weg zur Synthese von ungesättigten C_4 -Einheiten dar.^[38]

Es gibt zahlreiche Beispiele in der Literatur von einkernigen Komplexen des Typs $\text{trans}[\text{Rh}(\text{R})(=\text{C}=\text{CHR}')(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{R}' = \text{H}, t\text{Bu}, \text{Ph}$), die je nach Wahl der Reaktionspartner entweder unter Alkinyl-Vinyl- (mit HCl) oder unter Alkinyl-Vinyliden-Verknüpfung (mit CO bzw. RNC) stereoselektiv zu den *Z*-konfigurierten Produkten $\text{trans}[\text{Rh}\{\eta^1\text{-(Z)-C}(\text{R})=\text{CHR}'\}(\text{L}')(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{R}' = \text{H}, t\text{Bu}, \text{Ph}$; $\text{L}' = \text{CO}, t\text{BuNC}, \text{MeNC}$) führen.^[32, 39] Demgegenüber werden nur sehr wenige Untersuchungen dieser Art von zweikernigen Alkinyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen in der Literatur beschrieben.^[15h]

In der vorliegenden Arbeit soll die Reaktivität der zweikernigen dargestellten Alkinyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe **4**, **5** und **6** gegenüber neutralen Liganden wie Kohlenmonoxid und Isonitrilen untersucht werden.

1.3.1. Umsetzung von **4**, **5** und **6** mit Kohlenmonoxid; Darstellung von *trans*- $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-(Z,Z)-C(=CH[Fe])(C}\equiv\text{C)}_2\text{C(=CH[Fe])}\}]$ (**7**) und *trans*- $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-(Z,Z)-C(C}\equiv\text{CPh)=CHC}_6\text{H}_4\text{CH=C(C}\equiv\text{CPh)}\}]$ (**8**)

Bei der Umsetzung von *trans*- $[\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CH[Fe]})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})]$ (**4**) und *trans*- $[\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ [R= CH₃ (**5**), Ph (**6**)] mit CO bei -78°C beobachtet man einen sofortigen Farbumschlag von jeweils Grün nach Orange oder Gelb. Nach geeigneter Aufarbeitung können in guten Ausbeuten Feststoffe isoliert werden, welche sich als die C-C-Verknüpfungsprodukte *trans*- $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-(Z,Z)-C(=CH[Fe])(C}\equiv\text{C)}_2\text{C(=CH[Fe])}\}]$ (**7**) und *trans*- $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-(Z,Z)-C(C}\equiv\text{CPh)=CHC}_6\text{H}_4\text{CH=C(C}\equiv\text{CPh)}\}]$ (**8**) erweisen (s. Gleichung 1.10). Im Fall der Reaktion mit Komplex **5** erhält man kein einheitliches Produkt, sondern nur ein Produktgemisch.



Gleichung 1.10: L = P*i*Pr₃

Die Zusammensetzung der in allen gängigen organischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslichen Verbindungen ist sowohl durch CH- und Rh-Analysen als auch durch ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten abgesichert. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte keine Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **7** und **8** erfolgen.

Die Verbindungen **7** und **8** sind luftstabil und in Lösung mehrere Tage unzersetzt haltbar. Nur in Dichlormethan als Lösungsmittel beobachtet man die Zersetzung der Komplexe, wobei eines der gebildeten Produkte als die monomere Rhodium(II)-Verbindung *trans*- $[\text{RhCl}_2(\text{PiPr}_3)_2]$ identifiziert werden kann.

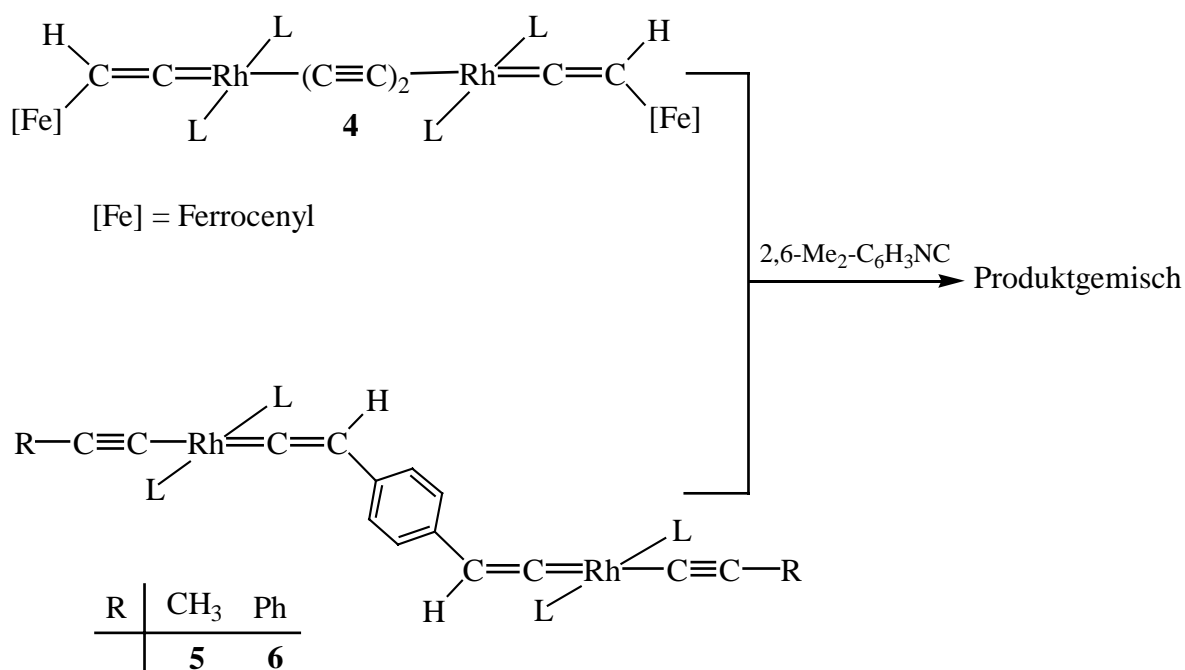
Im IR-Spektrum findet man zusätzlich zu der Absorption des Carbonyl- [$\nu = 1939$ (**7**) und 1944 cm^{-1} (**8**)] Banden für die Alkynylliganden [$\nu = 2065$ (**7**) und 2148 cm^{-1} (**8**)] und die C=C-Schwingung nur für Komplex **8** bei $\nu = 1595\text{ cm}^{-1}$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird jeweils nur ein Dublett bei ca. $\delta = 43$ [$J(\text{RhP}) \approx 139\text{ Hz}$] für die beiden Phosphoratome der Phosphanliganden beobachtet. Besonders charakteristisch für die zweikernigen Vinyl-Komplexe **7** und **8** ist die Protonenresonanz der vinyllischen Wasserstoffatome, deren chemische Verschiebung um mehr als 1 ppm zu tieferem Feld verschoben als in *E*-Eninyllkomplexen^[40] zu beobachten ist und die bei $\delta = 7.55$ (**7**) bzw. 8.08 (**8**) als breites Singulett erscheint. Die Festlegung der Stereochemie am Eninylliganden ergibt sich aus dem Vergleich dieser Daten mit denen der röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Verbindung *trans*- $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}(Z,Z)\text{-C}(=\text{CHPh})(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(=\text{CHPh})\}]$.^[15h] Das ^1H -NMR-Spektrum liefert außerdem durch die Aufspaltung der Signale der Methylgruppen an den PiPr_3 -Liganden in Dubletts von virtuellen Triplets den Beleg für die vorgeschlagene *trans*-Stellung der Phosphanliganden; das doppelte Auftreten dieses Signalsatzes zeigt darüber hinaus an, dass der jeweilige Vinylligand aufgrund der sterischen Hinderung nicht mehr frei durch die von dem Zentralmetall, den Phosphanliganden und dem Carbonylliganden aufgespannte Ebene rotieren kann.

Versuche für die Bestätigung dieser Konfiguration waren für *trans*- $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}(Z,Z)\text{-C}(\text{C}\equiv\text{CPh})=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{CPh})\}]$ (**8**) durch die Aufnahme von NOE-Differenzspektren nicht erfolgreich. Bei Kern-Overhauser-Effekt-Experimenten^[41] (NOE: Nuclear Overhauser Effect) nutzt man die Tatsache aus, dass durch Einstrahlen in den Frequenzbereich eines Kernes eine Auswirkung auf die Relaxation räumlich benachbarter Kerne erfolgt. Dies führt zu Intensitätsänderungen bei den Signalen der Nachbarkerne. Die Intensität einer beobachteten ^1H -Absorption ν_A kann durch eine zusätzliche Einstrahlung auf ν_B vergrößert werden. Voraussetzung dafür ist, dass der räumliche Abstand der Kerne A und

B klein ist, da die hierbei für die longitudinale Relaxation verantwortliche Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu $1/r^6$ proportional ist. Beim Einstrahlen auf das Signal der Methylgruppen der Phosphanliganden bei $\delta = 1.37$ und 1.11 wird ein NOE-Effekt auf die Resonanz des *ortho*-H von C_6H_4 und des *ortho*-H von C_6H_5 erwartet. Bei Verbindung **8** überlagern sich jedoch beide Signale, so dass der Effekt nicht deutlich erkennbar ist.

1.3.2. Umsetzung von **4**, **5** und **6** mit $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$

Obwohl Isonitrile RNC ($\text{R} = \text{Aryl}$) als Liganden dem Kohlenmonoxid ähnlich sind, führt die Umsetzung der Komplexe **4**, **5** und **6** mit $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$ unter analogen Bedingungen wie bei der Reaktion mit CO nicht zur Bildung eines einheitlichen Produktes (s. Gleichung 1.11). Eine Erklärung dieser Ergebnisse könnte die geringere Stabilität der Eninyl(isonitril)rhodium-Verbindungen im Vergleich zu den analogen Eninyl(carbonyl)-Derivaten^[39c] sein.

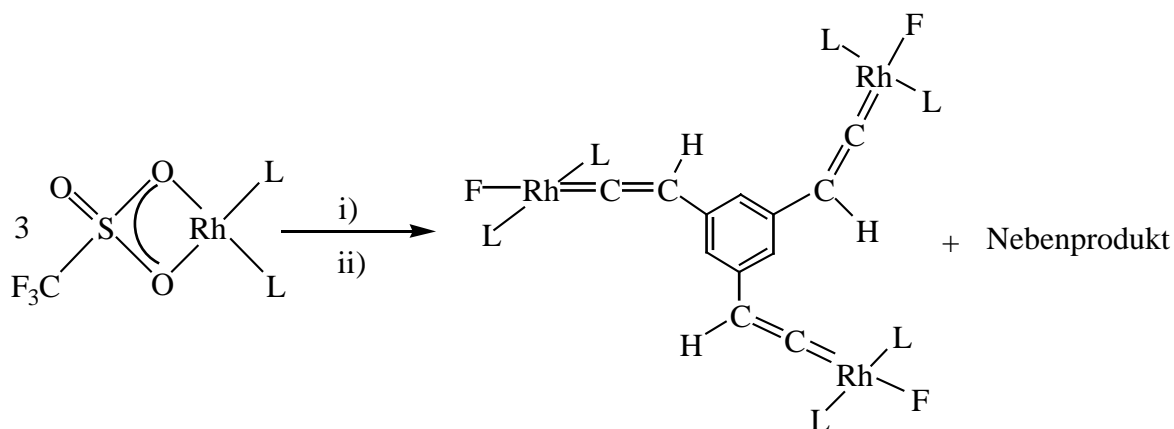


Gleichung 1.11: $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$

1.4. Versuch zur Synthese eines dreikernigen Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexes

Nach der erfolgreichen Darstellung der zweikernigen Komplexe $trans\text{-}[\{\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ (**2**) und $trans\text{-}[\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ (**3**) durch die Synthesestrategie, die in Schema 1.2 gezeigt wurde, sollte eine weitere Ausdehnung des in den zweikernigen Vinylidenkomplexen **2** und **3** vorliegenden delokalisierten π -Elektronensystems durch die Synthese eines ersten dreikernigen Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexes erreicht werden. Bisher sind wenige Beispiele dreikerniger Rhodium(I)-Komplexe bekannt. Darunter sind die Alkin- und Vinylidenkomplexe $trans\text{-}[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3\}]$ und $trans\text{-}[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_3\}]$.^[23b]

Zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[24] in Aceton gibt man bei tiefer Temperatur ein Drittel Äquivalent 1,3,5-Tris(ethinyl)benzol. Nach 10 h Rühren versetzt man die Lösung mit einem Überschuss an Kaliumfluorid. Innerhalb einiger Stunden kann ein Farbwechsel des Reaktionsgemisches von Schwarz nach Violett beobachtet werden. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man einen violetten Feststoff, der durch ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektroskopie als ein Gemisch aus dem dreikernigen Komplex $trans\text{-}[\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_3\}]$ sowie einem nicht identifizierbaren Nebenprodukt charakterisiert wurde (s. Gleichung 1.12).



Gleichung 1.12: i) 1,3,5-C₆H₃(C≡CH)₃, ii) KF, L = P*i*Pr₃

Eine Abtrennung des dreikernigen Fluoro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexes gelang wegen der ähnlichen Löslichkeit der beiden Produkte nicht. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung tritt Anionenaustausch Cl^-/F^- ein.

Da eine Grundbedingung für die Weiterreaktion der Fluoro(vinyliden)-Komplexe mit stannylierten Alkinen die strenge Einhaltung stöchiometrischer Mengen ist, wurde mit dem Komplex $\text{trans}-[\{\text{RhF}(\text{PiPr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_3\}]$ nicht weiter gearbeitet.

1.5. Synthese und Reaktivität von ein- und zweikernigen Alkinyl(isocyanid)rhodium(I)-Komplexen

Es ist bekannt, dass Alkinyl(carbonyl)rhodium-Komplexe stabiler sind als die analogen Alkinyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe, die sich im Allgemeinen nach wenigen Stunden in Lösung zersetzen. Fluororhodium(I)-Komplexe des Typs $\text{trans}-[\text{RhF}(\text{L})(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$) reagieren mit einem halben Äquivalent $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ zu zweikernigen Komplexen mit einer verbrückenden C_4 Einheit. Der Komplex $\text{trans}-[\text{RhF}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ lässt sich aber auch mit nur einem Äquivalent $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ umsetzen, wodurch man den unsymmetrischen Komplex $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ erhält.^[15h] Der Hydroxorhodium(I)-Komplex $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{OH})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ reagiert sowohl mit einem halben Äquivalent $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ als auch mit einem Äquivalent $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ zu dem zweikernigen Alkinyl(carbonyl)- bzw. dem einkernigen Butadiinyl(carbonyl)rhodium(I)-Komplex.^[27]

Im Unterschied zu den zweikernigen Komplexen des Typs $\text{trans}-[\{\text{Rh}(\text{L})(\text{PiPr}_3)_2\}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$) sind die analogen zweikernigen Vinyliden-Komplexe $\text{trans}-[\{\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2\}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $t\text{Bu}$) luftempfindlicher und instabiler. Die Verbindungen $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{L})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$), die sich in Gegensatz zum Komplex $\text{trans}-[\text{Rh}(=\text{C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ darstellen lassen, bieten die Möglichkeit unsymmetrische Komplexe zu synthetisieren und lassen sich somit als Bausteine zum Aufbau von zweikernigen Komplexen des Typs $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{L})(\text{PiPr}_3)_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})\{\text{M}\}]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$, $\{\text{M}\} = \text{Metallfragment}$) verwenden. Während der $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{OH})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ in 2 min bei 80°C mit einem Äquivalent $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ reagiert, sind für die Reaktion des analogen Fluoro(carbonyl)-Komplexes mit einem halben Äquivalent $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ 15 h bei

Raumtemperatur bzw. 8.5 h bei 55°C erforderlich. Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexe sind bislang unbekannt, und wegen der höheren Reaktivität des Hydroxo-Komplexes sollte die Synthese der Verbindung *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] durchgeführt und ihre Reaktivität untersucht werden.

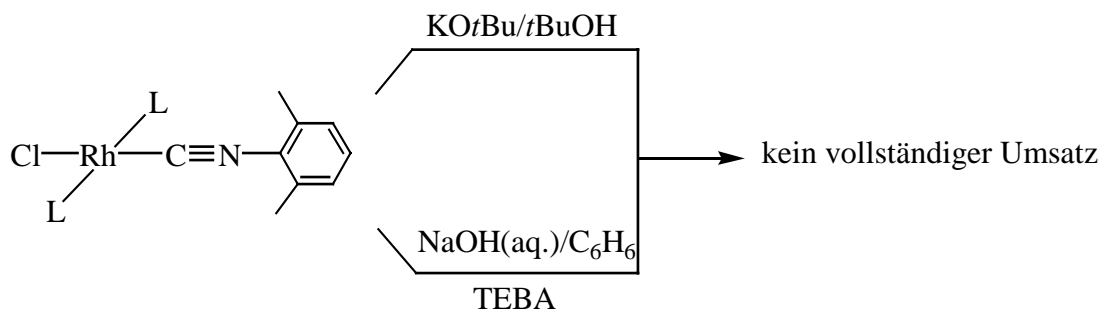
1.5.1. Darstellung von *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**9**)

Bisher sind drei Wege bekannt um einen Chloroliganden in *trans*-[RhCl(L)(PiPr₃)₂] (L = Carbonyl, Vinyliden und Allenyliden) durch einen OH-Liganden zu ersetzen. Diese drei Strategien bestehen in der direkten Umsetzung des Chloro-Komplexes mit:

- i) KOH in einem polaren Lösungsmittel (z.B. Aceton, THF),
- ii) NaOH in einem Zweiphasensystem (Benzol/Wasser) unter Phasentransferkatalyse und
- iii) einem geringen Überschuss von KO*t*Bu in einer Lösung von Benzol/*t*BuOH

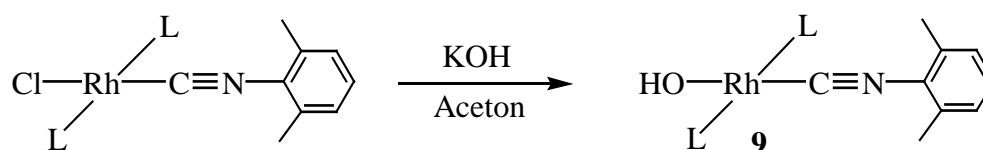
Normalerweise sind die zwei zuletzt genannten Methoden die effizientesten zur Synthese der Hydroxo-Komplexe. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, den Komplex *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂], der durch die langsame Addition einer Lösung von 2,6-Me₂-C₆H₃NC in Pentan zu einer benzolischen Lösung des dimeren Komplexes [Rh(μ-Cl)(PiPr₃)₂]₂ dargestellt wurde,^[42] in Benzol mit einem Überschuss von KO*t*Bu und *t*BuOH zu synthetisieren. Während dieselbe Reaktion für den Komplex *trans*-[RhCl(CO)(PiPr₃)₂]^[27] erfolgreich läuft, ist der Austausch des Chloroliganden im Falle des Isonitrilkomplexes nach 48 h nicht vollständig.

Der zweite Versuch war die Umsetzung des Komplexes *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] in Benzol mit einer katalytischen Menge an Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) und 50%iger wässriger NaOH-Lösung. In diesem Fall beobachtet man, dass der Austausch des Chloroliganden noch langsamer als mit der vorigen Methode verläuft. Auch führen längere Reaktionszeiten nicht zu einem vollständigen Umsatz (s. Gleichung 1.13).



Gleichung 1.13: L = PiPr_3

In einem dritten Versuch wurde die Reaktion von *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ in Aceton mit einem Überschuss an KOH getestet. Dabei lässt sich nach wenigen Minuten Rühren ein Farbumschlag von Gelb nach Orange beobachten. Nach geeigneter Aufarbeitung und Umkristallisation in der Kälte erhält man einen gelben Feststoff in einer Ausbeute von 40%, bei dem es sich um den Hydroxo(isonitril)-Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**9**) handelt (s. Gleichung 1.14).



Gleichung 1.14: L = PiPr_3

Die Zusammensetzung der sehr luftempfindlichen Verbindung **9** ist durch eine korrekte Elementaranalyse belegt. Der Komplex ist in Pentan mäßig, in Benzol, Aceton und Toluol dagegen sehr gut löslich. Die gefundenen spektroskopischen Daten dieses Hydroxo(isonitril)-Komplexes sind denen der analogen Chloroverbindung sehr ähnlich. Im IR-Spektrum tritt die OH-Schwingung bei $\nu = 3649 \text{ cm}^{-1}$ auf, während zwei Banden bei $\nu = 2045$ und 2010 cm^{-1} der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe zugeordnet werden können. Für die Anwesenheit von zwei Banden für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe gibt es bisher keine konkrete Erklärung. Ein möglicher Grund könnte das Vorliegen von Konformeren sein. Die Kristallstrukturanalyse des analogen Chloroverbindung *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ zeigt jedoch nur ein Konformer.^[42]

⁴³⁾ Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für die äquivalenten, *trans*-ständigen Phosphanliganden ein Dublett bei $\delta = 48.5$ mit einer Kopplungskonstanten $J(\text{RhP}) = 140.7 \text{ Hz}$ gefunden. Bemerkenswert ist die große Änderung der Rh-P-Kopplungskonstante um $\Delta J = 20 \text{ Hz}$ im

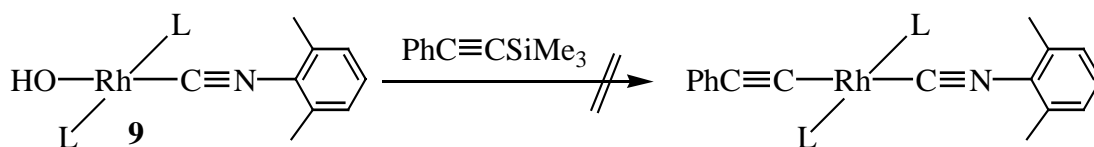
Vergleich zu der des analogen Chloro-Komplexes. Im ^1H -NMR-Spektrum wird das Signal des OH-Protons bei $\delta = -1.6$ in Form eines breiten Singulett beobachtet. Dieses Signal verschwindet in D_2O infolge eines H/D-Austausches innerhalb weniger Minuten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man bei $\delta = 133.3, 128.0$ und 124.9 die Signale der *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome der C_6H_3 -Gruppe jeweils als Singulett. Die Signale der *ipso*-C und $\text{C}\equiv\text{N}$ -Kohlenstoffatome konnten nicht lokalisiert werden.

Dies stellt somit die erste erfolgreiche Synthese eines Hydroxo(isonitril)rhodium(I)-Komplexes in unserem Arbeitskreis dar. Bisherige Syntheseveruche durch Umsetzung des dimeren Hydroxo-Komplexes $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$ bei tiefer Temperatur mit einer äquimolaren Menge Isonitril führte zu einem Produktgemisch, wofür eine spontane Polymerisation des Isonitriles eine mögliche Ursache ist.^[44]

1.5.2. Umsetzung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**9**) mit $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$

Wie eingangs erwähnt, reagiert der Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ bei Raumtemperatur mit $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ zu dem literaturbekannten Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$.^[27] Wegen der isoelektronischen Eigenschaften von Isonitrilen RNC ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) und CO ^[46] war nun von Interesse, ob auch der Hydroxo(isonitril)rhodium(I)-Komplex **9** mit silylierten Alkinen reagiert.

So wurde eine Lösung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**9**) in C_6D_6 mit einem geringen Überschuss $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (s. Gleichung 1.15) versetzt. Im Unterschied zum Hydroxo(carbonyl)-Komplex beobachtet man mit dem Isonitril-Komplex keine Reaktion, auch nicht wenn die Reaktionslösung auf 45°C erwärmt wurde.



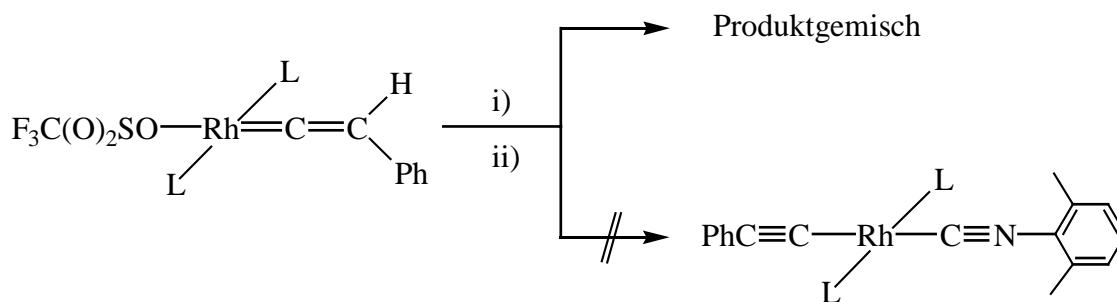
Gleichung 1.15: L = PiPr_3

Daraus kann man schließen, dass der Hydroxoligand in *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**9**) weniger reaktiv gegenüber silylierten Alkinen ist als im analogen Hydroxo(carbonyl)rhodium(I)-Komplex.

1.5.3. Synthese von einkernigen Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexen:
Darstellung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr₃)₂] [R = 2,6-Me₂-C₆H₃ (**10**), C₆H₁₁ (**11**), *t*Bu (**12**)]

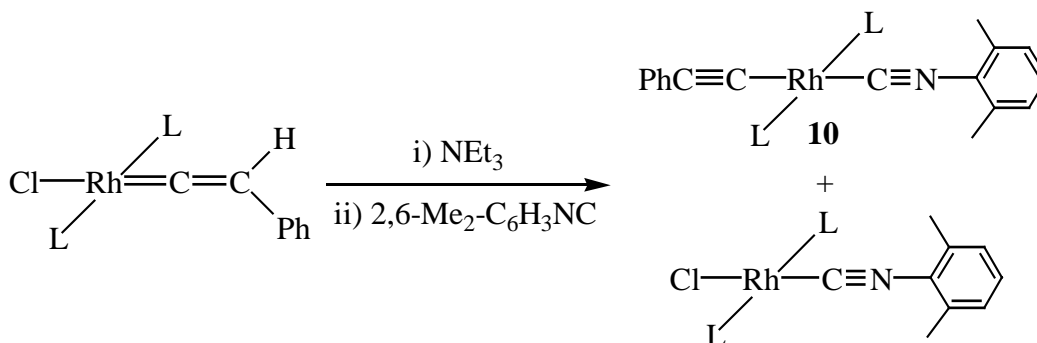
Während Halogen(isonitril)rhodium(I)-Komplexe des Typs *trans*-[RhX(RNC)(PiPr₃)₂]^[24, 42] bereits lange bekannt sind, wurden erst vor kurzer Zeit Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Verbindungen des Typs *trans*-[{Rh(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]₂(μ-C≡C-C≡C)] und *trans*-[Rh(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(C≡C-C≡CSnPh₃)(PiPr₃)₂] ausgehend von den Fluoro(isonitril)-Komplexen *trans*-[RhF(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] und Ph₃SnC≡C-C≡CSnPh₃ synthetisiert.^[15h] In diesem Abschnitt wird die Synthese und Reaktivität von neuen quadratisch-planaren Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexen untersucht.

Verschiedene Wege zur Synthese solcher Verbindungen sind denkbar. Eine Möglichkeit liegt darin, den Triflat(vinyliden)-Komplex *trans*-[Rh(η¹-OS(O)₂CF₃)(=C=CHPh)(PiPr₃)₂] mit 2,6-Me₂-C₆H₃NC in Gegenwart von NEt₃ als Base umzusetzen. Ausgangspunkt dieser Strategie ist die Labilität des Trifluormethansulfonatoliganden, die eine Einführung des neutralen Liganden erleichtern sollte. Es wurde jedoch ein Produktgemisch erhalten (s. Gleichung 1.16).



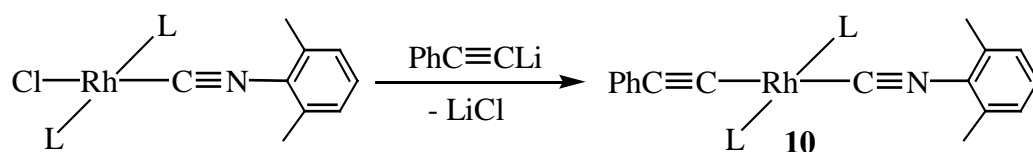
Gleichung 1.16: i) NEt_3 , ii) $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$, $\text{L} = \text{PiPr}_3$

In einem weiteren Versuch wurde die Reaktion aber diesmal ausgehend vom Chloro(vinyliden)rhodium(I)-Komplex durchgeführt. Dabei wurde eine Lösung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)_2]$ in Benzol mit $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$ in Gegenwart von NEt_3 versetzt, wobei man einen Farbumschlag von Dunkelrot nach Orangegelb beobachtete. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man den Alkynyl(isonitril)-Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**10**), jedoch nur in mäßiger Ausbeute (40%). Der Grund für die moderate Ausbeute ist die Bildung des Chloro(isonitril)-Komplexes *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ als Nebenprodukt. Dieser Komplex lässt sich vom gewünschten Produkt durch Säulenchromatographie abtrennen (s. Gleichung 1.17).



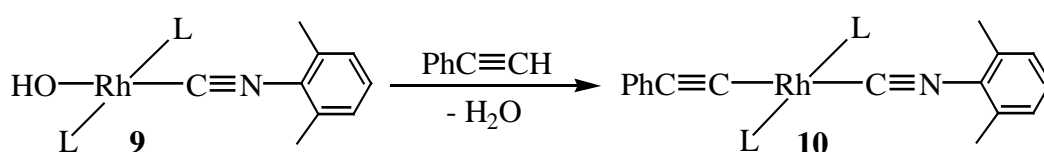
Gleichung 1.17: $\text{L} = \text{PiPr}_3$

Als alternative Synthesestrategie wurde die Reaktion des Komplexes *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ mit $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ in Diethylether bei tiefer Temperatur erprobt. Nach geeigneter Aufarbeitung kann der Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**10**) in Form eines gelben mikrokristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 69% erhalten werden (s. Gleichung 1.18).



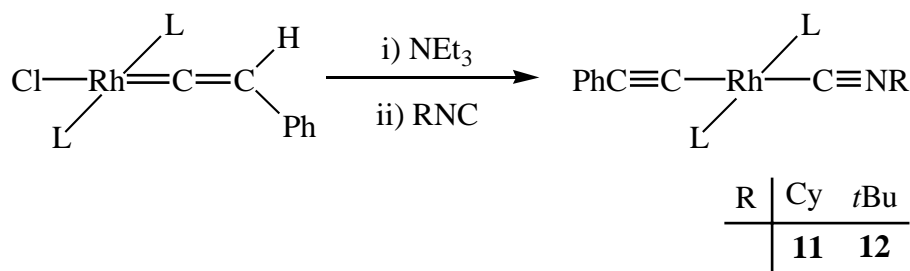
Gleichung 1.18: L = PiPr₃

Die effizienteste Methode zur Synthese des Alkynyl(isonitril)-Komplexes *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) stellt jedoch die Umsetzung des Hydroxo(isonitril)-Komplexes **9** in Benzol mit PhC≡CH dar. Hierbei kann man sowohl stöchiometrische Mengen als auch überschüssiges Phenylacetylen verwenden. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man bei Kristallisation in der Kälte den Komplex **10** in guter Ausbeute (74%) (s. Gleichung 1.19).



Gleichung 1.19: L = PiPr₃

Der in Gleichung 1.17 dargestellte Syntheseweg wurde auch mit basischeren Isonitrilen wie z.B. RNC (R = C₆H₁₁, *t*Bu) durchgeführt. Versetzt man eine benzolische Lösung von *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(PiPr₃)₂] mit äquimolaren Mengen der entsprechenden Isonitrile in Gegenwart von NEt₃, so erhält man nach geeigneter Aufarbeitung die jeweiligen Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexe *trans*-[Rh(C≡CPh)(C₆H₁₁NC)(PiPr₃)₂] (**11**) und *trans*-[Rh(C≡CPh)(*t*BuNC)(PiPr₃)₂] (**12**) in sehr guter Ausbeute (s. Gleichung 1.20). Im Unterschied zur Umsetzung mit 2,6-Me₂-C₆H₃NC wird kein Hinweis auf die Bildung von Chloro(isonitril)-Komplexen gefunden.



Gleichung 1.20: L = PiPr₃

Die Verbindungen **10**, **11** und **12** werden in Form wenig luftempfindlicher gelber Feststoffe erhalten, die sich gut in Benzol, Toluol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran, mäßig dagegen in Pentan und Hexan lösen. Die Zusammensetzung dieser Komplexe wird durch eine korrekte CHN-Analyse sowie das Auftreten des Molekülionenpeaks im Massenspektrum bestätigt. In den UV-Spektren der Komplexe findet man die intensivste Absorptionsbande jeweils bei $\lambda = 411$ (**10**), 405 (**11**) und 416 (**12**) nm, gefolgt von einer weniger intensiven bei $\lambda = 480$ (**10**), 472 (**11**) und 470 (**12**) nm. Die unterschiedliche Werte der tiefstenergetischen Absorptionen weisen auf eine Delokalisierung der π -Elektronen hin. In den IR-Spektren werden die charakteristischen Banden der $\text{C}\equiv\text{N}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen, deren Wellenzahlen in Tabelle 1.1 zusammengefasst sind, beobachtet.

Komplex	ν ($\text{C}\equiv\text{C}$)	ν ($\text{C}\equiv\text{N}$)
10	2130	2037, 2099
11	2143	2048, 2100
12	2155	2056, 2102

Tabelle 1.1: CN- und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen ν (cm^{-1}) der Komplexe *trans*-[Rh($\text{C}\equiv\text{CPh}$)(RNC)(PiPr₃)₂] [R = 2,6-Xylyl (**10**), C₆H₁₁ (**11**), *t*Bu (**12**)].

Es ist bemerkenswert, dass mit steigendem Donorcharakter des Isonitrilliganden, der durch die organische Gruppe R (2,6-Xylyl < C₆H₁₁ < *t*Bu) bestimmt wird, die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Wellenzahl um ca. 15 cm^{-1} und die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Wellenzahl sich um ca. 19 cm^{-1} erhöht. Eine logische Erklärung wäre, dass basischere Isonitrile geringere π -Rückbindung in die Rh– $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung und geringeren π -Donoranteil in die $\text{C}\equiv\text{C}$ –Rh-Bindung bewirken und deshalb ein höherer Dreifachbindungscharakter der $\text{C}\equiv\text{N}$ - und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit vorliegt. Eine interessante Beobachtung ist die Unabhängigkeit der zweiten $\text{C}\equiv\text{N}$ -Wellenzahl von der Gruppe R. Der

analoge Alkynyl(carbonyl)-Komplex *trans*-[Rh(C≡CPh)(CO)(PiPr₃)₂] zeigt eine C≡C-Bande bei $\nu = 2080 \text{ cm}^{-1}$.^[45] Dies bedeutet, dass es eine grössere $\pi \rightarrow d_{\pi}$ -Komponente in der C_α-Alkynyl-Metall-Bindung im Komplex *trans*-[Rh(C≡CPh)(CO)(PiPr₃)₂] gibt als in den Alkynyl(isonitril)-Komplexen (**10-12**). Damit sollte der Carbonylligand ein stärkerer π -Akzeptor sein als Isonitrilliganden, was in Einklang mit der Charakterisierung ist, die in allgemeinen Büchern der Organometallchemie steht.^[47]

Die ³¹P-NMR-Spektren der Isonitrilkomplexe zeigen jeweils ein Dublett bei $\delta = 52.5$ (**10**), 51.7 (**11**) und 52.4 (**12**) mit einer *J*(RhP)-Kopplungskonstante von 134.0 Hz (**10**), 135.6 Hz (**11**) und 134.8 Hz (**12**). Im Vergleich zu Chloro(isonitril)rhodium(I)-Komplexen des Typs *trans*-[RhCl(RNC)(PiPr₃)₂] (R = Aryl, Alkyl) [*J*(RhP) = 122-129 Hz] und dem analogen Alkynyl(carbonyl)rhodium(I)-Komplex *trans*-[Rh(C≡CPh)(CO)(PiPr₃)₂] [*J*(RhP) = 126.0 Hz] werden höhere RhP-Kopplungskonstanten beobachtet. Dies weist auf einen stärkeren *cis*-Effekt in den Alkynyl(isonitril)-Komplexen hin. In den ¹H-NMR-Spektren findet man ein Multiplett für die Methinprotonen der Isopropylgruppen bei $\delta = 2.6$ und für die Methylprotonen ein Dublett von virtuellen Triplets bei $\delta = 1.4$. Die ¹³C-NMR-Spektren zeigen für die Signale der C≡N-Kohlenstoffatome des Isonitrilliganden jeweils ein Dublett von Triplets mit *J*(RhC) \approx 53 und *J*(PC) \approx 15 Hz. Auch die α - und β -Kohlenstoffatome von der Rh–C≡C-Einheit erscheinen als Dublett von Triplets mit den jeweiligen typischen RhC- und PC-Kopplungskonstanten von ca. 40.0 (C_α), 20.0 (C_β) Hz und 9.0 (C_α), 2.5 (C_β) Hz. Die chemischen Verschiebungen dieser Atome sind in Tabelle 1.2 wiedergegeben.

Komplex	C≡N-Atom	α -C≡C-Atom	β -C≡C-Atom
10	171.2	129.5	119.3
11	158.0	131.7	117.8
12	160.0	131.3	117.9

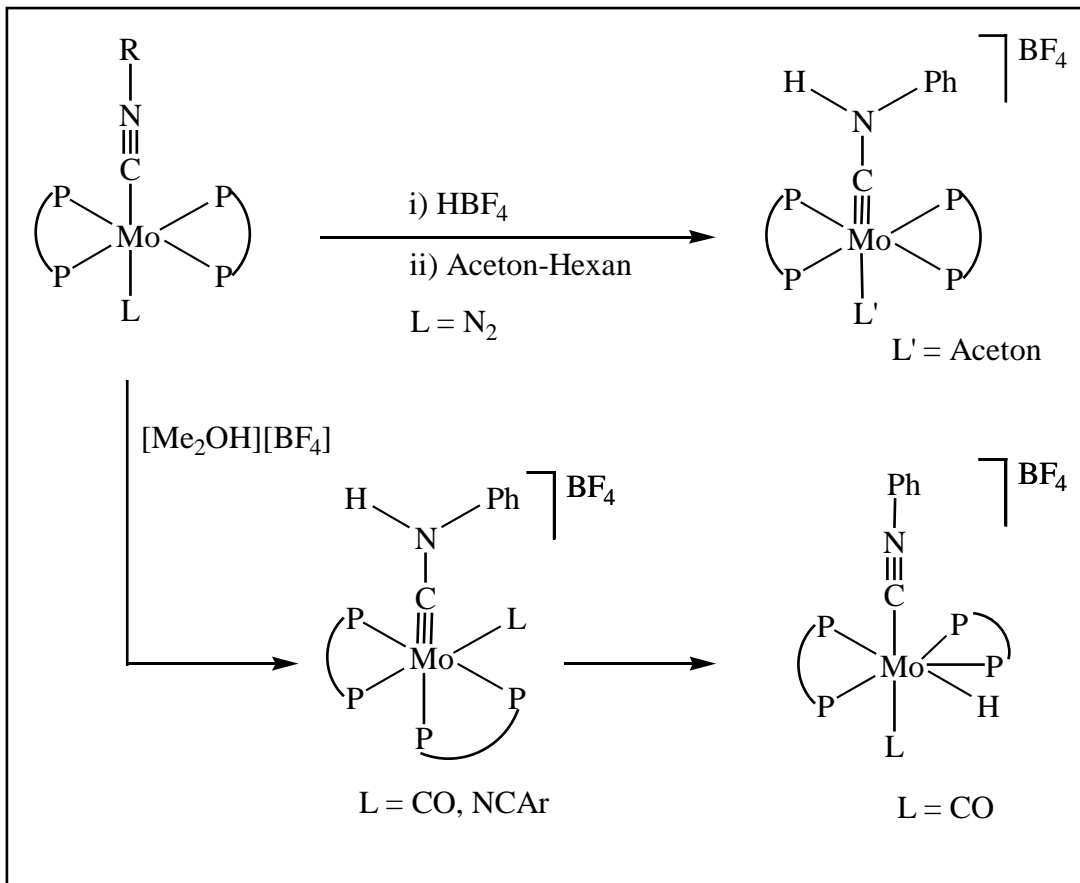
Tabelle 1.2: Chemische Verschiebung der C_α-, C_β- und CN-Kohlenstoffatome der Komplexe *trans*-[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr₃)₂] [R = 2,6-Xylyl (**10**), Cy (**11**), *t*Bu (**12**)] (in C₆D₆).

Aus der Tabelle 1.2 geht hervor, dass während die chemische Verschiebung der Resonanzen der α -C- und β -C-Atome bei ca. $\delta = 130.0$ bzw. $\delta = 118.0$ für **10-12** fast konstant bleibt, man einen Unterschied von 13.2 ppm bei den Signalen der C≡N-Atome beobachtet. Dieser

Effekt wird wahrscheinlich von dem Donorcharakter der Cyclohexyl- und *tert*-Butylsubstituenten hervorgerufen. Die chemische Verschiebung des α -C-Atom-Signals im Komplex *trans*-[Rh(C \equiv CPh)(CO)(*PiPr*₃)₂] findet man um 5 ppm hochfeldverschoben, während dieselbe chemische Verschiebung für das Signal des β -C-Atoms wie bei **10** gefunden wird.^[45] Dieser Unterschied ist vermutlich auf einen stärkeren π -Akzeptorcharakter des Carbonyl- im Vergleich zum Isocyanidliganden zurückzuführen, was mit den IR-Daten in Einklang steht.

1.5.3.1. Reaktivität von *trans*-[Rh(C \equiv CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(*PiPr*₃)₂] (**10**) gegenüber Säuren

Die von *Hidai* et al. durchgeführten Untersuchungen zur Reaktivität der Isonitrilmolybdän-Komplexe des Typs *trans*-[Mo(RNC)(L)(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂] (R = Ph, *n*Bu; L = N₂, CO, Nitrile) gegenüber Säuren führen zu Carbin- oder Hydrido-Komplexe (Schema 1.4).^[48]



Schema 1.4: Untersuchungen der Reaktivität von Isonitrilmolybdän-Komplexen gegenüber Protonensäuren.

MO-Rechnungen zu den Bindungsverhältnissen des d^6 -Isonitrilrhenium-Komplexes *trans*- $[\text{ReCl}(\text{HNC})(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]$ zeigen, dass die Cl- und N-Atome eine negative Ladung besitzen. Die Reaktion solcher Verbindungen mit Elektrophilen führt zu einem Angriff am N-Atom. Das heißt, dass Amin(carbin)-Komplexe die thermodynamisch stabileren Komplexe sind.^[49]

Untersuchungen zur Reaktivität der Vinylideniridium-Komplexe *trans*- $[\text{IrCl}(\text{=C=CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) gegenüber HBF_4 haben gezeigt, dass der Angriff des Elektrophils H^+ bevorzugt am basischen Metallzentrum stattfindet, wobei die kationischen Hydrido(vinyliden)-Komplexe *trans*- $[\text{IrHCl}(\text{=C=CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) entstehen^[50] (s. Abbildung 1.5.).

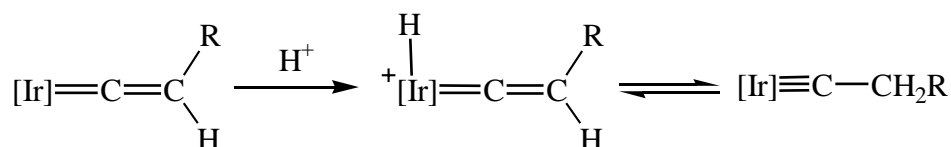
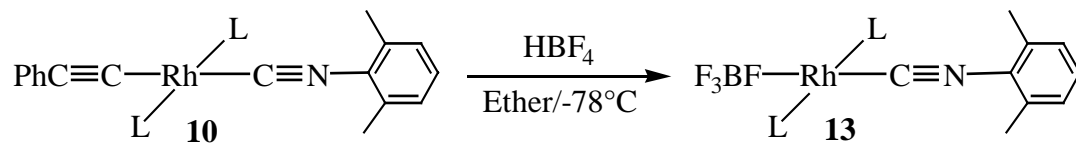


Abbildung 1.5: $[\text{Ir}] = \text{trans}-[\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2]$

Diese Komplexe sind stehen in Lösung im Gleichgewicht mit den isomeren Carbin-Verbindungen $\text{trans}-[\text{IrCl}(\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$. Untersuchungen der Carbonyl-Komplexe des Typs $\text{trans}-[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) deuten daraufhin, dass auch in diesem Fall der Angriff der Säure am Zentralatom stattfindet.^[51]

Aus diesen Gründen erscheint die Reaktivität der Alkynyl(isonitril)-Komplexe gegenüber Säuren sehr interessant. Sowohl ein Angriff des Protons am Rhodium, der eine Synthese des kationischen Vinyliden(isonitril)-Komplexes $\text{trans}-[\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$ ermöglichen könnte, als auch die Protonierung des N-Atoms würden zu ungewöhnlichen Produkten führen.

Dazu wurde eine Lösung von $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**10**) in Ether bei tiefer Temperatur mit einer äquimolaren Menge von $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ versetzt. Man beobachtet eine spontane Bildung eines beigefarbenen Niederschlags. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen beigefarbenen Feststoff, der gut in Dichlormethan, dagegen schlecht in Pentan und Ether löslich ist. Dieser Feststoff wurde anhand der durch NMR- und IR-spektroskopischen Daten als $\text{trans}-[\text{Rh}(\eta^1\text{-F}_3\text{BF}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**13**) identifiziert (s. Gleichung 1.21)

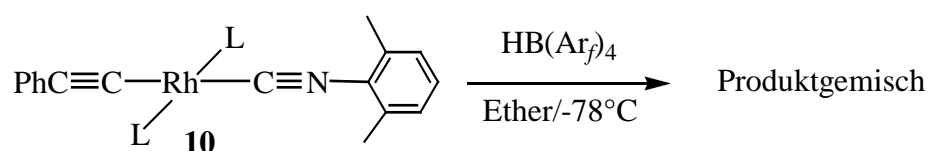


Gleichung 1.21: $\text{L} = \text{PiPr}_3$

Das IR-Spektrum zeigt zwei charakteristische Absorptionsbanden bei $\nu = 2084$ und 1059 cm^{-1} für die $\text{C}\equiv\text{N}$ - und die $\text{B}-\text{F}$ -Valenzschwingung. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man ein breites Dublett bei $\delta = 49.6$ mit einer RhP -Kopplungskonstanten von 124.5 Hz . Das ^1H -

NMR-Spektrum zeigt nur ein Singulett im aromatischen Bereich bei $\delta = 7.04$, das den aromatischen Protonen der 2,6-Me₂-C₆H₃-Gruppe zugeordnet werden kann. Diese Tatsache und das Fehlen einer C≡C-Schwingungsbande im IR-Spektrum belegt die Abspaltung des Phenylacetylidliganden. Weiterhin findet man ein Multiplett bei $\delta = 2.30$ (PCHCH₃) und ein Dublett von virtuellen Triplets bei $\delta = 1.37$ (PCHCH₃), die die *trans*-Stellung der Triisopropylphosphanliganden beweisen. Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man die Signale der C₆H₃-Einheit bei $\delta = 133.9, 129.9, 128.2$ und 127.1 , die jeweils als Singulets erscheinen. Dagegen wird das CN-Signal nicht lokalisiert. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei $\delta = -160.5$.

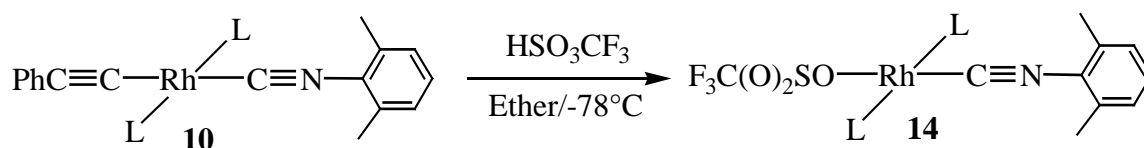
Die Reaktivität des Komplexes *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) gegenüber Säuren wurde noch eingehender untersucht. Das B(Ar_f)₄-Anion [Ar_f = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] ist wegen seiner hohen Molekularmasse gegenüber BF₄⁻ vorteilhaft, da auch kleine Mengen der Säure genau eingewogen werden können. Deshalb wurde die Verbindung HB(Ar_f)₄ für eine weitere Umsetzung mit dem Komplex **10** gewählt. Setzt man eine Lösung von **10** in Ether bei tiefer Temperatur mit äquimolaren Mengen an HB(Ar_f)₄ um so, erhält man nach geeigneter Aufarbeitung ein braunes Pulver, bei dem es sich laut NMR-spektroskopischer Untersuchung um ein komplexes Produktgemisch handelt (s. Gleichung 1.22).



Gleichung 1.22: L = PiPr₃

Als letzter Versuch wurde die Reaktivität des Komplexes **10** gegenüber HSO₃CF₃ untersucht. Nach Zugabe eines kleinen Überschusses Trifluormethansulfonsäure zu einer Ether-Lösung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) lässt sich die Bildung eines Niederschlags beobachten. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man in guter Ausbeute einen gelbfarbenen Feststoff, der spektroskopisch als *trans*-[Rh(η¹-OS(O)₂CF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**14**) identifiziert wird (s. Gleichung 1.23). Diese kurzzeitig luftstabile

Verbindung löst sich gut in Dichlormethan, Aceton, mäßig in Benzol und schlecht in Ether und Pentan.



Gleichung 1.23: L = PiPr_3

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint ein Dublett bei $\delta = 48.1$ [$J(\text{RhP}) = 124.7$ Hz]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Methin- und Methylprotonen der *trans*-ständigen Phosphanliganden ein Multipllett bei $\delta = 2.44$ ppm bzw. ein Dublett von virtuellen Triplets bei $\delta = 1.36$. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei $\delta = -78.3$.

Alle drei Versuche zur Protonierung des Alkinyl(isonitril)-Komplexes *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**10**) führen zur Abspaltung von Phenylacetylen. Vermutlich hat entweder eine Protonierung am Rhodium, mit der Folge einer Tautomerisierung zum Vinyliden-Komplex, oder ein Angriff von H^+ am $\beta\text{-C}$ -Atom der Acetyleneinheit stattgefunden (s.Schema 1.5). Diese Vermutungen gründen sich auf die zwei bekannten Wege zur Synthese von Vinyliden-Komplexen, die in der Einleitung schon diskutiert wurden. Eine Möglichkeit ist die Protonierung von Alkinyl-Komplexen und eine andere die Koordination von 1-Alkinen an ein ungesättigtes Metallzentrum. Sehr gute Beispiele dafür sind: die Protonierung sowie Alkylierung von Cyclopentadienyleisen- und ruthenium-Komplexen des Typs $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}\equiv\text{CR})\text{L}_2]^+$ und die Umsetzung von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) mit 1-Alkinen.^[16, 17]

Zahlreiche Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von Vinyliden-Komplexen haben gezeigt, dass nach der Koordination des Alkins am Metall eine intramolekulare oxidative Addition stattfindet. Die so gebildete Alkinyl(hydrido)metall-Zwischenstufe reagiert unter 1,3-H-Verschiebung zum Vinylidenkomplex (s. Abbildung 1.6).^[18a, 19a-b, 20a-b]

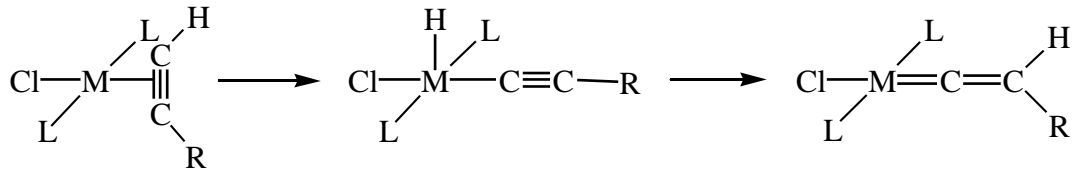
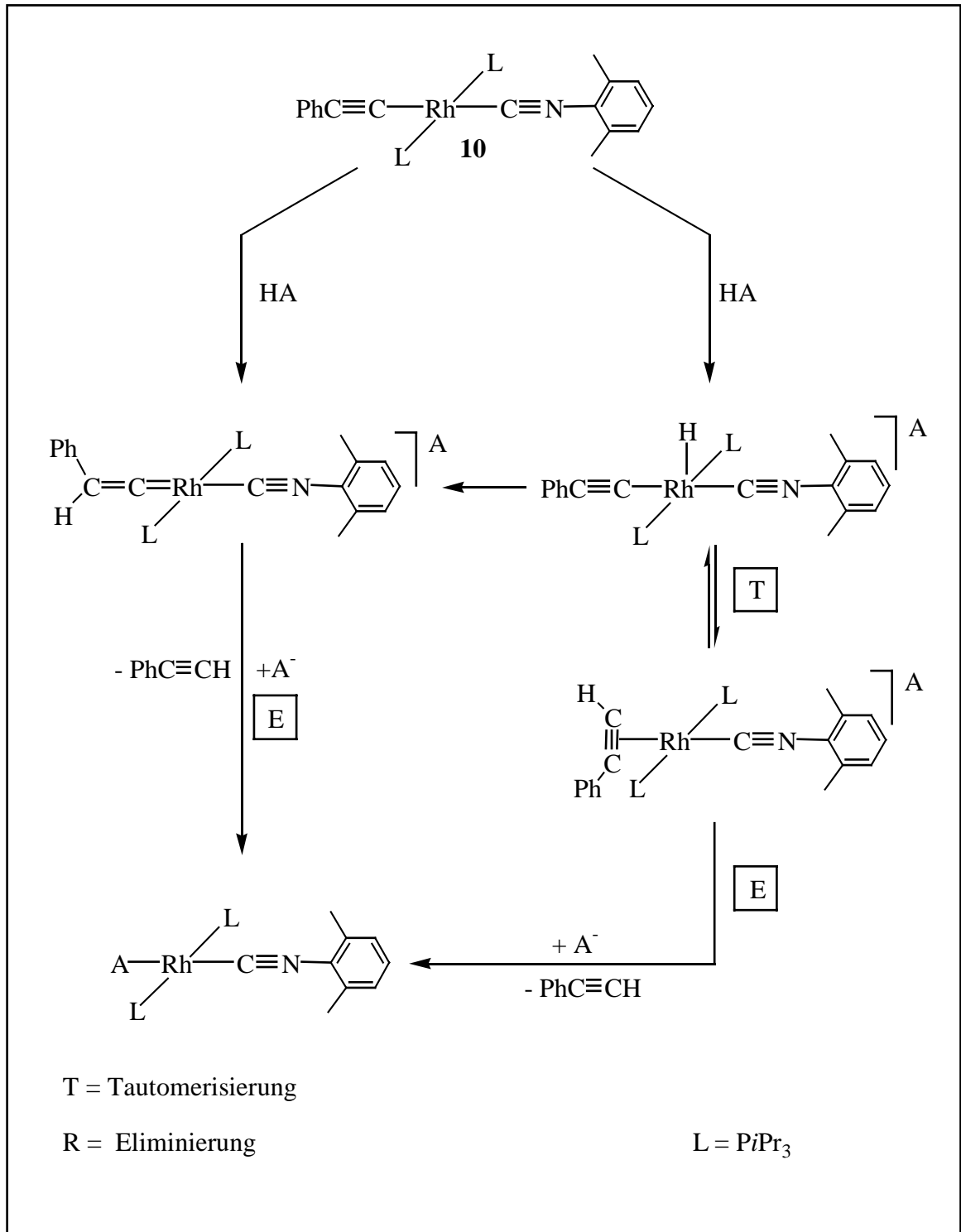


Abbildung 1.6: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$, M = Rh, Ir

Vermutlich ist der kationische (Vinyliden)(isonitril)-Komplex wegen der beiden *trans*-ständigen C-Liganden sehr instabil, die beide sowohl σ -Donor- als auch π -Akzeptorfähigkeiten besitzen. Das Phenylacetylen kann daher durch das Säureanion ($\text{A}^- = \text{BF}_4^-$, CF_3SO_3^-) sehr leicht abgespalten werden, während das Säureanion ($\text{A}^- = \text{BF}_4^-$, CF_3SO_3^-) am Rhodiumatom bindet. Im Falle des $\text{B}(\text{Ar}_f)_4^-$ -Anion ist die Koordination an das Metallzentrum sterisch stark gehindert und führt zu einem Produktgemisch (s. Schema 1.5).



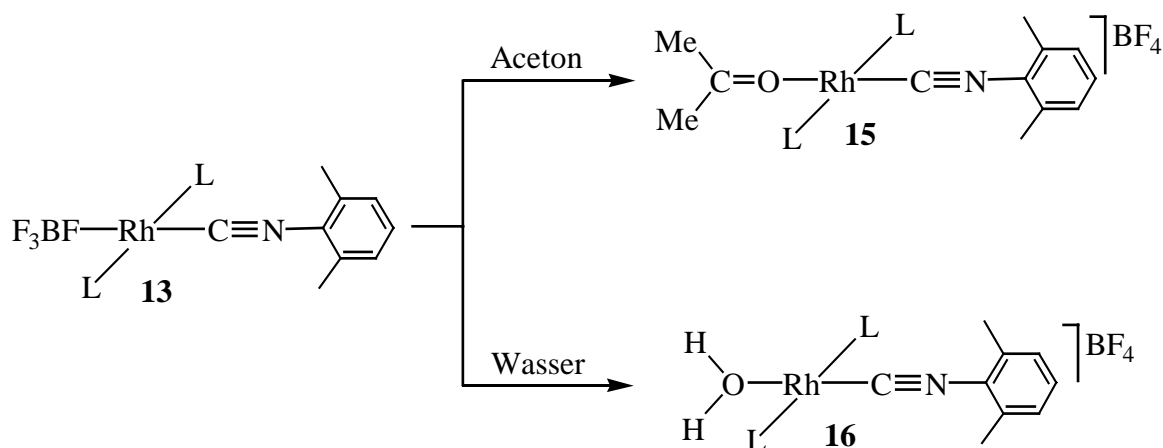
Schema 1.5: Vorschlag zum Mechanismus der Reaktionen des Komplexes **10** mit Säuren.

1.5.3.1.1. Reaktivität von $trans$ -[Rh(η^1 -FBF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**13**) gegenüber Aceton und Wasser.

Verbindungen, die in der Koordinationssphäre ein schwächeres Anion wie z.B. BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻ und SbF₆⁻ besitzen, waren schon in der Vergangenheit wegen ihrer hoher Reaktivität von Interesse.^[52] Bei Raumtemperatur beobachtet man keine PF-, FP- und FRh- Kopplungen (im ³¹P bzw. ¹⁹F-NMR-Spektrum) wegen eines intramolekularen Austausches zwischen unkoordinierten und koordinierten Fluoratomen. Der koordinierte Tetrafluorboratoligand in diesen Komplexen lässt sich leicht durch einen neutralen σ - und/oder π -Donorliganden ersetzen, was zur Bildung kationischer Komplexe führt. Eine Untersuchung dieser Verbindungen mit den Anionen FBF₃⁻, FSbF₅⁻ und FPF₅⁻ erlaubte die Aufstellung einer Ligandenreihe bezüglich der Ligandaustauschfähigkeit (von schwach nach stark).^[52]

In Übereinstimmung mit dieser Reihe sollte der η^1 -FBF₃-Ligand sich leicht gegen Aceton und Wasser verdrängen lassen (s. Gleichung 1.24). Aus diesem Grund wird eine Lösung des Komplexes $trans$ -[Rh(η^1 -FBF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**13**) in CD₂Cl₂ mit Aceton umgesetzt. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man sofort eine Verschärfung des Dubletts, das bei $\delta = 46.0$ mit einer RhP-Kopplungskonstante von 126.4 Hz erscheint. Das weist auf einen erfolgten Austausch des FBF₃⁻-Liganden hin. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = -153.3$, das typisch für das unkoordinierte BF₄⁻-Anion ist.

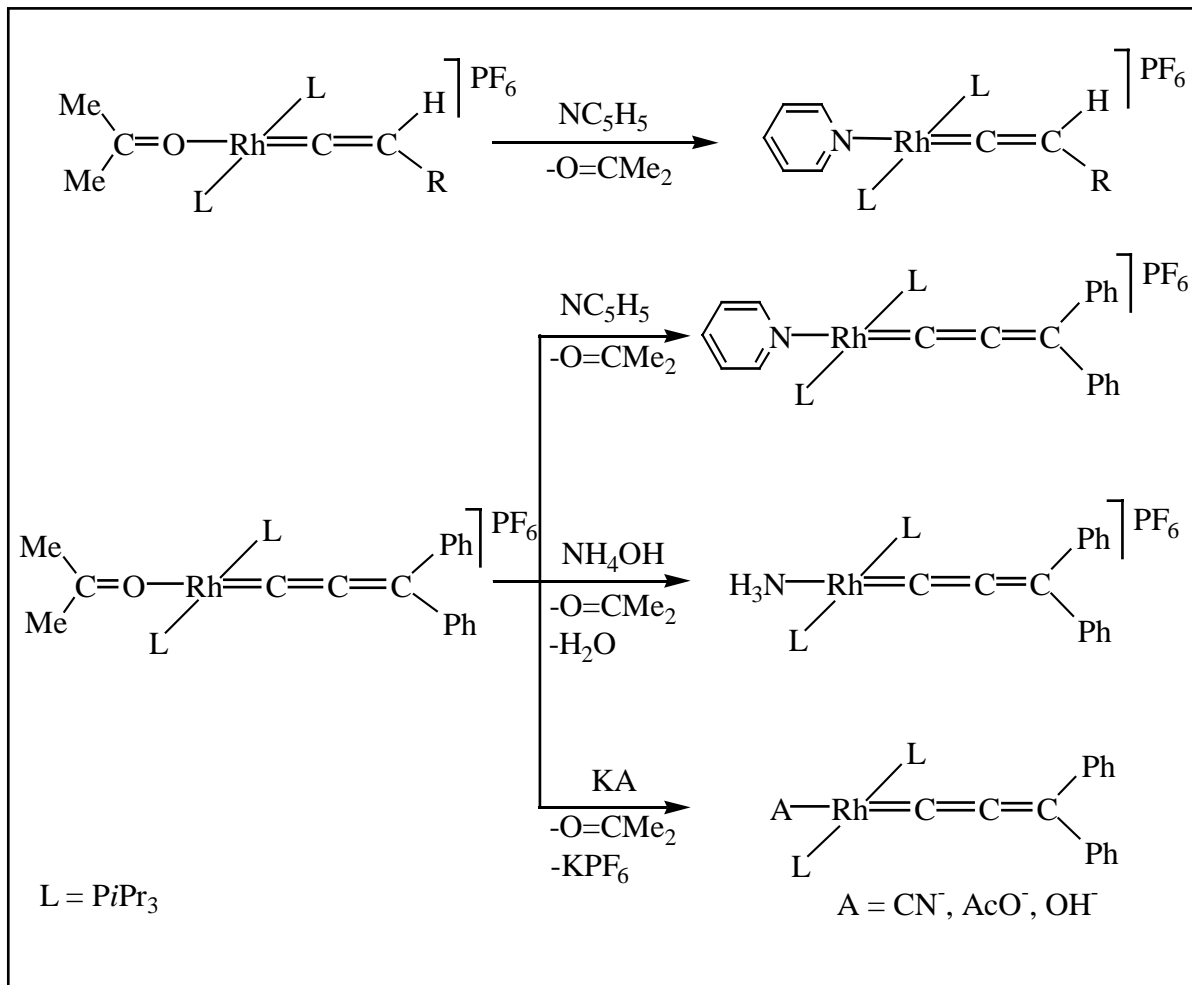
Wird eine Lösung des Komplexes $trans$ -[Rh(η^1 -FBF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**13**) in CD₂Cl₂ mit entgastem Wasser versetzt, so wird ein ähnliches Ergebnis wie bei der gerade beschriebenen Umsetzung mit Aceton beobachtet. Es wird eine Verschärfung des Signals im ³¹P-NMR-Spektrum registriert, wobei man ein Dublett bei $\delta = 48.2$ mit einer Kopplungskonstante $J(\text{RhP}) = 125.2$ Hz findet. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet man das typische Singulett für das freie BF₄⁻-Anion ($\delta = -153.3$). Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe $trans$ -[Rh(O=CMe₂)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]BF₄ (**15**) und $trans$ -[Rh(H₂O)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]BF₄ (**16**) zeigen jeweils ein breites Singulett bei $\delta = 2.1$ für die Methylprotonen des koordinierten Acetons in **15** und bei $\delta = 3.4$ für die Protonen des koordinierten Wassers in **16**. Damit wurde indirekt die Koordinierung des BF₄⁻ Anions im Komplex **13** nachgewiesen.



Gleichung 1.24: L = PiPr_3

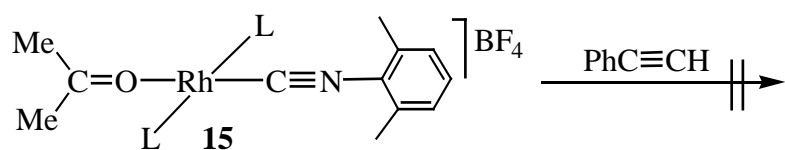
1.5.3.1.2. Umsetzung des Komplexes $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**15**) mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$

In jüngster Zeit wurde im eigenen Arbeitskreis die Synthese und Reaktivität von kationischen Komplexen untersucht, die ein Molekül Aceton als Ligand enthalten. So erhielt *B. Windmüller* durch Umsetzung von $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)_2(\text{PiPr}_3)_2]\text{PF}_6$ mit stöchiometrischen Mengen terminaler Alkine die kationischen Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe des Typs $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]\text{PF}_6$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $\text{C}(\text{Ph})_2\text{OH}$) und $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)_2]\text{PF}_6$.^[53] Das Acetonmolekül lässt sich leicht gegen andere Donorliganden substituieren (s. Schema 1.6). Im folgenden stellt sich daher die Frage, ob die oben beschriebene Verbindung $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**15**) mit 1-Alkinen reagiert, um entweder zu dem kationischen Hydrido(alkinyl)(isonitril)-Komplex oder seinem isomeren Vinyliden(isonitril)-Komplex unter Abspaltung von Aceton zu gelangen.



Schema 1.6: Reaktivität kationischer Komplexe mit einem koordinierten Acetonmolekül.

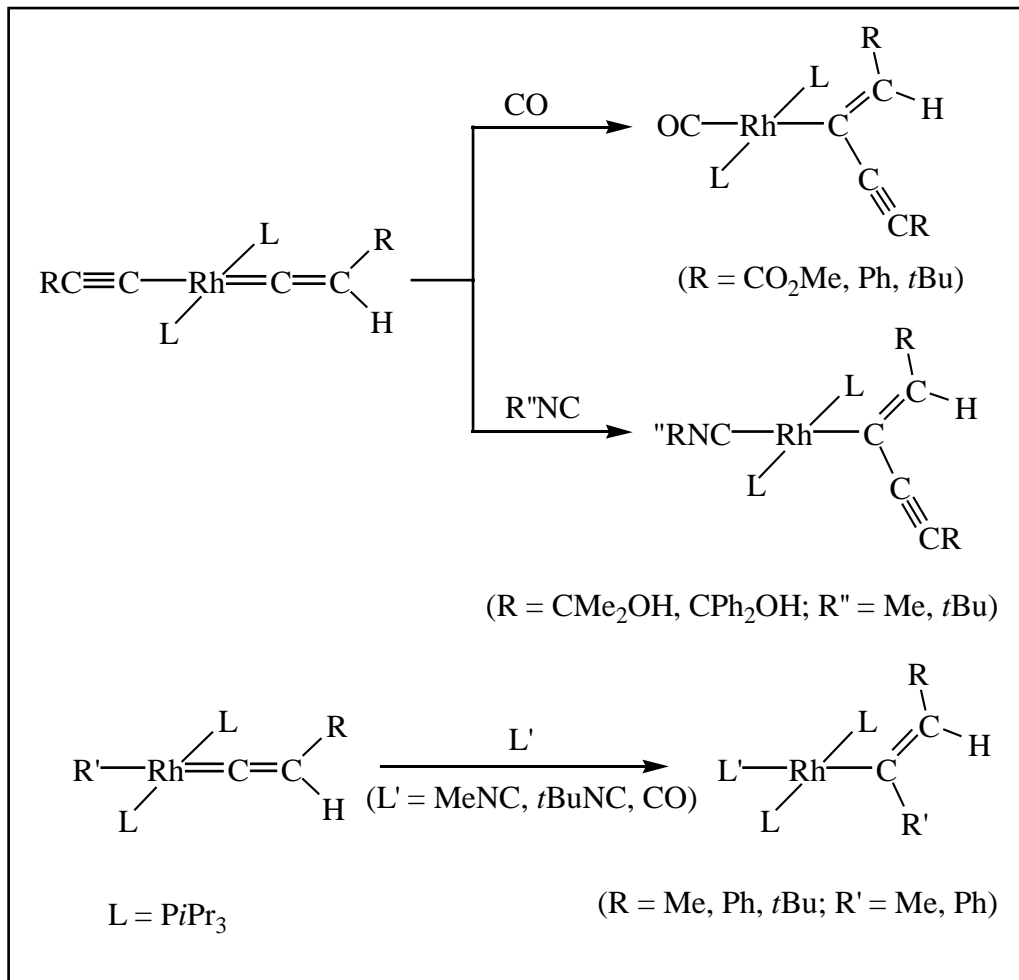
Versetzt man eine Suspension von **15** in einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton/Diethylether (1:8) bei -78°C mit einer äquimolaren Menge $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, kann keine Farbänderung beobachtet werden. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen braunen Feststoff, dessen spektroskopische Daten zeigen, dass keine Reaktion stattgefunden hat (s. Gleichung 1.25). Auch bei der Umsetzung mit einem Überschuss Phenylacetylen und mehrstündiger Reaktionsdauer gelangt man zu demselben Ergebnis. Offensichtlich ist $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ nicht nucleophil genug, um das Aceton zu ersetzen.



Gleichung 1.25: $\text{L} = \text{PiPr}_3$

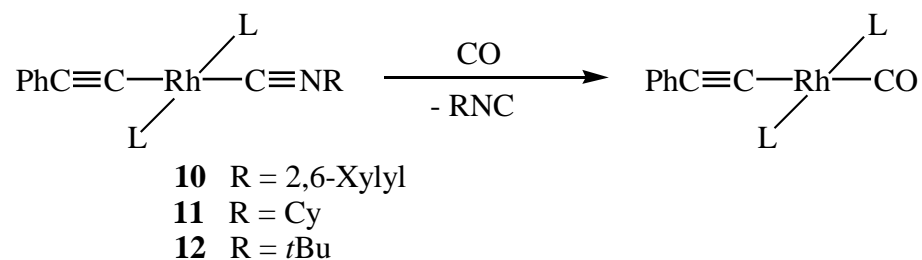
1.5.3.2. Reaktivität von *trans*-[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr₃)₂] [R = 2,6-Xylyl (**10**), C₆H₁₁ (**11**), *t*Bu (**12**)] gegenüber CO und 2,6-Me₂-C₆H₃NC

In diesem Abschnitt wird die Untersuchung der Reaktivität der bereits beschriebenen Alkynyl(isonitril)-Komplexe **10-12** gegenüber neutralen Liganden wie z.B. CO und 2,6-Me₂-C₆H₃NC untersucht. Es gibt ein sehr unterschiedliches Reaktionsverhalten der Übergangsmetallkomplexe gegenüber diesen Liganden. Hervorzuheben sind dabei Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe des Typs *trans*-[Rh(C≡CR)(=C=CHR')(PiPr₃)₂] (R = CO₂Me, Ph, *t*Bu, CMe₂OH, CPh₂OH), die mit Kohlenmonoxid zu den quadratisch-planaren Eninyl-Komplexen *trans*-[Rh{η¹-(Z)-C(=CHR)-C≡CR}(CO)(PiPr₃)₂] reagieren.^[54] Auch Aryl- und Alkyl(vinyliden)-Komplexe des Typs *trans*-[Rh(R)(=C=CHR')(PiPr₃)₂] (R = Me, Ph; R' = Ph, *t*Bu) bilden mit Kohlenmonoxid und Isonitrilen (R''NC, R'' = Me, *t*Bu) die jeweiligen Enyl(carbonyl)- und Enyl(isonitril)-Komplexe *trans*-[Rh{η¹-(Z)-C(R)=CHR'}(CO)(PiPr₃)₂] und *trans*-[Rh{η¹-(Z)-C(R)=CHR'}(R''NC)(PiPr₃)₂] (s. Schema 1.7).^[32] Es findet keine C-C-Verknüpfungsreaktion statt, wenn Bis(alkynyl)(hydrido)-Komplexe des Typs *trans*-[MH(C≡CR)₂(PiPr₃)₂] (M = Rh, Ir; R = CMe₂OH, CPh₂OH) mit Kohlenmonoxid oder Isonitrilen (R''NC, R'' = Me, *t*Bu) reagieren. Stattdessen erhält man die oktaedrischen Bis(alkynyl)(carbonyl)- und Bis(alkynyl)(isonitril)hydrido-Komplexe *trans*-[MH(C≡CR)₂(CO)(PiPr₃)₂] und *trans*-[MH(C≡CR)₂(R''NC)(PiPr₃)₂]. Bemerkenswert ist, dass die Carbonyl-Komplexe bei Erwärmung unter Abspaltung von HC≡CPh zu Alkynyl(carbonyl)-Komplexen *trans*-[M(C≡CR)(CO)(PiPr₃)₂] weiterreagieren.^[39] Sehr interessant ist auch die Reaktivität von Komplexen des Typs *trans*-[Rh(R)(CO)(PR'₃)₂] (R = Ph, Et; R' = Me, Ph) gegenüber Kohlenmonoxid. In diesem Fall findet eine Übertragung des Aryl- und Alkyl-Liganden auf die Carbonyleinheit statt.^[55] Weil Carbonyl- und Isonitril-Komplexe in einigen Fällen eine vergleichbare Reaktivität zeigen,^[46] war es interessant, die Reaktivität der vorher beschriebenen Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexe gegenüber neutralen Liganden zu untersuchen. Beispielsweise könnte eine C-C-Verknüpfungsreaktion stattfinden, was eine Synthesestrategie zur Herstellung von Imidoyl-Komplexen sein würde.



Schema 1.7: Reaktivität von quadratisch-planaren (Vinyliden)rhodium(I)-Komplexen gegenüber neutralen Liganden.

So wurde Kohlenmonoxid in die jeweiligen Lösungen von *trans*-[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr₃)₂] [R = 2,6-Xylyl (**10**), C₆H₁₁ (**11**), *t*Bu (**12**)] in Benzol einige Sekunden lang eingeleitet. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man für alle drei Reaktionen den literaturbekannten Komplex *trans*-[Rh(C≡CPh)(CO)(PiPr₃)₂].^[45] Die Identifizierung erfolgte über Spektrenvergleich. Anstatt einer Verknüpfungsreaktion zwischen den Isonitril- und Alkinyleinheiten hat lediglich eine Substitution der Isonitrilliganden durch den Carbonylligand stattgefunden (s. Gleichung 1.26).



Gleichung 1.26: L = PiPr_3

Auch wurde die Reaktivität der Komplexe *trans*-[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr₃)₂] [R = 2,6-Xylyl (**10**), C₆H₁₁ (**11**), *t*Bu (**12**)] gegenüber 2,6-Me₂-C₆H₃NC untersucht. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge von 2,6-Me₂-C₆H₃NC zu entsprechenden Toluol-Lösungen von **10**, **11** und **12** beobachtet man eine Farbänderung der Lösung von Gelb nach Orange. Sowohl das ³¹P-NMR- als auch das ¹H-NMR-Spektrum zeigen in alle drei Fällen stark verbreiterte Signale. Ursache dafür sind möglicherweise Austauschprozesse. Um dessen Existenz nachzuweisen, wurde eine VT-NMR-Untersuchung durchgeführt (s. Abbildung 1.8) für die Umsetzung von **10** mit 2,6-Me₂-C₆H₃NC. Durch Verringerung der Messtemperatur sollte es möglich sein, den dynamischen Prozess, der in der Reaktionslösung vorliegt, einzufrieren.

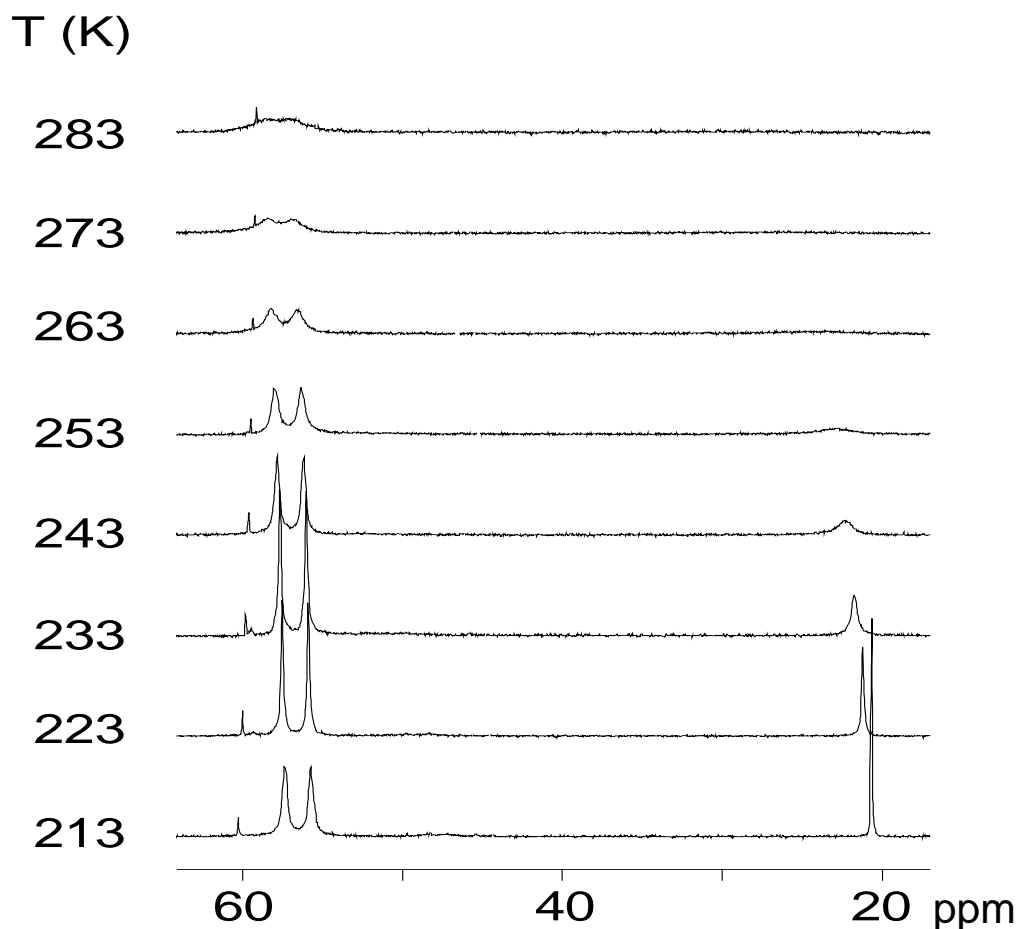
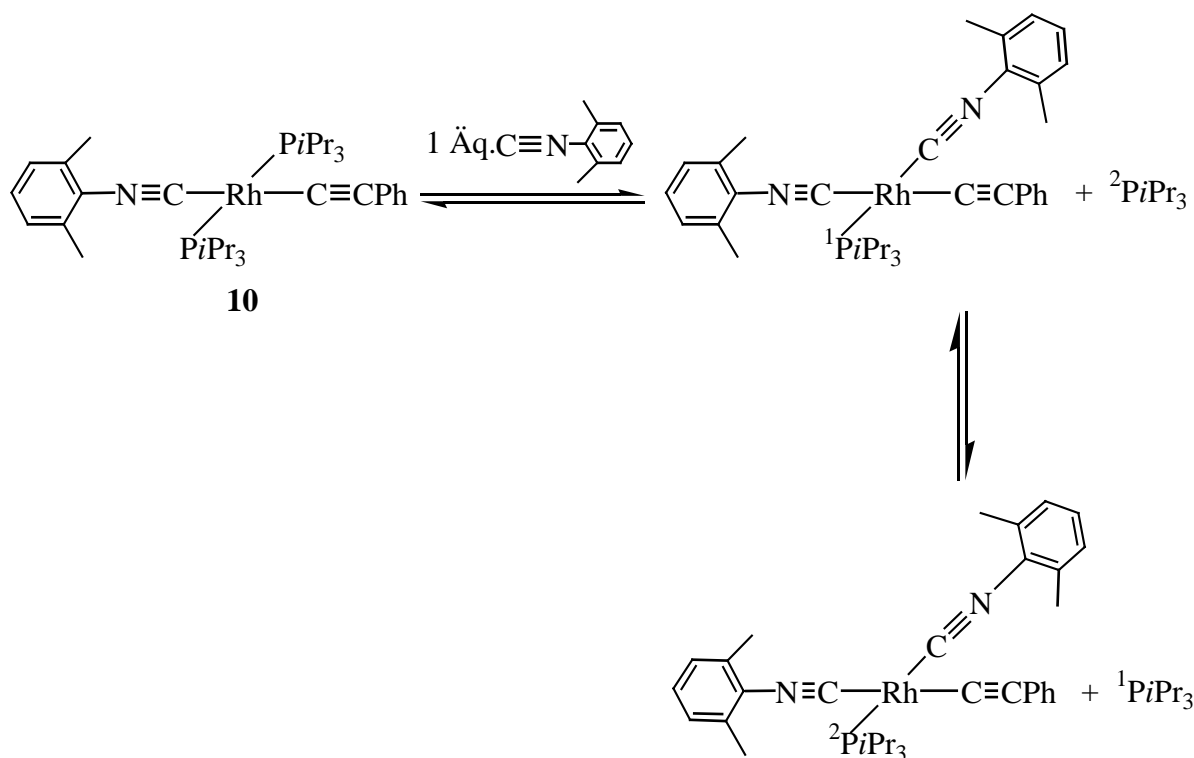


Abbildung 1.7: VT- ^{31}P -NMR der Reaktionsmischung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**10**) mit einem Äquivalent 2,6-Me₂-C₆H₃NC in d₈-Toluol.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt bei 213 K ein Dublett bei $\delta = 56.8$ mit einer RhP-Kopplungskonstante von 134.5 Hz und ein Singulett bei $\delta = 20$ für nicht koordiniertes Phosphan. Bei höheren Temperaturen verbreitern sich die Signale und es verschwindet die Resonanz des freien PiPr_3 . Ein ähnliches Verhalten haben Jones und Mitarbeiter beobachtet. Lösungen der Chloro(isonitril)rhodium(I)-Komplexe des Typs *trans*- $[\text{RhCl}(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{NC})(\text{PR}'_3)_2]$ ($\text{R}' = \text{Me, Et, } i\text{Pr}$) in C_6D_6 in Gegenwart von Isonitril oder Phosphan zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls verbreiterte Signale, infolge eines Austauschs.^[42] Die Anwesenheit nur eines Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 213 K legt die Vermutung nahe, dass ein Austausch von koordiniertem und freiem Phosphan stattfindet (s. Gleichung 1.27).

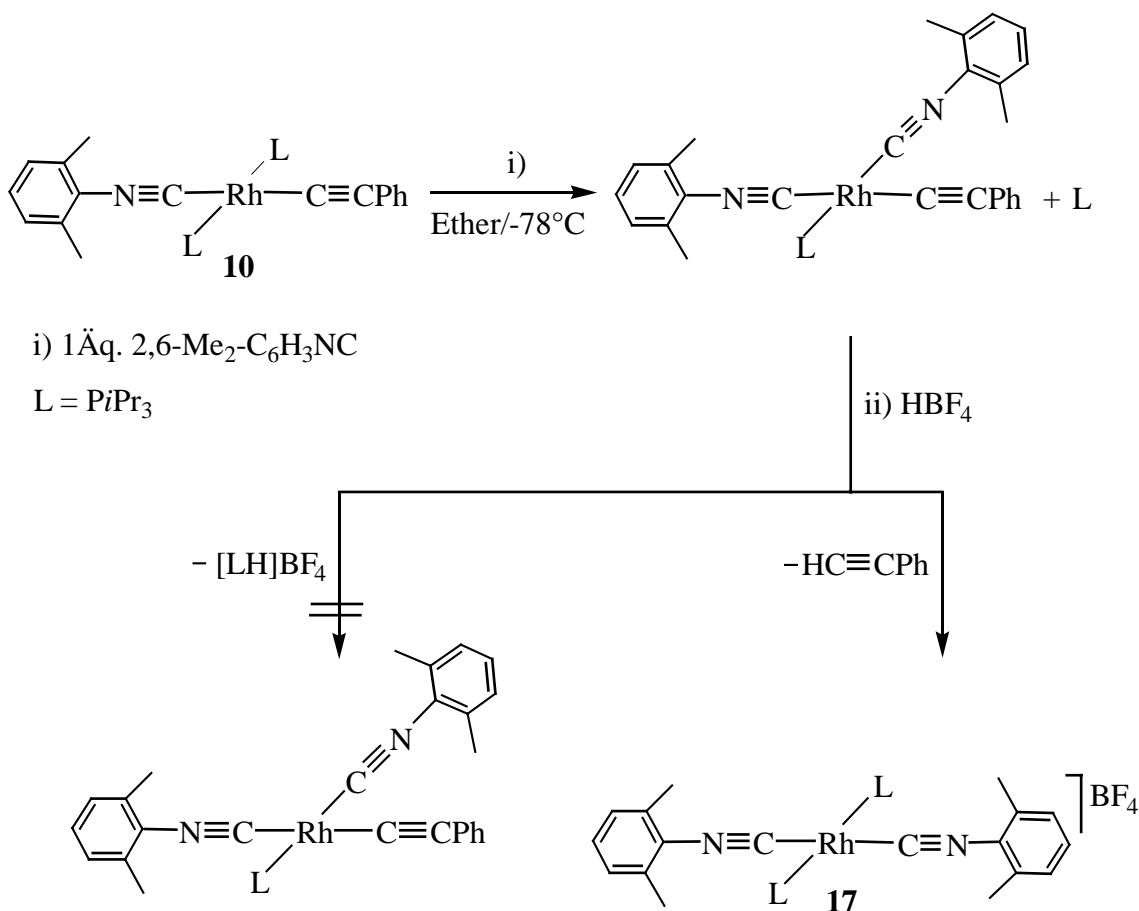


Gleichung 1.27

Beim Versuch, den Bis(isonitril)alkynylrhodium(I)-Komplex durch die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum zu isolieren, erhält man jedoch das Edukt *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) zurück.

Um den Bis(isonitril)alkynylrhodium(I)-Komplex [Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)₂(PiPr₃)] zu isolieren, sollte die Reaktionsmischung mit HBF₄ versetzt werden. Dabei sollte das freigesetzte PiPr₃ zu [HPiPr₃]BF₄ protoniert und dem Gleichgewicht entzogen werden. Dazu wurde eine Lösung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) bei tiefer Temperatur zunächst mit einem Äquivalent 2,6-Me₂-C₆H₃NC versetzt, wobei eine Farbänderung von Gelb nach Orange auf die Einführung des Isonitrilliganden hinweist. Dann wurde zu dieser Lösung bei tiefer Temperatur ein Äquivalent HBF₄ zugegeben. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen orangebraunen Feststoff in guter Ausbeute (s. Schema 1.8). Die Elementaranalyse und die NMR-spektroskopischen Daten zeigen, dass nicht der gewünschte Komplex [Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)₂(PiPr₃)], sondern der kationische Komplex *trans*-[Rh(2,6-Me₂-C₆H₃NC)₂(PiPr₃)₂]BF₄ (**17**) gebildet wurde. Bei der Umsetzung mit HBF₄ wird anstelle der Protonierung von PiPr₃ der Alkynylligand protoniert und anschließend HC≡CPh abgespalten. Der gelbe Komplex **17**, der kurzzeitig luftstabil ist, löst sich gut in Dichlormethan und Aceton, dagegen schlecht in Pentan, Ether und Benzol. Im IR-Spektrum findet man eine Valenzschwingung für die beiden C≡N-Einheiten bei $\nu = 2091$

cm^{-1} . Diese liegt um 44 cm^{-1} zu höherer Wellenzahl im Vergleich zu **10**, was auf eine starke Abnahme des π -Rückbindungsbeitrags deutet. Die BF_4^- -Valenzschwingung findet man bei $\nu = 1060 \text{ cm}^{-1}$.

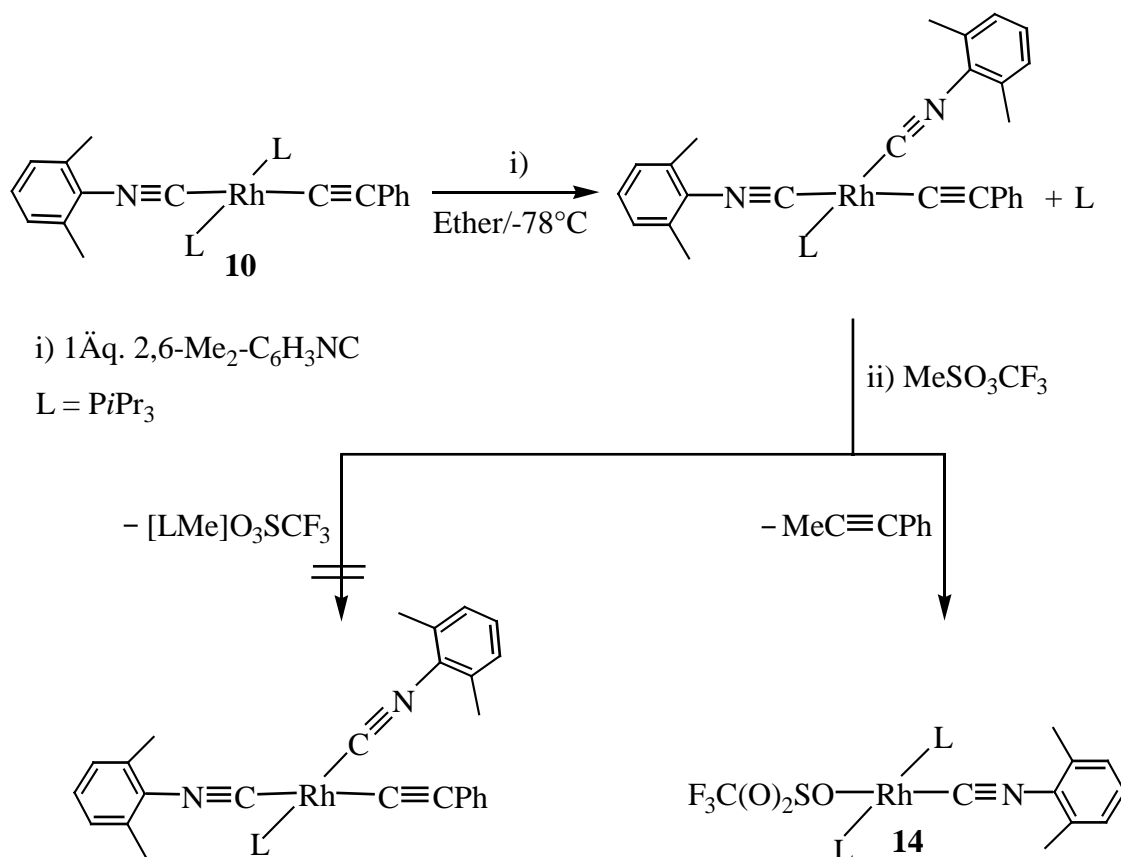


Schema 1.8: Versuch zur Isolierung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})_2(\text{PiPr}_3)]$ durch Protonierung des freien PiPr_3 .

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für die äquivalenten, *trans*-ständigen Phosphanliganden ein Dublett bei $\delta = 52.3$ mit einer Kopplungskonstanten $J(\text{RhP}) = 117.0 \text{ Hz}$ gefunden. Dieser Wert stimmt mit Literaturwerten für analoge kationische Komplexe des Typs *trans*- $[\text{Rh}(\text{CNCH}_2\text{CMe}_3)_2(\text{PR}_3)_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = t\text{Bu}, i\text{Pr}$) gut überein.^[42]

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man die Signale der *para*- und *meta*-H-Atomen von C_6H_3 bei $\delta = 7.28\text{-}7.18$ in Form eines Multipletts. Das Multiplett bei $\delta = 2.39$ ist den Methinprotonen der Isopropylgruppen zuzuordnen. Die Methylprotonensignale der Isopropylgruppen erscheinen bei $\delta = 1.38$ als ein Dublett von virtuellen Triplets. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = -152.9$ beobachtet, das die Anwesenheit des BF_4^- Anions anzeigt.

Da die Protonierung des freien Phosphans mit HBF_4 nicht erfolgreich war, war zu überlegen, ob es durch eine Methylierung mit Trifluorsulfonatmethylester (MeSO_3CF_3) gelingen könnte. Man erwartet, dass das Kation Me^+ selektiver als das Proton H^+ reagiert und weder das β -C-Kohlenstoffatom noch das Metallzentrum, sondern das Phosphan angreift. Die Umsetzung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**10**) in Ether bei tiefer Temperatur zuerst mit einer äquimolaren Menge von 2,6-Me₂-C₆H₃NC und dann mit MeSO_3CF_3 (1:1) führt zu der Bildung eines braunen Feststoffes, der gut in Benzol, Toluol und Dichlormethan löslich ist, dagegen schlecht in Ether und Pentan. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes zeigt, dass es sich um ein Produktgemisch handelt, das die Verbindung **10** und *trans*- $[\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**14**) in einem Verhältnis 9:2 enthält. Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen Daten (s. Schema 1.9).

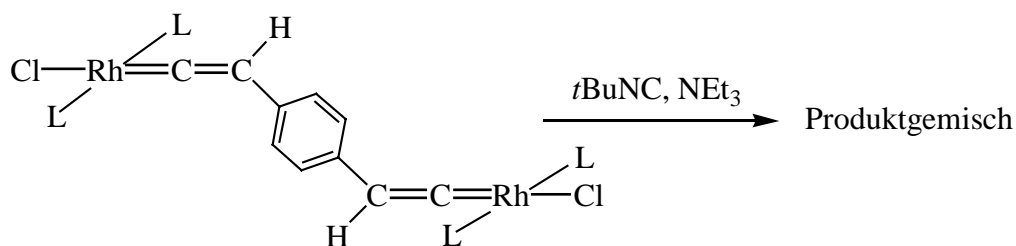


Schema 1.9: Versuch zur Isolierung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})_2(\text{PiPr}_3)]$ durch Methylierung des freien PiPr₃.

1.5.4. Synthese eines ein- und zweikernigen Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexes: Darstellung von *trans*-[$\{\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (18) und *trans*-[$\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})$] (19)

Es würde schon erwähnt, dass konjugierte Oligo- und Polymeren Gegenstand intensiver Untersuchungen wegen ihrer Anwendung als Leiter,^[8] Flüssigkristalle^[9] oder LED-Vorstufen^[10a-b] (LED = light emitting diodes) in der Materialwissenschaft sind. Um die physikalischen Eigenschaften der entsprechenden organischen Polymere zu modifizieren, hat sich unter anderem die Einführung von Übergangsmetallen in eine Oligomerkette bewährt.^[8d] Im Hinblick auf die interessanten Eigenschaften von konjugierten Metallkomplex-Systemen sollte die Synthese von zweikernigen Isonitril-Komplexen mit einer 1,4-Bis(ethinyl)benzol-Einheit als Brücke zwischen der Metallzentren durchgeführt werden. Dafür wurden alle drei Methoden, die für die Synthese der vorher beschriebenen einkernigen Alkynyl(isonitril)-Komplexe entwickelt wurden, ausprobiert.

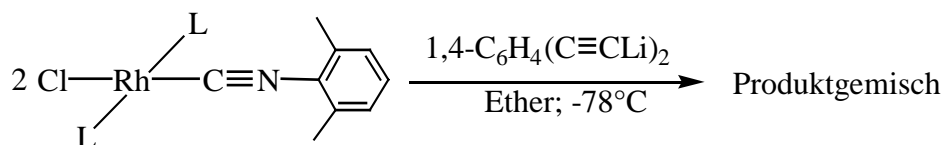
Bei der Synthese der einkernigen Chloro(vinyliden)-Komplexe war die Umsetzung von *trans*-[$\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] mit basischeren Isonitrilen wie $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ und *t*BuNC in Gegenwart einer Base erfolgreich. Ausgehend vom zweikernigen Komplex *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] sollte dieselbe Reaktivität zur Bildung von zweikernigen Alkynyl(isonitril)-Komplexen des Typs *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{RNC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] führen. Setzt man eine Lösung des Komplexes *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] in Benzol mit einer äquimolaren Menge *t*BuNC in Gegenwart von NEt_3 um, so kann eine Farbänderung von Grünblau nach Orange beobachtet werden. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen orangefarbenen Feststoff, bei dem es sich jedoch um ein Produktgemisch handelt (s. Gleichung 1.28).



Gleichung 1.28: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man vier Dubletts bei $\delta = 52.6$ [$J(\text{RhP}) = 136.7$ Hz], $\delta = 52.0$ [$J(\text{RhP}) = 136.3$ Hz], $\delta = 46.9$ [$J(\text{RhP}) = 129.6$ Hz] und $\delta = 39.6$ [$J(\text{RhP}) = 86.6$ Hz] in einem Verhältnis von 4:2:1:2. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstanten der zwei ersten Signalen sind typisch für Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexe. Vermutlich handelt es sich um den gewünschten zweikernigen Komplex $\text{trans}-[\{\text{Rh}(t\text{BuNC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ sowie um die monosubstituierte Alkynyl(isonitril)-Verbindung $\text{trans}-[\text{Rh}(t\text{BuNC})(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\delta = 52.6$ und $\delta = 52.0$). Das dritte Signal bei $\delta = 46.9$ wird dem Choro(isonitril)-Komplex $\text{trans}-[\text{RhCl}(t\text{BuNC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ zugeordnet, während das Signal bei höherem Feld ($\delta = 39.6$) nicht identifiziert werden könnte.

Eine zweite Synthesestrategie liegt in der Reaktion von $\text{trans}-[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CLi})_2$. Daher wurde eine Lösung von $\text{trans}-[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ in Ether bei -78°C mit einem halben Äquivalent $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CLi})_2$ versetzt. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man ein gelbes Pulver, das wie im vorangegangenen Fall durch NMR-Spektroskopie als ein Produktgemisch identifiziert wurde (s. Gleichung 1.29).

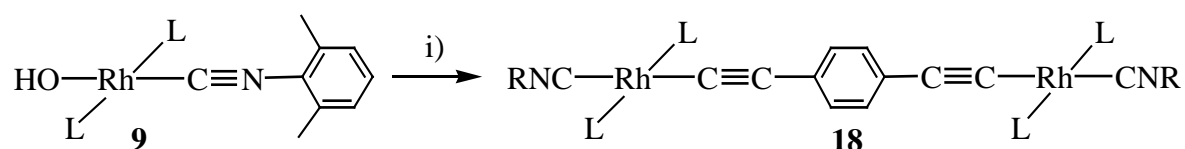


Gleichung 1.29: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

Im diesem Fall findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum drei Dubletts. Zwei von ihnen liegen im typischen Bereich von Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexen bei ca. $\delta = 53.0$ mit einer RhP-Kopplungskonstante von 134.3 Hz und das andere Dublett bei $\delta = 48.0$ mit einer RhP-

Kopplungskonstante von 127.2 Hz, das dem Edukt zugeordnet wird. Sie lassen sich weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch Chromatographie trennen.

Eine andere Möglichkeit, um zweikernige Alkynyl(isonitril)-Komplexe darzustellen, ist die Reaktion des Komplexes *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**9**) mit Dialkinen. Wird eine Lösung von **9** in Toluol bei tiefer Temperatur mit einem halben Äquivalent 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂ in Gegenwart von Na₂CO₃ versetzt, isoliert man nach geeigneter Aufarbeitung *trans*-[Rh(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]₂{μ-1,4-C₆H₄(C≡C)₂} (**18**) in Form eines hell-braunen, luftempfindlichen Feststoffs (s. Gleichung 1.30).



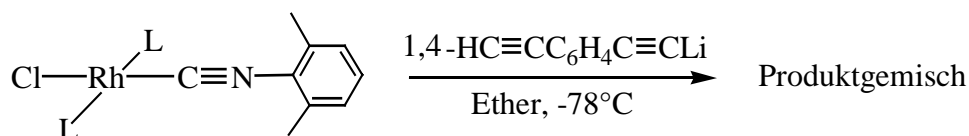
Gleichung 1.30: i) 1/2 Äq. 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂, Na₂CO₃; L = PiPr₃; R = 2,6-Me₂-C₆H₃

Die Zusammensetzung des zweikernigen Komplexes **18**, der gut in Benzol und Dichlormethan und mäßig in Pentan und Aceton löslich ist, wird durch eine korrekte CHN-Analyse bestätigt. Das IR-Spektrum zeigt zwei Schwingungsbanden bei $\nu = 2034$ und 2007 cm^{-1} , die der CN-Einheit zugeordnet werden. Das Fehlen einer Bande in dem für C≡C-Valenzschwingungen charakteristischen Bereich ist ein erster Hinweis auf das Vorliegen einer zweikernigen Komplexstruktur mit einer Dialkynyl-verbrückenden Einheit. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man ein Dublett mit der für diese Verbindungsklasse typischen Verschiebung von $\delta = 53.0$ [$J(\text{RhP}) = 134.8 \text{ Hz}$]. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die aromatischen Protonen von C₆H₄, damit wird die C_{2v}-Symmetrie der Verbindung nachgewiesen. Die Signale der C_α- und C_β-Atome der Alkynylgruppe erscheinen im ¹³C-NMR-Spektrum jeweils als Dublett von Triplets bei $\delta = 135.2$ [$J(\text{RhC}) = 40.5$, $J(\text{PC}) = 21.0 \text{ Hz}$] und $\delta = 119.4$ [$J(\text{RhC}) = 11.1$, $J(\text{PC}) = 3.7 \text{ Hz}$]. Das Signal des CN-Kohlenstoffatoms konnte nicht lokalisiert werden.

Darüberhinaus wäre die Darstellung eines Dialkynylrhodium(I)-Komplexes des Typs [M]-C≡CC₆H₄C≡CH; [M] = *trans*-[Rh(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] sehr interessant, der eine freie Acetylen-Einheit besitzt. So hätte man einen idealen Baustein zum Aufbau von

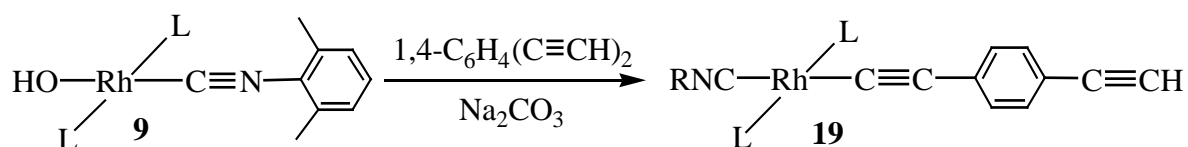
unsymmetrischen zweikernigen Komplexen des Typs $trans\text{-}[\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2](\mu\text{-}1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})\{\text{M}\}]$ ($\{\text{M}\}$ = Metallfragment) zur Verfügung.

Ein erster Versuch zur Synthese eines solchen Dialkynyl-Komplexes war die Umsetzung des Komplexes $trans\text{-}[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ mit einem kleinen Überschuss 1,4-HC \equiv CC₆H₄C \equiv CLi. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen gelben Feststoff, der nach spektroskopischen Untersuchungen als ein Produktgemisch identifiziert wurde, dessen Hauptanteil nicht umgesetztes Edukt ist. Die Verwendung einer größeren Menge 1,4-HC \equiv CC₆H₄C \equiv CLi ändert das Ergebnis nicht (s. Gleichung 1.31).



Gleichung 1.31: L = PiPr₃

Die tropfenweise Zugabe einer Lösung von $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**9**) in Pentan zu einer äquimolaren Lösung von 1,4-C₆H₄(C \equiv CH)₂ in Pentan in Gegenwart von Na₂CO₃ führt nach geeigneter Aufarbeitung zur Isolierung eines hellbraunen Feststoffs, der durch NMR- und IR-spektroskopische Daten als $trans\text{-}[\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**19**) identifiziert wurde (s. Gleichung 1.32). Bei der Reaktion entsteht in geringen Mengen (< 5%) das Nebenprodukt $trans\text{-}[\{\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (**18**), das weder durch fraktionierende Kristallisation oder durch Säulenchromatographie abgetrennt werden kann, und somit eine elementaranalytische Charakterisierung von **19** nicht erlaubt. Die Verbindung **19**, die kurzzeitig luftstabil ist, löst sich mäßig in Pentan und Aceton und sehr gut in Benzol.



Gleichung 1.32: L = PiPr₃; R = 2,6-Me₂-C₆H₃

Die UV-Vis-Absorptionsbanden des Komplexes **18** sind zusammen mit denen der Komplexe **10** und **19** in Tabelle 1.3 aufgelistet.

Komplex	λ , nm
10	480, 411
18	356, 301
19	374, 309

Tabelle 1.3: UV-Vis-Absorptionsbanden von **10**, **18** und **19** in CH₂Cl₂.

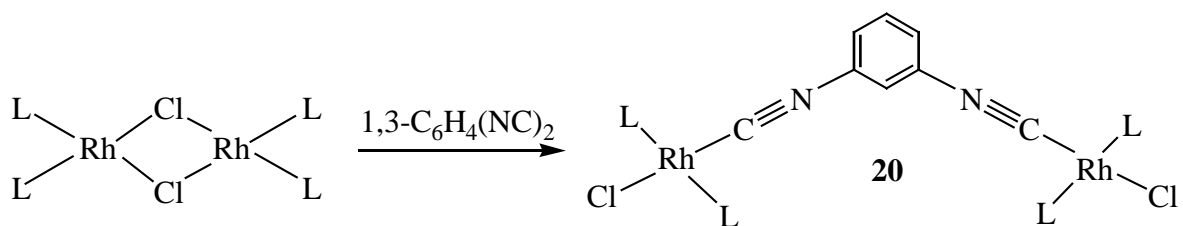
Die UV-Vis-Spektren der Komplexe **18** und **19** zeigen zwei Absorptionsbanden im Bereich von $\lambda = 301$ - 374 nm, die im selben Bereich wie die von Komplexen des Typs *trans*-[RhCl(RNC)(P*i*Pr₃)₂] (R = 2,6-Xylyl, neopentyl)^[42] liegen. Das UV-Vis-Spektrum von **10** zeigt zwei Absorptionsbanden bei $\lambda = 480$ und 411 nm, die im Vergleich zu den entsprechenden Absorptionen von **18** und **19** deutlich zu höherer Wellenlänge (energieärmer) verschoben sind, was auf eine größere Konjugation im Komplex **10** hinweist.

Im IR-Spektrum findet man die Banden der C≡C-Valenzschwingungen bei $\nu = 2122$ und 1947 cm⁻¹ und die Banden der C≡N-Valenzschwingungen bei $\nu = 2090$ und 2035 cm⁻¹. Obwohl man zwei verschiedene Signale für die C≡C-Einheit beobachtet, konnte keine C–H-Valenzschwingung lokalisiert werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das für derartige Verbindungen typische Dublett bei $\delta = 52.9$ [$J(\text{RhP}) = 132.2$ Hz]. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man zwei Dubletts für die aromatischen Protonen bei $\delta = 7.43$ und $\delta = 7.34$ mit einer Kopplungskonstante von jeweils 8.2 Hz und ein Singulett bei $\delta = 2.76$, das dem ≡CH-Proton zugeordnet wird. Mit diesen drei spektroskopischen Parametern wird die unsymmetrische Dialkynleinheit in dem Komplex nachgewiesen. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Kohlenstoffatome der internen C-C-Dreifachbindung bei $\delta = 135.0$ [$J(\text{RhC}) = 44.5$, $J(\text{PC}) = 22.2$ Hz] und $\delta = 119.4$ [$J(\text{RhC}) = 12.4$, $J(\text{PC}) = 3.6$ Hz] jeweils infolge von Rh-C- und P-C-Kopplungen als Dublett von Triplets. Die Singulettssignale bei $\delta = 84.8$ und $\delta = 77.5$ sind den Kohlenstoffatomen der terminalen C-C-Dreifachbindung zuzuordnen.

1.5.5. Darstellung zweikerniger Isonitrilrhodium(I)-Komplexe mit einer 1,3-C₆H₄(NC)₂-Einheit als verbrückender Ligand

Eine andere Strategie um zweikernige Isonitrilkomplexe herzustellen ist die Verwendung von Diisonitrilen. Wie schon erwähnt und in der Arbeit von *W. D. Jones* und Mitarbeitern beschrieben wurde, führt die Zugabe von Isonitrilen zu einer Lösung des Dimeren [Rh(μ -Cl)(PiPr₃)₂]₂ zur Bildung der entsprechenden Chloro(isonitril)-Komplexe des Typs *trans*-[RhCl(RNC)(PiPr₃)₂]. In Anlehnung an diese Synthese sollte unter Verwendung einer geeigneten Bis(isonitril)-Verbindung wie 1,3-C₆H₄(NC)₂ die Darstellung des zweikernigen Chloro(isonitril)-Komplexes *trans*-[$\{$ RhCl(PiPr₃)₂ $\}_2\{\mu$ -1,3-C₆H₄(NC)₂ $\}$] erfolgen.

Zu einer Lösung der sehr reaktiven Spezies [Rh(μ -Cl)(PiPr₃)₂]₂ in Pentan wird eine Lösung einer äquimolaren Menge 1,3-C₆H₄(NC)₂ in Ether zugetropft. Man beobachtet hierbei eine graduelle Farbänderung des Reaktionsgemisches von Dunkelviolett nach Gelb. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen gelben Feststoff, der in Benzol und Dichlormethan gut, dagegen in Pentan schlecht löslich ist (s. Gleichung 1.33). Die Zusammensetzung von [$\{$ RhCl(PiPr₃)₂ $\}_2\{\mu$ -1,3-C₆H₄(NC)₂ $\}$] (**20**) wird durch eine korrekte Elementaranalyse sowie durch massenspektrometrische Daten bestätigt.



Gleichung 1.33: L = PiPr₃

Im IR-Spektrum findet man ein sehr breites Signal bei $\nu = 1935\text{-}2035\text{ cm}^{-1}$ (vs) und noch eines bei $\nu = 2041\text{ (m) cm}^{-1}$, die den CN-Schwingungen zugeordnet sind. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man für die beiden *trans*-ständigen Phosphanliganden ein Dublett bei $\delta = 47.5$ mit einer Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 127.2\text{ Hz}$. Diese Daten sind in Übereinstimmung mit denen der entsprechenden einkernigen Chloro(isonitril)rhodium(I)-Verbindungen.^[42] Im ¹H-NMR-Spektrum findet man ein Multiplett bei $\delta = 7.20\text{-}6.70$ für die aromatischen Protonen. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man ein Dublett von Triplets bei $\delta =$

166.4 mit ^{13}C - ^{103}Rh - und ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten von 72.6 und 16.5 Hz für die CN-Kohlenstoffatome.

1.5.5.1. Kristallstrukturanalyse von *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NC})_2\}$] (**20**)

Um genaue Informationen über die Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurde von *C.D. Brandt* eine Röntgenstrukturanalyse von **20** durchgeführt. Geeignete Einkristalle bilden sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von **20** in Pentan auf 5°C. Das Ergebnis der Untersuchung ist in Abbildung 1.8 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen bzw. -winkel sind in den Tabellen 1.4 und 1.5 zusammengefasst. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C-1 (Nr. 15), $Z = 4$. Die Elementarzelle besitzt folgende Parameter: $a = 18.586(4) \text{ \AA}$, $b = 12.289(3) \text{ \AA}$, $c = 23.669(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.72(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5228.6(18) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.328 \text{ mg/m}^3$, $\mu = 0.886 \text{ mm}^{-1}$.

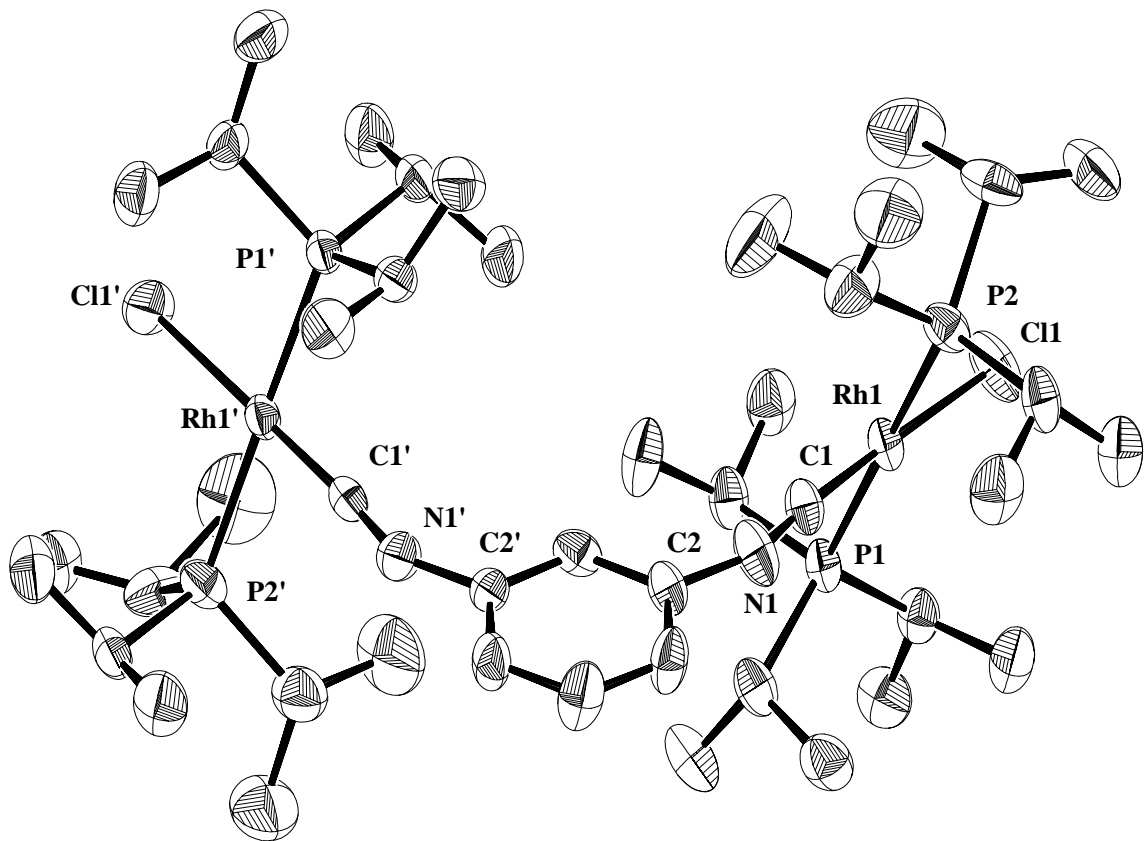


Abb. 1.8: Molekülstruktur von **20** im Kristall (SCHAKAL-Plot).

Die beiden Rhodiumzentren in **20** besitzen eine nahezu ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie mit jeweils zwei *trans*-ständigen Phosphanliganden, wie die Winkel P1-Rh-P2 von 178.27(3)° und Cl-Rh1-C1 von 178.42(10)° belegen. Auch der Metall-Isonitril-Bindung ist annähernd linear, der Winkel Rh-C1-N1 beträgt 175.0(3)°. Der Winkel C1-N1-C2 beträgt 152.4(3)° und ist kleiner als der von einkernigen Chloro(isonitril)-Komplexen *trans*-[RhCl(RNC)(PiPr₃)₂] [R = 2,6-Xylyl (180.0°), Me₃CCH₂ (166.8(4)°)] ist.^[42] Das bedeutet, dass ein stärkerer Rückbindungsanteil im Komplex **20** von Metall zum CN-Kohlenstoffatom und mehr „sp²“-Charakter am N-Atom (**II**) vorliegt (s. Abbildung 1.9).

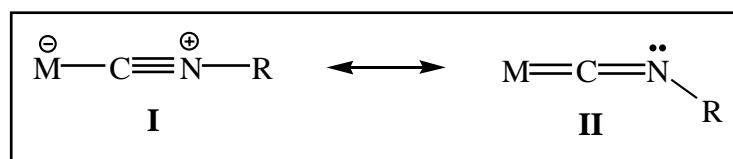


Abb. 1.9: Grenzstrukturen von Metallisonitrilen.

Die Abstände Rh1-C1 mit 1.803(3) Å und C1-N1 mit 1.206(4) Å liegen in dem für strukturverwandte Verbindungen gefundenen Bereich^[42] und bedürfen daher keiner eingehenden Erläuterung.

Rh1-C1	1.803(3)
Rh1-P2	2.3349(10)
Rh1-P1	2.3469(10)
Rh1-Cl	2.3734(9)
N1-C1	1.206(4)

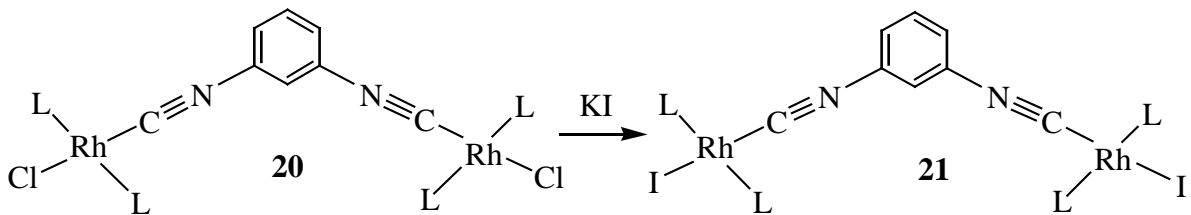
Tabelle 1.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **20**

P1-Rh1-P2	178.27(3)	C1-Rh1-P1	90.05(9)
P1-Rh1-Cl1	89.24(3)	C1-Rh1-P2	88.40(9)
P2-Rh1-Cl1	92.29(3)	Rh-C1-N1	175.0(3)
C1-Rh1-Cl1	178.42(10)	C1-N1-C2	152.4(3)

Tabelle 1.5: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **20**

1.5.5.2. Darstellung des dimeren Iodo(isonitril)rhodium(I)-Komplexes *trans*-[$\{\text{RhI}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-C}_6\text{H}_4(\text{NC})_2\}$] (**21**)

Ein Austausch des Chloroliganden in *trans*-[$\text{RhCl}(\text{R})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (R = Carben, Vinyliden, Allenyliden) gegen einen Iodoliganden ist bereits bekannt.^[56] Setzt man eine Lösung des Komplexes *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-C}_6\text{H}_4(\text{NC})_2\}$] (**20**) in Aceton mit einem großen Überschuss Kaliumiodid um, so beobachtet man eine Farbvertiefung der gelben Reaktionslösung. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man die Iodo-Verbindung *trans*-[$\{\text{RhI}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-C}_6\text{H}_4(\text{NC})_2\}$] (**21**) in quantitativer Ausbeute (s. Gleichung 1.34). Die Zusammensetzung des Komplexes **21** wird durch eine korrekte CHN-Analyse abgesichert. Im IR-Spektrum findet man zwei Banden bei $\nu = 2035$ (vs), 2001 (vs) cm^{-1} für die CN-Einheit. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta = 45.5$ mit einer Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 122.1$ Hz.

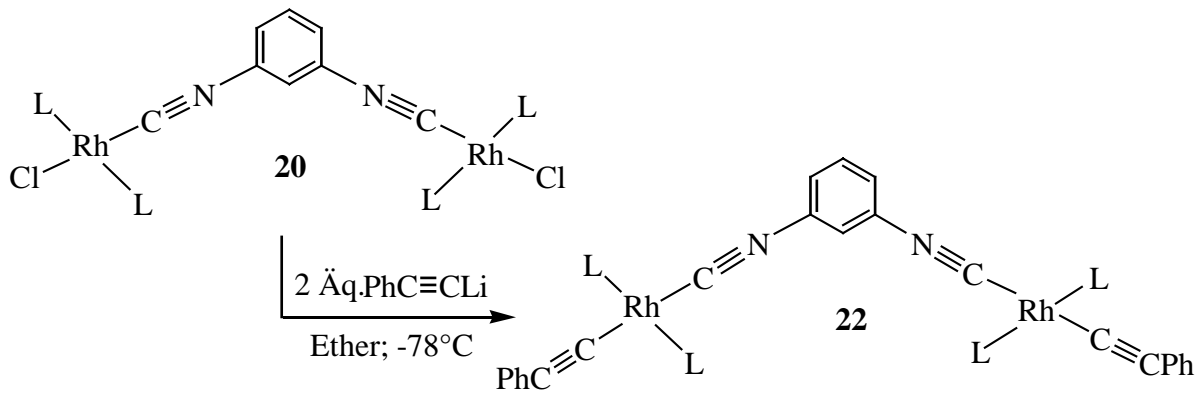


Gleichung 1.34: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

Diese Konstante ist etwa um 5 Hz kleiner als die vom analogen Chloro(isonitril)-Komplex **20**. Der Grund dafür ist vermutlich die schwächere π -Donorfähigkeit des Iodoliganden.^[57] Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man das Signal der CN-Kohlenstoffatome bei $\delta = 163.1$ als Dublett von Triplets mit den ^{13}C - ^{103}Rh - und ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten von 75.3 bzw. 15.8 Hz.

1.5.5.3. Umsetzung von $\text{trans}-[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NC})_2\}]$ (**20**) mit $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$

Bereits in 1.5.3 wurde beschrieben, dass einer der Synthesewege der Verbindung $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**10**) die Reaktion des Chloro(isonitril)-Komplexes mit einem Äquivalent $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ ist. Dieselbe Reaktion wurde mit dem zweikernigen Chloro(isonitril)-Komplex geprüft. Setzt man eine Lösung von $\text{trans}-[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NC})_2\}]$ (**20**) in Ether bei tiefer Temperatur mit einer äquimolaren Menge $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ um, so beobachtet man eine Farbänderung von Gelb nach Orange. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man den Komplex $\text{trans}-[\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NC})_2\}]$ (**22**) in quantitativer Ausbeute (s. Gleichung 1.35).



Gleichung 1.35: L = PiPr_3

Die Zusammensetzung des Komplexes **22**, der gut in Benzol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran löslich ist, dagegen mäßig in Ether und Pentan, wird durch eine korrekte Elementaranalyse bestätigt. Im IR-Spektrum findet man eine breite Absorption für die CN-Valenzschwingung bei $\nu = 2013 \text{ cm}^{-1}$. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das erwartete Dublett bei $\delta = 53.0$ mit einer Kopplung $J(\text{RhP}) = 132.3 \text{ Hz}$. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man drei Dubletts von Tripletts bei $\delta = 173.1$, 130.6 und 112.1 , die den CN-, C_α - und C_β -Kohlenstoffatomen entsprechen. Bemerkenswert ist die Lage des Signals des CN-Kohlenstoffatoms, die aufgrund des kleineren π -Donorcharakters der Phenylacetylideinheit tieffeldverschoben im Vergleich zu dem entsprechenden Signal in den Chloro- ($\delta = 166.4$) und Iodo-Komplexen ($\delta = 163.1$) erscheint.

2. Synthese und Reaktivität von zweikernigen Alkynyl- und Vinylideniridium(I)-Komplexen

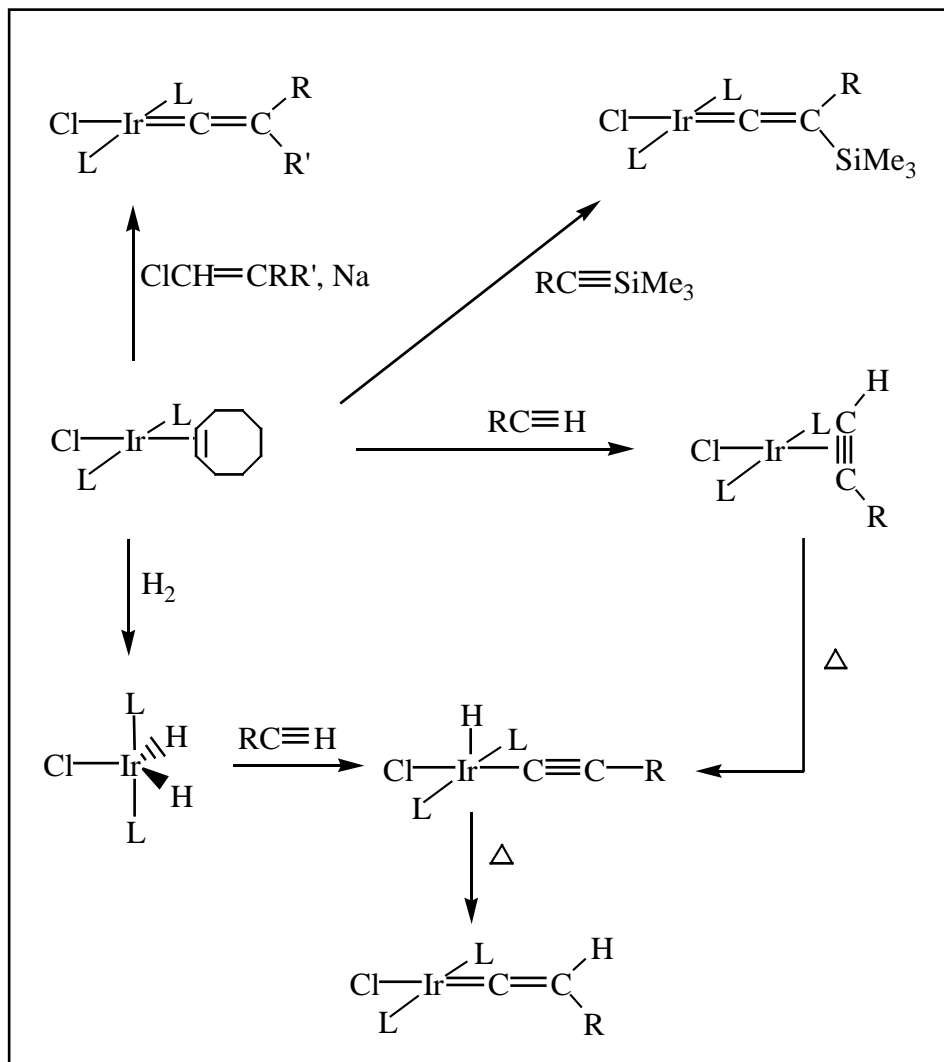
Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, sind im Gegensatz zu den Chloro(vinyliden)rhodium(I)-Komplexen des Typs $trans\text{-}[\text{RhCl}(\text{=C=CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ nur wenige Beispiele derartiger Komplexe mit Hydroxid und Fluorid als Liganden bekannt. Betrachtet man die Chemie der Vinyliden-Komplexe des Iridiums(I), so stellt man fest, dass ebenfalls nur wenige Hydroxo(vinyliden)iridium(I)-Komplexe des Typs $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{OH})(\text{=C=CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me}$) und nur ein Fluoro(vinyliden)-Komplex der Zusammensetzung $trans\text{-}[\text{IrF}(\text{=C=CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ von A. Höhn bzw. K. Ilg dargestellt wurden.^[20b-c, 25b] Wie Untersuchungen zur Reaktivität von $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{OH})(\text{=C=CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ gegenüber 1-Alkinen ($\text{RC}\equiv\text{CH}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me}$) gezeigt haben, bilden sich hierbei die Alkynyl(vinyliden)iridium(I)-Komplexe $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{=C=CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me}$). Angemerkt sei, dass die Reaktion des Komplexes $trans\text{-}[\text{IrF}(\text{=C=CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit stannylierten Alkinen noch nicht untersucht wurde. Im Falle von zweikernigen Vinylideniridium(I)-Komplexen findet man zwar beispielsweise den Chloro(vinyliden)iridium(I)-Komplex $trans\text{-}[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CSiMe}_3\text{=C=})_2\}]$, der in der eigenen Arbeitsgruppe von R. Lass dargestellt wurde,^[58] aber analoge Hydroxo- und Fluoro(vinyliden)iridium(I)-Komplexe sind bislang nicht bekannt.

Daher sollte die Synthese von zwei- und dreikernigen Vinylideniridium(I)-Komplexen des Typs $trans\text{-}[\{\text{IrX}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH=C=})_2\}]$ bzw. $trans\text{-}[\{\text{IrX}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH=C=})_3\}]$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$) sowie deren Reaktivität gegenüber terminalen und stannylierten Alkinen untersucht werden.

Die ersten Vinylideniridium(I)-Komplexe $trans\text{-}[\text{IrCl}(\text{=C=CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[20a-b, 25a] ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) wurden von A. Höhn durch Umsetzung des aus dem dimeren Cyclooctenkomplex und vier Äquivalenten $\text{P}i\text{Pr}_3$ gebildeten Adduktes $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[59] mit 1-Alkinen die über π -Alkinverbindungen $trans\text{-}[\text{IrCl}(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) und die Alkynyl(hydrido)-Zwischenstufen $[\text{IrHCl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ synthetisiert.

In der Folgezeit sind alternative Routen entwickelt worden, um Vinylideniridium(I)-Komplexe herzustellen. Zu ihnen gehört die Umsetzung von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[26b, 60] mit den gewünschten Alkinen, die unter Abspaltung von Wasserstoff die fünffach koordinierten

Alkynyl(hydrido)-Komplexe bilden. Sie tautomerisieren unter Erwärmung oder Bestrahlung zu den Vinyliden-Komplexen. Die Reaktion von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3$ führt ebenfalls zur direkten Darstellung der Vinylidenverbindungen *trans*- $[\text{IrCl}\{\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{R}\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, n\text{Bu}, \text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CMe}_2\text{OSiMe}_3$).^[58] Ein weiterer Syntheseweg, Vinylideniridium(I)-Komplexe darzustellen, ist die Umsetzung von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $\text{ClCH}=\text{CRR}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) unter Zusatz von elementarem Natrium (s. Schema 2.1).^[58, 61]



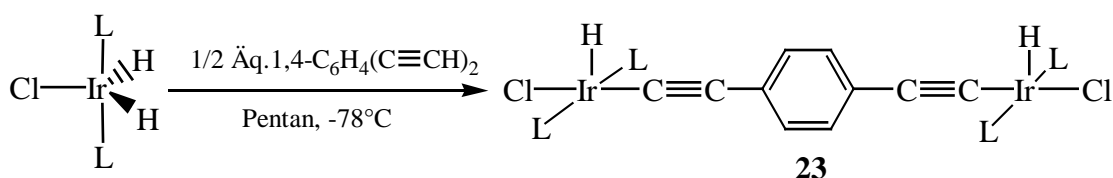
Schema 2.1: Darstellungsmethoden von Vinylideniridium(I)-Komplexen.

Außerdem wurde von *R. Lass* die Umsetzung des Dihydrido-Komplexes $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ zur Bildung der zweikernigen Verbindung $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})]$

beschrieben. Ausgehend von dieser Methode sollten die Verbindungen des Typs *trans*- $[\{\text{IrX}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ (X = OH, F) dargestellt werden.

2.1. Darstellung von $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (**23**)

Eine Lösung des Komplexes $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ in Pentan wurde bei -78°C mit einem halben Äquivalent von $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ versetzt. Ein Farbumschlag von Gelb nach Rot weist auf die Bildung des Komplexes $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (**23**) hin, der nach entsprechender Aufarbeitung in sehr guter Ausbeute isoliert werden kann.



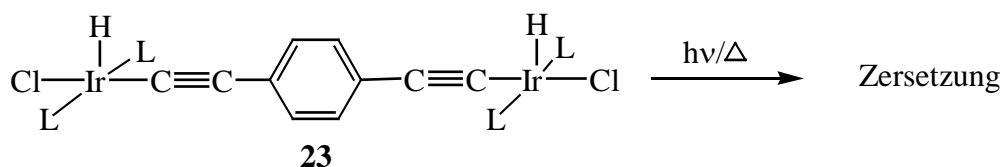
Gleichung 2.1: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

Die Zusammensetzung des Komplexes **23**, der sich gut in Benzol, Toluol und Dichlormethan, dagegen schlecht in Pentan löst, wurde sowohl durch elementaranalytische, spektroskopische als auch durch massenspektrometrische Daten nachgewiesen. Im IR-Spektrum findet man eine Absorptionsbande bei $\nu = 2080\text{ cm}^{-1}$, die der Streckschwingung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zuzuordnen ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur ein Singulett bei $\delta = 38.3$, was auf die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden und die Symmetrie von **23** hindeutet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Hochfeldbereich ein Triplett bei $\delta = -43.56$ mit einer PH-Kopplungskonstanten von 12.1 Hz, dessen Werte gut mit den bekannten Hydridresonanzen von fünffach-koordinierten Alkynyl(hydrido)-Komplexen der Zusammensetzung $[\text{IrHCl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[20, 25a, 34] übereinstimmen. Für die Protonen der C_6H_4 -Gruppe beobachtet man nur ein Singulett bei $\delta = 6.90$, was mit der Symmetrie des Komplexes **23** in Einklang steht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett bei $\delta = 82.1$ mit einer RhP-Kopplungskonstante von 3.8 Hz, das dem C_β -Alkynyl-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Das Signal des α -Alkynylkohlenstoffatoms konnte nicht lokalisiert werden.

2.1.1. Versuche zur Isomerisierung von $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (**23**): Darstellung von $\text{trans-}[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**24**)

Es bieten sich im allgemeinen zwei unterschiedliche Strategien für die Isomerisierung einer Alkynyl(hydrido)-Verbindung zu einem Vinyliden-Komplex an. Eine Möglichkeit besteht im vorsichtigen Erwärmen und die andere in der Bestrahlung^[62] einer Alkynyl(hydrido)-Verbindung in Lösung mit UV-Lampe. Kinetische Messungen zur thermischen Umlagerung von $[\text{IrHCl}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ in die isomere Vinylidenspezies $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ergaben kein eindeutiges Ergebnis; es wurden jedoch Hinweise auf eine Kinetik höherer Ordnung gefunden, die einer intermolekularen Wasserstoffübertragung entspräche. Obwohl der Mechanismus dieser Umlagerung durch photochemische Induktion bislang noch ungeklärt ist, deuten kinetische Messungen in diesem Fall jedoch auf eine Reaktion erster Ordnung hin.^[58]

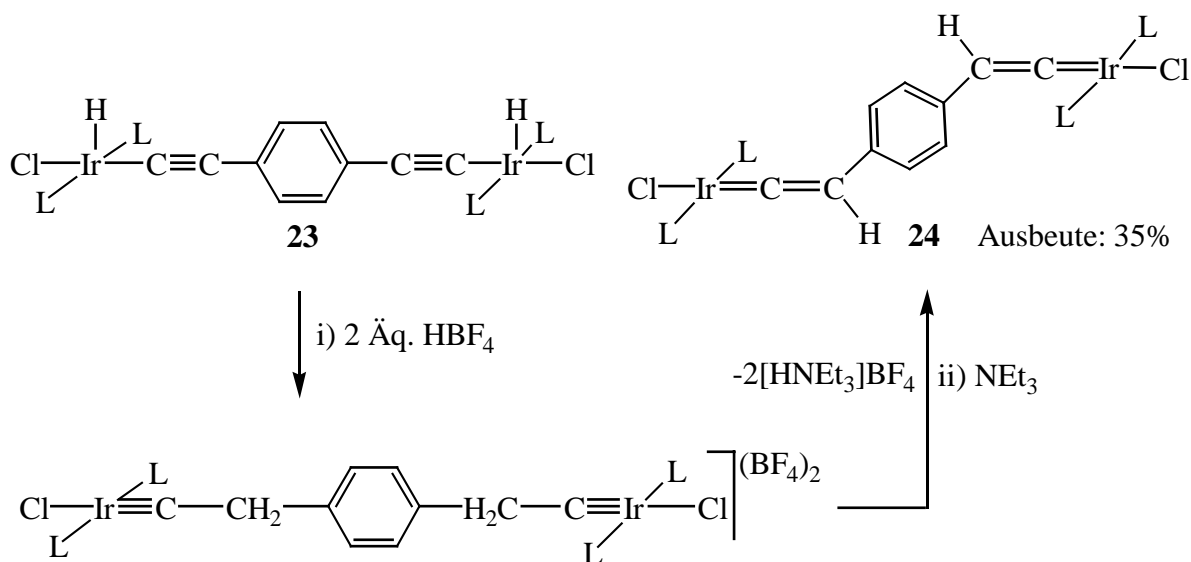
Eine Lösung der Verbindung $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (**23**) in Benzol wurde 12 h mit UV-Licht bestrahlt, wobei laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Untersuchungen der Lösung ausschließlich Zersetzungsprodukte erhalten wurden. Versuche die Umlagerung auf thermischen Wege hervorzurufen blieben ebenfalls erfolglos (s. Gleichung 2.2).



Gleichung 2.2: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

Aufgrund der Darstellung von Carbin-Komplexen des Typs $\text{trans-}[\text{IrCl}(\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (R = H, Me, Ph) durch Umsetzung von Vinyliden-Komplexen des Typs $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit HBF_4 ^[50] (s. Abbildung 1.5) wurde in Betracht gezogen, dass durch eine Protonierung/Deprotonierung des Komplexes $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (**23**) der gewünschte Vinyliden-Komplex $\text{trans-}[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ gebildet werden könnte. Wird eine Lösung von **23** in Dichlormethan bei -78°C mit einem kleinen Überschuss an HBF_4 versetzt, so beobachtet man eine Farbänderung

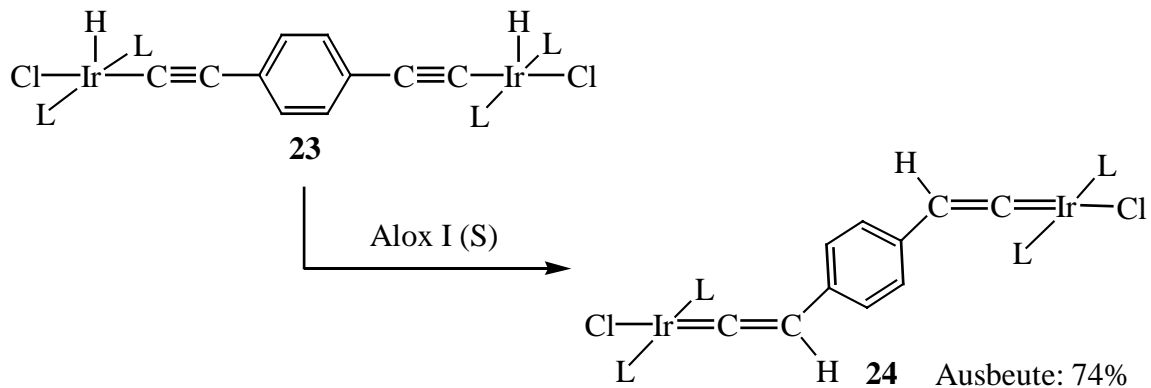
des Reaktionsgemisches von Rot nach Violett. Hierbei wird die Bildung des kationischen Carbin-Komplexes $trans\text{-}[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{C}\equiv)_2\}]\text{2BF}_4$ angenommen (s. Gleichung 2.3). Das Auftreten eines Singulets bei $\delta = 56.2$ im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CD_2Cl_2 bestätigt diese Annahme, denn die chemische Verschiebung ist in guter Übereinstimmung mit der in $trans\text{-}[\text{IrCl}(\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$.^[50] Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde diese Lösung mit einem Überschuss von NEt_3 versetzt. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man in einer relativ geringen Ausbeute von 35% den gewünschten Vinylideniridium(I)-Komplex $trans\text{-}[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{})_2\}]$ (**24**) (s. Gleichung 2.3).



Gleichung 2.3: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Isomerisierung des Komplexes **23** weiter untersucht. Beim Versuch zur Darstellung des dreikernigen Hydrido(alkinyl)iridium(I)-Komplexes, der als nächstes beschrieben wird, wurde bei der Aufarbeitung beobachtet, dass die dreikernige Hydrido(alkinyl)iridium(I)-Vorstufe auf der chromatographischen Säule (Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe V) zu dem entsprechenden Vinyliden-Dreikernkomplex isomerisiert. Dies stellt eine interessante Methode dar, die neben der Umlagerung von Verbindungen des Typs $[\text{IrHCl}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{Me}$) in entsprechende Vinyliden-Komplexe mit katalytischen Mengen von starken protischen Säuren wie H_2SO_4 oder HBF_4 in einem weiteren Versuch zur Isomerisierung des Komplexes **23** ausgenutzt werden sollte.^[25a, 58] Wird eine Lösung des Komplexes **23** in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit einer überschüssigen Menge Al_2O_3 (sauer, Aktivitätsstufe I) versetzt, so beobachtet man eine

Farbänderung von Rot nach Violett. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen violetten Feststoff in guter Ausbeute, der als Komplex **24** identifiziert wird (s. Gleichung 2.4).



Gleichung 2.4: L = PiPr₃

Hier findet wahrscheinlich eine säurekatalysierte Umlagerung statt. Man erkennt eine Analogie zur Bildung von Mangan-, Ruthenium- oder Eisenvinyliden-Komplexen durch Protonierung oder Alkylierung von Verbindungen des Typs [M(C≡CR)_n] (M = Mn, Ru, Fe),^[16] der Mechanismus (dieser säurekatalysierte Umlagerung) verläuft über einen elektrophilen Angriff von H⁺ an das β-C-Atom der Alkynyl-Einheit gefolgt von einer Deprotonierung des Übergangsmetallatoms.

Die Zusammensetzung der Verbindung **24** wird durch eine korrekte Elementaranalyse sowie das Auftreten des Molekülionpeaks im Massenspektrum bestätigt. Der Komplex löst sich gut in Methanol, Ether, Dichlormethan und Benzol, dagegen schlecht in Pentan, Hexan und Aceton. Die C=C-Streckschwingung bei $\nu = 1626 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum zeigt das Vorliegen der Vinylideneinheit. Im UV-Vis-Spektrum in CH₂Cl₂ erscheint die intensivste Absorptionsbande bei $\lambda = 417 \text{ nm}$ und zwei weniger intensive Absorptionsbanden bei $\lambda = 535$ und ca. $\lambda = 593 \text{ nm}$. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 31.0$. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint die Resonanz der beiden Vinylidenprotonen in Form eines Triplets bei $\delta = -2.96$ mit einer PH-Kopplungskonstante von 2.5 Hz. Man findet nur ein Singulett für die aromatischen Protonen der C₆H₄-Einheit bei $\delta = 6.84$, was mit der Symmetrie des Moleküls in Übereinstimmung steht. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man zwei Triplets bei $\delta = 265.4$ und $\delta = 109.8$ mit einer PC-Kopplungskonstante von 12.1 Hz und 3.0

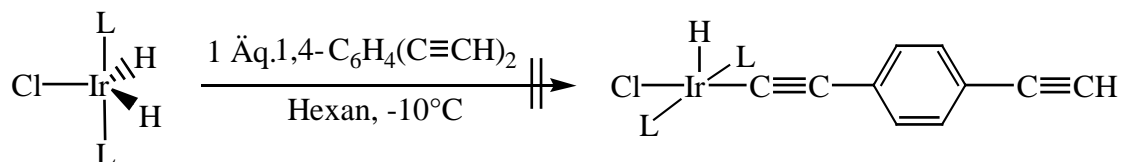
H_z, welche jeweils den α-C- und β-C-Kohlenstoffatomen der C=C-Einheit zugeordnet werden.

2.2. Versuch zur Darstellung von $[\text{IrHCl}(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})(\text{PiPr}_3)_2]$

Die Untersuchung der Reaktion des Komplexes $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2]$ mit einer stöchiometrischen Menge an $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ war sehr interessant, denn damit könnte man einen einkernigen Hydrido(alkinyl)iridium(I)-Komplex gewinnen, der noch eine zur Koordination an ein weiteres Metallfragment befähigte freie C-C-Dreifachbindung besitzt. Damit wäre die Synthese von unsymmetrischen zweikernigen Komplexen realisierbar. Der von *R. Lass* im eigenen Arbeitskreis synthetisierte Komplex *trans*- $[\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\{1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(=\text{C}=\text{CSiMe}_3)\}]$ weist beispielsweise genau dieses Merkmal auf.

Eine Lösung des Komplexes $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2]$ in Hexan wird bei -10°C zu einer Lösung einer stöchiometrischen Menge an $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ zugetropft, wobei man einen Farbumschlag von Orange nach Rotbraun beobachten kann. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen braunen Feststoff. Die $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen des Feststoffes zeigen das Vorliegen eines Produktgemisches (s. Gleichung 2.5).

Da Versuche zur Desilylierung des von *R. Lass* dargestellten Komplexes *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ nicht zum Erfolg geführt haben, wurde die Reaktion von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2]$ mit einem Äquivalent 1-(Trimethylsilyl)ethinyl-4-ethinylbenzol nicht durchgeführt.



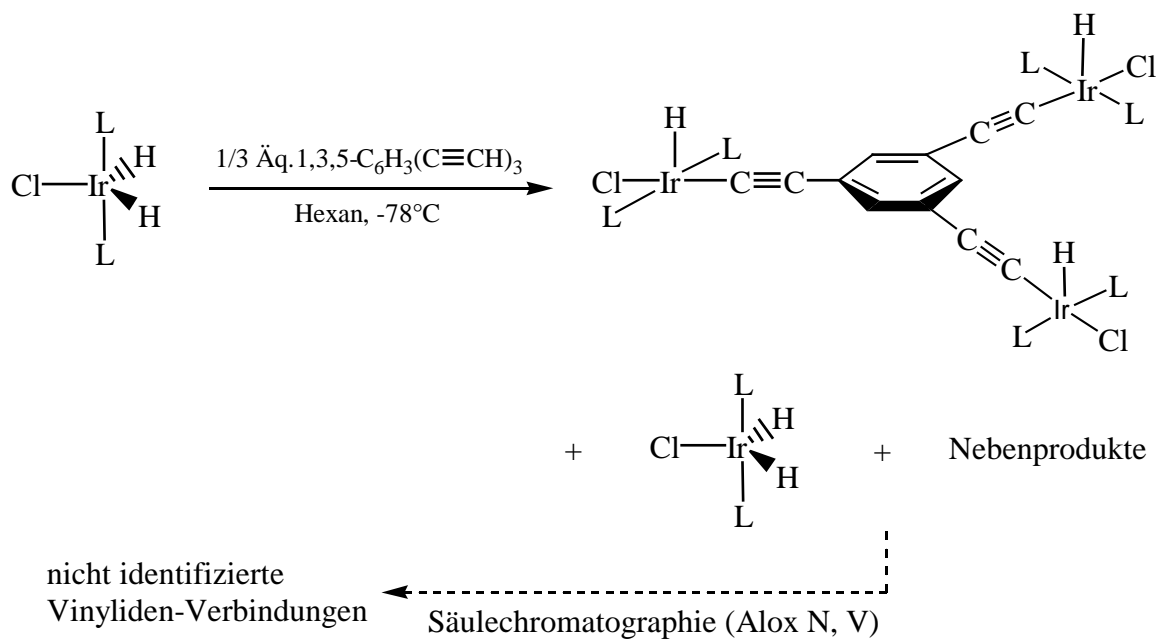
Gleichung 2.5: L = PiPr₃

2.3. Versuch zur Darstellung von $\{[\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_3\{\mu\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_3\}$

Ein interessanter Aspekt war die Untersuchung von Synthesestrategien zu dreikernigen Alkynyliridium(I)-Komplexen, um eine weitere Ausdehnung des delokalisierten π -Elektronensystems, wie es in den zweikernigen Alkynyl- und Vinyliden-Komplexen (**23**, **24**) vorliegt, zu erzielen.

Versetzt man eine Lösung von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ in Hexan bei -78°C mit einem drittel Äquivalent 1,3,5-Tris(ethinyl)benzol, so kann spontan eine Farbänderung des Reaktionsgemisches von Orange nach Rot beobachtet werden. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man einen roten Feststoff, der in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmittel sehr gut löslich ist. Die spektroskopischen Untersuchungen des Feststoffs weisen jedoch auf ein Produktgemisch hin (s. Gleichung 2.6). Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Singulets: ein breites bei $\delta = 39.5$, das dem dreikernigen Hydrido(alkynyl)iridium(I)-Komplex und einem nicht identifizierten Nebenprodukt zugeordnet werden kann, und ein anderes bei $\delta = 54.8$, das dem Edukt entspricht. Die Zuordnung der ^{31}P -NMR-Signale wird durch das Auftreten von Triplets, im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -32.3$ (Edukt) und $\delta = -43.2$ (typisch für Hydrido(alkynyl)iridium(I)-Komplexe) unterstützt. Alle Versuche zur Trennung der Produkte durch fraktionierende Kristallisation sind wegen ähnlicher Löslichkeitseigenschaften nicht gelungen.

Beim Versuch der Trennung der Produkte durch Säulenchromatographie (Alox neutral, Aktivitätsstufe V) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol/Hexan (1:3) konnte man eine Farbänderung der Bande von Rot nach Violett beobachten. Das Eluat der violetten Fraktion wurde vom Solvens befreit und spektroskopisch untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man nunmehr drei Singulets bei $\delta = 32.1$, 31.9 und 31.8 und im ^1H -NMR-Spektrum zwei Triplets bei $\delta = -2.97$ und -3.05 . Die letzten beiden Signale und das Fehlen des Hydrido-Signals ($\delta = -43.2$) deuten auf eine Alkynyl-Vinyliden-Isomerisierung hin. Aus diesem Grund kann man annehmen, dass das breite Signal bei $\delta = 39.5$ im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches eines oder mehrere Hydrido(alkynyl)iridium(I)-Komplexe entspricht.



Gleichung 2.6: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

2.4. Austausch des Chloroliganden gegen anionische Liganden

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Reaktivität der analogen Hydroxo- und Fluoro-Verbindungen des zweikernigen Chloro(vinyliden)iridium(I)-Komplexes gegenüber terminalen und stannierten Alkinen beschrieben. Wie schon in der Einleitung erläutert, sind diese Komplexe ein interessanter Untersuchungsgegenstand aufgrund der hohen Reaktivität der X-Ir-Bindung (X = F, OH).

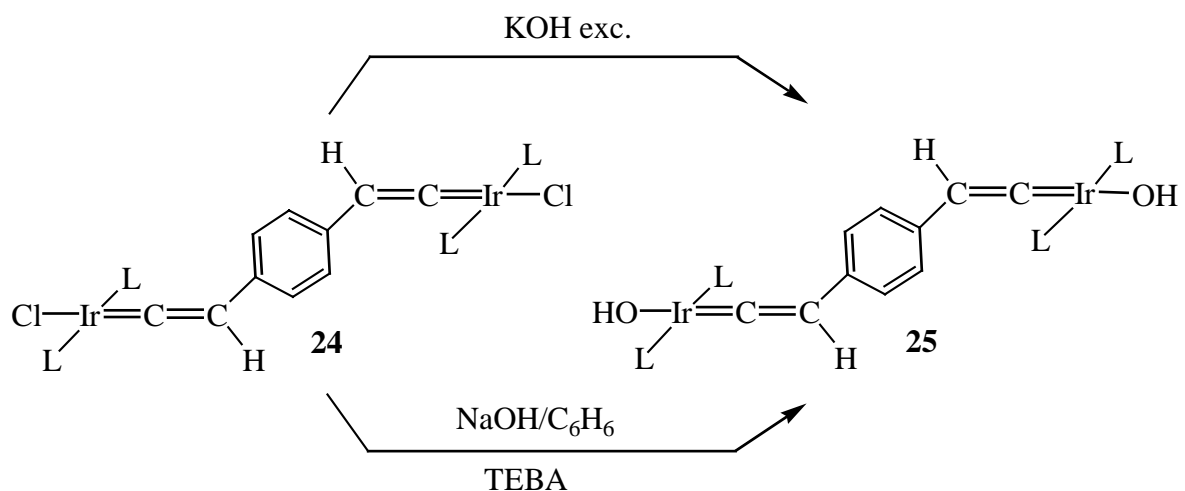
So ist bekannt, dass Komplexe des Typs $\text{trans}-[\text{MCl}(\text{C}=\text{CRR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (M = Rh, Ir; R = H, SiMe_3 ; R' = Alkyl, Aryl) durch die trans-Anordnung des Chloroliganden als π -Donor zum Vinyliden als starker π -Akzeptorligand sehr stabil sind. Diese Stabilisierung bewirkt eine Verringerung der Reaktivität. Deshalb ist der Austausch des Chloroliganden gegen solche Anionen, die bessere Abgangsgruppen bilden, das Ziel der Untersuchungen.

Eine bisher bekannte Synthesestrategie, Hydroxo(vinyliden)iridium(I)-Komplexe des Typs $\text{trans}-[\text{Ir}(\text{OH})(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (R = H, Me, Ph, CO_2Me) zu synthetisieren, ist der anionische Austausch des Chloro- gegen den Hydroxoliganden. Dagegen gelingt die Darstellung von Fluoro(vinyliden)iridium(I)-Komplexen nicht durch direkten anionischen Austausch Cl^-/F^- sondern, durch die Reaktion von Hydroxo(vinyliden)-Komplexen mit einer stöchiometrischen Menge an $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$.

Es sollte untersucht werden, ob die Reaktivität auch auf zweikernige Derivate übertragbar ist.

2.4.1. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**25**)

Setzt man eine Lösung von *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**24**) in THF mit einem Überschuss Kaliumhydroxid um, so wird eine Farbänderung von Violett nach Rot beobachtet. Nach entsprechender Aufarbeitung kann der Komplex *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**25**) in einer Ausbeute von 69% isoliert werden. In einem Versuch die Ausbeute zu verbessern, wurde die Reaktion in einem Zwei-Phasen-System Benzol/Wasser unter Phasentransferkatalyse durchgeführt. Auch hier beobachtet man eine Farbänderung von Violett nach Rot und man erhält in diesem Fall den hellroten Komplex **25** in quantitativer Ausbeute (s. Gleichung 2.7).



Gleichung 2.7: L = PiPr_3

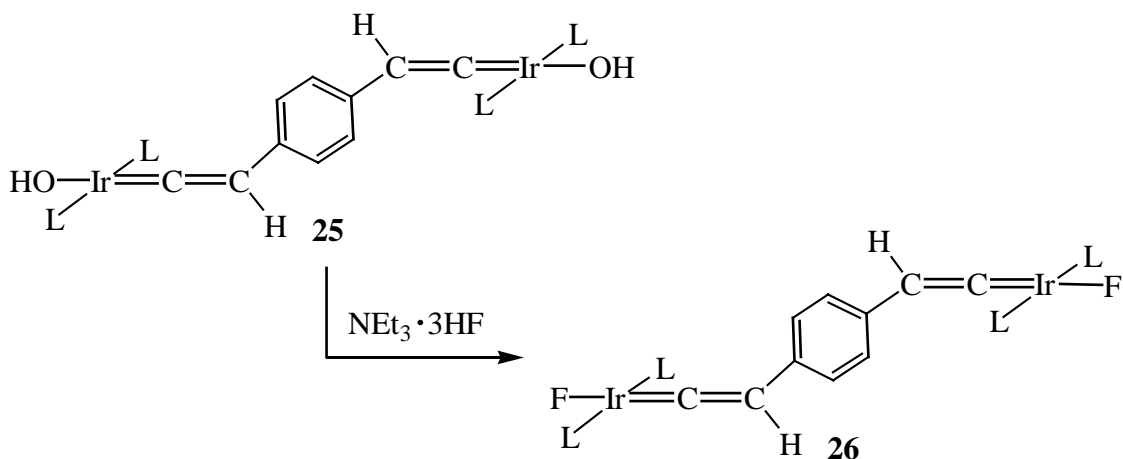
Die Zusammensetzung der kurzzeitig luftstabilen Verbindung **25** wird durch elementaranalytische und spektroskopische Daten belegt. Die Löslichkeit des Hydroxokomplexes **25** ist in Benzol und Dichlormethan sehr gut, in Pentan und Aceton dagegen schlecht. Das UV-Vis-Spektrum zeigt drei Absorptionsbanden bei $\lambda = 478, 521$ und ca. 606 nm, die im Vergleich zu den Banden von **24** etwas verbreitert und nach höheren Wellenlängen verschoben sind. Im IR-Spektrum findet man zwei Absorptionsbanden bei $\nu = 3621$ und 1622 cm^{-1} , die auf das Vorhandensein einer OH-Funktion und der C=C-Einheit hinweisen. Die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden wird durch das Auftreten nur *eines*

Singulett bei $\delta = 33.7$ im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz des OH-Protons in Form eines Triplett bei $\delta = 2.42$ mit einer PH-Kopplungskonstante von 6.2 Hz, sowie das Signal des Vinylidenprotons bei $\delta = -1.95$ (ebenfalls als Triplett) mit einer PH-Kopplungskonstante von 2.5 Hz. Im Vergleich zum Signal des Vinylidenprotons vom analogen Chloro(vinyliden)-Komplex **24** erscheint die entsprechende Resonanz der Hydroxo(vinyliden)-Verbindung **25** um 0.6 ppm tieffeldverschoben.

Eine Erklärung für den geringeren Hydridcharakter des Vinylidenprotons von **25** im Vergleich zu **24** ist die schwächere π -Donorfähigkeit des Hydroxo- gegenüber dem Chloroliganden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett bei $\delta = 271.3$ mit einer PC-Kopplungskonstanten von 12.2 Hz, das dem α -Vinylidenkohlenstoffatomen zugeordnet werden kann. Für das β -C-Atom der Vinylideneinheit erscheint ein breites Singulett bei $\delta = 115.0$ ohne erkennbare ^{13}C - ^{31}P -Kopplung. Im eigenen Arbeitskreis wurden von *P. Bachman* Versuche zur Synthese des zweikernigen Hydroxo(vinyliden)rhodium(I)-Komplexes *trans*- $[\{\text{Rh}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ durch die Reaktion von *trans*- $[\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ in Benzol mit wässriger NaOH-Lösung und katalytischer Menge TEBA sowie durch die Reaktion der erwähnten Vorstufe in einem Benzol/*tert*-Butanol-Gemisch mit KO*t*Bu durchgeführt, jedoch ohne Erfolg. Während man relativ stabile Hydroxo(vinyliden)iridium(I)-Komplexe durch Austausch des Chloro- gegen Hydroxoliganden erhalten kann, sind analoge Rhodium(I)-Komplexe auf diesem Weg nicht zugänglich.

2.4.2. Darstellung von *trans*- $[\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**26**)

Bei der Umsetzung von *trans*- $[\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**25**) in Benzol mit stöchiometrischer Menge an $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$ kann man eine spontane Violett färbung der vormals roten Lösung beobachten. Nach geeigneter Aufarbeitung kann der Komplex *trans*- $[\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**26**) in Form eines violetten Feststoffs in 50%-iger Ausbeute (s. Gleichung 2.8) isoliert werden. Die kurzzeitig luftstabile Verbindung **26** löst sich gut in Benzol und Dichlormethan, dagegen schlecht in Pentan und Aceton.



Gleichung 2.8: L = PiPr₃

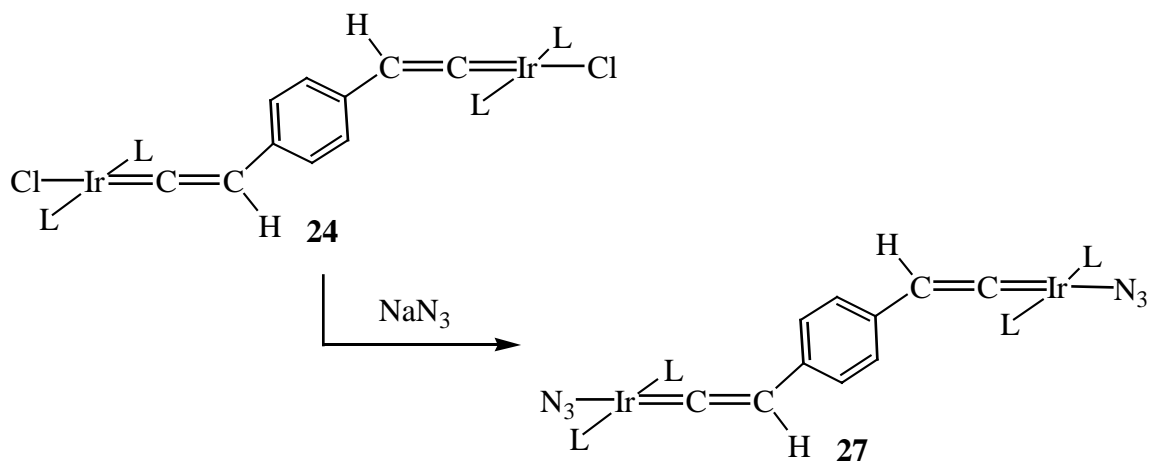
Die Zusammensetzung von **26** ist sowohl elemataranalytisch, NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch gesichert. Das UV-Vis-Spektrum zeigt im Unterschied zu den Komplexen **24** und **25** nur zwei Absorptionsbanden. Eine intensive Bande beobachtet man bei $\lambda = 496$ nm mit einer Schulter bei $\lambda = 570$ nm. Im IR-Spektrum erscheint eine Bande bei $\nu = 1625$ cm⁻¹ für die C=C-Valenzschwingung des Vinylidanden. Die Bande bei $\nu = 485$ cm⁻¹ kann der F-Ir-Schwingung zugeordnet werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 38.2$ mit einer ¹⁹F-³¹P-Kopplungskonstante von 20.3 Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint bei $\delta = 1.28$ ein Dublett von virtuellen Triplets für die Methylprotonen der Isopropylgruppen der Phosphanliganden, was zusammen mit dem beobachteten ³¹P-NMR-Signal die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden belegt. Eine Kopplung des Vinylidenprotons mit dem ¹⁹F-Kern konnte nicht beobachtet werden. Es erscheint als breites Singulett bei $\delta = -2.28$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint das Signal des α -Vinyliden-Kohlenstoffatoms bei $\delta = 270.1$ wegen der Kopplung mit den beiden Phosphorkernen und dem Fluoratom als Dublett von Triplets [$J(\text{FC}) = 96$ Hz, $J(\text{PC}) = 11.1$ Hz]. Dagegen findet man das Signal des β -Vinyliden-Kohlenstoffatoms in Form eines breiten Dubletts [$J(\text{FC}) = 12.1$ Hz] bei $\delta = 110.6$. Die Koordination des Fluoroliganden am Metallzentrum wird durch das ¹⁹F-NMR-Spektrum belegt, in dem das Signal als Triplett bei $\delta = -201.3$ mit einer PF-Kopplungskonstante von 20.3 Hz erscheint.

2.4.3. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**27**)

Im eigenen Arbeitskreis wurde gezeigt, dass durch Umsetzung von *einkernigen* Chloro(vinyliden)iridium(I)-Komplexen *trans*-[$\text{IrCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CRR}')(\text{PiPr}_3)_2$] mit Natriumazid sich Azido(vinyliden)iridium(I)-Komplexe des Typs *trans*-[$\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{C}=\text{C}=\text{CRR}')(\text{PiPr}_3)_2$] ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}; \text{R}' = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me}$) darstellen lassen,^[25b] die mit Kohlenmonoxid C-N-Verknüpfungsreaktionen eingehen. Daher erschien es interessant zu untersuchen, ob mit dem *zweikernigen* Komplex *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**24**) eine ähnliche Salzmetathesereaktion erfolgt.

Eine Lösung von *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**24**) wird in THF mit einem Überschuss an Natriumazid versetzt, und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach geeigneter Aufarbeitung kann der Komplex *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**27**) in Form eines violetten Feststoffs isoliert werden. Die kurzzeitig luftstabile Verbindung **27** zeigt eine ähnliche Löslichkeit wie **24** und **25**. Die in der Gleichung 2.9 vorgeschlagene Zusammensetzung für **27** wird sowohl durch eine korrekte CHN-Analyse als auch durch einen Molekülionpeak bei $m/z = 1235$ im Massenspektrum bestätigt.



Gleichung 2.9: $\text{L} = \text{PiPr}_3$

Das UV-Vis-Spektrum von **27** ist vergleichbar mit dem der Verbindung **24**. Man beobachtet drei Absorptionsbanden bei $\lambda = 416, 533$ und 615 nm. Im IR-Spektrum erscheinen zwei Banden bei $\nu = 1625$ cm^{-1} und 2070 cm^{-1} , die den asymmetrischen Streckenschwingungen der

C=C-Einheit und des Azidoliganden zuzuordnen sind. Die Lage dieser Bande weist auf die elektronische Situation in den koordinierten Azidionen hin. Gemäß der Valence-Bond-Schreibweise können zwei Grenzstrukturen formuliert werden für kovalent und metallgebundene Azide, die unterschiedliche Bindungsverhältnisse zwischen den Stickstoffatomen aufweisen und somit anhand der Schwingungsabsorptionen im IR-Spektrum charakterisiert werden können (Abb.2.1).^[63]

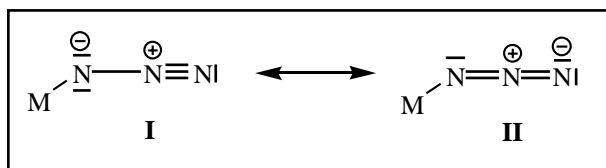


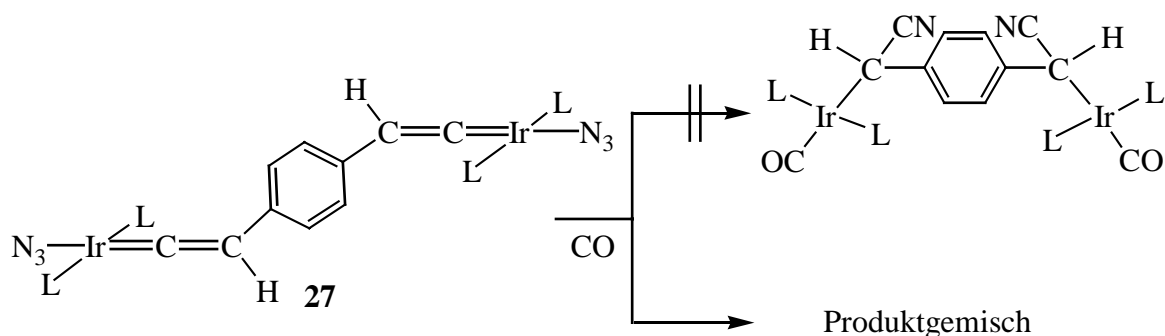
Abb. 2.1: Grenzstrukturen metallgebundener Azide

Strukturelle Vergleiche von Metallaziden, deren Absorptionsbanden bei etwa $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ liegen, zeigen, dass die Bindungssituation in der Regel eher der Grenzstruktur **I** entspricht (s. Abb.2.1), während die **II** dargestellte Konfiguration Schwingungsbanden bei niedrigerer Energie hervorrufen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei $\delta = 34.4$. Das Signal des Vinylidenprotons erscheint als Triplett bei $\delta = -2.5$ mit einer Kopplungskonstanten von $J(\text{PH}) = 2.5 \text{ Hz}$. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von $J(\text{PC}) = 14.2 \text{ Hz}$ bei $\delta = 273.6$, das dem α -C-Vinylidenatom zugeordnet werden kann. Die Resonanz für den β -C-Vinylidenatom erscheint bei $\delta = 111.6$ als breites Singulett.

2.4.3.1. Umsetzung von $trans$ -[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**27**) mit Kohlenmonoxid

Vor dem Hintergrund der bereits erwähnten Beobachtungen bei der Reaktion von Vinyliden- und Allenyliden-Azido-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $trans$ -[$\text{Ir}(\text{N}_3)(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$]^[25b] und $trans$ -[$\text{Ir}(\text{N}_3)(=\text{C}=\text{C}=\text{CRR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$]^[36] mit Kohlenmonoxid, die die entsprechenden Insertionsprodukte $trans$ -[$\text{Ir}\{\text{CH}(\text{CN})\text{R}\}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$], $trans$ -[$\text{Ir}\{\text{C}(\text{CN})=\text{CR}_2\}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] und $trans$ -[$\text{Ir}\{\text{C}\equiv\text{CC}(\text{N}_3)\text{RR}'\}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] bilden, war von Interesse, das Verhalten des zweikernigen Azido(vinyliden)iridium(I)-Komplexes **27** gegenüber Kohlenmonoxid zu untersuchen.

Leitet man in eine Lösung von **27** in Toluol bei tiefer Temperatur (-78°C) für 20 s CO ein, so beobachtet man ein Farbumschlag von Violett nach Gelb. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen gelben Feststoff, der durch spektroskopische Untersuchungen als ein Produktgemisch charakterisiert wird (s. Gleichung 2.10).



Gleichung 2.10: L = PiPr₃

Die beobachteten Verknüpfungsreaktionen der *einkernigen* Azido(vinyliden)iridium(I)-Komplexe *trans*-[Ir(N₃)(=C=CHR)(PiPr₃)₂] (R = Ph, CO₂Me) lassen sich nicht auf den zweikernigen Komplex **27** übertragen.

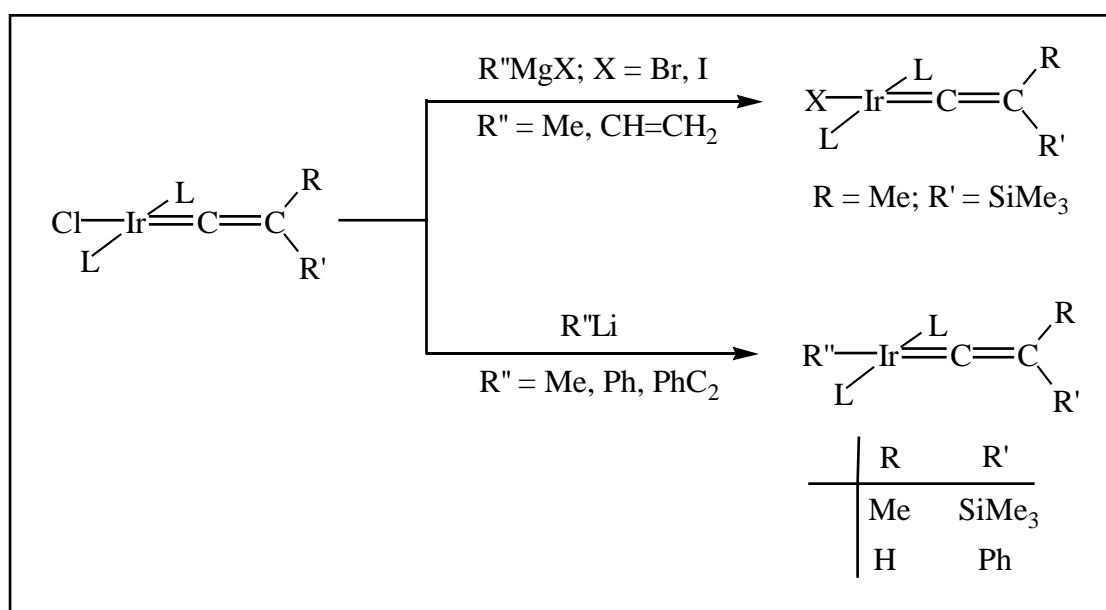
2.5. Versuche zur Darstellung von zweikernigen Alkynyl(vinyliden)iridium(I)-Komplexen des Typs *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$]

Analog zu den in Kapitel 1 vorgestellten Rhodium(I)-Komplexen sollte versucht werden, analoge zweikernige Alkynyl(vinyliden)iridium(I)-Komplexe darzustellen. In diesem Zusammenhang wurde die Reaktivität der Verbindungen *trans*-[$\{\text{IrX}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] [X = Cl (**24**), OH (**25**), F (**26**)] gegenüber Phenylacetylenlithium sowie terminalen und stannylierten Alkinen untersucht.

2.5.1. Reaktivität von $trans\text{-}[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**24**) gegenüber $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$

In eigenen Arbeitskreis wurde bereits die Reaktivität von Chloro(vinyliden)iridium(I)-Komplexen der Zusammensetzung $trans\text{-}[\text{IrCl}(\text{C}=\text{CRR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ gegenüber Grignard- und lithiumorganischen Reagenzien untersucht. Nur bei der Umsetzung mit Lithiumorganylen erfolgte die Synthese von Alkyl-, Aryl- und Alkynyl(vinyliden)-Komplexen des Typs $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{R})(\text{C}=\text{CHR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{R}' = i\text{Bu}, \text{Ph}$) (s. Schema 2.2).^[25b]

Aus diesem Grund wurde zuerst die Reaktivität des Chloro(vinyliden)-Komplexes **24** gegenüber Phenylacetylenlithium untersucht.

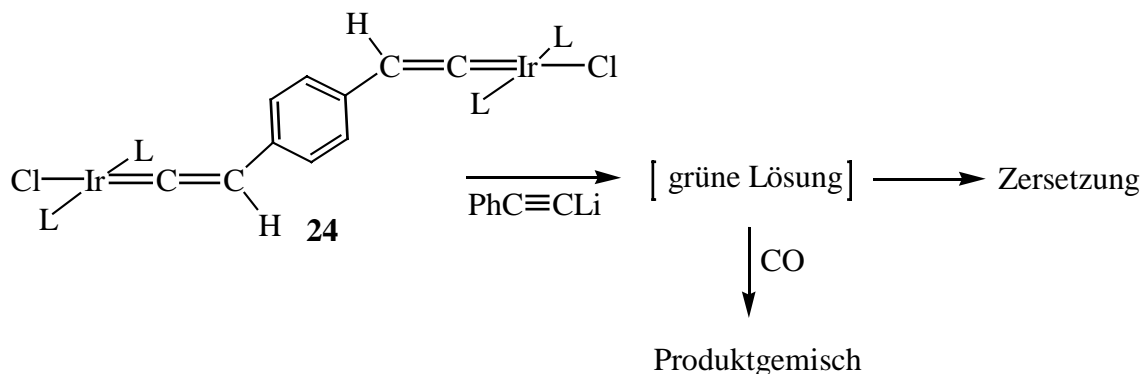


Schema 2.2: Reaktivität von Chloro(vinyliden)iridium(I)-Komplexen gegenüber Grignardreagenzien und Lithiumorganylen.

Eine Lösung von $trans\text{-}[\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**24**) in Ether bzw. THF wurde bei tiefer Temperatur (-78°C) mit einem kleinen Überschuss $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ versetzt, wobei man eine rasche Farbänderung von Violett über Grün nach Gelb beobachtet. Nach geeigneter Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man einen gelben Feststoff, dessen NMR-Spektren auf eine Zersetzung hinweisen. Da der analoge Rhodium(I)-Komplex $trans\text{-}[\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**6**) grün ist, könnte es sein, dass auch im Falle des Iridiums $trans\text{-}[\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ gebildet wird,

jedoch infolge seiner Thermostabilität rasch zerfällt. Da Alkyl-, Aryl- und Alkynyl(vinyliden)iridium(I)-Komplexe des Typs $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{R}'')(\text{=C=CRR}')(\text{PiPr}_3)_2]$ mit CO zu entsprechenden C-C-Verknüpfungsprodukten $trans\text{-}[\text{Ir}\{\eta^1\text{-}(\text{Z})\text{-C}(\text{R}'')\text{=C}(\text{R}')\text{R}\}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ reagieren, wurde versucht, die Bildung des Komplexes $trans\text{-}[\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{=})_2\}]$ durch Einleitung von CO in die grüne Reaktionslösung nachzuweisen.

Nach der Zugabe von $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ in eine etherische Lösung von $trans\text{-}[\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{=})_2\}]$ (**24**) bei -78°C wurde 20 s lang CO eingeleitet, wobei die Farbe von Grün nach Gelb umschlägt. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen gelben Feststoff, der jedoch laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen aus einem komplexen Produktgemisch besteht (s. Gleichung 2.11).



Gleichung 2.11: L = PiPr_3

2.5.2. Reaktivität von $trans\text{-}[\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{=})_2\}]$ (**25**) gegenüber 1-Alkinen

Wie schon in den vorangegangenen Abschnitten erwähnt, führt die Substitution des Chloroliganden, der in $trans$ -Stellung zum π -Akzeptorliganden steht, durch einen Hydroxoliganden zu einer Verringerung des push-pull-Effekts. Daher zeigen solche Verbindungen eine höhere Reaktivität als die analogen Chloro-Komplexe.

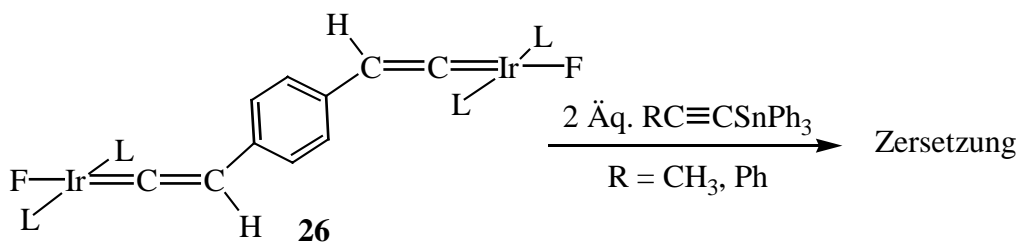
Im eigenen Arbeitskreis wurden Kondensationsreaktionen von Hydroxo-Komplexen des Typs $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{OH})(\text{=C=C=CRR}')(\text{PiPr}_3)_2]$ (R, R' = Alkyl, Aryl) mit HX (X = OTos, O_2CCH_3 , OPh) untersucht. ^[32, 64] Dabei erhält man durch Protolyse unter Abspaltung von

Zu einer Lösung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**25**) in Benzol wurde bei 0°C eine benzolische Lösung mit einem Äquivalent $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ zugetropft. Während der Zugabe findet eine Farbänderung von Rot nach Braungrün statt und man erhält nach geeigneter Aufarbeitung einen braungrünen Feststoff. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes deutet auf das Vorliegen eines Produktgemisches (s. Gleichung 2.12) hin. Man beobachtet vier Singulets bei $\delta = 34.3, 34.1, 30.9$ und 30.8 . Aufgrund der gleichen Intensität der Singulets bei $\delta = 34.3$ und 30.9 werden diese dem gewünschten Komplex *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] zugeordnet. Die Singulets bei $\delta = 34.1$ und $\delta = 30.8$ können dem Edukt bzw. dem disubstituierten Komplex *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] zugeordnet werden. Eine Trennung der Verbindungen gelang weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch Säulenchromatographie.

2.5.3. Reaktivität von *trans*-[$\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**26**) gegenüber stannylierten Alkinen

In einem letzten Versuch, zweikernige Alkinyl(vinyliden)iridium(I)-Komplexe darzustellen, wurde die Reaktivität des Fluoro(vinyliden)-Komplexes **26** gegenüber stannylierten Alkinen untersucht. Hier stellte sich die Frage, ob der Iridium(I)-Komplex **26** sich ähnlich gegenüber $\text{RC}\equiv\text{CSnPh}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$) wie die analoge Rhodium(I)-Verbindung **3** verhält, deren Synthese und Reaktivität in Kapitel 1 beschrieben wurde.

Versetzt man eine Lösung von *trans*-[$\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**26**) in d_6 -THF mit zwei Äquivalenten $\text{PhC}\equiv\text{CSnPh}_3$, so zeigt eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung, wie bereits in den vorangegangenen Fällen beschrieben, die Bildung des erwarteten Produktes, das sich vor Beendigung der Reaktion zu zersetzen beginnt. Die analoge Reaktion einer Lösung von **26** in C_6D_6 mit zwei Äquivalenten $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ führt zum selben Ergebnis (s. Gleichung 2.13).



Gleichung 2.13: L = PiPr_3

2.5.3.1. Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität der Komplexe *trans*- $[\{\text{MF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ [M = Rh (**3**), Ir (**26**)] gegenüber stannylierten Alkinen

Aus Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis geht hervor, dass die Stabilität von Vinyliden-Komplexen des Typs *trans*- $[\text{MCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ (M = Rh, Ir) wesentlich durch Substitution des Chloroliganden beeinflusst werden kann. So ist bekannt, dass die Stabilität der Alkynyl-, Alkyl- und Aryl-Derivate in der Reihe $\text{R}' = \text{Me} < \text{CH}=\text{CH}_2 < \text{Ph} \approx \text{C}\equiv\text{CR}$ zunimmt.^[32, 36] Hierbei spielen die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der anionischen Liganden in Verbindung mit deren *trans*-Stellung bezüglich dem Vinylidensubstituenten eine wesentliche Rolle. So weisen die Alkyl-, Aryl- und Alkynylliganden im Gegensatz zum Chloro-Anion, das eine σ -Donor- und π -Donorfähigkeit besitzt, keine oder eine nur sehr geringe π -Donorfähigkeit (im Falle von Ph^- und $\text{PhC}\equiv\text{C}^-$) auf. Aus diesem Grund können sie nicht das Elektronendefizit, das sich aus dem starken π -Akzeptorcharakter des Vinylidenliganden^[16e-d, 46, 65] ergibt, kompensieren (s. Abbildung 2.2). Dieses Verhalten gilt auch für Fluoroliganden. Kristallstrukturendaten von Fluoro(vinyliden)-Komplexen^[24, 36] zeigen, dass der Fluoroligand ein besserer π -Donor als der Chloroligand ist (s. Abbildung 2.3). Von den analogen Fluoro(vinyliden)-Komplexen *trans*- $[\{\text{MF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ [M = Rh (**3**), Ir (**26**)] weist der Iridium-Komplex die höhere Stabilität auf. Dieser ist in Lösung über mehrere Stunden stabil. Die höhere Stabilität, die die Ursache der geringeren Reaktivität des Komplexes **26** im Vergleich zu Komplex **3** ist, kann mit dem stärkeren Lewis-Säure-Charakter des Iridium-Atoms erklärt werden, das somit den Fluoroliganden stärker gebunden hält. Eine Folge jedoch ist, dass die Alkynyl(vinyliden)iridium(I)-Komplexe instabiler sind. Diese zwei Faktoren erschweren die

Isolierung der zu den Rhodium(I)-Komplexen **5** und **6** analogen Alkynyl(vinyliden)iridium(I)-Komplexen nicht erheblich.

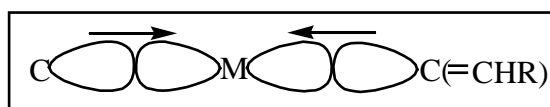


Abb.2.2: Die Konkurrenz der starken σ -Donoren Alkynyl und Vinyliden in *trans*-Stellung um dasselbe Metallorbital führt zu einer Destabilisierung (M = Rh, Ir).

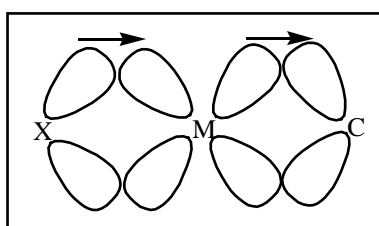


Abb. 2.3: Der π -Donorcharakter des Halogensubstituenten (X = F, Cl) unterstützt die π -Akzeptorfähigkeit des Vinylidenliganden und stabilisiert so den Komplex.

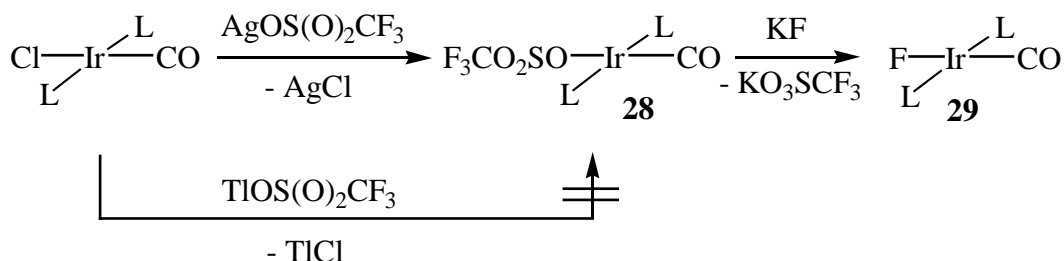
2.6. Darstellung von Alkynyl(carbonyl)iridium(I)-Komplexen

Es ist bekannt, dass Carbonyl-Komplexe der Zusammensetzung *trans*-[M(L)(CO)(PiPr₃)₂] (L = Halogen, Alkynyl; M = Ir, Rh) sehr stabil sind. Nachdem die Untersuchungsergebnisse auf eine geringe Stabilität der Alkynyl(vinyliden)iridium(I)-Komplexe hinweisen, sollte nun die Zugänglichkeit von Alkynyl(carbonyl)iridium(I)-Komplexen erkundet werden. Eine mögliche Synthesestrategie dafür wäre die Darstellung von Hydroxo- oder Fluoro(carbonyl)-Komplexen des Typs *trans*-[MX(CO)(PiPr₃)₂] (X = F, OH) und die anschließende Umsetzung mit triphenylstannylierten oder trimethylsilylierten Alkadiinen. Im eigenen Arbeitskreis wurde von *J. Gil-Rubio* die Reaktivität von Rhodium-Komplexen des Typs *trans*-[RhF(L)(PiPr₃)₂] (L = Carbonyl, Isocyanid, Vinyliden) gegenüber Ph₃SnC≡C–C≡CSnPh₃ untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Vinylidenrhodium(I)-Komplexe *trans*-[RhF(=C=CHR)(PiPr₃)₂] (R = H, *t*Bu, Ph) im Vergleich zu ihren Carbonyl- oder Isocyanid-Vertretern *trans*-[RhF(L)(PiPr₃)₂] (L = 2,6-Me₂-C₆H₃NC, CO) rasch mit Bis(triphenylstannyl)butadiin reagieren.^[15h]

In Kapitel 1 wurde die Reaktivität der Vinylidenrhodium(I)-Komplexe des Typs *trans*-[RhF(=C=CHR)(PiPr₃)₂] [R = Phenyl, Ferrocenyl (**1**)] gegenüber Ph₃SnC≡CC₆H₄C≡CSnPh₃ beschrieben, dabei wurde eine langsam verlaufende Reaktion und die Zersetzung des Produktes beobachtet. Nunmehr sollte geprüft werden, ob die Darstellung eines Butadiinyl-Komplexes des Typs *trans*-[Ir(C≡C-C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] durch die Verwendung von Ph₃SnC≡C-C≡CSiMe₃ mit anschließender Desilylierung möglich ist. Ausgehend von diesem Komplex *trans*-[Ir(C≡C-C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] hätte man die Möglichkeit einer Kupplungsreaktionen mit Iodo- und Diiodobenzolen,^[66] wodurch die konjugierte Kette zwischen den Metallzentren verlängert werden könnte. Im eigenen Arbeitskreis wurde die Umsetzung von *trans*-[Rh(OH)(CO)(PiPr₃)₂] mit Ph₃SnC≡C-C≡CSiMe₃ bereits untersucht,^[27] welches zwei verschiedenen Schutzgruppen besitzt. Aus den Studien geht hervor, dass die metallgebundene OH-Gruppe selektiv mit der Ph₃Sn-Gruppe des Dialkyls unter Abspaltung von Ph₃Sn(OH) reagiert.

2.6.1. Darstellung von *trans*-[IrX(CO)(PiPr₃)₂] [X= SO₃CF₃ (**28**), F (**29**), OH (**30**)]

Die Synthese des Fluoro-Komplexes **29** gelingt ausgehend vom Triflat-Komplex *trans*-[Ir{η¹-OS(O)₂CF₃} (CO)(PiPr₃)₂] (**28**). Dieser wird in der Reaktion von *trans*-[IrCl(CO)(PiPr₃)₂] mit AgO₃SCF₃ in einer moderaten Ausbeute von 42% erhalten. Mit Thalliumtriflat als Reagenz findet dagegen keine Umsetzung statt (s. Gleichung 2.14).



Gleichung 2.14: L = PiPr₃

Die Zusammensetzung von Komplex **28**, welcher in Benzol, Aceton und Dichlormethan sehr gut, in Pentan dagegen schlecht löslich ist, ist durch korrekte elementaranalytische und

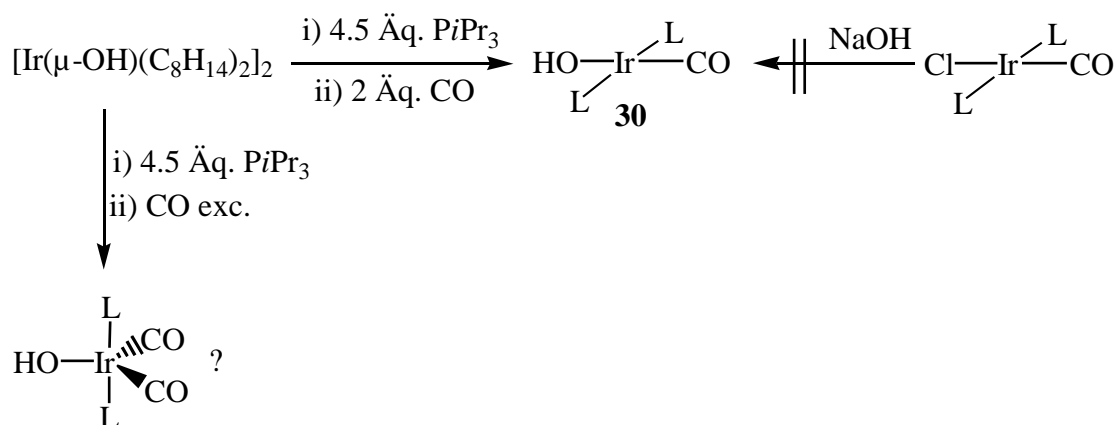
spektroskopische Daten belegt. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei $\nu = 1961 \text{ cm}^{-1}$, die der CO-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei $\delta = 50.2$, das im Einklang mit dem Auftreten eines Dubletts von virtuellen Triplets für die Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum steht, was die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden belegt. Die Koordination des CO-Liganden ist außerdem durch das Signal im IR-Spektrum sowie durch ein Triplet bei $\delta = 169.0$ mit einer Kopplungskonstante $J(\text{PC}) = 11.3 \text{ Hz}$ im ^{13}C -NMR-Spektrum gesichert. Die Anwesenheit des Triflatligands wird durch ein Singulett bei $\delta = -77.2$ im ^{19}F -NMR-Spektrum belegt.

Die Zugabe von Kaliumfluorid zu einer Lösung von *trans*- $[\text{Ir}\{\eta^1\text{-OS(O)}_2\text{CF}_3\}\text{(CO)}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**28**) in Aceton ergibt den Fluoro(carbonyl)-Komplex *trans*- $[\text{IrF(CO)}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**29**) in einer Ausbeute von 63% (s. Gleichung 2.14). Die Zusammensetzung des Komplexes **29**, den man in Form eines gelben luftstabilen Feststoffs erhält, ist durch eine korrekte Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert. Das IR-Spektrum zeigt zwei Banden bei $\nu = 1923$ und 489 cm^{-1} , die den CO- und F-Ir-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Das Dublett im ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer PF-Kopplungskonstante von 23.4 Hz belegt die *trans*-Anordnung der beiden Phosphanliganden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms als Dublett von Triplets bei $\delta = 174.0$ [$J(\text{FC}) = 84.9 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 9.1 \text{ Hz}$]. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Triplet bei $\delta = -225.1$ mit einer PF-Kopplungskonstante von 23.4 Hz .

Aufgrund der mässigen Ausbeute an **29** sollte versucht werden, einen alternativen Syntheseweg zu finden. Hierzu bietet sich die zu **28** und **29** analoge Hydroxoiridium(I)-Verbindung *trans*- $[\text{Ir(OH)}(\text{CO)}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ an.

Sowohl die Umsetzung von *trans*- $[\text{IrCl(CO)}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit KOH in einem Solvensgemisch von Benzol und Wasser in Gegenwart einer katalytischen Menge TEBA als auch die Reaktion mit einem Überschuss von Natriumhydroxid führen nicht zu einem Austausch des Chloro-Liganden. Auch ein Erwärmen der zuletzt erwähnten Reaktionslösung auf $55 \text{ }^\circ\text{C}$ bietet keine Verbesserung. Eine andere Möglichkeit zur Darstellung des Hydroxo(carbonyl)iridium(I)-Komplexes besteht darin, von dem zweikernigen Hydroxoiridium(I)-Komplex $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ auszugehen, der im eigenen Arbeitskreis aus dem analogen Chloroiridium(I)-Komplex $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ dargestellt wurde.^[67] Dazu wurde eine Lösung von $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ mit einem kleinen Überschuss $\text{P}i\text{Pr}_3$ versetzt und anschließend eine

stöchiometrische Menge von Kohlenmonoxid in die Lösung eingeleitet. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man den Hydroxo-Komplex *trans*-[Ir(OH)(CO)(PiPr₃)₂] (**30**) in Form eines gelben Feststoffs. Wird ein Überschuss CO in eine Lösung von **30** in C₆D₆ eingeleitet, so verschwindet im ³¹P-NMR-Spektrum das Produkt-Signal bei δ = 44.0 und es erscheint eine neue Resonanz bei δ = 31.1. Bei der neu entstandenen Verbindung handelt es sich vermutlich um den Dicarboxyl-Komplex [Ir(OH)(CO)₂(PiPr₃)₂] (s. Gleichung 2.15).



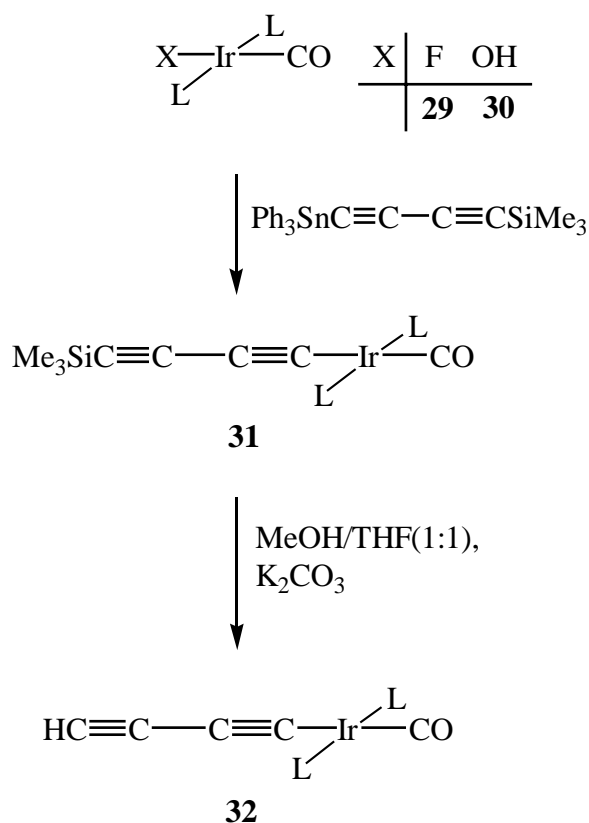
Gleichung 2.15: L = PiPr₃

Die Zusammensetzung des Komplexes **30**, der in Benzol und THF gut, dagegen in Pentan und Aceton m\u00e4\u00dfig l\u00f6slich ist, wird durch elementaranalytische und spektroskopische Daten best\u00e4tigt. Im IR-Spektrum findet man eine Bande bei $\nu = 3640 \text{ cm}^{-1}$ f\u00fcr die OH-Valenzschwingung. Die Resonanz des OH-Protons konnte dagegen im ¹H-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist das entsprechende Signal vom Signal der Methinprotonen des Phosphanliganden verdeckt. Die Bande der CO-Streckschwingung erscheint bei $\nu = 1937 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit um 14 cm^{-1} zu h\u00f6heren Wellenzahlen verschoben als die entsprechende Absorption des Carbonylliganden vom Fluoro-Komplex **29**, was auf den schlechteren π -Donorcharakter des Hydroxoliganden hinweist. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 44.0$. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint das Signal des Carbonylliganden bei $\delta = 177.8$ in Form eines Triplets mit einer PC-Kopplungskonstante von 10.5 Hz.

2.6.2. Darstellung von *trans*-[Ir(C≡C–C≡CSiMe₃)(CO)(PiPr₃)₂] (**31**) und *trans*-[Ir(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**)

Die Synthese eines Diinyl-Rhodium(I)-Komplexes gelingt durch die Reaktion von *trans*-[Rh(OH)(CO)(PiPr₃)₂] mit einem Äquivalent Ph₃SnC≡C–C≡CSiMe₃. Treibende Kraft hierbei ist die Bildung von Ph₃SnOH. Im folgenden Abschnitt wird sowohl die Reaktivität von *trans*-[Ir(OH)(CO)(PiPr₃)₂] (**30**) als auch die von *trans*-[IrF(CO)(PiPr₃)₂] (**29**) gegenüber Ph₃SnC≡C–C≡CSiMe₃ beschrieben.

Wird eine Lösung von *trans*-[Ir(OH)(CO)(PiPr₃)₂] (**30**) in THF mit einem Äquivalent Ph₃SnC≡C–C≡CSiMe₃ versetzt, so erhält man nach geeigneter Aufarbeitung den Komplex *trans*-[Ir(C≡C–C≡CSiMe₃)(CO)(PiPr₃)₂] (**31**) in Form eines gelben Pulvers. Ausgehend von *trans*-[IrF(CO)(PiPr₃)₂] (**29**) gelingt in einer sonst analogen Reaktion die Darstellung von **31** in einer höheren Ausbeute (s. Schema 2.3).



Schema 2.3: L = PiPr₃

Die Zusammensetzung von *trans*-[Ir(C≡C–C≡CSiMe₃)(CO)(PiPr₃)₂] (**31**) wird durch elementaranalytische und spektroskopische Daten belegt. Der kurzzeitig luftstabile Komplex löst sich gut in Benzol und Dichlormethan und mäßig in Aceton und Pentan. Im IR-Spektrum erscheinen die C≡C-Valenzschwingungen bei $\nu = 2172$ und 2120 cm^{-1} . Die Bande der Carbonylschwingung findet man bei $\nu = 1938\text{ cm}^{-1}$. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 41.2$. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett für die Methylprotonen der Silylgruppe bei $\delta = 0.4$. Den Resonanzen bei $\delta = 122.4, 104.5, 92.8$ und 79.7 im ¹³C-NMR-Spektrum können die Kohlenstoffatome der C₄-Kette zugeordnet werden. Die drei ersten erscheinen jeweils in Form eines Triplettts [$J(\text{PC}) = 17.3\text{ Hz}$, Ir–C≡C; $J(\text{PC}) = 2.0\text{ Hz}$, Ir–C≡C; $J(\text{PC}) = 3.0\text{ Hz}$, Ir–C≡C–C], während die letzte für Ir–C≡C–C≡C in Form eines breiten Singuletts vorliegt.

Die Verbindung *trans*-[Ir(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**) lässt sich durch Desilylierung von Komplex **31** unter milden Bedingungen darstellen. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man **32** in Form eines gelborangen, kurzzeitig luftstabilen Feststoffs in mäßiger Ausbeute. Der Komplex zeigt eine ähnliche Löslichkeit wie die silylierte Verbindung **31**. Das UV-Vis-Spektrum in CH₂Cl₂ zeigt drei Banden bei $\lambda = 367, 436$ und 507 nm . Im IR-Spektrum findet man außer den Banden der C≡C- bei $\nu = 2125$ und 1986 cm^{-1} und der CO-Schwingung bei $\nu = 1940\text{ cm}^{-1}$ eine Bande der CH-Schwingung bei $\nu = 3291\text{ cm}^{-1}$, welche die Desilylierung von **31** bestätigt. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 41.9$. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man das Signal des Diinylprotons durch Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphorkernen zu einem Triplett bei $\delta = 1.77$ [$J(\text{PH}) = 1.2\text{ Hz}$] aufgespalten. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt insgesamt vier Signale für die Kohlenstoffatome der C₄-Kette bei $\delta = 119.4$ [t, $J(\text{PC}) = 18.2\text{ Hz}$, Ir–C≡], 103.4 [t, $J(\text{PC}) = 2.0\text{ Hz}$, Ir–C≡C], 71.9 [t, $J(\text{PC}) = 3.0\text{ Hz}$, Ir–C≡C–C] und 63.9 [t, $J(\text{PC}) = 2.0\text{ Hz}$, Ir–C≡C–C≡C]. Die Daten stimmen mit denen des von *O. Gevert* synthetisierten Komplexes *trans*-[Rh(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] gut überein.

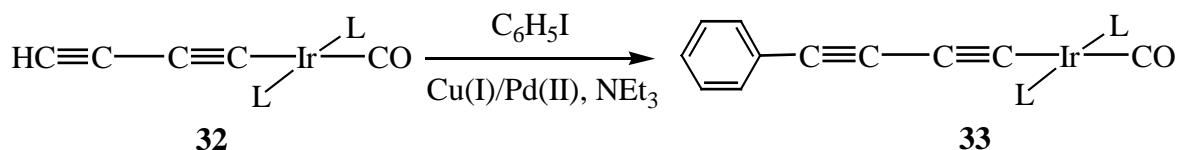
2.6.3. Kupplungsreaktionen von *trans*-[Ir(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**) mit Iodobenzolen

Die Verbindung *trans*-[Ir(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**) ist ein stabiler Diinylkomplex, der nun für die Darstellung von homo- und heteronuklearen zweikernigen Komplexen zur Verfügung steht. Es sind zahlreiche zweikernige Komplexe bekannt, die eine verbrückende Diinylgruppe besitzen. Unter ihnen befinden sich Rhodium- und Iridium-Komplexe der Zusammensetzung *trans*-[Rh(L)(PiPr₃)₂]{Rh(L')(PiPr₃)₂}(μ-C≡C–C≡C)] (L = L' = CO, 2,6-Me₂-C₆H₃NC; L = 2,6-Me₂-C₆H₃NC, L' = =C=CHPh)^[15h, 27] und [IrHCl(PiPr₃)₂]₂(μ-C≡C–C≡C)].^[58] Ähnliche Rhodium- und Iridium-Komplexe mit C≡CC₆H₄C≡C oder =C=C(SiMe₃)C₆H₄C≡CSiMe₃ als verbrückender Einheit wurden auch im eigenen Arbeitskreis dargestellt. Die Synthesestrategie, die dafür gewählt wurde, war die Darstellung von Komplexen des Typs *trans*-[Rh(CO)(PiPr₃)₂](1,4-C≡CC₆H₄C≡CH)^[68] bzw. *trans*-[IrCl(PiPr₃)₂]{=C=C(SiMe₃)C₆H₄C≡CSiMe₃}]^[58] und eine anschließende Reaktion mit reaktiven Spezies wie [MCl(PiPr₃)₂]₂ (M = Rh, Ir). Eine Möglichkeit zur Verlängerung der konjugierten Kette besteht in der Reaktion von 1-Alkinen mit Bromo- und Iodobenzolen in Gegenwart katalytischer Menge von Cu(I)/Pd(II) und einer Base. Diese Reaktion wurde von *K. Sonogashira* zum ersten Mal beschrieben.^[69] Mit Hilfe dieser Methode konnten die entsprechenden zweikernigen Komplexe ausgehend von den Rutheniumkomplexen [(bpy)₂Ru(3-ethynyl-1,10-phenanthrolin)](PF₆)₂ und Diiodobenzolen dargestellt werden.^[70] Daher erschien es interessant, die Reaktivität des Butadiinyl-Komplexes *trans*-[Ir(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**) gegenüber Iodo- und Diodobenzol zu untersuchen. Somit wurde eine neue Synthesestrategie erkundet, um oligonukleare Iridium-Komplexe mit einer längeren organischen konjugierten Kette als verbrückende Einheit herzustellen.

2.6.3.1. Darstellung von *trans*-[Ir(C≡C–C≡CPh)(CO)(PiPr₃)₂] (**33**)

Eine Lösung von *trans*-[Ir(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**) in THF wird mit einer stöchiometrischen Menge C₆H₅I und katalytischer Menge CuI und [PdCl₂(PPh₃)₂] in Gegenwart von NEt₃ versetzt. Dabei beobachtet man eine Farbvertiefung der orangefarbenen Reaktionsmischung. Nach geeigneter Aufarbeitung wird der Komplex *trans*-[Ir(C≡C–C≡CPh)(CO)(PiPr₃)₂] (**33**) in Form eines orangefarbenen Feststoffes isoliert (s.

Gleichung 2.16). Die Verbindung **33** löst sich gut in Benzol und THF dagegen mäßig in Pentan.

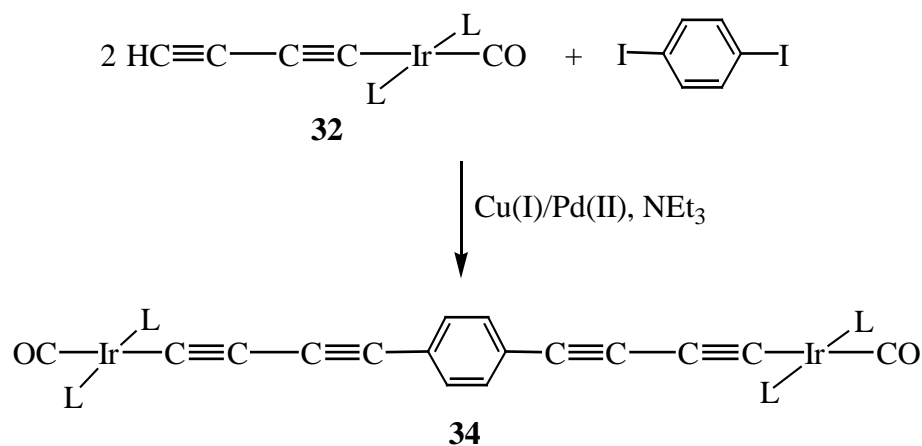


Gleichung 2.16: L = PiPr₃

Die Zusammensetzung von **33** ist sowohl durch elementaranalytische und spektroskopische als auch durch massenspektrometrische Daten gesichert. Das IR-Spektrum zeigt neben den zwei Banden für die C≡C-Schwingungen bei $\nu = 1887$ und 2174 cm^{-1} die Bande der CO-Valenzschwingung bei $\nu = 1935 \text{ cm}^{-1}$. Das UV-Vis-Spektrum in CH₂Cl₂ weist die folgenden Banden bei $\lambda = 300, 334, 372, 434$ und 502 nm auf, die in dieser Reihenfolge eine graduelle Verringerung der Intensität zeigen. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei $\delta = 42.0$. Das ¹H-NMR-Spektrum ist mit dem von **31** und **32** vergleichbar und bedarf keiner weiteren Diskussion. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt vier Triplets für die insgesamt vier Kohlenstoffatome der C₄-Kette bei $\delta = 127.6$ [$J(\text{PC}) = 17.1 \text{ Hz}$, Ir-C≡], 103.7 [$J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$, Ir-C≡C], 78.8 [$J(\text{PC}) = 2.8 \text{ Hz}$, Ir-C≡C-C] und 74.0 [$J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$, Ir-C≡C-C≡C].

2.6.3.2. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (**34**)

Eine Lösung von *trans*-[Ir(C≡C-C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**) in THF wird bei Raumtemperatur mit einem halben Äquivalent 1,4-C₆H₄I₂ und einer katalytischen Menge CuI und [PdCl₂(PPh₃)₂] in Gegenwart von NEt₃ versetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man den Komplex *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (**34**) in Form eines orangefarbenen Festoffs, dessen Zusammensetzung durch eine korrekte Elementaranalyse bestätigt ist (s. Gleichung 2.17).



Gleichung 2.17: L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

Im IR-Spektrum erscheint neben den zwei Banden für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen bei $\nu = 1881$ und 1990 cm^{-1} eine CO -Valenzschwingung bei $\nu = 1922 \text{ cm}^{-1}$. Das UV-Vis-Spektrum in CH_2Cl_2 zeigt die folgenden Banden bei $\lambda = 333, 365, 388, 421$ und 494 nm . Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei $\delta = 42.2$. Die Anwesenheit von nur einem Singulett bei $\delta = 7.14$ im ^1H -NMR-Spektrum entspricht der Symmetrie der vorgeschlagenen Komplexstruktur. Wegen der geringeren Löslichkeit des Komplexes **34** konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum nur zwei Signale der C_4 -Kette bei $\delta = 115.9$ [t, $J(\text{PC}) = 19.2 \text{ Hz}$, $\text{Ir}-\text{C}\equiv$], 109.6 [t, $J(\text{PC}) = 2.6 \text{ Hz}$, $\text{Ir}-\text{C}\equiv\text{C}$] beobachtet werden. Das Signal für die CH -Kohlenstoffatome der C_6H_4 -Einheit erscheint als Singulett bei $\delta = 128.5$.

3. Der *trans*-Einfluss von Halogenliganden in quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexen

Die sterischen und elektronischen Eigenschaften eines Metalls können durch die geeignete Wahl der Hilfsliganden beeinflusst werden, wodurch eine Steuerung des Verlaufes von Übergangsmetallreaktionen möglich wird. Somit kommt der Untersuchung dieses Einflusses eine große Bedeutung zu, da sie zum Verständnis und zur Verbesserung von katalytischen Prozessen beiträgt. Da jedoch die Isolierung und Charakterisierung von Intermediaten in katalytischen Prozessen meistens nicht möglich ist, handelt es sich bei mechanistischen Vorstellungen solcher Reaktionen oft nur um Hypothesen. Eine Voraussetzung für einen guten Katalysator ist das Vorhandensein eines Liganden, der aus der Koordinationssphäre des Metallzentrums entfernt werden kann, um so eine freie, reaktive Koordinationsstelle am Metallzentrum zu schaffen. In diesem Zusammenhang ist eine Zuordnung der Metall-Liganden-Streckschwingungen von Interesse, um so spektroskopische Hinweise über die Bindungssituation in Komplexen zu erhalten. Die Untersuchung der Auswirkung verschiedener Liganden auf die Metall-Ligand-Bindung ist der Schlüssel sowohl zum Verständnis von katalytischen Prozessen als auch zum Design neuer Katalysatoren.

Wie können die physikalischen Eigenschaften der Halogene das Verhalten von Metallkomplexen beeinflussen? Um diese Frage zu beantworten, betrachtet man die wichtigsten Eigenschaften (sterische, elektronische, Elektronegativität und *trans*-Einfluss) der Halogenliganden und ihre Trends im Periodensystem (s. Abb. 3.1).

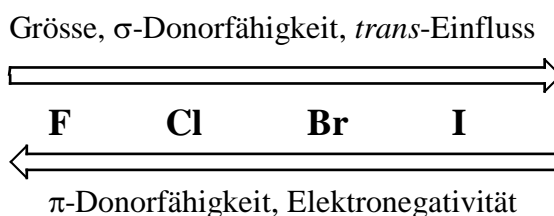


Abbildung 3.1: Trends einiger Eigenschaften der Halogene im Periodensystem.

Der sterische Anspruch der Halogenliganden nimmt in der Gruppe von oben nach unten zu. Dieses ist durch Ionen-, Kovalenzradien^[71] und Konuswinkel^[72] belegt. Die unterschiedliche Größe der verschiedenen Halogenliganden kann z.B. oxidative Additionsprozesse verlangsamen, während eine reduktive Eliminierung aufgrund der Verringerung sterischer Wechselwirkungen begünstigt wird. Die σ - und π -Donorfähigkeit der Halogenliganden hängt nicht nur von der Art des Halogens ab, sondern auch von den Eigenschaften des Metallfragments wie der Oxidationszahl, der Geometrie und der anderen Liganden der Koordinationssphäre. Aus diesem Grund ist es schwierig, die Wechselwirkung zwischen einem Halogenliganden und einem Übergangsmetallzentrum vorherzusagen. Da die Elektronegativität der Halogene in der Hauptgruppe 17 von unten nach oben zunimmt, sollte das Fluorid die schwächsten Bindungen bilden und das Iodid die stärksten. Überraschenderweise zeigen sie nicht dieses Verhalten.^[57, 73]

Um den Einfluss des Übergangsmetallkomplexes auf die Bildung von π -Bindungen zu untersuchen, muss man die Koordinationsgeometrie und Zahl der d-Elektronen des Übergangsmetalls bedenken. Allgemein kann ein leeres d-Orbital geeigneter Geometrie insgesamt zu einer Stabilisierung führen. In quadratisch-planaren d^8 -Komplexen ist das leere d-Orbital das $d_{x^2-y^2}$, welches keine geeignete Symmetrie zur Überlappung mit den Orbitalen der freien Elektronenpaare des Halogenliganden besitzt. Nun kann ein π -Donoreffekt zu einer Stabilisierung führen, wenn der Halogenligand in *trans*-Position zu einem aciden π -Liganden (wie z. B. Carbonyl, Isonitril, Vinyliden) steht. Dann kann man die Destabilisierung dieser Wechselwirkung durch einen „Push-pull“-Mechanismus vermindern.

Eine weitere wichtige Ligandeigenschaft ist der *trans*-Einfluss. Der *trans*-Einfluss ist definiert als „der Effekt einer koordinierenden Gruppe auf die Verringerung der Bindungsstärke von *trans*-ständigen Liganden“.^[74] Dieser *trans*-Einfluss kann sich sowohl in Bindungslängen und verzerrten Geometrien in Kristallstrukturen als auch durch Valenzschwingungs- und Kopplungskonstanten-Daten ausdrücken.^[75] In der Tabelle 3.1 werden einige Werte der oben beschriebenen Eigenschaften zusammengefasst.

	F	Cl	Br	I
Ionenradius (Å)	1.36	1.81	1.95	2.16
Kovalenzradius(Å)	0.709	0.994	1.142	1.333
Konuswinkel (°)	92	102	105	107
Elektronegativität	3.98	3.16	2.96	2.66

Tabelle 3.1: Werte der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Halogene.

Die isoelektronischen Carbonyl-, Isonitril- und Vinylidenliganden besitzen ähnliche π -Akzeptorfähigkeiten, die durch den Vergleich von NMR-, FT-IR- und FT-Raman-Daten dieser Verbindungen gründlich untersucht worden sind. Während jedoch die M–C-Valenzschwingungen in Carbonyl-Komplexen gut untersucht wurden,^[76] sind nur wenige Carben-, Carbin-^[77] und Isonitril-Komplexe untersucht worden.^[42, 78] Im eigenen Arbeitskreis wurde die Zuordnung der $\nu(\text{RhC})$ -Valenzschwingung im Vinylidenrhodium(I)-Komplex *trans*-[RhF(=C=CH₂)(PiPr₃)₂] mit Hilfe isotopischer Substitution und DFT-Rechnungen durchgeführt.^[79] In diesem Kapitel werden sowohl die Synthese und Charakterisierung als auch der *trans*-Einfluss der Halogenliganden in Vinyliden-, Carbonyl- und Isonitrilrhodium(I)-Komplexen des Typs *trans*-[RhX(L)(PiPr₃)₂] (X = F, Cl, Br, I; L = CO, 2,6-Me₂-C₆H₃NC, =¹³C=¹³CH₂) durch NMR-, FT-IR-, FT-Raman-, UV-Visible- und DFT-Daten untersucht. Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel diskutiert werden, wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. W. Kiefer erarbeitet. Die quantenmechanischen Berechnungen und die Aufnahme der Raman-Spektren wurden von D. Moigno durchgeführt.^[80]

3.1. Synthese von *trans*-[RhX(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] [X = Cl (35), Br (36), I (37)], *trans*-[RhX(CO)(PiPr₃)₂] [X = Br (38), I (39)] und *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] [X = Br (40), I (41)]: NMR-Charakterisierung

Bei der Zugabe von KX (X = Cl, Br, I) zu einer Lösung von *trans*-[RhF(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂], hergestellt durch die Reaktion des dimeren Fluororhodium(I)-Komplexes [Rh(μ -F)(PiPr₃)₂]₂ mit stöchiometrischen Mengen H¹³C \equiv ¹³CH, in Aceton bei Raumtemperatur beobachtet man eine Farbänderung von Rot nach Violett. Nach geeigneter

Komplexe gut in Benzol, Dichlormethan, THF und schlecht in Pentan lösen. Das ^1H -NMR-Spektrum der Vinyliden-Verbindungen zeigt ein Dublett von Dubletts von Triplets bei $\delta = -0.15$ (**35**), -0.44 (**36**) und -0.64 (**37**) mit den entsprechenden Kopplungskonstanten $J(\text{PH}) = 3.7$ Hz, $^2J(\text{CH}) = 7.3$ Hz, $^1J(\text{CH}) = 162.2$ Hz (**35**); $J(\text{PH}) = 3.4$ Hz, $^2J(\text{CH}) = 6.7$ Hz, $^1J(\text{CH}) = 161.7$ Hz (**36**) und $J(\text{PH}) = 3.4$ Hz, $^2J(\text{CH}) = 6.9$ Hz, $^1J(\text{CH}) = 161.9$ Hz (**37**). Während man im ^{31}P -NMR-Spektrum der Vinyliden-Komplexe ein Dublett von Dubletts von Dubletts bei $\delta = 42.4$ (**35**), 40.9 (**36**) und 40.2 (**37**) mit den folgenden Kopplungskonstanten $J(\text{RhP}) = 134.9$ Hz, $^2J(\text{CP}) = 15.4$ Hz, $^3J(\text{CP}) = 5.0$ Hz (**35**); $J(\text{RhP}) = 133.9$ Hz, $^2J(\text{CP}) = 15.3$ Hz, $^3J(\text{CP}) = 5.1$ Hz (**36**) und $J(\text{RhP}) = 132.2$ Hz, $^2J(\text{CP}) = 15.3$ Hz, $^3J(\text{CP}) = 6.8$ Hz (**37**) beobachtet, erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum der Carbonyl- und Isonitril-Komplexe ein Dublett bei $\delta = 47.7$ (**38**) bzw. 47.6 (**39**) mit einer RhP-Kopplungskonstante für beide Komplexe von 117.0 Hz und bei $\delta = 45.4$ (**40**), 46.2 (**41**) mit entsprechenden RhP-Kopplungskonstanten von 123.8 Hz (**40**) und 122.8 Hz (**41**). Sowohl das Dublett von Dubletts von Dubletts bzw. das Dublett im ^{31}P -NMR-Spektrum als auch das Auftreten eines Dubletts von virtuellen Triplets für die Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum von allen Halogen-Verbindungen deuten auf die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden hin.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Vinyliden-Komplexe findet man die Signale der C_α - und C_β -Kohlenstoffatome der Vinylidenliganden jeweils als Dublett von Dubletts von Triplets bei $\delta = 290.6$ [$J(\text{CC}) = 113.2$ Hz, $J(\text{RhC}) = 56.6$ Hz, $J(\text{PC}) = 15.9$ Hz] (**35**), 287.8 [$J(\text{CC}) = 115.3$ Hz, $J(\text{RhC}) = 58.6$ Hz, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz] (**36**) und 283.4 [$J(\text{CC}) = 116.3$ Hz, $J(\text{RhC}) = 60.7$ Hz, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz] (**37**) und bei ca. $\delta = 90.0$ mit ähnlichen CC-, RhC- und PC-Kopplungskonstanten für die drei Verbindungen. Für die Carbonyl-Verbindungen findet man das Signal des CO-Kohlenstoffatoms als Dublett von Triplets jeweils bei $\delta = 188.5$ (**38**) und 187.5 (**39**) mit den entsprechenden RhC- und PC-Kopplungskonstanten [$J(\text{RhC}) = 75.8$ Hz, $J(\text{PC}) = 14.2$ Hz] (**38**) und [$J(\text{RhC}) = 75.0$ Hz, $J(\text{PC}) = 14.0$ Hz] (**39**), während die Signale der CN-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum der Isonitril-Komplexe nicht beobachtet werden konnten.

Durch die erfolgreiche Synthese von **35-41** ist die Reihe der Halogen-Verbindungen *trans*- $[\text{RhX}(\text{L})(\text{PiPr}_3)_2]$ (L = CO, 2,6-Me₂-C₆H₃NC, $^{13}\text{C}=\text{CH}_2$; X = F, Cl, Br, I) vervollständigt worden. Anhand der ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten kann man den Einfluss der Halogenliganden durch einige Trends sowohl bei den chemischen Verschiebungen einiger Atome als auch bei ihren Kopplungskonstanten untersuchen (s. Tabelle 3.2).

Komplex	δ (Rh-C)	J (RhC)	J (CC)	δ (P)	J (RhP)	δ (H _{vinyl})	1J (CH)
<i>trans</i> -[RhF(= $^{13}\text{C}=\text{}^{13}\text{CH}_2$)(PiPr ₃) ₂] ^[79]	297.1	51.1	92.7	45.4	145.0	0.05	161.0
<i>trans</i> -[RhCl(= $^{13}\text{C}=\text{}^{13}\text{CH}_2$)(PiPr ₃) ₂] (35)	290.6	56.6	113.2	42.2	134.9	-0.15	162.2
<i>trans</i> -[RhBr(= $^{13}\text{C}=\text{}^{13}\text{CH}_2$)(PiPr ₃) ₂] (36)	287.8	58.6	115.3	40.9	133.9	-0.44	161.7
<i>trans</i> -[RhI(= $^{13}\text{C}=\text{}^{13}\text{CH}_2$)(PiPr ₃) ₂] (37)	283.4	60.7	116.3	40.2	132.2	-0.64	161.9
<i>trans</i> -[RhF(CO)(PiPr ₃) ₂] ^[24]	192.9	68.1	-	51.8	130.6	-	-
<i>trans</i> -[RhCl(CO)(PiPr ₃) ₂] ^[26a]	189.3 ^a	75.3 ^a	-	49.9	119.5	-	-
<i>trans</i> -[RhBr(CO)(PiPr ₃) ₂] ^a (38)	188.5	75.8	-	47.7	117.0	-	-
<i>trans</i> -[RhI(CO)(PiPr ₃) ₂] (39)	187.5	75.0	-	47.6	117.0	-	-
<i>trans</i> -[RhF(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] ^[24]	-	-	-	50.3	137.1	-	-
<i>trans</i> -[RhCl(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] ^[42]	-	-	-	47.6	127.0	-	-
<i>trans</i> -[RhBr(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (40)	-	-	-	46.8	124.8	-	-
<i>trans</i> -[RhI(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (41)	-	-	-	46.2	122.8	-	-

Tabelle 3.2: Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) einiger NMR-aktiven Kerne von quadratisch-planaren Rhodium(I)-Verbindungen in C₆D₆.^a CD₂Cl₂.

Insgesamt beobachtet man, dass die Werte der chemischen Verschiebungen der Rh-C-, P und H_{vinyl} -Atome von den Fluoro- zu den Iodo-Komplexen abnehmen, wobei sich der größte Unterschied beim Wechsel vom Fluoro- zum Chloro-Liganden ergibt. Die aus den DFT-Rechnungen stammenden partiellen Ladungen von *trans*-[RhX(=C=CH₂)(PMe₃)₂] und *trans*-[RhX(CO)(PMe₃)₂] (X = F, Cl, Br, I),^[80] die in der Tabelle 3.3 zusammengefasst sind, zeigen, dass die größte positive Ladung am Rhodium im Fluorokomplex zu finden ist. Dort findet man die größte C_α→Rh-σ-Donorwirkung statt. Somit besitzt sowohl das C_α-Vinylidenatom als auch das CO-Kohlenstoffatom des Fluorokomplexes die geringste Ladungsdichte, was im Einklang mit den höheren chemischen Verschiebungen der C_α-Vinyliden- und Carbonyl-Kohlenstoffatome in den ¹³C-NMR-Spektren der Fluorokomplexe steht. Während die RhC-Kopplungskonstante in der Reihenfolge F < Cl < Br < I zunimmt, nimmt die RhP-Kopplungskonstante ab. Eine solche Zunahme weist auf eine stärkere Rh–C-Bindung und auf eine größere π-Rh→C-Rückbindung für die Fluoro-Komplexe hin. Eine Erklärung für die Abnahme der RhP-Kopplungskonstante in der Reihenfolge F > Cl > Br > I ist wahrscheinlich die Änderung des P-Rh-P-Bindungswinkels aus sterischen Gründen. So nimmt der P-Rh-P-Bindungswinkel von F (<180°) nach I (≈180°) zu (s. Abbildung 3.2). Dadurch wird für die Iodokomplexe die Überlappung zwischen d- und p-Orbitalen der entsprechenden Rhodium- und Phosphoratome begünstigt sein, was zu einer stärkeren Rh–P-Bindung führt.

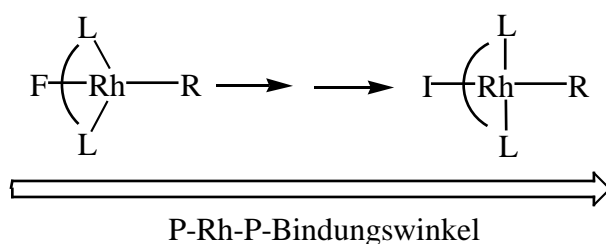


Abbildung 3.2: Trend des P-Rh-P-Bindungswinkels in quadratisch-planaren Halogenrhodium(I)-Komplexen.

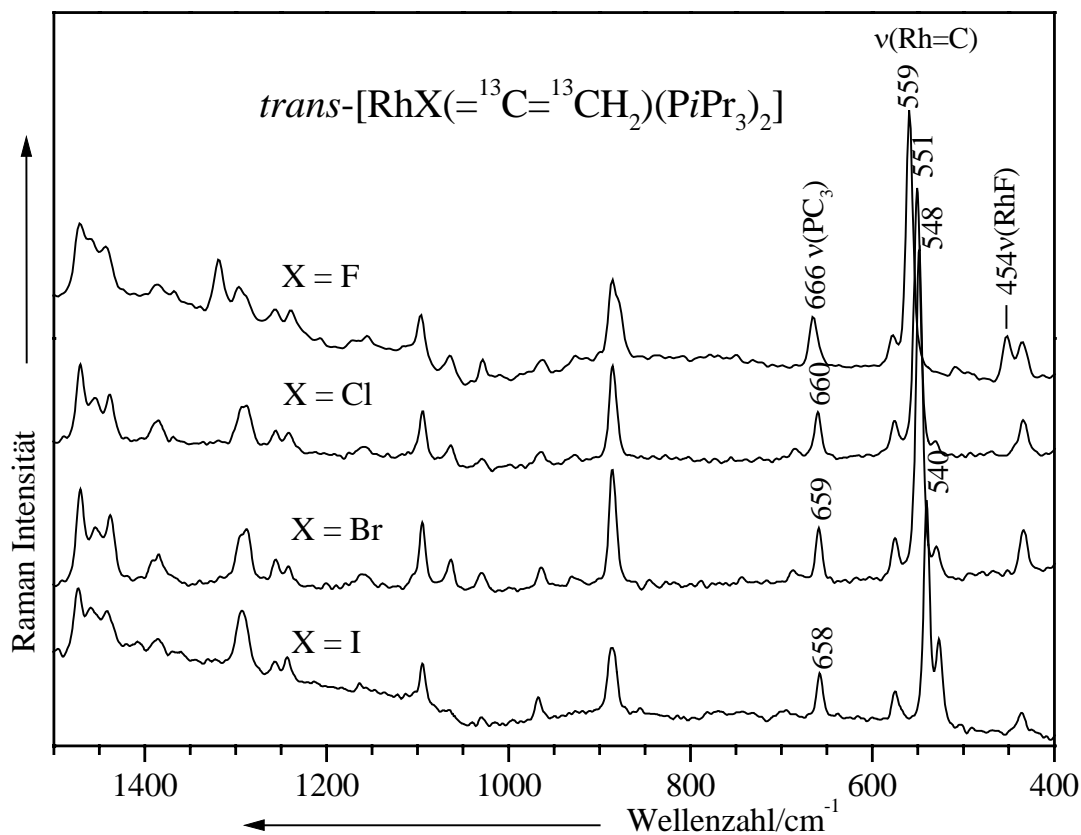
Überraschenderweise zeigen die CH-Kopplungskonstanten der Vinylidenprotonen von *trans*-[RhX(=¹³C=¹³CH₂)(P*i*Pr₃)₂] [X = F, Cl (**35**), Br (**36**), I (**37**)] keinen deutlichen Trend, obwohl ihre chemische Verschiebungen regelmäßig von den Fluoro- zu den Iodo-Komplexen abnehmen.

Komplex	X	Rh	C _α	C _β	C ^b	O
<i>trans</i> -[RhF(=C=CH ₂)(PMe ₃) ₂]	-0.65	+0.03	+0.04	-0.68	-	-
<i>trans</i> -[RhCl(=C=CH ₂)(PMe ₃) ₂]	-0.59	-0.07	+0.05	-0.66	-	-
<i>trans</i> -[RhBr(=C=CH ₂)(PMe ₃) ₂]	-0.57	-0.09	+0.05	-0.66	-	-
<i>trans</i> -[RhI(=C=CH ₂)(PMe ₃) ₂]	-0.54	-0.11	+0.04	-0.66	-	-
<i>trans</i> -[RhF(CO)(PMe ₃) ₂]	-0.64	-0.05	-	-	+0.42	-0.50
<i>trans</i> -[RhCl(CO)(PMe ₃) ₂]	-0.58	-0.19	-	-	+0.45	-0.49
<i>trans</i> -[RhBr(CO)(PMe ₃) ₂]	-0.56	-0.21	-	-	+0.45	-0.48
<i>trans</i> -[RhI(CO)(PMe ₃) ₂]	-0.52	-0.23	-	-	+0.44	-0.48

Tabelle 3.3: Partialladungen (in e) für die Komplexe *trans*-[RhX(=C=CH₂)(PMe₃)₂] und *trans*-[RhX(CO)(PMe₃)₂] (X = F, Cl, Br, I). ^b Ladung am Kohlenstoffatom des CO-Liganden.

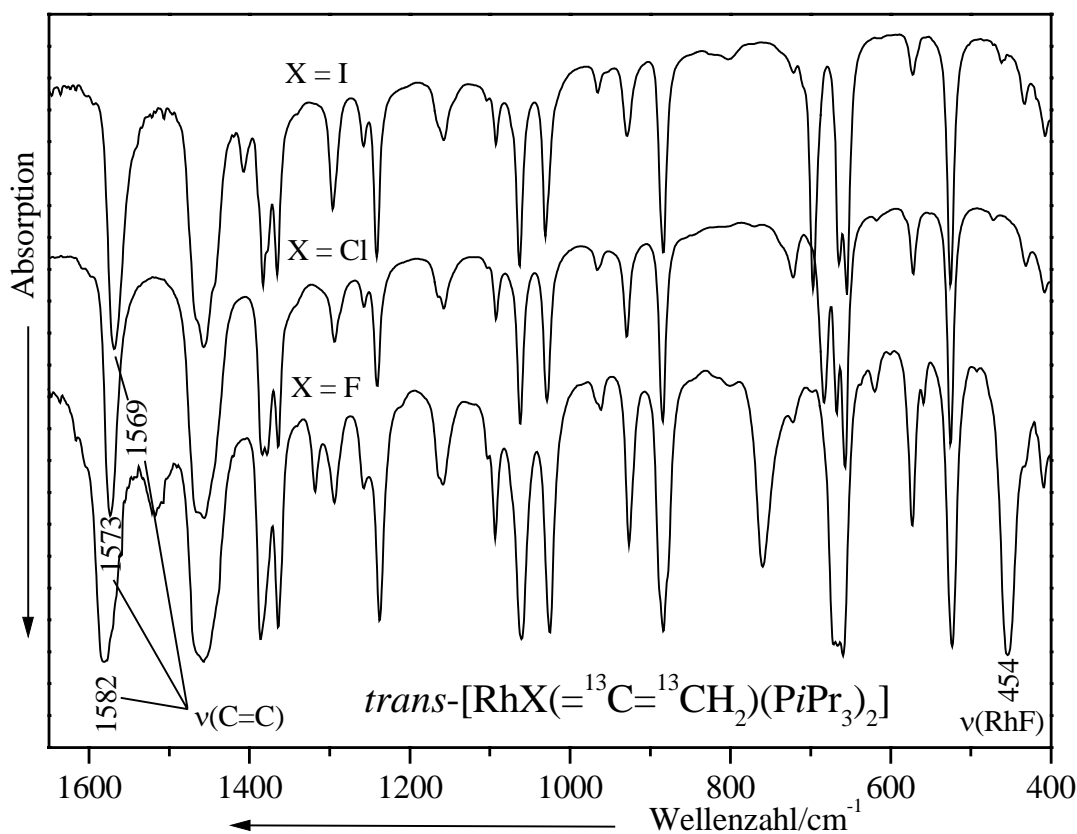
3.2. FT-IR- und FT-Raman-spektroskopische Untersuchungen von *trans*-[RhX(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl (35), Br (36), I (37)], *trans*-[RhX(CO)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl, Br (38), I (39)] und *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl, Br (40), I (41)]

Die FT-Raman- und FT-IR-Spektren der Halogeno(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe *trans*-[RhX(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl (35), Br (36), I (37)] sind in den Figuren 3.1 und 3.2 dargestellt.



Figur 3.1: FT-Raman-Spektren von $trans\text{-}[\text{RhX}(=^{13}\text{C}=\text{}^{13}\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$

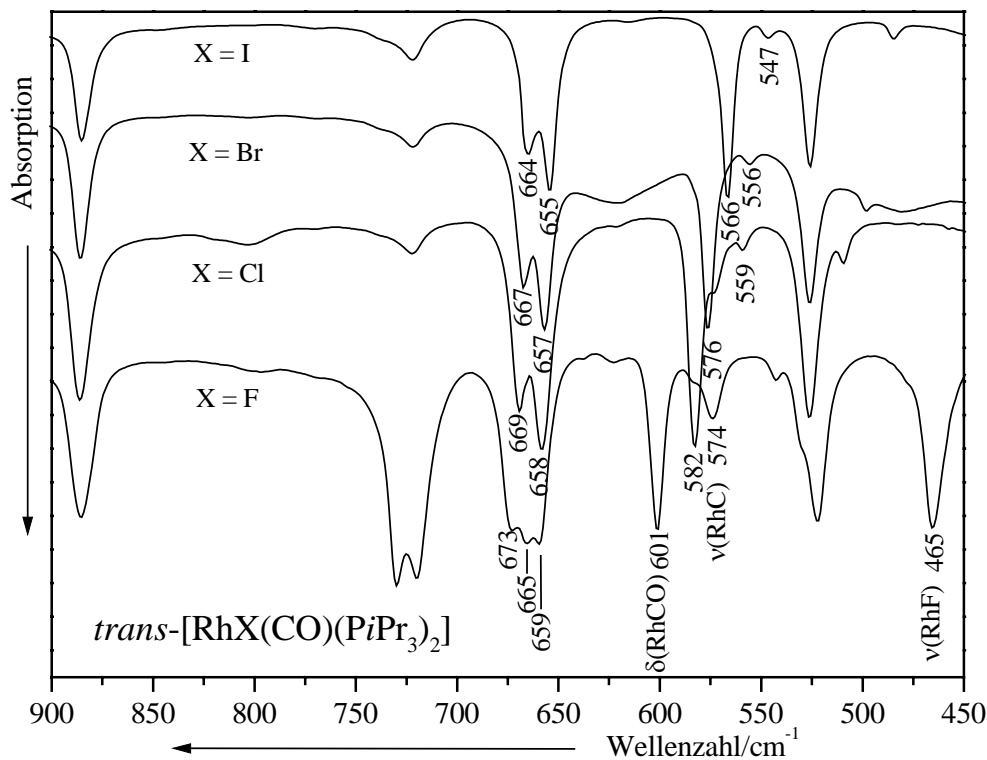
Die $\nu(\text{RhC})$ -Valenzschwingungen wurden zwischen 559 und 540 cm^{-1} im FT-Raman-Spektrum lokalisiert. Diese Zuordnung basiert auf isotopischer Substitution und DFT-Rechnungen.^[79] In den IR-Spektren zeigen diese Banden sehr schwache Intensität. Die Rh-C-Schwingungswellenzahl nimmt in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ab. Die starke Bande, die nur in den IR-Spektren im Bereich 1569-1582 cm^{-1} vorhanden ist, konnte der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Streckschwingung zugeordnet werden (s. Figur 3.2). Diese Werte zeigen denselben Trend wie die von $\nu(\text{RhC})$. Die Absorptionen mittlerer Intensität, die in den FT-Raman-Spektren bei 666-658 cm^{-1} erscheinen, entsprechen wahrscheinlich der $\nu(\text{PC}_3)$ -Valenzschwingung. Die Wellenzahlen solcher $\nu(\text{PC}_3)$ -Banden sowie die von $\nu(\text{RhC})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$ nehmen in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ab.



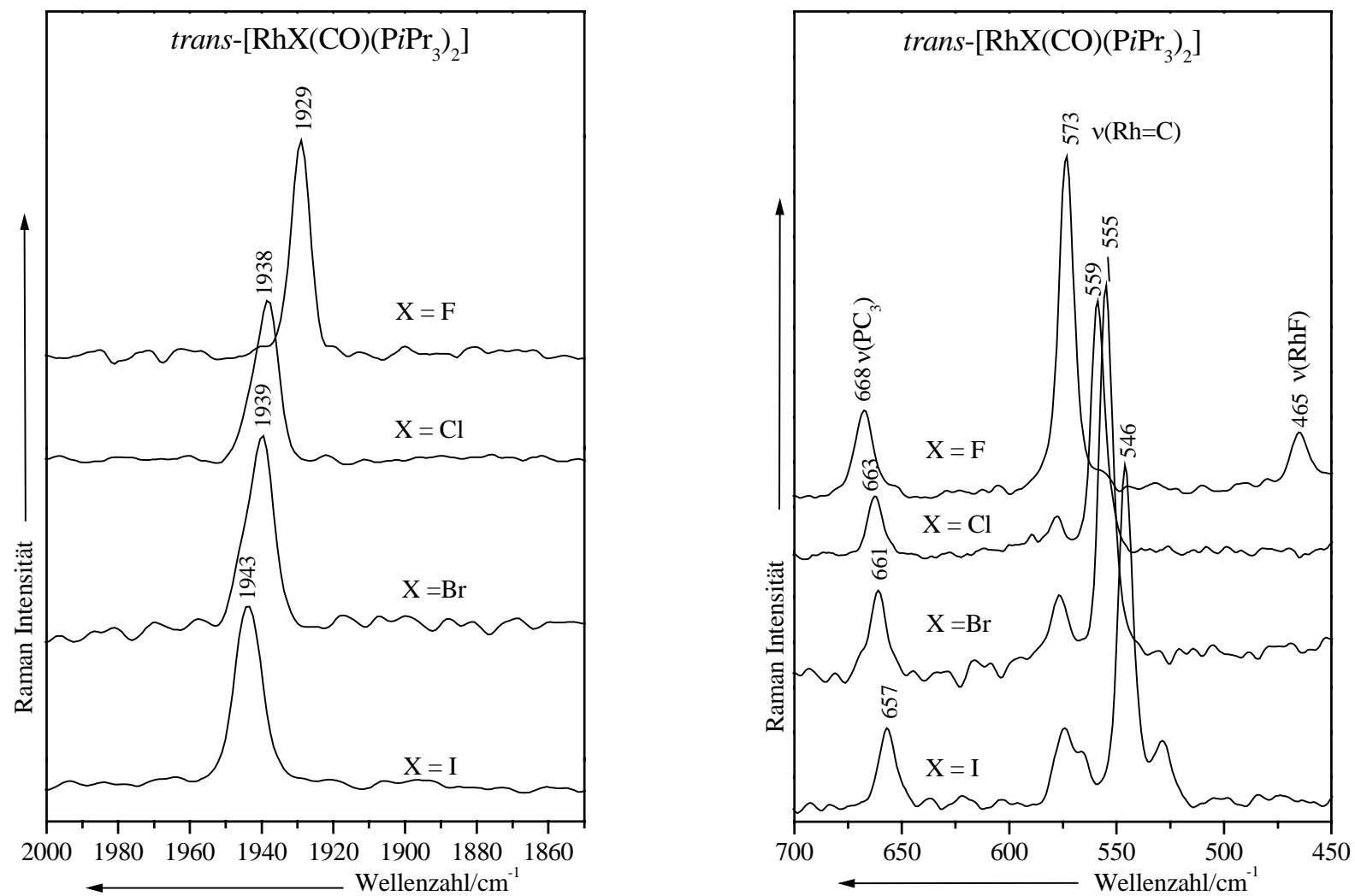
Figur 3.2: FT-IR-Spektren von $trans\text{-}[\text{RhX}(=^{13}\text{C}=\text{}^{13}\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$

Die MC-Valenzschwingung wurde bisher vor allem in Carbonyl-Komplexen untersucht.^[76] Für die Komplexe des Typs $cis\text{-}[\text{MX}_2(\text{CO})_2]^-$ (X = Cl, Br; M = Rh, Ir) wurden von *Browning* et al.^[81] die $\nu(\text{MC})$ - und $\delta(\text{MCO})$ -Valenzschwingungen wie die intensivsten Absorptionen in den entsprechenden Raman- und IR-Spektren in der Region 400-700 cm⁻¹ zugeordnet. Sie lokalisierten für die Komplexe $trans\text{-}[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ (X = Cl, Br) die entsprechenden $\nu(\text{RhC})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen bei 550 und 552 cm⁻¹ sowie bei 1965 und 1961 cm⁻¹. Die FT-Raman-Spektren der Carbonyl-Komplexe $trans\text{-}[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ [X = F, Cl, Br (**38**), I (**39**)] zeigen starke Banden im Bereich von 1929-1943 cm⁻¹, die der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung zugeordnet sind (s. Figur 3.3). Die Lage dieser Resonanzen nimmt in der Reihenfolge I > Br > Cl > F ab, was auf eine Erniedrigung der CO-Bindungsordnung weist. Die $\nu(\text{RhC})$ - und $\nu(\text{RhF})$ -Valenzschwingungen des Fluoro(carbonyl)-Komplexes erscheinen bei 573 und 465 cm⁻¹. In den FT-Raman-Spektren der Chloro-, Bromo- und Iodo(carbonyl)-Komplexe findet man die $\nu(\text{RhC})$ -Absorption im Bereich 559-546 cm⁻¹. Die $\nu(\text{RhC})$ -Schwingung ändert sich als Funktion des Halogenids wie im Fall der Vinyliden-Komplexe.

Im FT-Raman-Spektrum des Fluoro(carbonyl)-Komplexes beobachtet man eine schwache Bande bei 558 cm^{-1} , die mit hoher Intensität bei 601 cm^{-1} im FT-IR-Spektrum erscheint und nicht im Spektrum von $\text{trans-}[\text{RhF(=C=CH}_2\text{)}(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[79] beobachtet werden kann. Diese könnte der $\delta(\text{RhCO})$ -Schwingung zugeordnet werden. In den FT-IR-Spektren der Chloro-, Bromo- und Iodo-Komplexe findet man diese entsprechenden Deformationsschwingungen bei 582 , 576 und 566 cm^{-1} , deren Werte von dem Fluoro- zu dem Iodo-Komplex abnehmen (s. Figur 3.4). Diese Daten stimmen mit den gefundenen für die Komplexe $\text{trans-}[\text{RhX(CO)}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) bei 596 , 574 , 567 und 558 cm^{-1} gut überein.^[82] Die $\delta(\text{RhCO})$ -Schwingung von $\text{trans-}[\text{RhF(CO)}(\text{PiPr}_3)_2]$ bei 601 cm^{-1} findet sich für den Komplex $\text{trans-}[\text{RhCl(CO)}(\text{PiPr}_3)_2]$ um 19 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Eine Erklärung dafür sind die unterschiedlichen $\nu(\text{RhC})$ -Schwingungen der Fluoro- und Chloro-Komplexe. Das heißt, dass sich der trans- Einfluss des trans- Halogens sowohl auf die $\nu(\text{RhC})$ -Schwingung als auch auf die Deformationsschwingung auswirkt. Die $\nu(\text{PC}_3)$ -Valenzschwingungen nehmen ebenfalls von den Fluoro- zu den Iodo-Komplexen hinab (s. Figur 3.3).

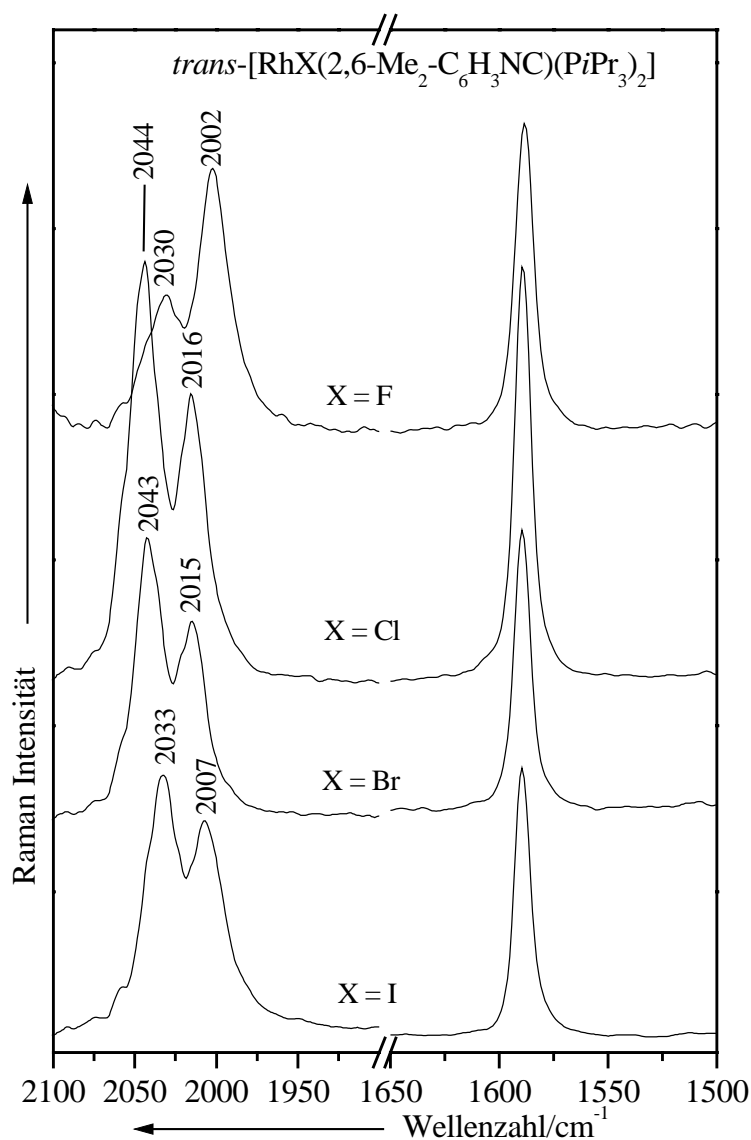


Figur 3.4: FT-IR-Spektren von $\text{trans-}[\text{RhX(CO)}(\text{PiPr}_3)_2]$



Figur 3.3: FT-Raman-Spektren von $trans\text{-}[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$

Die Synthese und Kristallstruktur des Chloro-Komplexes $trans$ -[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] wurden von Jones und Mitarbeiter beschrieben,^[42] die in ihrer Arbeit aber nur die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingung erwähnt wurde. In den Raman-Spektren der Halogeno(isonitril)-Komplexe $trans$ -[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl, Br (**40**), I (**41**)] beobachtet man zwei Banden für die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingungen anstatt der erwarteten einzelnen Bande (s. Figur 3.5).



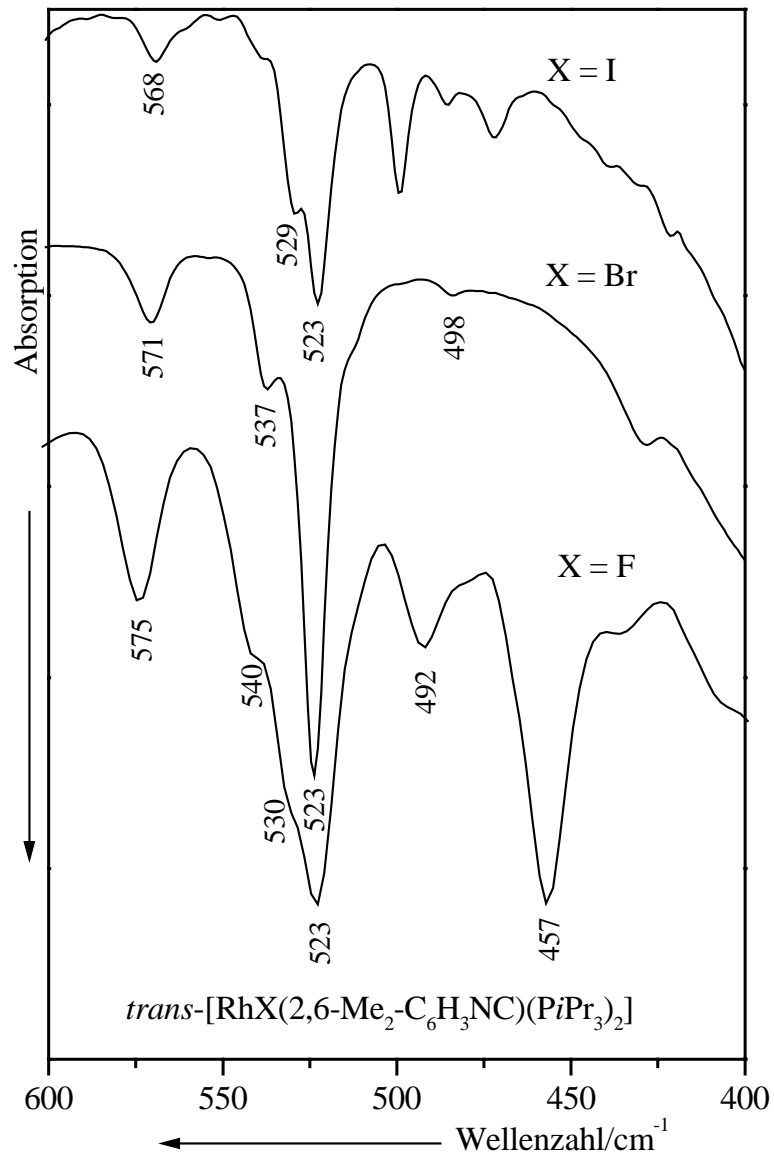
Figur 3.5: FT-Raman-Spektren von $trans$ -[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]

Diese Banden können nicht durch die Anwesenheit von Konformeren erklärt werden, weil die Kristallstruktur von $trans$ -[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] nur das Auftreten eines Konformeren zeigt.^[42] Es gibt viele Beispiele in der Literatur, in denen IR-Spektren von

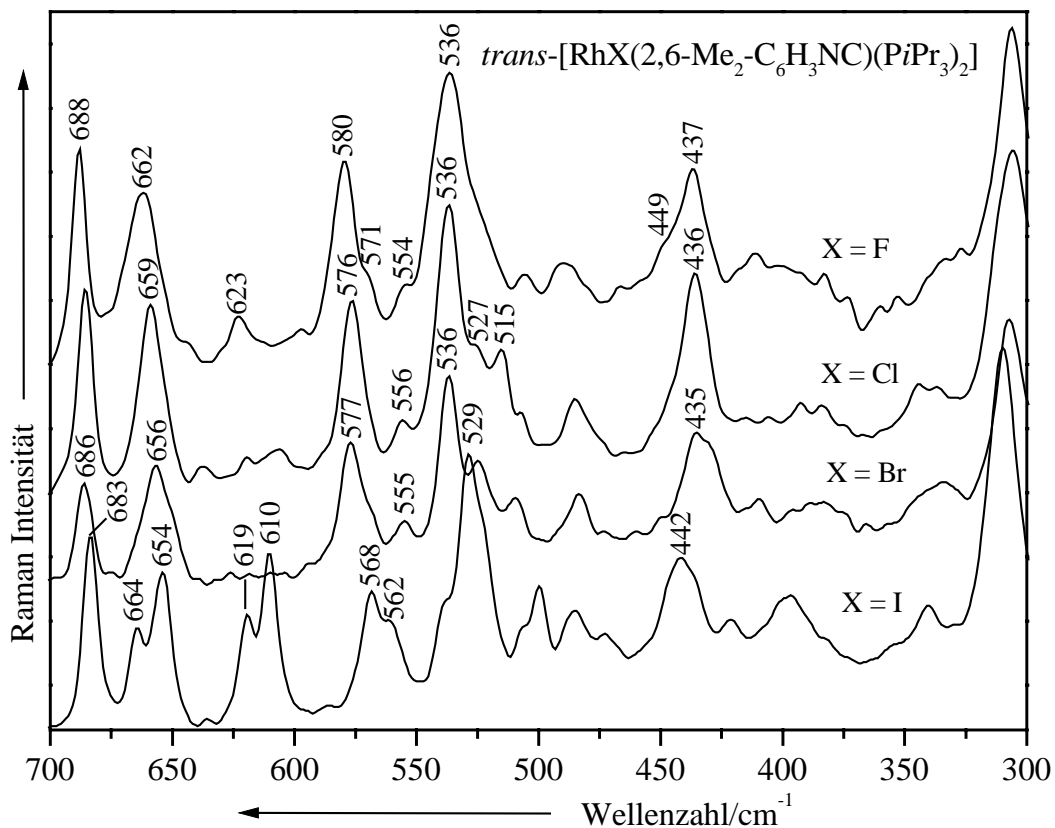
anderen Isonitril-Komplexen mehr als eine Absorption für die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung aufweisen.^[43] Die Banden für diese $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingungen befinden sich in den FT-Raman-Spektren im Bereich 2002-2044 cm^{-1} (s. Figur 3.5). Überraschenderweise nehmen die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungen der Isonitrilrhodium(I)-Verbindungen in der Reihenfolge $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I} > \text{F}$ ab. Eine Erklärung für die unerwarteten niedrigeren Wellenzahlen der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Streckschwingungen des Iodo-Komplexes könnte entweder ein Packungseffekt oder eine sterische Hinderung zwischen den Triisopropylphosphanliganden und der Methylgruppe des 2,6-Xylylliganden sein. Solche sterische Abstoßung ist für den Iodo-Komplex größer, wodurch der P-Rh-P-Bindungswinkel vom Fluoro- zum Iodo-Komplex zunimmt und die Triisopropylphosphane in Richtung der Methylgruppe des Xylylliganden verschoben sind.

Anhand eines Vergleiches der niedrigen Wellenzahlbereiche der FT-IR- und FT-Raman-Spektren von *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl, Br (40), I (41)] bemerkt man bedeutende Verschiebungen der Banden, die eine zuverlässige Charakterisierung der $\nu(\text{Rh}=\text{C})$ -Schwingung erlauben (s. Figuren 3.6 und 3.7). Die DFT-Berechnungen der Komplexe *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PMe₃)₂] (X = F, Cl)^[80] zeigen für die $\nu(\text{Rh}=\text{C})$ -Schwingungen zwei Banden bei 528, 683 cm^{-1} (X = F) und 519, 680 cm^{-1} (X = Cl). Beide Absorptionen sind stark mit einer Schwingung des Ringes gekoppelt.^[80] Im FT-Raman-Spektrum von *trans*-[RhF(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] konnte die Bande bei 688 cm^{-1} , die nach niedrigeren Wellenzahlen für die Chloro-, Bromo- und Iodo-Verbindungen verschoben ist, einer Kombination der $\delta(\text{CCC})_{\text{ring}}$ und $\nu(\text{Rh}=\text{C})$ -Schwingungen zugeordnet werden. Diese Valenzschwingung nimmt für die Carbonyl- und Vinyliden-Komplexe in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} \geq \text{Br} > \text{I}$ ab (s. Figur 3.7). Obwohl die Zuordnung der zweiten $\nu(\text{Rh}=\text{C})$ -Bande^[80] wegen verbreiteter Banden in der Region 510-540 cm^{-1} der FT-Raman-Spektren von *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl, Br (40), I (41)] schwer ist, findet man in den FT-IR-Spektren der Fluoro-, Bromo- und Iodo-Komplexe wichtige Hinweise dafür. Das FT-Raman-Spektrum des Fluoro(isonitril)-Komplexes zeigt für die $\nu(\text{Rh}=\text{C})$ -Schwingung eine breite Bande bei 536 cm^{-1} , während man im FT-IR-Spektrum zwei Banden bei 530 und 540 cm^{-1} findet. Diese entsprechen der einzigen beobachteten Bande bei 537 und 529 cm^{-1} für die Komplexe 40 und 41. Die Zuordnung dieser Banden ist im Einklang mit den berechneten Werten der $\nu(\text{Rh}=\text{C})$ -Schwingung von *trans*-[RhF(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PMe₃)₂].^[80]

Die gefundenen Banden im FT-Raman-Spektrum von *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] im Bereich 610-664 cm⁻¹ wurden der ν(PC₃)-Schwingung zugeordnet.



Figur 3.6: FT-IR-Spektren von *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]



Figur 3.7: FT-Raman-Spektren von $trans\text{-}[\text{RhX}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$

Ein Vergleich der Daten von $\nu(\text{RhC})$ -Streckschwingungen von $trans\text{-}[\text{RhX}(\text{L})(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}, 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}, =^{13}\text{C}=\text{C}^{13}\text{H}_2$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit den NMR-Daten (s. Tabelle 3.2) lässt eine Übereinstimmung zwischen ihnen erkennen. Für alle Komplexe entspricht eine Verringerung der Wellenzahl der $\nu(\text{RhC})$ -Valenzschwingungen in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ einer Zunahme der RhC-Kopplungskonstante. In Fall der Vinyliden-Komplexe stimmt auch eine Abnahme der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung vom Fluoro- zum Iodo-Komplex mit den zunehmenden Werten der CC-Kopplungskonstante in dieser Richtung überein.

3.3. UV-Vis-Untersuchung von *trans*-[RhX(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl (35), Br (36), I (37)], *trans*-[RhX(CO)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl, Br (38), I (39)] und *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl, Br (40), I (41)]

Die UV-Vis-Banden der Halogen-Komplexe sind in der Tabelle 3.5 zusammengefasst. Die UV-Vis Spektren der Vinyliden-Komplexe *trans*-[RhX(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] [X = F, Cl (35), Br (36), I (37)] zeigen zwei Absorptionen in der Regionen 555 und 420 nm, außer für den Iodo-Komplex 37, dessen Spektrum eine zusätzliche energiereichere Bande bei 373 nm aufweist. Alle diese Banden verschieben sich zu höheren Wellenlängen in der Reihenfolge F < Cl < Br < I. Denselben Trend zeigen auch die energieärmsten Banden sowohl der Carbonyl- als auch der Isonitril-Komplexe. Für sie beobachtet man keinen deutlichen Trend für die energiereichsten Banden, deren Werte nicht so präzise sind wegen der Unschärfe dieser Banden.

Komplex	λ_{\max} (nm)
<i>trans</i> -[RhF(= ¹³ C= ¹³ CH ₂)(PiPr ₃) ₂] ^[79]	523 (2.37 eV), 398
<i>trans</i> -[RhCl(= ¹³ C= ¹³ CH ₂)(PiPr ₃) ₂] (35)	563 (2.20 eV), 421
<i>trans</i> -[RhBr(= ¹³ C= ¹³ CH ₂)(PiPr ₃) ₂] (36)	575 (2.16eV), 433
<i>trans</i> -[RhI(= ¹³ C= ¹³ CH ₂)(PiPr ₃) ₂] (37)	585 (2.12 eV), 443, 373
<i>trans</i> -[RhF(CO)(PiPr ₃) ₂] ^[24]	352(3.52 eV), ca. 290
<i>trans</i> -[RhCl(CO)(PiPr ₃) ₂] ^[26a]	362(3.42 eV), ca. 270
<i>trans</i> -[RhBr(CO)(PiPr ₃) ₂] (38)	364(3.41 eV), ca. 277
<i>trans</i> -[RhI(CO)(PiPr ₃) ₂] (39)	367(3.38 eV), ca. 283
<i>trans</i> -[RhF(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] ^[24]	351 (3.53 eV)
<i>trans</i> -[RhCl(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] ^[42]	366(3.39 eV), 303
<i>trans</i> -[RhBr(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (41)	367(3.38 eV), ca. 281
<i>trans</i> -[RhI(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC)(PiPr ₃) ₂] (42)	367 (3.38 eV), ca. 283

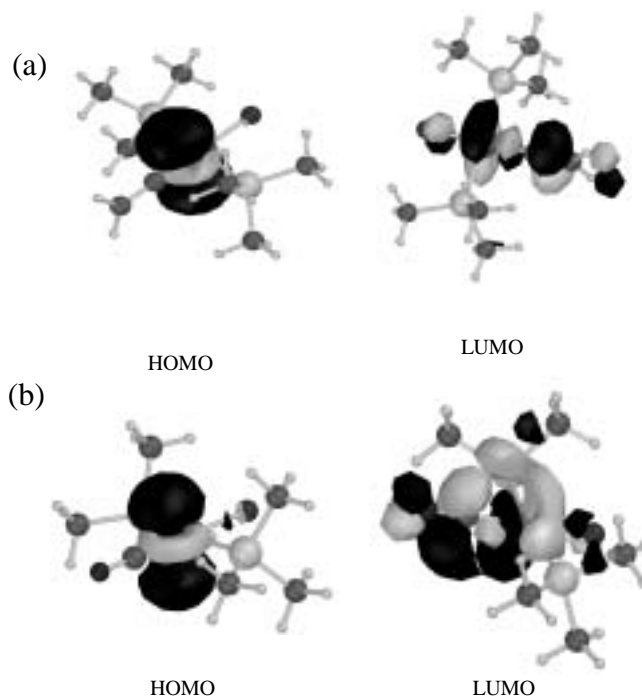
Tabelle 3.5 Maximale UV-Visible-Absorptionen von quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexen (in Hexan)

In Analogie zu den Verbindungen *trans*-[RhX(CY)(PPh₃)₂] (Y = O, ^[83] Y = S ^[84]), deren energieärmste Banden im sichtbaren Bereich einem d_z²→b₁π Übergang zugeordnet werden, kann man sagen, dass die analogen Banden von *trans*-[RhX(L)(PiPr₃)₂] (L = CO, 2,6-Me₂-C₆H₃NC, =¹³C=¹³C) auch einer MLCT-Bande entsprechen. Diese Werte für die Absorptionen bei höheren Wellenlängen der Vinyliden- und Carbonyl-Komplexe stimmen mit den berechneten ΔE_{LUMO-HOMO}-Daten für die Komplexe *trans*-[RhX(L)(PMe₃)₂] (L = CO, =C=CH₂) gut überein (s. Tabelle 3.6). Im Fall der Carbonyl-Verbindungen ist der Unterschied zwischen den berechneten und experimentellen Daten größer als für die Vinyliden-Komplexe. ^[80]

Komplex	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _{LUMO-HOMO}	E _{max} (Komplex) ^a
<i>trans</i> -[RhF(=C=CH ₂)(PMe ₃) ₂]	-1.99	-4.15	2.16	2.37 (a)
<i>trans</i> -[RhCl(=C=CH ₂)(PMe ₃) ₂]	-2.32	-4.35	2.03	2.20 (35)
<i>trans</i> -[RhBr(=C=CH ₂)(PMe ₃) ₂]	-2.41	-4.40	1.99	2.16 (36)
<i>trans</i> -[RhI(=C=CH ₂)(PMe ₃) ₂]	-2.47	-4.41	1.94	2.12 (37)
<i>trans</i> -[RhF(CO)(PMe ₃) ₂]	-1.24	-4.11	2.87	3.53 (b)
<i>trans</i> -[RhCl(CO)(PMe ₃) ₂]	-1.55	-4.33	2.78	3.43 (c)
<i>trans</i> -[RhBr(CO)(PMe ₃) ₂]	-1.65	-4.38	2.73	3.41 (38)
<i>trans</i> -[RhI(CO)(PMe ₃) ₂]	-1.73	-4.42	2.69	3.35 (39)

Tabelle 3.6: HOMO- und LUMO-Energien (in eV) für verschiedene Vinyliden- und Carbonyl-Komplexe. **a** = *trans*-[RhF(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂], **b** = *trans*-[RhF(CO)(PiPr₃)₂], **c** = *trans*-[RhF(CO)(PiPr₃)₂]. ^a In Hexan.

Die Geometrie von LUMO und HOMO der Vinyliden- und Carbonyl-Komplexe *trans*-[RhF(L)(PMe₃)₂] (L = CO, =C=CH₂) sind in der Figur 3.7 dargestellt. Das LUMO der Vinyliden-Komplexe ist eine Kombination der p_z(F)-, d_{xz}(Rh)- und p_z(C_β)-Orbitale. Der Beitrag des p_z(C_β)-Orbitales ist der größte. In Gegensatz dazu ist das LUMO der Carbonyl-Verbindungen eine Kombination von den p_z(CO)- und π-Rh-Orbitalen. Das HOMO sowohl der Vinyliden- als auch der Carbonyl-Verbindungen ist meistens vom d_z²(Rh)-Orbital dominiert.



Figur 3.7: HOMO und LUMO von *trans*-[RhF(=C=CH₂)(PMe₃)₂] (a) und *trans*-[RhF(CO)(PMe₃)₂] (b)

Ähnliche Kombinationen von Atomorbitalen für HOMO und LUMO wurden von *Cauletti* und Mitarbeitern für den Komplex *trans*-[RhCl(=C=CH₂)(PMe₃)₂] durch DV-X α -Berechnungen erhalten.^[85] Das elektronegativste Fluoratom bewirkt die größte Destabilisierung der HOMO- und LUMO-Orbitale.^[80] Damit ist der HOMO-LUMO-Übergang für den Fluorokomplex größer als für die Chloro-, Bromo- und Iodo-Derivate.

3.4. Diskussion

Die Fluoro-Komplexe *trans*-[RhF(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] und *trans*-[RhF(CO)(PiPr₃)₂] besitzen nicht nur isoelektronische Liganden, sondern ¹³C=¹³CH₂ und CO haben auch die gleiche reduzierte Masse. Deshalb liefert ein Vergleich der $\nu(\text{RhC})$ -Schwingung dieser Vinyliden- (559 cm⁻¹) und Carbonyl-Komplexe (573 cm⁻¹) den Unterschied der π -Akzeptorfähigkeit dieser Liganden und einen direkten Hinweis auf die M-C-Bindungssituation. Die $\nu(\text{RhF})$ -Schwingung ist bei dem Carbonyl-Komplex 11 cm⁻¹ zu

höheren Wellenzahlen verschoben. Dies beweist, dass der CO-Ligand ein besserer π -Akzeptor und weniger guter σ -Donor als signifikanten Vinyliden ist.

Die FT-Raman-Daten der Vinyliden-, Carbonyl- und Isonitril-Komplexe zeigen, dass die $\nu(\text{RhC})$ -Schwingung ebenso in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ abnimmt. Dieser Trend ist im Einklang mit den $J(\text{RhC})$ -Kopplungskonstanten, die in dieser Richtung zunehmen (s. Tabelle 3.2).

Während die FT-Raman-Spektren für alle Komplexe eine abnehmende $\nu(\text{RhC})$ -Schwingung vom Fluoro- zum Iodo-Komplex zeigen, findet man unterschiedliche Trends für die $\nu(^{13}\text{C}=\text{C})$ -Schwingung, die in der gleichen Richtung abnimmt, die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung, die in derselben Reihenfolge wie für die verwandten Triphenylphosphan-Komplexe *trans*- $[\text{RhX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[83] zunimmt, und die $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen, die der überraschenden Reihenfolge $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I} > \text{F}$ folgen. Die unerwarteten Werte der $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen sind wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückzuführen (s. Abschnitt 3.2). Weil NBO-Berechnungen für die Verbindungen *trans*- $[\text{RhX}(\text{L})(\text{PMe}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L} = \text{CO}, =\text{C}=\text{CH}_2$) (s. Tabelle 3.3) die größte positive Ladung für das Rh-Atom in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ zeigen und die Population der $p(\pi)$ -Orbitale der Halogenliganden in der Gruppe fast konstant bleibt, wird eine Erklärung der Änderungen dieser $\nu(\text{RhC})$ -Valenzschwingung wegen einer $p(\pi)$ -Donation vom Halogen nach leeren d-Orbitalen des Metalls nicht geeignet sein.

Im Fall der Fluoro-Komplexe gibt es einen Unterschied zwischen der Ladung der Rh- und F-Atome (0.68 für Vinyliden und 0.59 für das Carbonyl). Das bedeutet: i) die Rh-F Bindung besitzt eine wichtige elektrostatische Komponente und ii) das kleine und stark elektronegative Fluor-Atom kann elektrostatische Repulsionen mit der Ladungsdichte des Metalls bewirken.^[86] So hat die Koordination des Fluoratoms zwei Effekte auf die Rh-C-Bindung. Einerseits verstärkt die hohe positive Ladung auf dem Metallatom die $\text{M} \leftarrow \text{C} \text{-} \sigma$ -Donorwirkung. Andererseits bewirkt die Repulsion zwischen den p_π -Elektronen des Fluoratoms und den d_π -Elektronen des Rhodiums eine π -Rückbindung von besetzten Orbitalen des Metalls in leere p_π -Orbitale des Vinylidenliganden. Dieser elektrostatische Effekt des Rhodiums verschiebt die CO-Valenzschwingungen nach niedrigen Wellenzahlen.^[87] Eine solche $\text{M} \leftarrow \text{C} \text{-} \sigma$ -Donorwirkung ist auch durch die abnehmenden

chemischen Verschiebungen der Rh-C-Atome sowohl für die Vinyliden- als auch die Carbonyl-Komplexe bestätigt (s. Tabelle 3.2).

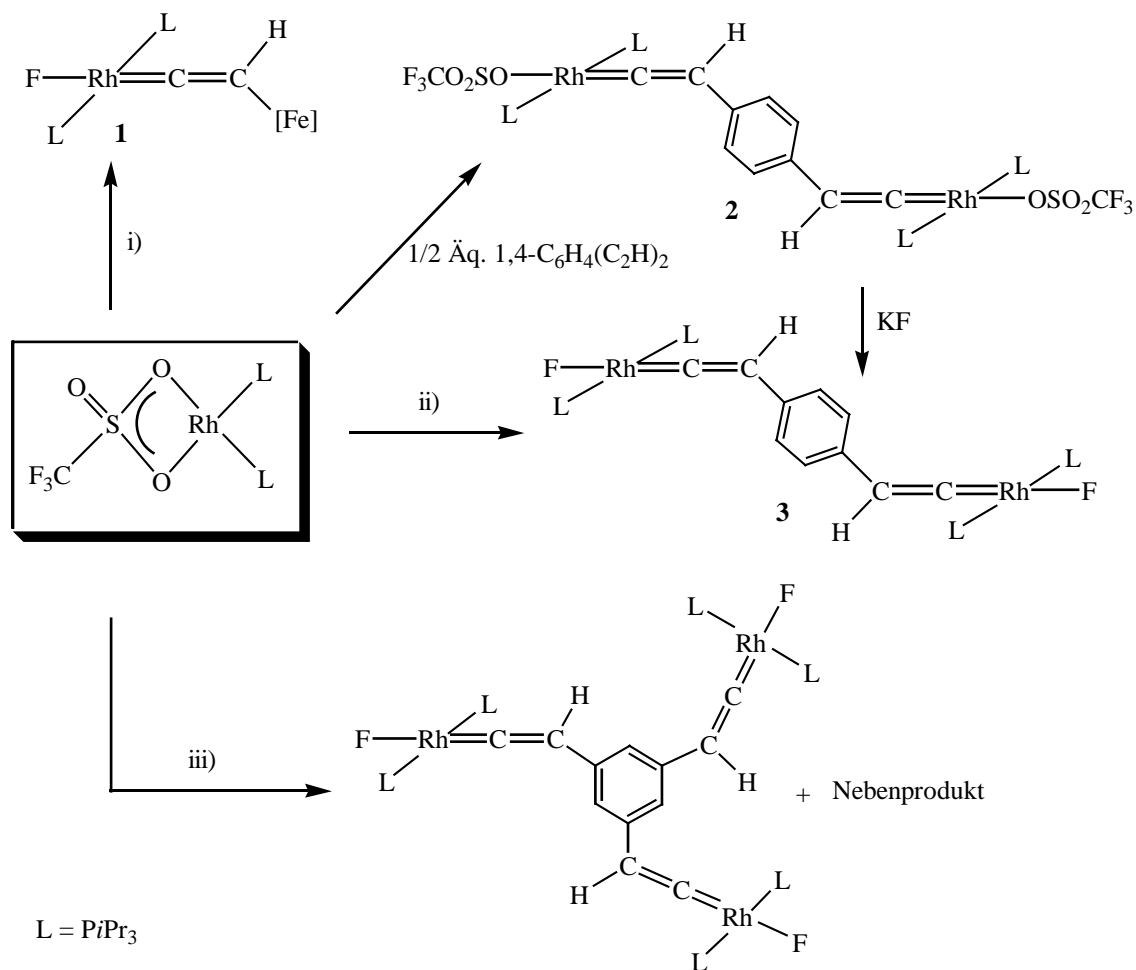
Die erwähnte Repulsion zwischen besetzten Orbitalen kann auch bei der Variation der HOMO-Energien für die Komplexe *trans*-[RhX(=C=CH₂)(PMe₃)₂] (X = F, Cl, Br, I), die von Fluoro- nach Iodo-Komplexen abnimmt, beobachtet werden (s. Tabelle 3.7). Die größte Destabilisierung des HOMOs findet sich für die Fluoro-Komplexe, in denen die geringe Größe und starke Elektronegativität des Fluoratoms die größte Repulsion der Elektronen des HOMOs bewirken. Wenn man die Energie des LUMOs betrachtet, so beobachtet man, dass sie der Reihenfolge F > Cl > Br > I folgt. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die LUMOs wegen ihres antibindenden Charakters höhere Energie besitzen, wenn die Rh=C-Bindung stärker ist. Während die Energie der HOMOs für die Vinyliden- und Carbonyl-Verbindungen ähnlich sind, sind die Energien der LUMOs höher für die Carbonyl-Komplexe.

Aus diesen Daten kann geschlossen werden, dass der größte *trans*-Einfluss in Iodo-Komplexen *trans*-[RhI(L)(PiPr₃)₂] (L = CO, 2,6-Me₂-C₆H₃NC, =¹³C=¹³CH₂) auftritt.

ZUSAMMENFASSUNG

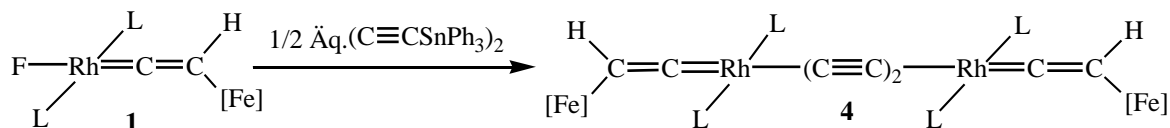
Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Synthese von zwei- und mehrkernigen Komplexen mit konjugierten Kohlenstoffbrücken (Doppel- oder Dreifachbindungen), in denen die mögliche π -elektronische Delokalisierung zwischen den Metallzentren wichtig für ihre potentielle Anwendung als NLO-Materialien ist. Dafür wurde die Darstellung und Reaktivität von ein- und mehrkernigen Hydroxo- und Fluoro-Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexen untersucht. Ein anderes Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des *trans*-Einflusses der Halogene in quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexen, um die Anwendungen dieses Einflusses zu verbessern.

Die Umsetzung des Sulfonatorhodium(I)-Komplexes $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ zunächst mit einem Äquivalent $[\text{Fe}]\text{C}\equiv\text{CH}$, einem halben Äquivalent $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ und/oder einem Drittel Äquivalent $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ und zweitens mit überschüssiger Menge von Kaliumfluorid führt zu den entsprechenden einkernigen und zweikernigen Fluoro-Komplexen **1** und **3**. Die dreikernige Fluoro-Verbindung *trans*- $[\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_3\}]$ konnte nicht rein isoliert werden. Diese Reaktionen verlaufen über die entsprechenden Triflato(vinyliden)rhodium(I)-Verbindungen, deren nur den zweikernigen Komplex *trans*- $[\{\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**2**) belegt wurde.

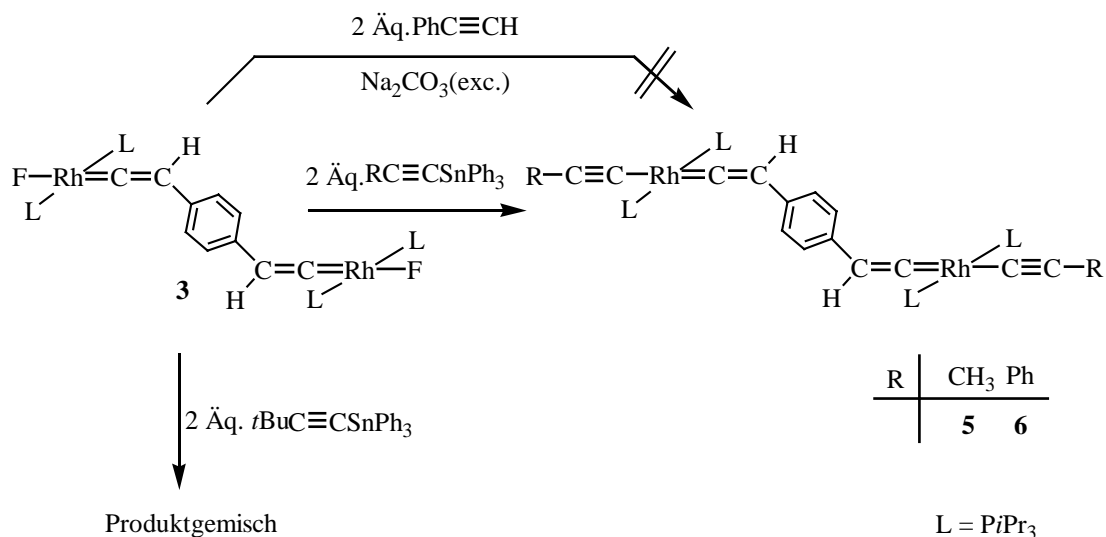


i) 1 Äq. $\text{HC}\equiv\text{C}[\text{Fe}]$, KF (exc.); ii) 1/2 Äq. $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$, KF (exc.); iii) 1/3 Äq. $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$, KF (exc.).

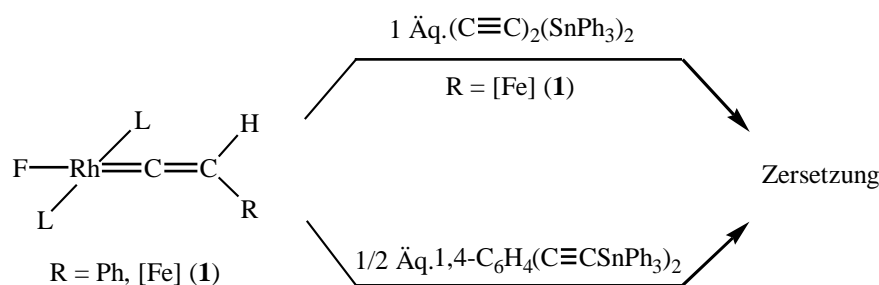
Der einkernige Komplex **1** reagiert mit dem stannylierten Diin $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ zu dem zweikernigen Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplex **4**.



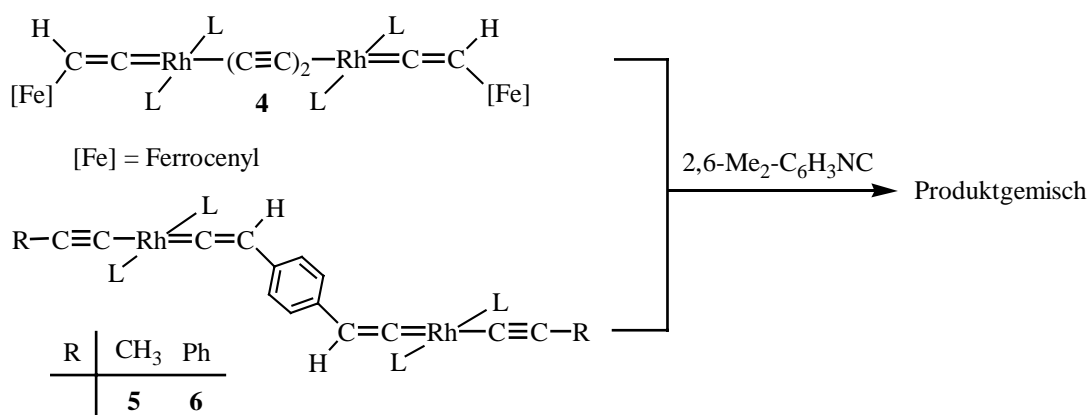
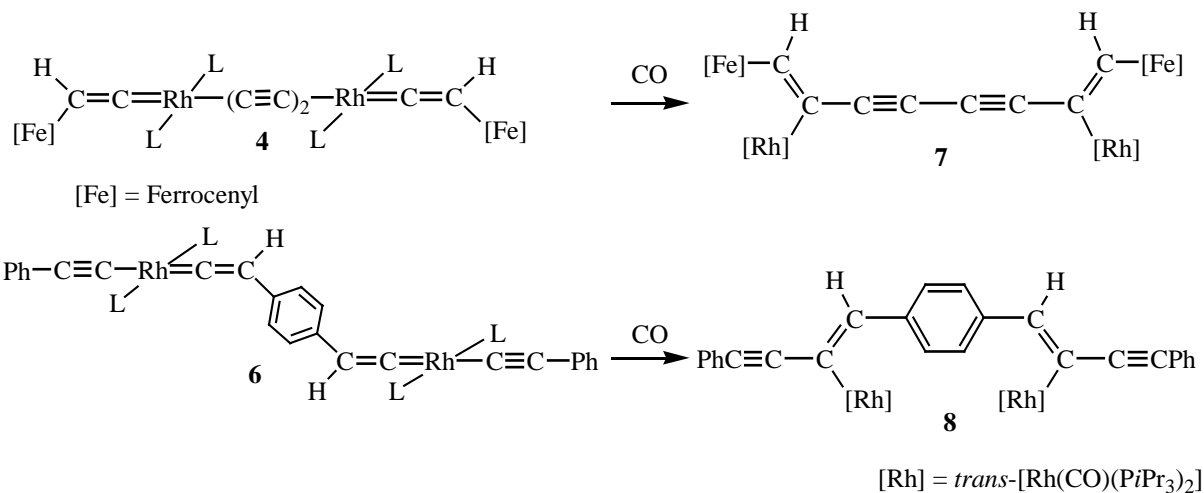
Bei der Umsetzung des Komplexes **3** mit den stannylierten Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CSnPh}_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph , $t\text{Bu}$) erhält man die entsprechenden zweikernigen Alkynyl(vinyliden)rhodium(I)-Komplexe **5** und **6** außer im Fall des *tert*-Butylacetylens, mit dem man ein Produktgemisch erhält. Die alternative Synthese des Komplexes **6** durch die Reaktion von *trans*- $[\{\text{RhF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ (**3**) mit stöchiometrischer Menge von Phenylacetylen im Gegenwart von Na_2CO_3 war nicht erfolgreich.



Die Reaktionen der einkernigen Fluororhodium(I)-Verbindungen *trans*-[RhF(=C=CHR)(PiPr₃)₂] [R = Ph, [Fe] (**1**)] mit stöchiometrischer Menge von Ph₃SnC≡C-C≡CSnPh₃ sowie mit einem halben Äquivalent von 1,4-C₆H₄(C≡CSnPh₃)₂ führen zu einer Zersetzung.

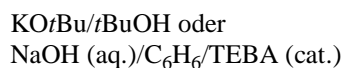
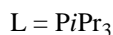
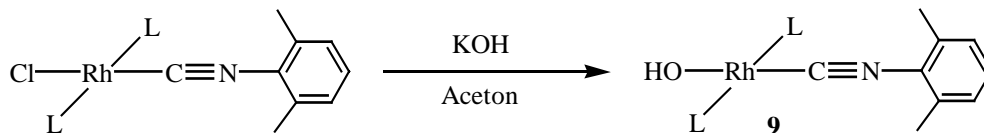


Während bei der Reaktion mit Kohlenmonoxid die Komplexe **4** und **6** unter hoch stereoselektiv verlaufenden Reaktion die C-C-Verknüpfungsprodukte *trans*-[₂{Rh(CO)(PiPr₃)₂}{μ-(Z,Z)-C(=CH[Fe])(C≡C)₂C(=CH[Fe])}] (**7**) und *trans*-[₂{Rh(CO)(PiPr₃)₂}{μ-(Z,Z)-C(C≡CPh)=CHC₆H₄CH=C(C≡CPh)}] (**8**) bilden, erhält man immer ein Produktgemisch bei der Umsetzung der Komplexe **4-6** mit 2,6-Me₂-C₆H₃NC.



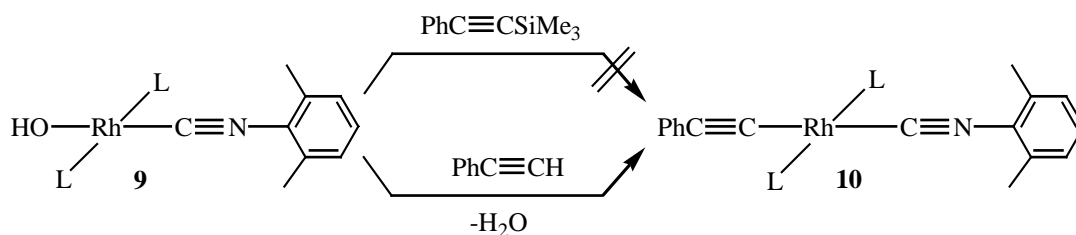
Ein- und zweikernige Alkinyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexe, deren Synthese bisher nicht bekannt war, wurden dargestellt sowie ihre Reaktivität untersucht. Dazu wurde der neue Hydroxo(isonitril)-Komplex *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(P*i*Pr₃)₂] (**9**) synthetisiert. Die Darstellung dieses Komplexes war im eigenen Arbeitskreis durch die Umsetzung von [Rh(μ-OH)(P*i*Pr₃)₂]₂ mit dem Isonitril nicht gelungen.

Die Reaktion von *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(P*i*Pr₃)₂] mit überschüssiger Menge KOH in Aceton führt zum Hydroxo-Komplex **9**. Im Gegensatz dazu gelang die vollständige Umwandlung des chlorosubstituierten Isonitril-Komplexes in den Hydroxo-Komplex **9** weder mit Kalium-*tert*-butylat in Gegenwart von *t*BuOH noch mit KOH in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators.

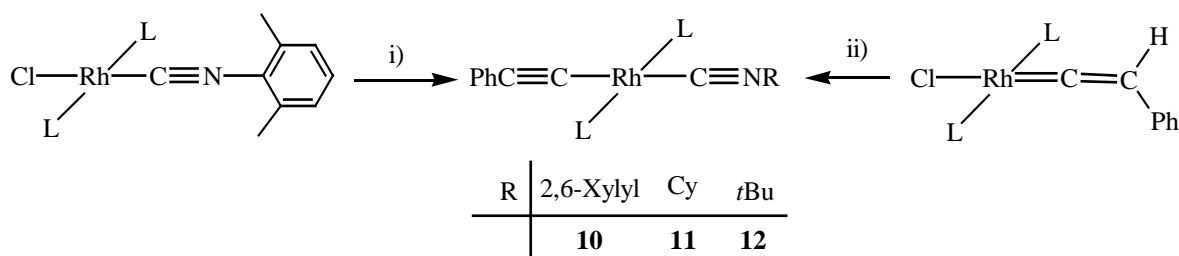


kein vollständiger Umsatz

Während der Komplex **9** nicht mit $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ in Benzol reagiert, führt die Reaktion des Hydroxo-Komplexes **9** mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ zum Alkinyl(isonitril)-Komplex $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**10**) unter Abspaltung von Wasser.

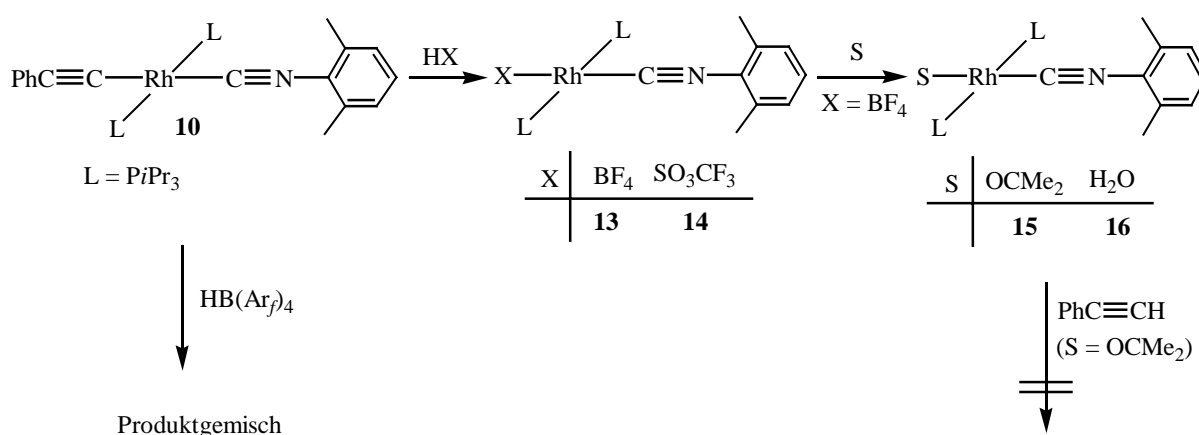


Der Komplex **10** kann nicht nur durch den oben angegebenen Syntheseweg sondern auch durch die Reaktion von $\text{trans}-[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ mit $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ sowie durch Umsetzung des Chloro(vinyliden)-Komplexes $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)_2]$ mit $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$ in Gegenwart von NEt_3 dargestellt werden. Die letzte Methode wurde auch mit basischeren Isonitrilen wie $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ und $t\text{BuNC}$ durchgeführt. Man erhält so die Alkinyl(isonitril)-Verbindungen **11** und **12** in höheren Ausbeuten.

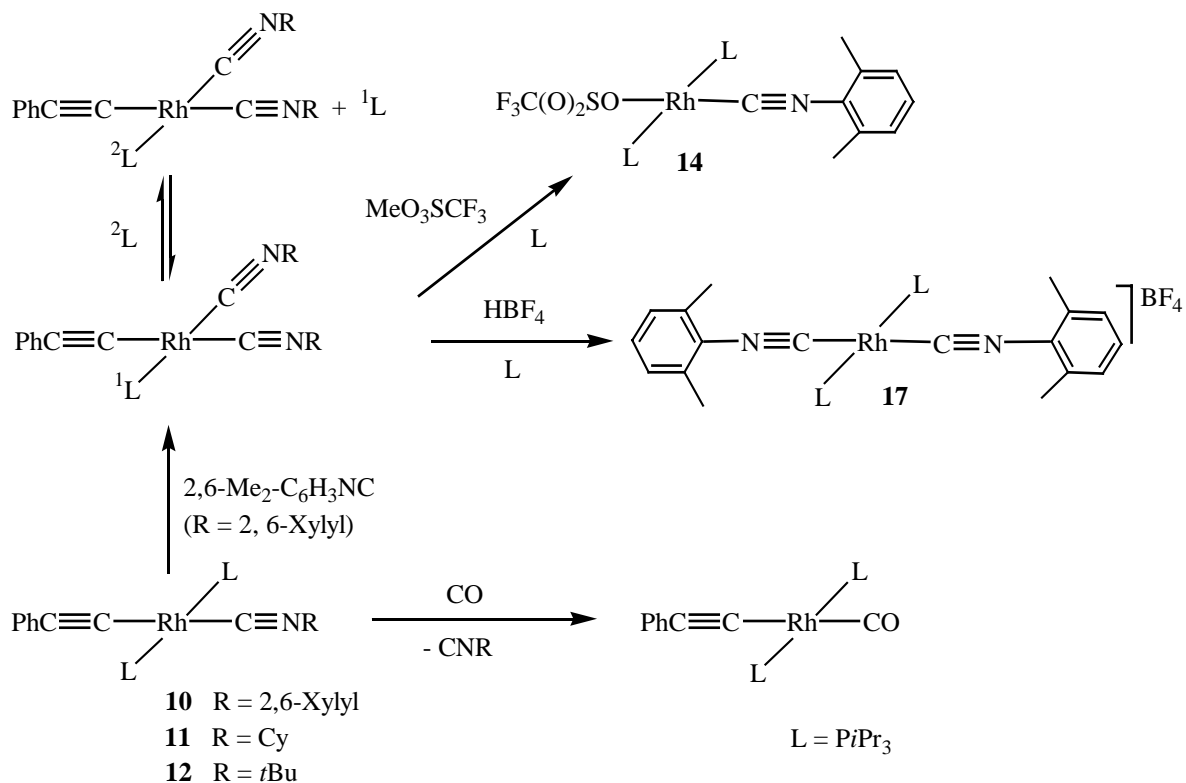


i) $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$, ii) RNC (R = 2,6-Xylyl, Cy, *t*Bu)/ NEt_3 , L = PiPr_3

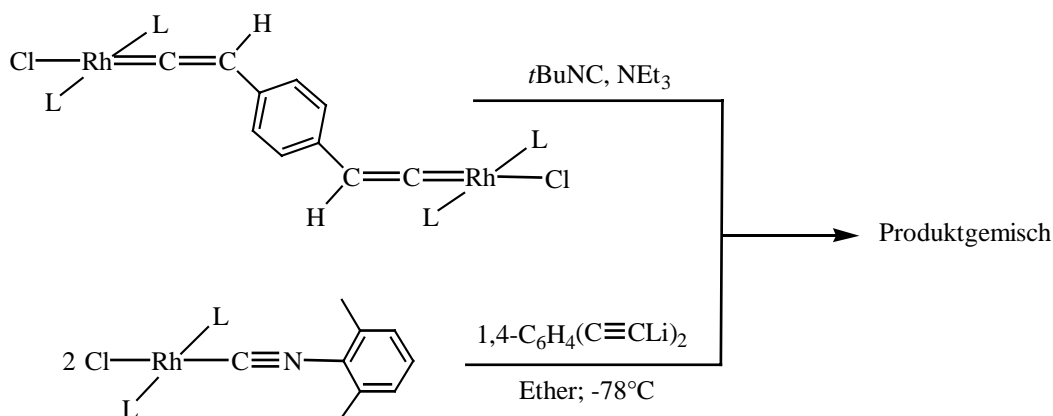
Mit den Brönsted-Säuren HBF_4 , HSO_3CF_3 und $\text{HB}(\text{Ar}_f)_4$ reagiert **10** unter Abspaltung des Acetylenliganden und Koordination des entsprechenden Anions zu den Komplexen $\text{trans}-[\text{Rh}(\eta^1\text{-FBF}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**13**) und $\text{trans}-[\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**14**). Im Fall der Umsetzung mit $\text{HB}(\text{Ar}_f)_4$ erhält man ein Produktgemisch. Die Reaktion des Komplexes **13** entweder mit Aceton oder mit Wasser ergibt die entsprechenden kationischen Komplexe $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**15**) und $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**16**). Der Komplex **15** reagiert nicht mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, auch nicht in Gegenwart einer überschüssigen Menge des Alkins.

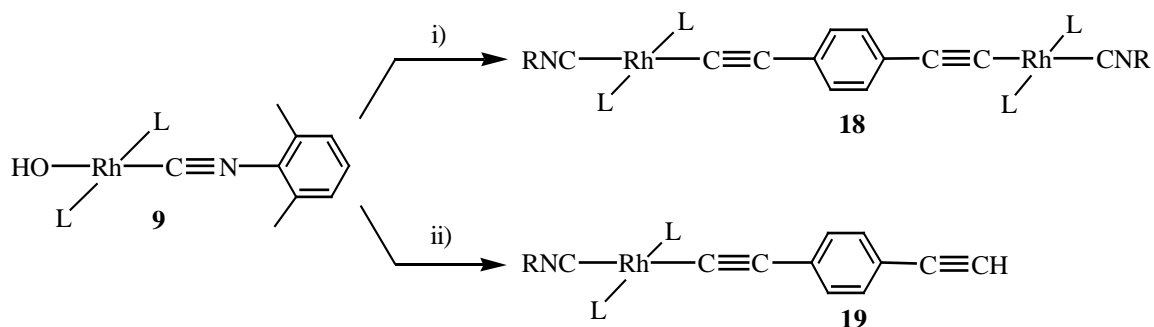


Gegenüber CO reagieren die Komplexe **10-12** unter Substitution der Isonitrilliganden, im Gegensatz dazu führt die Reaktion von **10** mit $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$ zum Bis(isonitril)-Komplex $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})_2(\text{PiPr}_3)]$, der sowohl durch Entfernung des Lösungsmittels als auch durch Protonierung oder Metylierung des freien Phosphanes nicht isoliert werden konnte und in Lösung ein Austauschprozess von koordiniertem und freiem Phosphan zeigt.



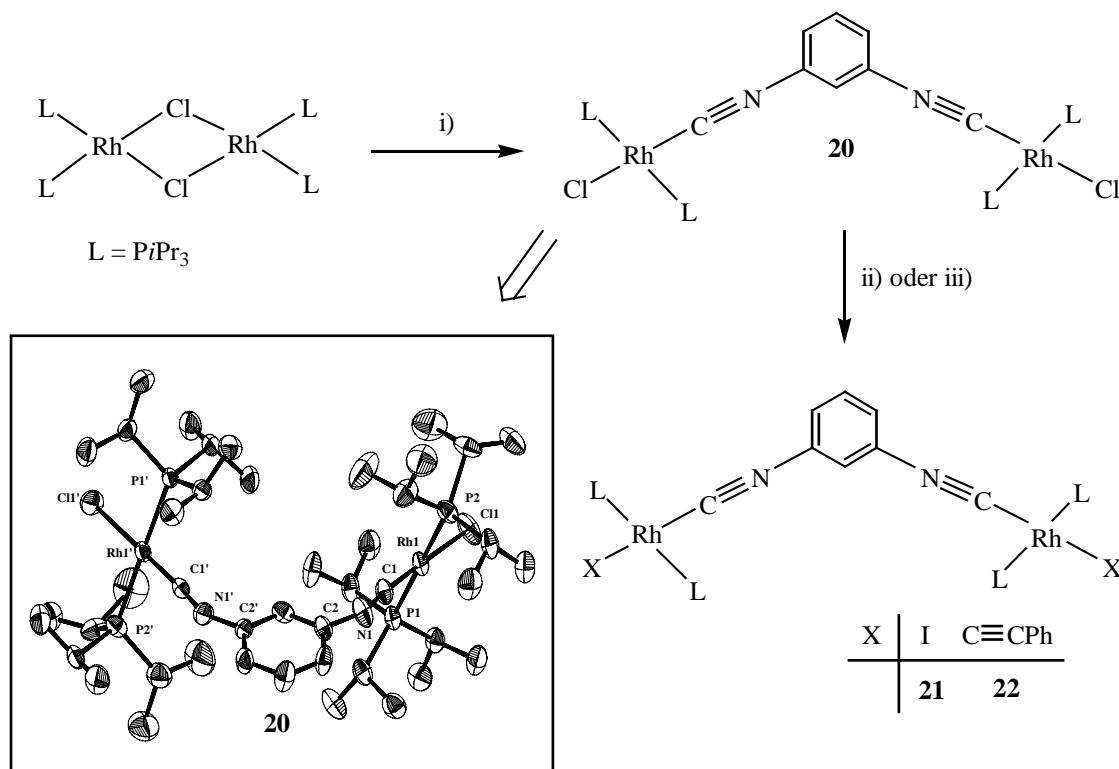
Um zweikernige Alkynyl(isonitril)rhodium(I)-Komplexe des Typs *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{RNC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] zu synthetisieren, wurden die gleichen Methoden wie für die Darstellung der einkernigen Komplexe benutzt. Die Reaktionen von *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{CH})_2\}$] mit zwei Äquivalenten *t*BuNC in Gegenwart von NEt_3 und von *trans*-[$\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] mit einem halben Äquivalent 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CLi})_2$ führen zu Produktgemischen, während die Umsetzung von *trans*-[$\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (**9**) sowohl mit einem halben Äquivalent als auch einem Äquivalent 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ in Gegenwart von Na_2CO_3 die entsprechenden zwei- und einkernigen Komplexe *trans*-[$\{\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (**18**) und *trans*-[$\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (**19**) ergibt.





i) 1/2 Äq. 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂, Na₂CO₃; ii) 1 Äq. 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂, Na₂CO₃, L = PiPr₃, R = 2,6-Me₂-C₆H₃

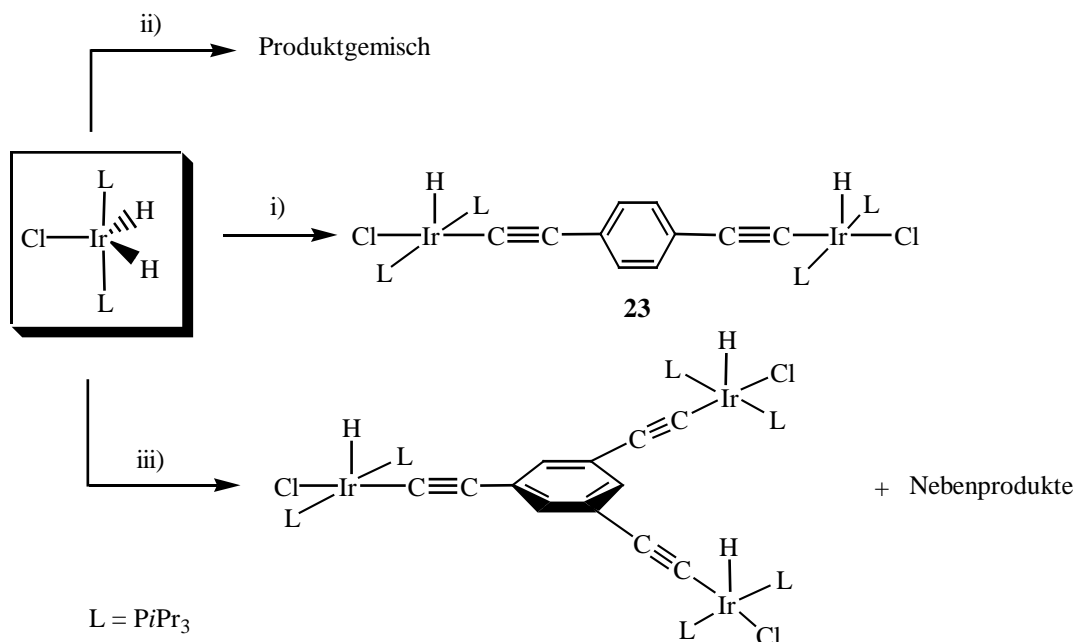
Auch wurden zweikernige Isonitrilrhodium(I)-Komplexe mit einer 1,3-C₆H₄(NC)₂-Einheit als verbrückender Ligand dargestellt. Die Umsetzung von [Rh(μ-Cl)(PiPr₃)₂]₂ mit stöchiometrischer Menge 1,3-C₆H₄(NC)₂ führt zum zweikernigen Komplex *trans*-[RhCl(PiPr₃)₂]₂{μ-1,3-C₆H₄(NC)₂} (**20**), dessen Molekülstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Die Reaktionen von **20** mit Überschuss an NaI und PhC≡CLi führen zu den entsprechenden Komplexen *trans*-[RhI(PiPr₃)₂]₂{μ-1,3-C₆H₄(NC)₂} (**21**) und *trans*-[Rh(C≡CPh)(PiPr₃)₂]₂{μ-1,3-C₆H₄(NC)₂} (**22**) in guter Ausbeute.



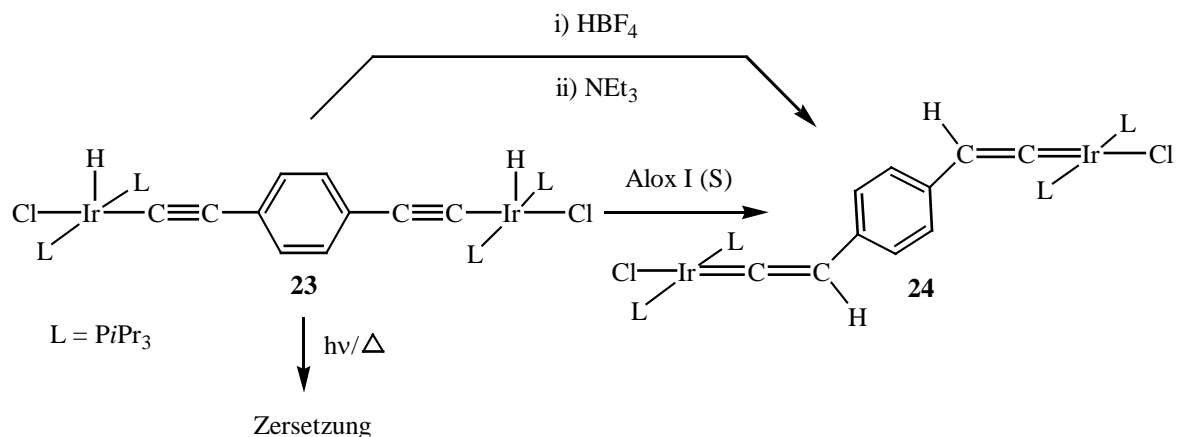
i) 1,3-C₆H₄(NC)₂, ii) NaI (exc.), iii) PhC≡CLi

Die bisher erfolgreichste Methode, Vinylideniridium(I)-Komplexe darzustellen, ist die Reaktion von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit 1-Alkinen. Diese wurde benutzt, um zwei- und mehrkernige Vinylideniridium(I)-Komplexe zu synthetisieren. Die Umsetzung von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit einem halben Äquivalent 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ führt zum zweikernigen Hydrido(alkinyl)-Komplex **23**. Die Reaktion mit einem Drittel Äquivalent 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ ergibt den dreikernigen Hydrido(alkinyl)-Komplex $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{C})_3\}]$, der nicht vom Edukt und Nebenprodukt getrennt werden konnte. Im Unterschied dazu erhält man durch die Umsetzung von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit einem Äquivalent 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ein Produktgemisch und nicht den gewünschten Komplex $[\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})]$, dessen Synthese sehr interessant gewesen wäre, um unsymmetrische Verbindungen darzustellen.

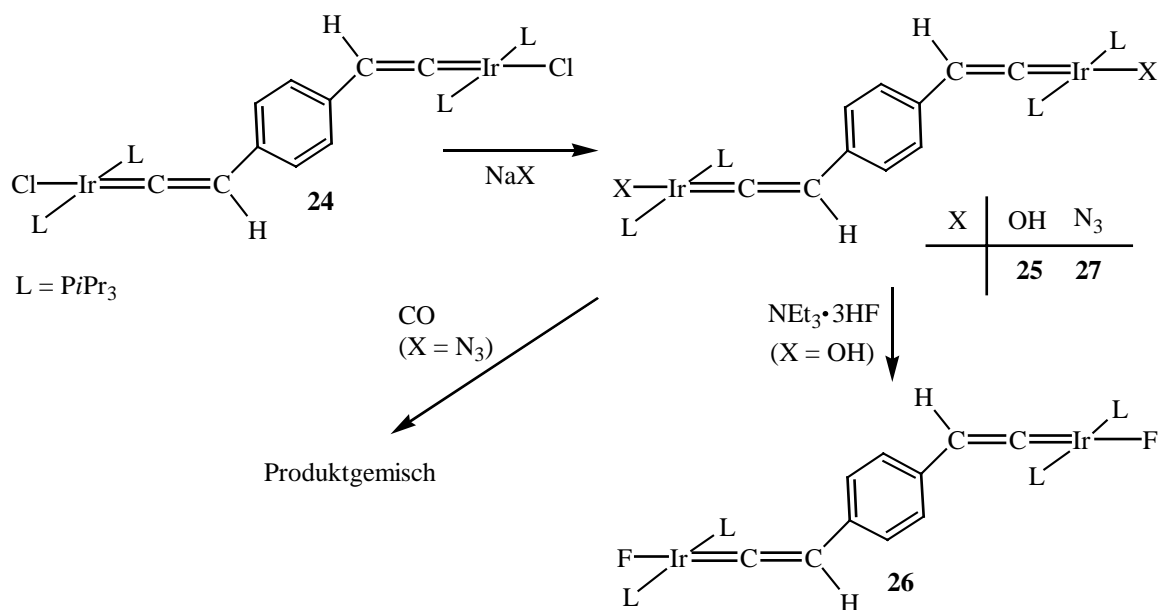
Drei Methoden wurden für die Isomerisierung vom Hydrido(alkinyl)-Komplex **23** in die entsprechende Vinyliden-Verbindung ausprobiert. Die Umsetzungen von $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (**23**) sowohl mit Al_2O_3 (S, Aktivitätstufe I) als auch mit HBF_4 und NEt_3 geben die Vinyliden-Verbindung **24** in den Ausbeuten von 74% und 35%, während die UV-Bestrahlung einer Lösung von Komplex **23** zur Zersetzung führte.



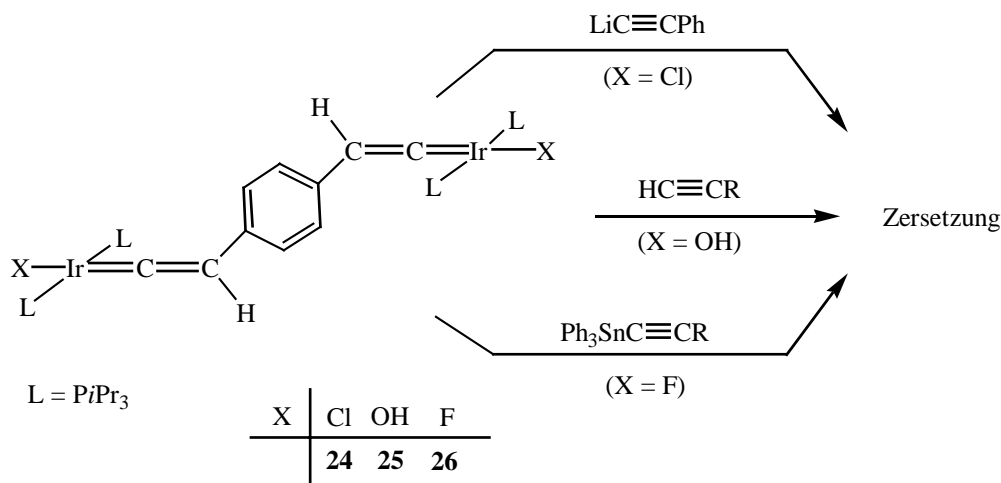
i) 1/2 Äq. 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$; ii) 1 Äq. 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$; iii) 1/3 Äq. 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$.



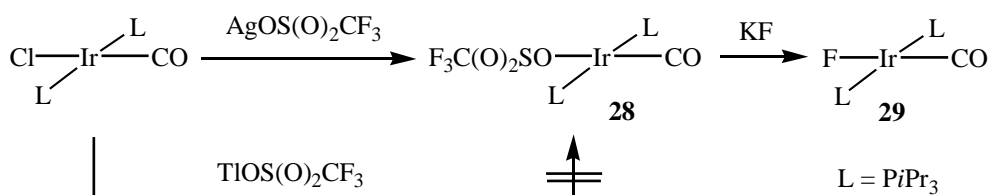
Weitere zweikernige Iridium(I)-Komplexe wurden durch die Variation des anionischen Liganden dargestellt. Die Hydroxo- und Azido-Komplexe *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**25**) und *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**27**) werden durch Umsetzung vom Chloro(vinyliden)-Komplex **24** mit KOH in THF oder NaOH im Zwei-Phasensystem Benzol/Wasser unter Phasentransferkatalyse und mit NaN₃ in Form einer Salzmetathese synthetisiert. Der Fluoro-Komplex *trans*-[$\{\text{IrF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**26**) wurde dagegen durch die Reaktion des Hydroxokomplexes mit NEt₃·3HF dargestellt. Der Azidokomplex reagiert mit CO zum Produktgemisch anstatt wie erwartet unter C-N-Verknüpfung zum Alkylkomplex *trans*-[$\{\text{IrCO}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4\{\text{CH}(\text{CN})_2\}_2\}$].



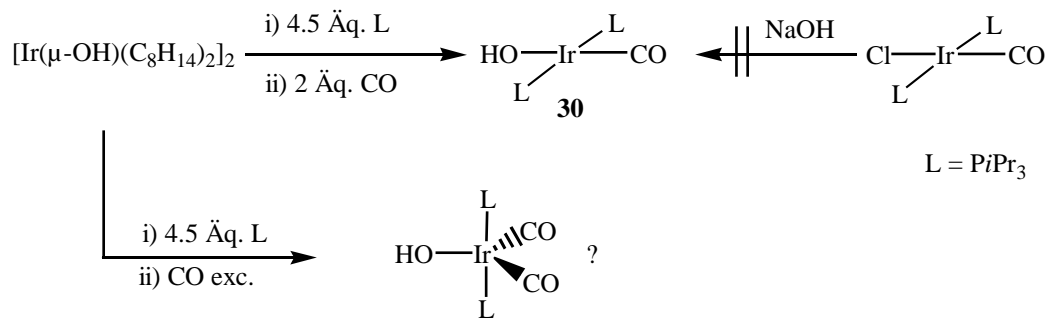
Die Synthese von zweikernigen Komplexen des Typs $trans\text{-}[\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}]$ wurde ausgehend von den Komplexen **24-26** untersucht. Die Reaktion des Chloro(vinyliden)Komplexes mit $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ führt zur Zersetzung. Dasselbe Ergebnis erhält man bei der Umsetzung der Hydroxoverbindung **25** mit $\text{HC}\equiv\text{CR}$ [$\text{R} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, Ph , CO_2Et] sowie durch die Reaktion des Fluorokomplexes **26** mit $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, Ph). In diesen beiden Fällen beobachtet man die Bildung des erwarteten Produktes, das sich wegen der geringen Reaktivität vor Beendigung der Reaktion schon zu zersetzen beginnt. Wahrscheinlich verhält sich der Fluoroiridium(I)-Komplex **26** gegenüber stannylierten Alkinen weniger reaktiv als der analoge Fluororhodium(I)-Komplex **3**.



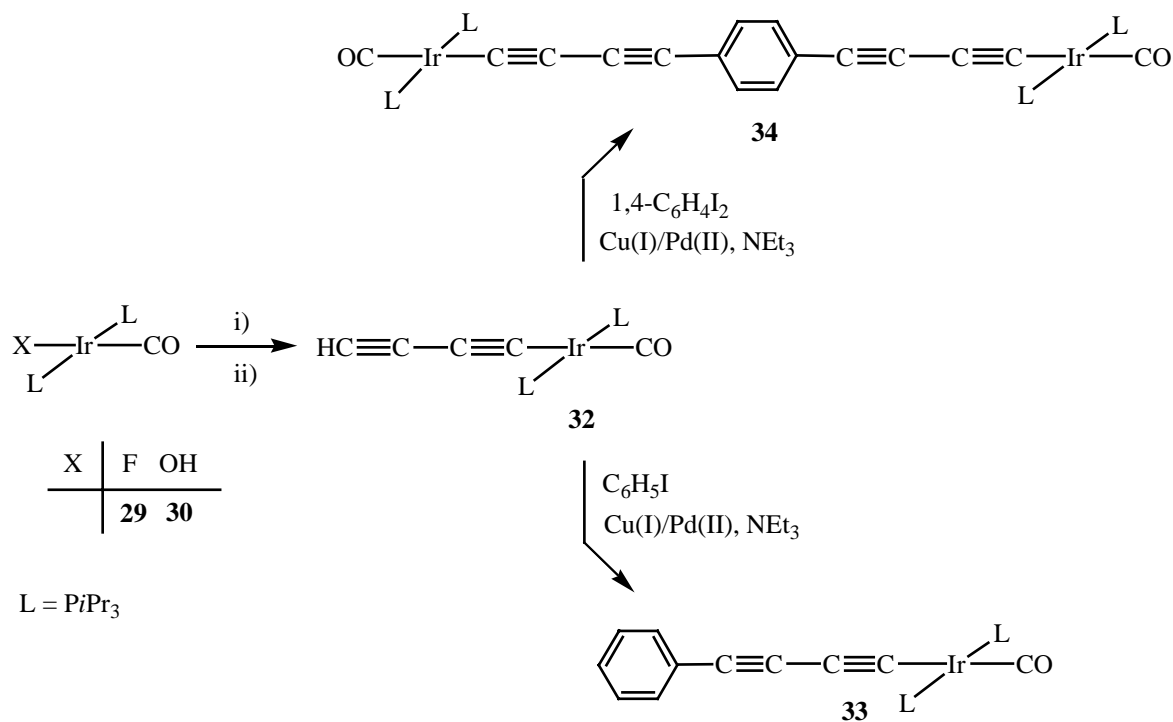
Wegen der bekannten Stabilität der Carbonyl-Komplexe des Typs $trans\text{-}[\text{M}(\text{R})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Halogen, Alkynyl}$; $\text{M} = \text{Rh, Ir}$) wurden ein- und zweikernige Alkynyl(carbonyl)iridium(I)-Komplexe dargestellt. Dafür wurden die Fluoro- und Hydroxo(carbonyl)-Komplexe $trans\text{-}[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ [$\text{X} = \text{F}$ (**29**), OH (**30**)] synthetisiert. Der Fluorokomplex wurde durch die Reaktion des Triflatokomplexes **28** mit KF dargestellt. Die Verbindung $trans\text{-}[\text{Ir}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**28**) lässt sich durch eine Salzmetathesereaktion des Chloro(carbonyl)-Komplexes mit Silbertriflat, dagegen nicht mit Thalliumtriflat darstellen.



Der analoge Hydroxokomplex konnte nicht durch Austausch von Cl^- gegen OH^- synthetisiert werden, sondern durch die Einleitung stöchiometrischer Menge CO zu einer Lösung des dimeren Komplexes $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{PiPr}_3)_2]_2$. Wenn ein Überschuss von CO benutzt wurde, bekommt man vermutlich die pentakoordinierte Hydroxobis(carbonyl)-Verbindung $[\text{Ir}(\text{OH})(\text{CO})_2(\text{PiPr}_3)_2]_2$.

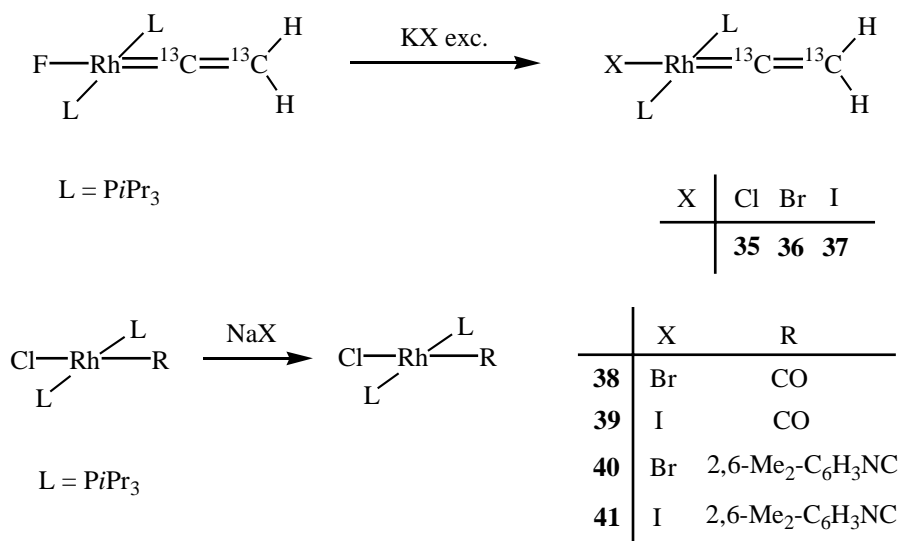


Die Hydroxo- und Fluoro-Komplexe *trans*- $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ [$\text{X} = \text{F}$ (**29**), OH (**30**)] reagieren selektiv mit $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$. Dabei erh\u00e4lt man den Komplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**31**) und nach dessen Desilylierung den Butadiinyl(carbonyl)-Komplex *trans*- $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**32**). Diese Verbindung zeigt Kupplungsreaktionen. So erh\u00e4lt man bei der Umsetzung des Komplexes **32** mit einem \u00c4quivalent $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ und einem halben \u00c4quivalent $1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}_2$ in Gegenwart von katalytischen Mengen CuI und $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und \u00fcbersch\u00fcssiger Menge NEt_3 die entsprechenden einkernigen und zweikernigen Komplexe *trans*- $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (**33**) und *trans*- $[\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2\}_2(\mu\text{-}1,4\text{-C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C})]$ (**34**).



i) $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$, ii) MeOH/THF (1:1), K_2CO_3

Der *trans*-Einfluß der Halogene in quadratisch-planaren Rhodium(I)-Verbindungen wurde an einer Reihe von Halogeno-Komplexen $\text{trans}[\text{RhX}(\text{L})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $=^{13}\text{C}=\text{C}^{13}\text{H}_2$, 2,6- $\text{Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$) untersucht. Die Verbindungen $\text{trans}[\text{RhX}(=\text{C}^{13}\text{H}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (**35**), Br (**36**), I (**37**)], $\text{trans}[\text{RhX}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [$\text{X} = \text{Br}$ (**38**), I (**39**)] und $\text{trans}[\text{RhX}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [$\text{X} = \text{Br}$ (**40**), I (**41**)] lassen sich durch Umsetzung des Fluorokomplexes $\text{trans}[\text{RhF}(=\text{C}^{13}\text{H}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und der Chlorokomplexe $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{R})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CO}$, 2,6- $\text{Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$) mit Alkalimetallsalzen darstellen.

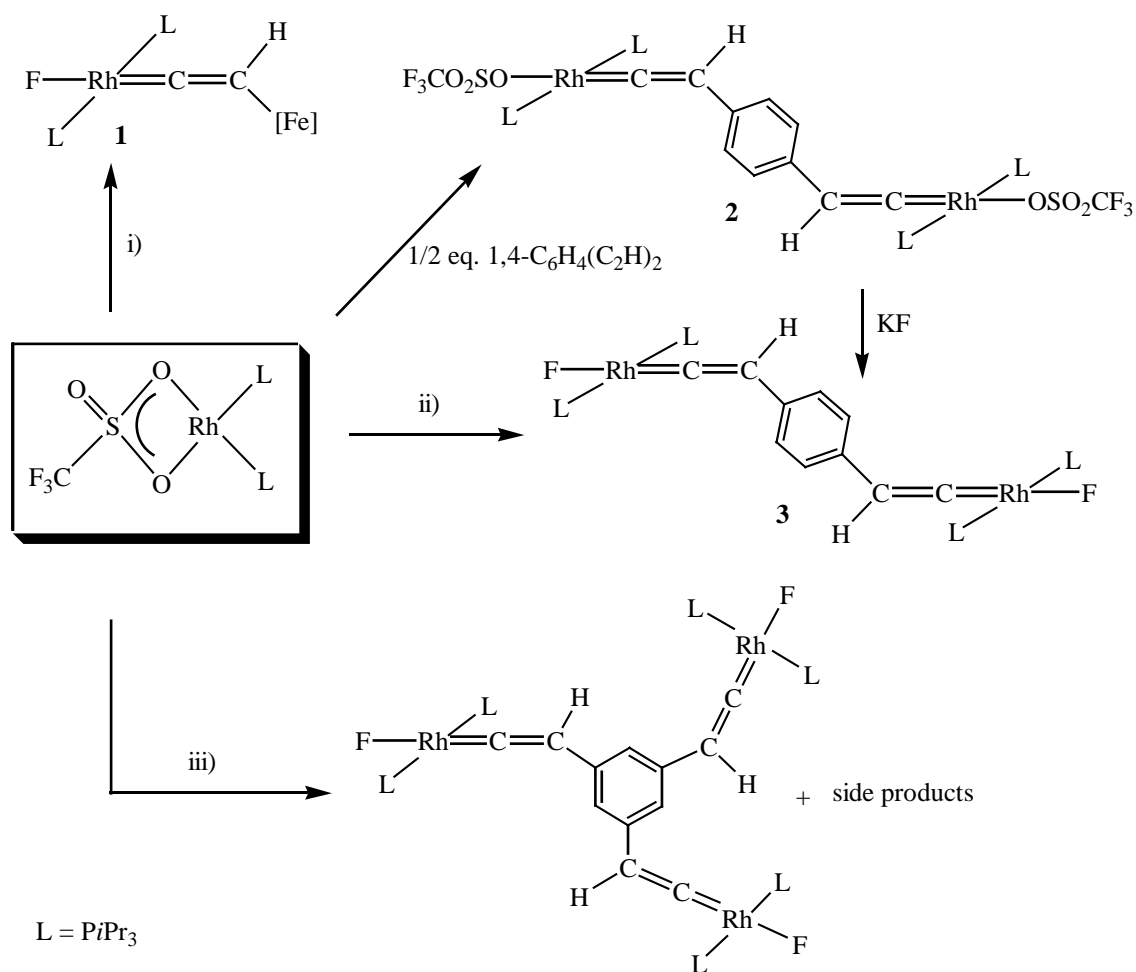


Die Untersuchung der FT-IR- und FT-Raman-Spektren dieser Komplexe zeigte, dass die $\nu(\text{Rh}=\text{C})$ -Schwingung von den Fluoro- zu den Iodo-Komplexen für die drei Reihen von Halogen-Verbindungen abnimmt. Denselben Trend beobachtet man für die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung von Vinyliden-Komplexen, während die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung von Carbonyl-Verbindungen in derselben Reihenfolge zunimmt. Überraschend folgen die $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen von Isonitril-Komplexen der unerwarteten Reihenfolge $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I} > \text{F}$. Eine mögliche Erklärung dieser besonders niedrigen $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung für den Iodo(isonitril)-Komplex ist eine sterische Hinderung zwischen den Triisopropylphosphanliganden und den Methylgruppen des 2,6-Xylylliganden, die für den Iodo-Komplex größer ist als für die anderen Halogeno-Komplexe. In den UV-Vis-Spektren beobachtet man, dass die energieärmste Bande denselben Trend für alle Verbindungen zeigt. Ihre Wellenlängen nehmen in der Reihenfolge $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu. Den größten *trans*-Einfluss beobachtet man für den Iodo-Komplex in jeder Reihe der Halogen-Verbindungen.

SUMMARY

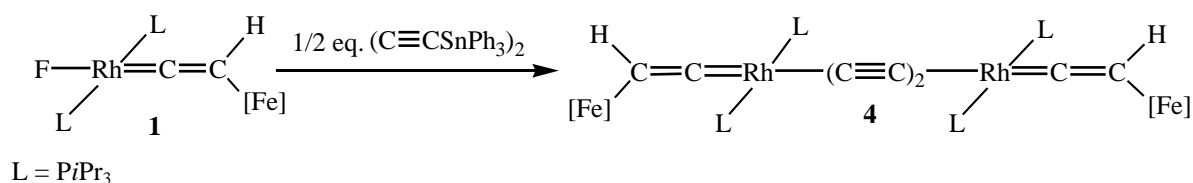
One of the aims of this thesis was the synthesis of di- and oligonuclear complexes in which the metals centers are linked through unsaturated carbon chains (double- or triple bonds). The possible π -electron delocalization (between the metal fragments) has considerable relevance for their use as nonlinear optic materials. Therefore, the synthesis and reactivity of mono- and oligonuclear hydroxo- and fluororhodium(I) and iridium(I) complexes were studied. Another aim was the study of the *trans influence* of halide ligands on square-planar rhodium(I) complexes. This is interesting in order to improve the applications of this influence.

The treatment of the starting sulfonato-rhodium(I) complex $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ first with one equivalent of $[\text{Fe}]\text{C}\equiv\text{CH}$, one half equivalent of $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ and/or one third equivalent of $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$, and then with an excess of potassium fluoride leads to the formation of the mono- and bimetallic fluoro complexes **1** and **3**. The trinuclear fluoro complex *trans*- $[\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_3\}]$ could not be isolated in pure form (it always appeared contaminated with side products). These reactions proceed through the formation of the corresponding triflato(vinylidene)rhodium(I) complexes, of which only the dinuclear triflato complex *trans*- $[\{\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ (**2**) was isolated.



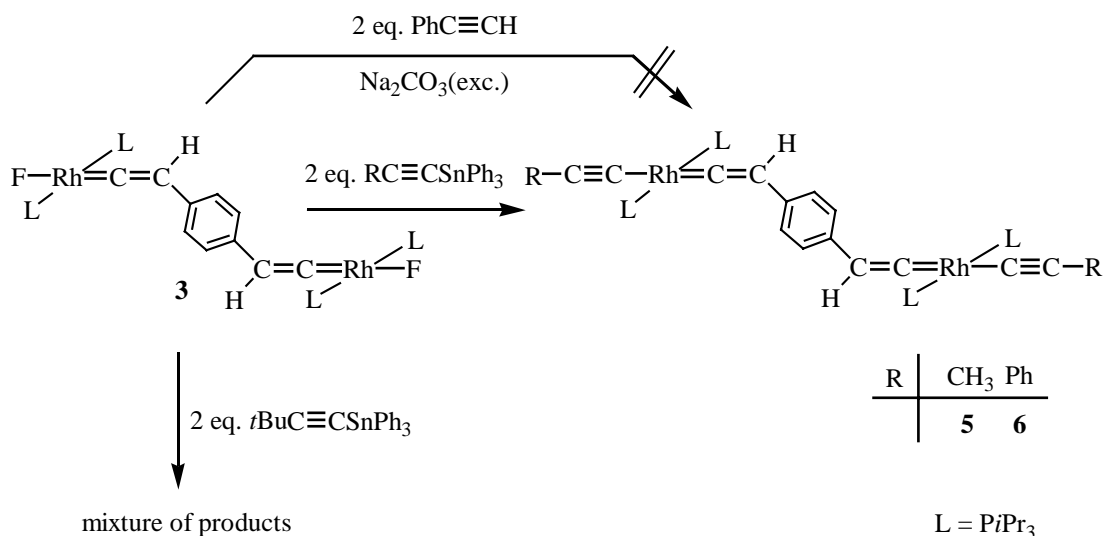
i) 1 eq. HC≡C[Fe], KF (exc.); ii) 1/2 eq. 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂, KF (exc.); iii) 1/3 eq. 1,3,5-C₆H₃(C≡CH)₃, KF (exc.).

The mononuclear vinylidene complex **1** reacts with the stannylated dialkyne Ph₃SnC≡C-C≡CSnPh₃ to afford the bimetallic alkynyl(vinylidene)rhodium(I) complex **4**.

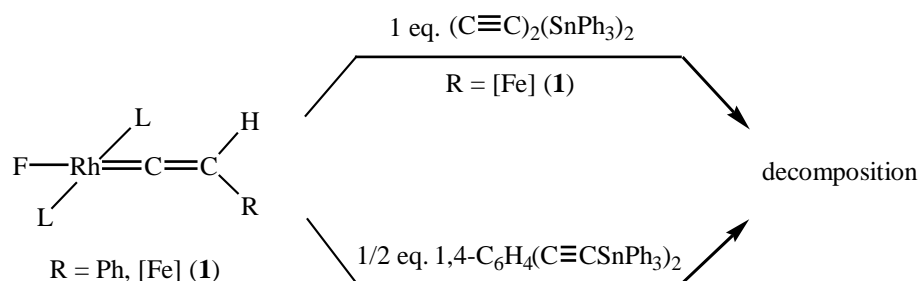


The treatment of complex **3** with stannylated alkynes like RC≡CSnPh₃ (R = Me, Ph, *t*Bu) leads to the corresponding dinuclear alkynyl(vinylidene)rhodium(I) complexes **5** and **6**. In case of the reaction of complex **3** with *tert*-butylacetylene a mixture of products is obtained. The alternative synthesis of complex **6** through the reaction of *trans*-[RhF(PiPr₃)₂]₂{μ-1,4-

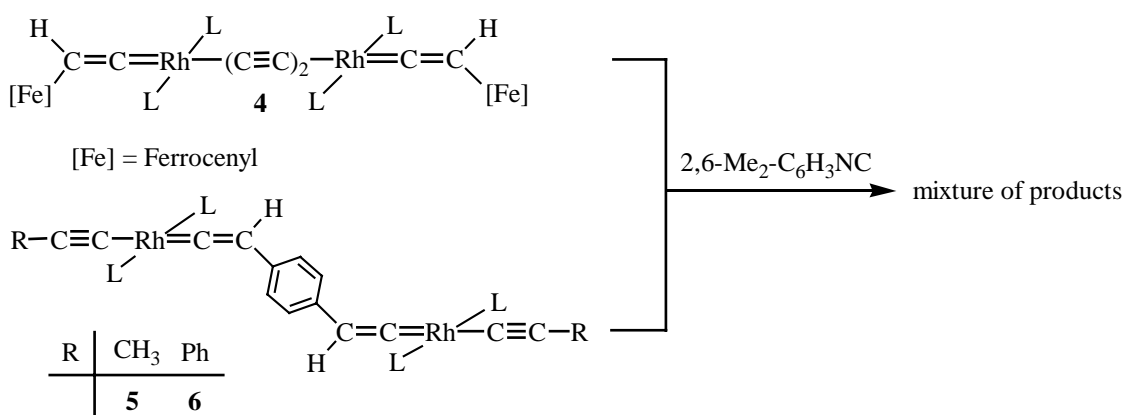
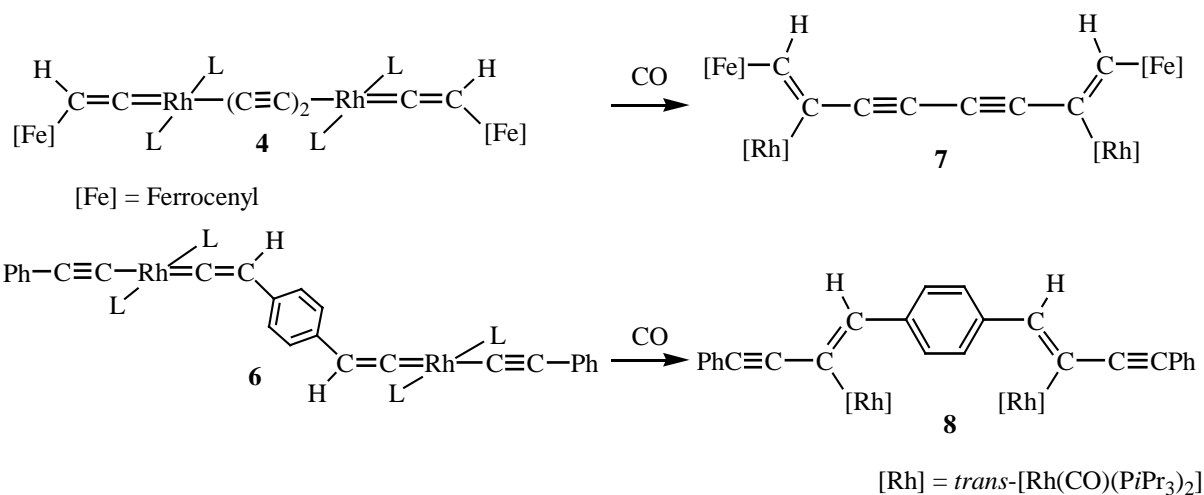
$C_6H_4(CH=C=)_2$] (**3**) with an equimolar amount of phenylacetylen in the presence of Na_2CO_3 was not successful.



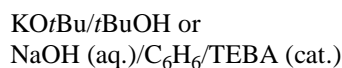
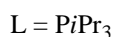
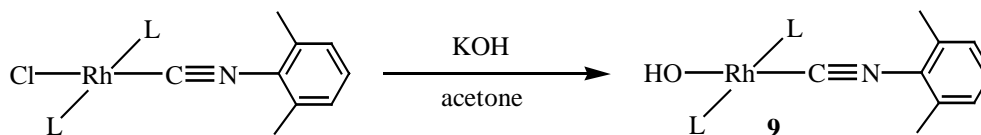
The reactions of the mononuclear fluoro rhodium(I) complexes *trans*- $[RhF(=C=CHR)(PiPr_3)_2]$ [R = Ph, [Fe] (**1**)] with equimolar amounts of $Ph_3SnC\equiv C-C\equiv CSnPh_3$ or with one half equivalent of $1,4-C_6H_4(C\equiv CSnPh_3)_2$ lead to decomposition.



While the reactions of the compounds **4** and **6** with carbon monoxide produce the complexes *trans*- $[\{Rh(CO)(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-(Z,Z)-C(=CH[Fe])(C\equiv C)_2C(=CH[Fe])\}]$ (**7**) and *trans*- $[\{Rh(CO)(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-(Z,Z)-C(C\equiv CPh)=CHC_6H_4CH=C(C\equiv CPh)\}]$ (**8**) by stereoselective intramolecular C–C coupling reaction, the treatment of **4-6** with $2,6-Me_2-C_6H_3NC$ leads to a mixture of complexes.

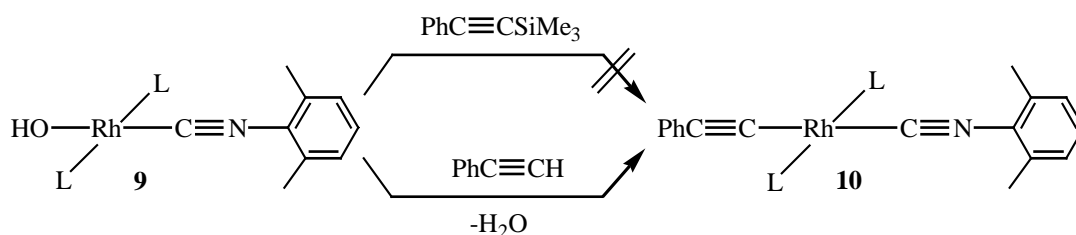


The still unknown synthesis and study of the reactivity of mono- and dinuclear alkynyl(isocyanide)rhodium(I) complexes were carried out. Thus, the new hydroxo(isocyanide) complex *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(P*i*Pr₃)₂] (**9**) was prepared. Previous attempts to synthesize this compound by the treatment of [Rh(μ-OH)(P*i*Pr₃)₂]₂ with isocyanide, which were carried out in our research group, were not successful. The reaction of *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(P*i*Pr₃)₂] with an excess of KOH in acetone leads to the hydroxo complex **9**. The same reaction with potassium *tert*-butylate in the presence of *t*BuOH or with KOH under phase-transfer catalysis does not result in the complete replacement of the chloro ligand by the hydroxo ligand.

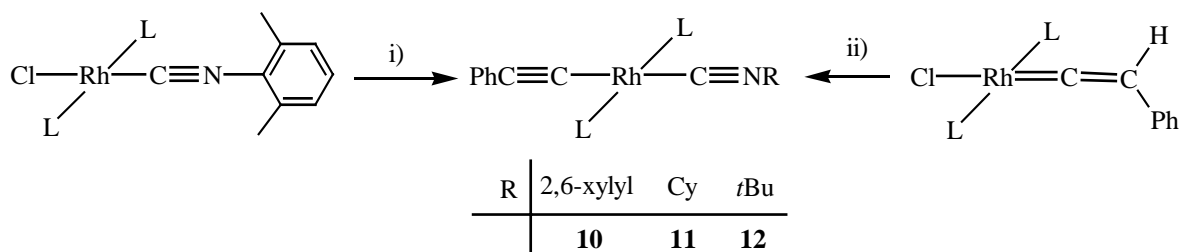


incomplete replacement

While the complex **9** does not react with $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ in benzene, the treatment of the hydroxo complex **9** with $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ leads to the alkynyl(isocyanide) complex *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**10**) by loss of water.



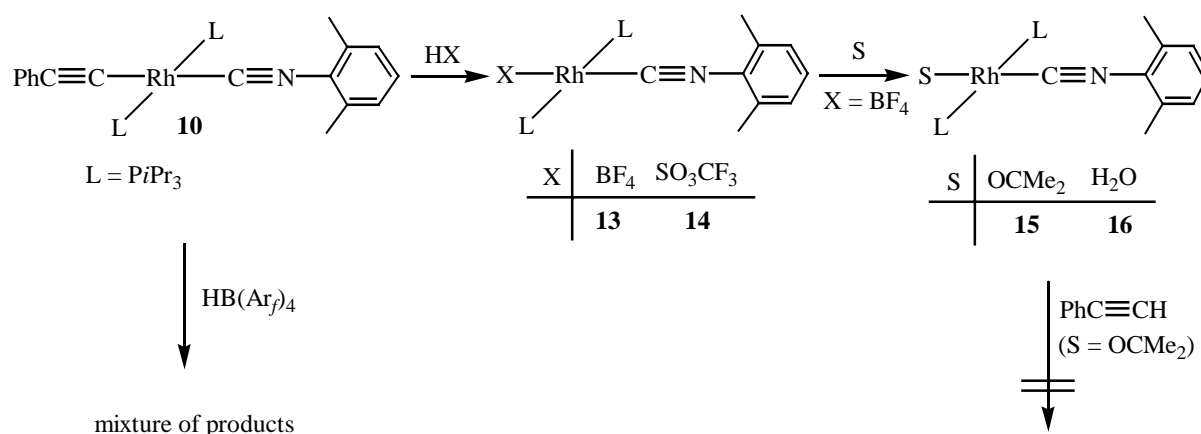
The complex **10** can be synthesized also by the reaction of *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ with $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ or by treatment of the chloro(vinylidene) complex *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ with $2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC}$ in the presence of NEt_3 . This last method was used with more basic isocyanide like $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$ and $t\text{BuNC}$ and results in better yields in the synthesis of the alkynyl(isocyanide) compound **11** and **12**.



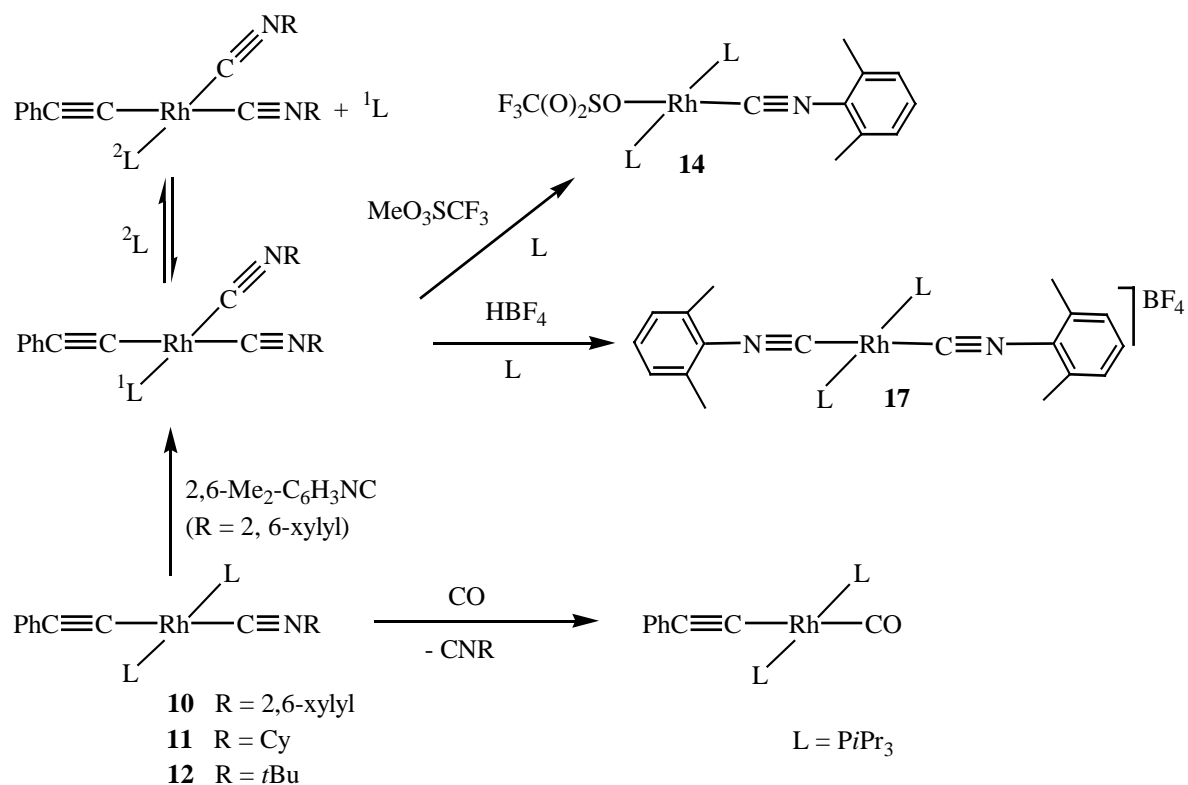
i) $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$, ii) RNC (R = 2,6-xylyl, Cy, *t*Bu)/ NEt_3 , L = $\text{P}i\text{Pr}_3$

Treatment of **10** with Brønsted acids like HBF_4 , HSO_3CF_3 and $\text{HB}(\text{Ar})_4$ leads to the formation of the complexes *trans*- $[\text{Rh}(\eta^1\text{-FBF}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**13**) and *trans*-

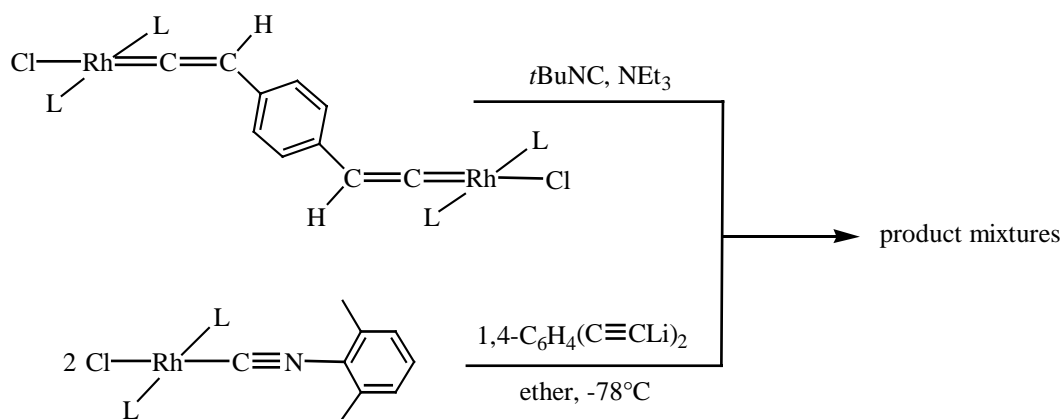
$[\text{Rh}(\eta^1\text{-OS(O)}_2\text{CF}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**14**) by the displacement of the acetylene ligand and coordination of the corresponding anion. Only in case of the reaction of complex **10** with $\text{HB}(\text{Ar}_f)_4$, it becomes a mixture of products. The compound **13** reacts with acetone and water in order to give, respectively, the cationic complexes $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**15**) and $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**16**). The complex **15** does not react with $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ even in the presence of an excess of the terminal alkyne.

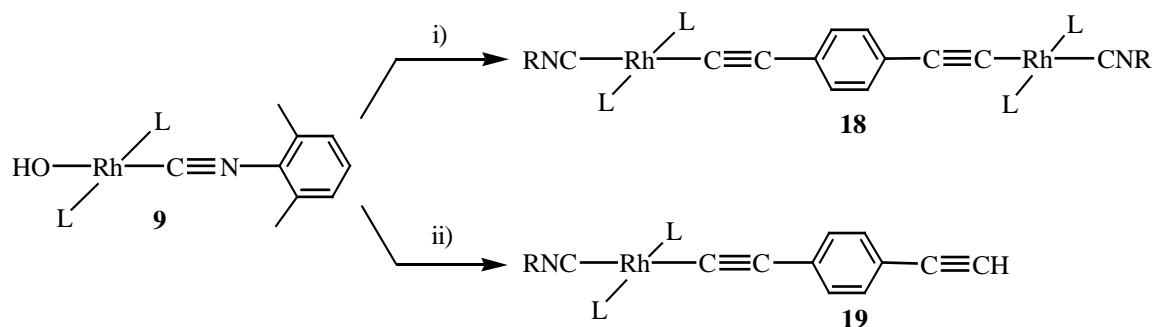


The bubbling of a slow stream of carbon monoxide through a solution of **10**, **11** or **12** in benzene results in the loss of the isocyanide ligand and the formation of $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$. However the reaction of **10** with one equivalent of 2,6-Me₂-C₆H₃NC gives the di(isocyanide) complex $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]$, which could not be isolated by removing the solvent under vacuum nor by protonating or methylating the released $\text{P}i\text{Pr}_3$. In solution, this compound undergoes an exchange process between the free and the coordinated $\text{P}i\text{Pr}_3$.



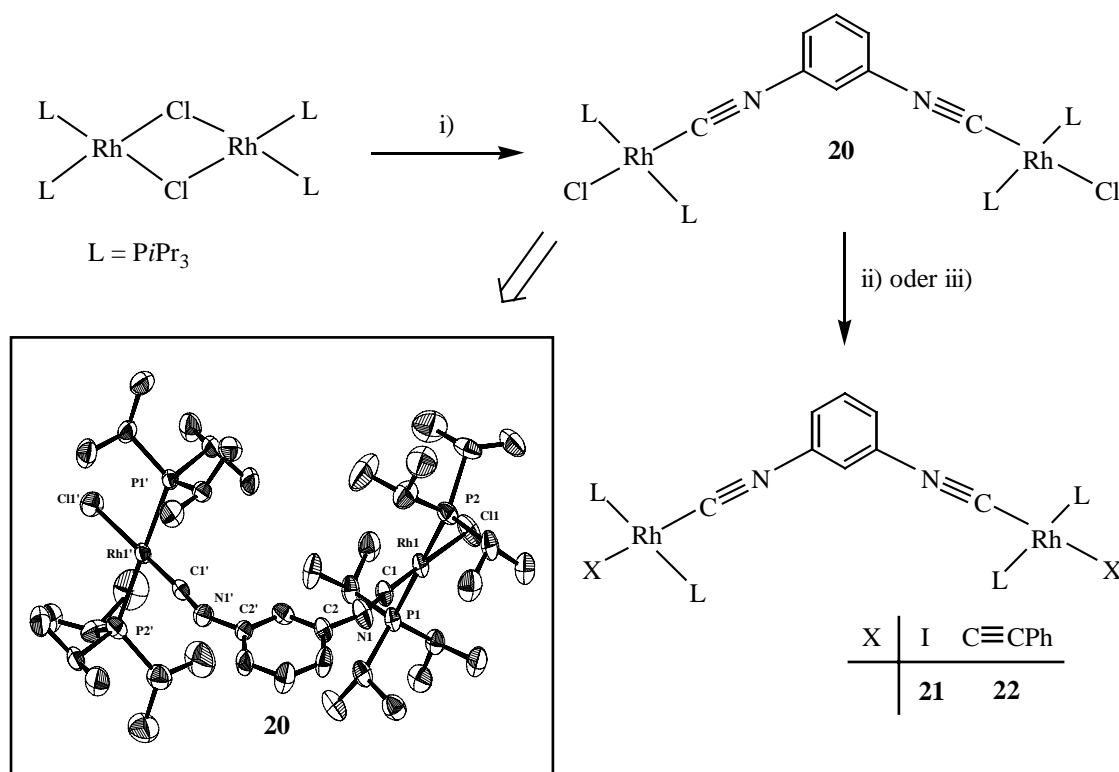
The same preparative routes were employed to synthesize dinuclear alkynyl(isocyanide)rhodium(I) complexes of the general composition *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{RNC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$]. While the reactions of *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C})_2\}$] with two equivalents of *t*BuNC in the presence of NEt₃ and *trans*-[$\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] with one half equivalent of 1,4-C₆H₄(C≡CLi)₂ lead to product mixtures, the treatment of *trans*-[$\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (**9**) with one or one half equivalent of 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂ in the presence of Na₂CO₃ affords the corresponding di- and mononuclear complexes *trans*-[$\{\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (**18**) and *trans*-[$\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (**19**).





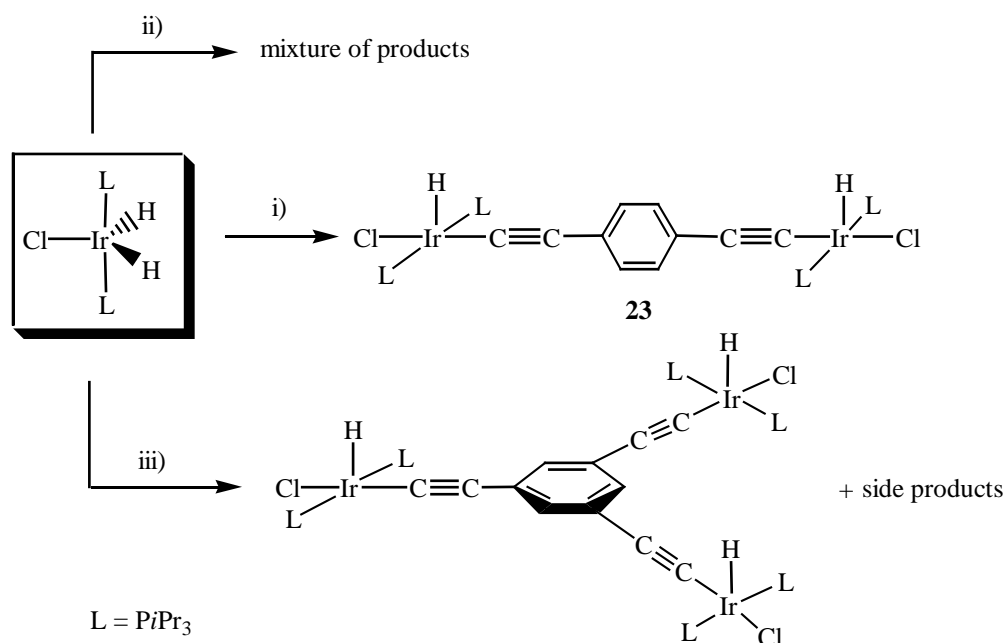
i) 1/2 eq. 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂, Na₂CO₃; ii) 1 eq. 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂, Na₂CO₃, L = PiPr₃, R = 2,6-Me₂-C₆H₃

Isocyaniddirhodium(I) complexes containing a 1,3-C₆H₄(NC)₂- bridging unit were also synthesized. The treatment of [Rh(μ-Cl)(PiPr₃)₂]₂ with an equimolar amount of 1,3-C₆H₄(NC)₂ produces the dinuclear complex *trans*-[RhCl(PiPr₃)₂]₂{μ-1,3-C₆H₄(NC)₂} (**20**), which was structurally characterized by a single crystal X-ray diffraction study. The reactions of **20** with excess NaI or PhC≡CLi lead to the compounds *trans*-[RhI(PiPr₃)₂]₂{μ-1,3-C₆H₄(NC)₂} (**21**) and *trans*-[Rh(C≡CPh)(PiPr₃)₂]₂{μ-1,3-C₆H₄(NC)₂} (**22**), respectively, which can be isolated in good yields.



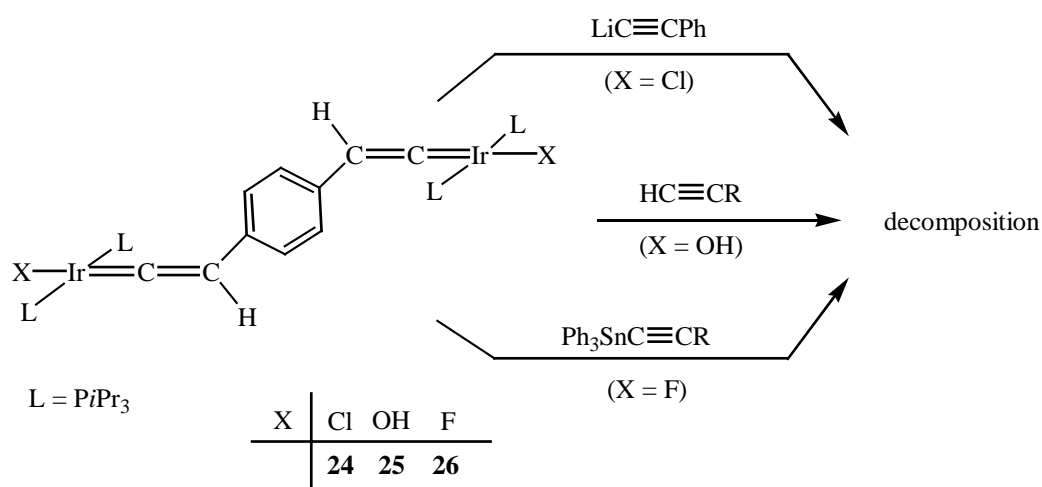
i) 1,3-C₆H₄(NC)₂, ii) NaI (exc.), iii) PhC≡CLi

The best method for the synthesis of vinylidene iridium(I) complexes is the reaction of the dihydrido compound $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ with terminal alkynes. This reaction was used to prepare di- and oligonuclear vinylidene iridium(I) complexes. The treatment of $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ with one half equivalent of $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ leads to the bimetallic hydrido(alkynyl) complex **23**. The same reaction was carried out with one third equivalent of $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ to give the trinuclear hydrido(alkynyl) complex $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{C})_3\}]$, which could not be separated from the starting compound $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ and an unidentified product. On the other hand, the treatment of $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ with one equivalent of $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ gives a mixture of products. The synthesis of the complex $[\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})]$ would be interesting in order to obtain unsymmetrical compounds. Three methods were used for the isomerization of the hydrido(alkynyl) complex **23** into the corresponding vinylidene compound. The reaction of $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (**23**) with Al_2O_3 (S, activity I) or with HBF_4 and NEt_3 leads to the vinylidene complex **24** in 74% and 35% yields, respectively. By irradiation of a solution of complex **23** with UV-light decomposition takes place.

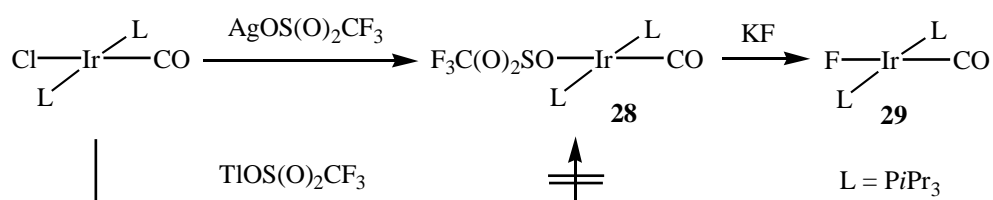


i) 1/2 eq. $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$; ii) 1 eq. $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$; iii) 1/3 eq. $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$.

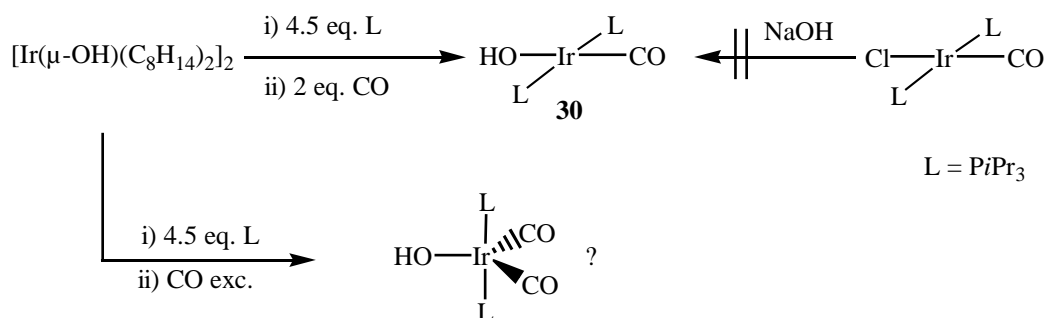
26. The reaction of the dinuclear chloro(vinylidene) complex with $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ leads to decomposition. The treatment of the hydroxo compound **25** with terminal alkynes like $\text{HC}\equiv\text{CR}$ [$\text{R} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, Ph, CO_2Et] and the reaction of the fluoro complex **26** with stannylated alkynes like $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, Ph) were also unsuccessful. In both cases the formation of the desired product was observed but it decomposes before the reaction is complete. It can be concluded, that the fluoroiridium(I) complex **26** shows a lower reactivity towards stannylated alkynes than the analogous rhodium(I) complex **3**.



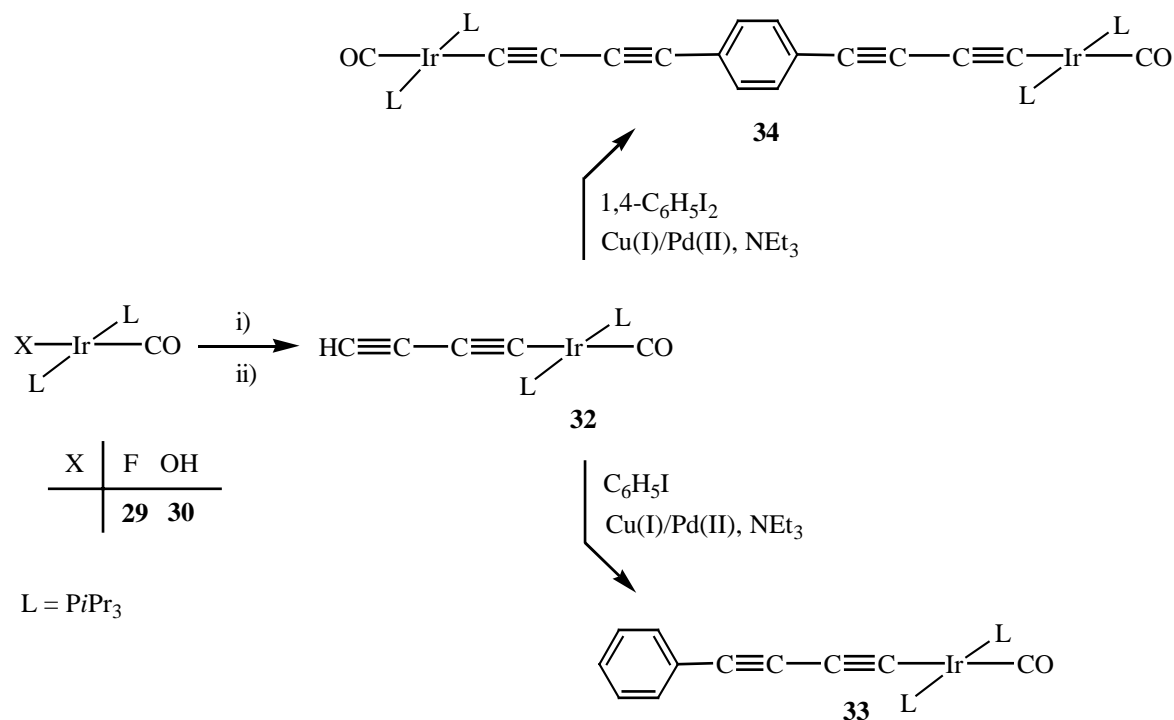
It is well-known, that carbonyl complexes of the general composition *trans*- $[\text{M}(\text{L})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{Halogen, Alkynyl}$; $\text{M} = \text{Rh, Ir}$) are very stable. Therefore, mono- and dinuclear alkynyl(carbonyl) compounds were synthesized. The synthesis of fluoro- and hydroxo(carbonyl) complexes *trans*- $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ [$\text{X} = \text{F}$ (**29**), OH (**30**)] were considered as useful precursors for the preparation of alkynyl(carbonyl) complexes. The fluoro complex was prepared by reacting the triflate complex **28** with potassium fluoride. While the treatment of *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ with silver triflate leads to the complex *trans*- $[\text{Ir}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$, this chloro(carbonyl) compound does not react with talium triflate.



The analogous hydroxo complex could not be synthesized by anion exchange of Cl^- by OH^- , but it could be prepared by treating a solution of the dimeric complex $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$ with an equimolar amount of CO. The reaction with excess carbon monoxide leads probably to the formation of the five-coordinate dicarbonyliridium compound $[\text{Ir}(\text{OH})(\text{CO})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$.



The hydroxo- and fluoro complexes *trans*- $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ [$\text{X} = \text{F}$ (**29**), OH (**30**)] react selectively with $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ in order to give the diinyl complex *trans*- $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**31**). Starting from **31**, the butandiinyl complex *trans*- $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**32**) was obtained via hydrolysis of the Si-C bond. The mono- and dinuclear complexes *trans*- $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**33**) and *trans*- $[\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-1,4-C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C})]$ (**34**) were synthesized by treatment of one equivalent of $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ and one half equivalent of 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$ in the presence of catalytic amounts of CuI and $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and an excess of NEt_3 .

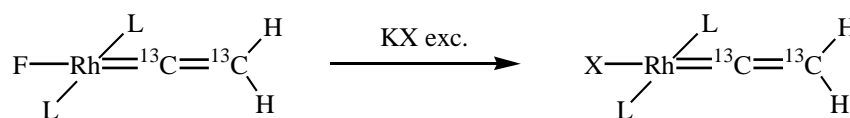


X	F	OH
	29	30

L = PiPr₃

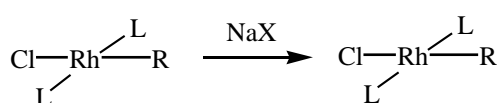
i) Ph₃SnC≡C–C≡CSiMe₃, ii) MeOH/THF (1:1), K₂CO₃

The *trans*-influence of the halide ligands on square-planar rhodium(I) of the general composition *trans*-[RhX(L)(PiPr₃)₂] (L = CO, =¹³C=¹³CH₂, 2,6-Me₂-C₆H₃NC) was studied. Starting from *trans*-[RhF(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] and *trans*-[RhCl(L)(PiPr₃)₂] (L = CO, 2,6-Me₂-C₆H₃NC), the compounds *trans*-[RhX(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] [X = Cl (**35**), Br (**36**), I (**37**)], *trans*-[RhX(CO)(PiPr₃)₂] [X = Br (**38**), I (**39**)] und *trans*-[RhX(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] [X = Br (**40**), I (**41**)] were prepared by reaction with the corresponding alkali halide.



L = PiPr₃

X	Cl	Br	I
	35	36	37



L = PiPr₃

	X	R
38	Br	CO
39	I	CO
40	Br	2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC
41	I	2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ NC

Vibrational spectroscopic studies of these vinylidene, carbonyl and isocyanide rhodium(I) complexes show that the $\nu(\text{Rh}=\text{C})$ stretching modes decrease from the fluoro to the iodo complex. The same trend for the $\nu(\text{C}=\text{C})$ stretching mode of the vinylidene complexes was observed, while the $\nu(\text{CO})$ mode of the carbonyl compounds increases in the same direction. Surprisingly, the $\nu(\text{CN})$ stretching mode in the isocyanide complexes decreases in the following order $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I} > \text{F}$. The particularly low $\nu(\text{CN})$ stretching mode observed in the iodo(isocyanide) complex could be explained by steric interactions between the triisopropylphosphine ligands and the methyl groups of the 2,6-xyllyl residue. The lowest energy absorption maxima show the same trend in the UV/visible spectra of these complexes with wavelengths increasing in the order $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. The strongest *trans influence* was found for the iodo complex of each group of halide complexes.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden in *Schlenkrohrtechnik*^[88] unter nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P₄O₁₀ und Silicagel) durchgeführt. Die verwendeten *Lösungsmittel* wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Inertgasatmosphäre gereinigt und aufbewahrt.^[89]

Zur *chromatographischen Trennung und Reinigung* wurde als stationäre Phase ausschließlich Aluminiumoxid der Firmen *Aldrich* und *Woelm Pharma* (neutral oder sauer; Aktivitätsstufen I-V; Säulendurchmesser: 2-3 cm; die ungefähre Säulenhöhe ist den jeweiligen Versuchsbedingungen zu entnehmen) verwendet.

Bestrahlungen wurden mit einer UV-Lampe (450 W) der Firma *ORIEL* durchgeführt.

Analytische Methoden

Die *Elementaranalysen* wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durch Verbrennungsanalyse (C, H, N, S) bzw. durch Atomabsorption (Rhodium) von den Analytischen Laboratorien, Industriepark Kaiserau, Lindlar durchgeführt. Die analytischen Daten der Elemente einer Verbindung werden in Gewichtsprozent angegeben.

Die Bestimmung der *Schmelz-* und *Zersetzungspunkte* erfolgte durch eine Differential-Thermoanalyse mit einem Thermoanalyzer *Du Pont 990*.

Die *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse* der Verbindung **20** wurde an einem *IPDS* der Firma *Stoe* (Wellenlänge 71.073 pm) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt und mit Hilfe des Programmpakets „SHELXS, Program for Structure Determination“^[90] und „SHELXL, Program for Crystal Structure Refinement“^[91] gelöst und verfeinert.

Spektroskopische Methoden

Die *Kernresonanzspektren* wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

- *Bruker AC 200* (200 MHz, Kern ¹H; 188.3 MHz, Kern ¹⁹F; 81.0 MHz, Kern ³¹P; 50.3 MHz, Kern ¹³C),
- *Bruker AMX 400* (400 MHz, Kern ¹H; 376.6 MHz, Kern ¹⁹F; 162.0 MHz, Kern ³¹P; 100.6 MHz, Kern ¹³C).

Die Messtemperatur betrug, soweit nicht anders angegeben, 298 K. Alle im folgenden aufgeführten ¹⁹F-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren sind, soweit nicht anders angegeben, protonen-breitband-entkoppelt. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf TMS (¹H, ¹³C, ¹⁹Si), 85 % H₃PO₄ (³¹P) bzw. CFCl₃ (¹⁹F). Dabei werden im ¹H-NMR-Spektrum die Restprotonensignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel (C₆D₆ 7.15 ppm, CD₂Cl₂ 5.32 ppm, d₈-Toluol 2.10 ppm, d₈-THF 3.6, d₆-Aceton 2.04 ppm) und im ¹³C-NMR-Spektrum die Signale der deuterierten Lösungsmitteln (C₆D₆ 128.0 ppm, CD₂Cl₂ 53.7 ppm, d₈-Toluol 20.4 ppm, d₈-THF 67.4, d₆-Aceton 29.8 ppm) als Referenz verwendet. Methylen- und Methin-Resonanzen sowie die Signale quartärer Kohlenstoffatomen sind in den ¹³C-NMR-Spektren durch DEPT-Messungen nachgewiesen.

Zur Bezeichnung der Signalformen werden folgende Abkürzungen verwendet:

- | | |
|---------------------------|----------------|
| s = Singulett | d = Dublett |
| t = Triplet | q = Quartett |
| v = virtuelles Spinsystem | m = Multiplett |
| br = breites Signal | |

Die virtuelle Kopplungskonstante N wird beschrieben durch: $N = {}^3J(\text{PH}) + {}^5J(\text{PH})$ im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bzw. $N = {}^1J(\text{PC}) + {}^3J(\text{PC})$ im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

Infrarotspektren wurden mit einem *Bruker Vector 22 FT-IR-Spectrophotometer* in Nujol oder KBr vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in cm^{-1} angegeben.

Zur Bezeichnung der Intensitätsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = stark	m = mittel
w = schwach	vs = sehr stark
vw = sehr schwach	br = breites Signal

Massenspektrometrische Untersuchungen (EI- bzw. FAB-MS) wurden an einem *Varian CH7 MAT* oder einem *Finnigan 90 MAT* Massenspektrometer (Elektronenenergie 70 eV) am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Die angegebenen m/z -Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. I_r steht für die relative Intensität und wird in Prozent angegeben.

UV/Vis-Spektren wurden mit einem *Hewlett-Packard 8425A* Diode Array Spectrophotometer am Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg aufgezeichnet.

Ausgangsverbindungen

Die nicht explizit aufgeführten Reagenzien waren zum Teil Handelsprodukte der Firmen *ABCR*, *Fluka*, *Aldrich* und *Merck*. Weitere Ausgangsmaterialien wurden freundlicherweise von Mitgliedern der Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt.

Die Darstellung von PtPr_3 erfolgte in Anlehnung an eine Patentvorschrift,^[92] die im eigenen Arbeitskreis weiterentwickelt worden ist. Die genaue Synthesevorschrift kann der Dissertation von A. Höhn (Universität Würzburg, 1986) entnommen werden.

Die Verbindungen $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$,^[93] $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PiPr}_3)_2]_2$,^[19d, 26b-d] *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=C=C(H)Ph})(\text{PiPr}_3)_2]$,^[18a, 94] *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$,^[26a] $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$,^[95] *trans*- $[\text{Rh}(\eta^1\text{-OS(O)}_2\text{CF}_3)(\text{=C=CHPh})(\text{PiPr}_3)_2]$,^[24] *trans*- $[\text{RhF}(\text{=C=CHPh})(\text{PiPr}_3)_2]$,^[24] *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$,^[25a] *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{PiPr}_3)_2]$,^[42] *trans*- $[\{\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH=C=})_2\}]$,^[19c] *trans*- $[\text{RhF}(\text{=}^{13}\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$,^[79] $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$,^[96] $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2]$,^[26b, 60] $[\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$,^[67] *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$,^[97] $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$, $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$,^[98] $\text{PhC}\equiv\text{CSnPh}_3$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$,^[99] $\text{Ph}_3\text{SnC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSnPh}_3$,^[100] $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3)_2$,^[101] $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSnPh}_3$,^[102] $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{N}\equiv\text{C})_2$ ^[103] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})\text{Fe}]$ ^[104] wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von *trans*- $[\text{RhF}(\text{=C=CH[Fe]})(\text{PiPr}_3)_2]$, [Fe] = Ferrocenyl (1)

Eine Lösung von 423 mg (0.74 mmol) $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ in 15 ml Aceton wird bei -78°C mit 155 mg (0.74 mmol) Ethynylferrocen versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung 12 h gerührt, anschließend mit 86 mg (1.5 mmol) KF versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Man beobachtet eine langsame Farbänderung von Schwarz nach Violett. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird auf 2 ml eingengt und bei -60°C gelagert. Hierbei bildet sich ein violetter kristalliner Feststoff, der nach Dekantieren des Lösungsmittels dreimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 351 mg (73%)

Schmelzpunkt: 64°C (Zers.)

C ₃₀ H ₅₂ FFeP ₂ Rh (652.4)	Ber.	C 55.23	H 8.03
	Gef.	C 55.14	H 8.03

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1645$, $\nu(\text{F}-\text{Rh}) = 468 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 4.02$ (s, 5 H, C₅H₅), 3.99 und 3.97 (je m, je 2 H, C₅H₄), 2.55 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.34 (dvt, $N = 13.3 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃), 1.18 [m, 1 H, =CH(Fe)].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 104.9$ (m, Rh=C=C), 73.1 [s, *ipso*-C₅H₄(Fe)], 69.3 (s, C₅H₅), 67.3 und 66.0 [je s, C₅H₄(Fe)], 23.5 (vt, $N = 9.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.5 (s, PCHCH₃).

Das Signal für Rh=C=C konnte nicht beobachtet werden.

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 376.6 MHz): $\delta = -218.1$ [s (br)].

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 45.7$ [dd, $J(\text{RhP}) = 144.1 \text{ Hz}$, $J(\text{FP}) = 18.1 \text{ Hz}$].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 408, 553 \text{ nm}$.

2. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (2)

Zu einer Lösung von 245 mg (0.43 mmol) $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ in 10 ml Aceton werden bei -78°C 27 mg (0.21 mmol) 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂ gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur lässt man die Reaktionslösung 12 h rühren. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 3 ml Pentan umkristallisiert. Das dunkelviolette Pulver wird von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 464 mg (85%)

C ₄₈ F ₆ H ₉₀ O ₆ P ₄ Rh ₂ S ₂ (1270.6)	Ber.	C 45.37	H 7.14	S 5.03
	Gef.	C 44.95	H 7.34	S 4.80

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1621 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (d₆-Aceton, 400 MHz): $\delta = 7.05$ (s, 4 H, C₆H₄), 2.52 (m, 12 H, PCHCH₃), 1.38 [dvt, $N = 13.5 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$, 72 H, PCHCH₃]. Das Signal für Rh=C=CH konnte nicht lokalisiert werden.

¹³C-NMR (d₆-Aceton, 100.6 MHz): δ = 304.9 [d, *J*(RhC) = 64.5 Hz, Rh=C], 126.5 (s, C₆H₄), 121.7 [q, *J*(FC) = 322.0 Hz, CF₃], 121.5 (s, *ipso*-C₆H₄), 112.6 [dt, *J*(RhC) = 17.6 Hz, *J*(PC) = 4.0 Hz, Rh=C=C], 24.3 (vt, *N* = 10.2 Hz, PCHCH₃), 20.0 (s, PCHCH₃).

¹⁹F-NMR (d₆-Aceton, 376.6 MHz): δ = - 78.6 (s, CF₃).

³¹P-NMR (d₆-Aceton, 162.0 MHz): δ = 42.8 [d, *J*(RhP) = 134.6 Hz].

3. Darstellung von *trans*-[$\{\text{RhF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (3)

Zu einer Lösung von 109 mg (0.08 mmol) *trans*-[$\{\text{Rh}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (2) in 10 ml Aceton werden 23 mg (0.34 mmol) KF gegeben. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei man eine Farbänderung von Schwarz nach Violett beobachtet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 40 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und auf -78°C abgekühlt. Nach 16 Stunden erhält man ein violettes Pulver nach Filtration bei -70°C, das zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 51 mg (58%)

Schmelzpunkt: 60°C (Zers.)

C₄₆F₂H₉₀P₄Rh₂ (1010.8)

Ber. C 54.65 H 8.97

Gef. C 54.38 H 9.24

IR (Nujol): ν(C=C) = 1619 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 7.13 (s, 4 H, C₆H₄), 2.48 (m, 12 H, PCHCH₃), 1.70 [s (br), 2 H, Rh=C=CH], 1.30 [dvt, *N* = 13.5 Hz, *J*(HH) = 6.8 Hz, 72 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 124.9 (s, C₆H₄), 121.9 (s, *ipso*-C₆H₄), 112.2 [s (br), Rh=C=C], 23.3 (vt, *N* = 9.3 Hz, PCHCH₃), 20.2 (s, PCHCH₃). Das Signal für Rh=C=C wird nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 376.6 MHz): δ = - 215.5 [s (br)].

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): δ = 45.5 [dd, *J*(RhP) = 144.1 Hz, *J*(FP) = 11.9 Hz].

MS-FAB: m/z (I_r) = 1011 (0.03) [M^+], 814 (0.04) [$M^+ - 2F - 2P_iPr_3$]; Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol.

UV-Vis (Hexan): λ_{max} = 398, 554 nm.

4. Darstellung von *trans*-[$\{Rh(=C=CH[Fe])(P_iPr_3)_2\}_2(\mu-C\equiv C-C\equiv C)$] (4)

Eine Lösung von 130 mg (0.20 mmol) *trans*-[$RhF(=C=CH[Fe])(P_iPr_3)_2$] (1) in 12 ml Pentan wird bei $-30^\circ C$ mit 74 mg (0.10 mmol) $Ph_3SnC\equiv C-C\equiv CSnPh_3$ versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung 1.5 h gerührt. Hierbei beobachtet man einen Farbumschlag von Violett nach Grün. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in 3 ml Aceton gelöst und die Lösung 15 h auf $-60^\circ C$ gekühlt. Dabei kristallisiert ein grüner Feststoff, der nach Dekantieren des Lösungsmittels dreimal mit je 2 ml kaltem Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 66 mg (48%)

Schmelzpunkt: $38^\circ C$ (Zers.)

$C_{64}H_{104}P_4Fe_2Rh_2$ (1314.7)

Ber. C 58.46 H 7.97

Gef. C 58.15 H 7.65

IR (Nujol): $\nu(C=C)$ = 1628 cm^{-1} .

1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ = 4.34 (s, 10 H, C_5H_5), 4.25 und 4.20 (je m, 8 H, C_5H_4), 3.05 (m, 12 H, $PCHCH_3$), 1.65 [dvt, N = 13.5 Hz, $J(HH)$ = 6.4 Hz, 72 H, $PCHCH_3$], 1.18 [m, 2 H, $=CH(Fe)$].

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ = 309.9 [dt, $J(RhC)$ = 48.0 Hz, $J(PC)$ = 16.4 Hz, $Rh=C$], 123.9 [dt, $J(RhC)$ = 39.2 Hz, $J(PC)$ = 21.5 Hz, $Rh-C\equiv C$], 108.6 [dt, $J(RhC)$ = 11.4 Hz, $J(PC)$ = 6.3 Hz, $Rh=C=CH$], 71.8 (s, *ipso*- C_5H_4), 69.1 (s, C_5H_5), 67.3 und 66.1 (je s, C_5H_4), 25.5 (vt, N = 11.4 Hz, $PCHCH_3$), 20.8 (s, $PCHCH_3$). Das Signal für $Rh-C\equiv C$ konnte nicht beobachtet werden.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ = 47.8 [d, $J(RhP)$ = 137.4 Hz].

UV-Vis (Hexan): λ_{max} = 637, 421 nm.

5. Versuch zur Darstellung von *trans*-[Rh(=C=CH[Fe])(C≡C–C≡CSnPh₃)(PiPr₃)₂]

In einem NMR-Rohr werden 26 mg (0.04 mmol) *trans*-[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂] (**1**) in 0.5 ml C₆D₆ bei Raumtemperatur mit 29 mg (0.04 mmol) Ph₃SnC≡C–C≡CSnPh₃ versetzt. Man beobachtet eine Farbänderung von Violett nach Grün. Die ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung deutet auf das Vorliegen eines Produktgemisches, in dem man drei Dubletts bei δ = 48.1 [J(RhP) = 137.4 Hz], 47.9 [J(RhP) = 134.0 Hz] und 37.6 [J(RhP) = 97.8 Hz] im Verhältnis 1:3:2 findet. Das erste Dublett entspricht der disubstituierten Verbindung **4**. Bei dem zweiten handelt es sich wahrscheinlich um den gewünschten Komplex *trans*-[Rh(=C=CH[Fe])(C≡C–C≡CSnPh₃)(PiPr₃)₂], während das dritte nicht identifiziert werden konnte. Eine Untersuchung der Reaktionslösung zeigt, dass ca. 0.5 h später das Dublett bei δ = 47.9 verschwunden ist und neue Signale erscheinen, die nicht identifiziert werden konnten. Das heißt, dass der gewünschte Komplex unter den gewählten Bedingungen nicht stabil ist.

6. Versuche zur Darstellung von *trans*-[{Rh(=C=CHR)(PiPr₃)₂]₂{μ-1,4-C₆H₄(C≡C)₂}], R = Ph, Ferrocenyl

a) Eine Lösung von 185 mg (0.28 mmol) *trans*-[RhF(=C=CH[Fe])(PiPr₃)₂] (**1**) in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml Pentan und 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 115 mg (0.14 mmol) 1,4-C₆H₄(C≡CSnPh₃)₂ versetzt.

b) Eine Lösung von 102 mg (0.19 mmol) *trans*-[RhF(=C=CHPh)(PiPr₃)₂] in 15 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 77 mg (0.09 mmol) 1,4-C₆H₄(C≡CSnPh₃)₂ versetzt.

In beiden Fällen findet eine sehr langsame Reaktion statt, die zu nicht identifizierten Zersetzungsprodukten führt. Auch eine Erhöhung der Temperatur auf 55°C führt nicht zum gewünschten Ergebnis.

7. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (5)

Eine Lösung von 189 mg (0.19 mmol) *trans*-[$\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**3**) in 15 ml Pentan wird bei -30°C mit 145 mg (0.38 mmol) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ versetzt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung 2.5 h gerührt. Hierbei tritt eine Farbänderung von Violett nach Grün ein. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 3 ml Aceton gelöst und die Lösung auf -65°C abgekühlt. Nach 15 h erhält man einen grünen kristallinen Niederschlag. Die Mutterlauge wird dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 2 ml Aceton in der Kälte gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 169 mg (64%)

Schmelzpunkt: 40°C (Zers.)

$\text{C}_{52}\text{H}_{96}\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1050.9)

Ber. C 59.42 H 9.21

Gef. C 59.26 H 8.91

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1618 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.19$ [s (br), 4 H, C_6H_4], 2.75 (m, 12 H, PCHCH_3), 2.18 [t, $J(\text{PH}) = 2.0$ Hz, 6 H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$], 1.51 [t, $J(\text{PH}) = 3.5$ Hz, 2 H, $\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}$], 1.39 [dvt, $N = 13.5$ Hz, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 72 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 289.7$ [dt, $J(\text{RhC}) = 48.5$ Hz, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$], 131.5 [d, $J(\text{RhC}) = 10.1$ Hz, $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{C}$], 125.8 (s, *ortho*- C_6H_4), 121.1 (s, *ipso*- C_6H_4), 115.9 [dt, $J(\text{RhC}) = 11.1$ Hz, $J(\text{PC}) = 5.1$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}$], 109.9 [dt, $J(\text{RhC}) = 37.6$ Hz, $J(\text{PC}) = 18.3$ Hz, $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{C}$], 25.7 (vt, $N = 10.2$ Hz, PCHCH_3), 20.7 (s, PCHCH_3), 16.7 [d, $J(\text{RhC}) = 3.0$ Hz, $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 47.3$ [d, $J(\text{RhP}) = 137.3$ Hz].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 456, 614 \text{ nm}$.

8. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (6)

Eine Lösung von 152 mg (0.15 mmol) *trans*-[$\{\text{RhF}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**3**) in 20 ml Pentan wird bei -30°C mit 136 mg (0.30 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CSnPh}_3$ versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung 3 h gerührt. Man beobachtet einem Farbumschlag von Violett nach Grün. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert, das Filtrat im Vakuum auf 2 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Nach 15 h wird das erhaltene grüne Pulver vom Solvens getrennt, zweimal mit je 2 ml Pentan in der Kälte gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 166 mg (94%)

Schmelzpunkt: 54°C (Zers.)

$\text{C}_{62}\text{H}_{100}\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1174.9)

Ber. C 63.37 H 8.58

Gef. C 63.34 H 8.91

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2073$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1632$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.42$ [dd, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, $J(\text{HH}) = 2.0$ Hz, 4 H, *ortho*-H von C_6H_5], 7.17 (s, 4 H, C_6H_4), 7.13 [t, $J(\text{HH}) = J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 4 H, *meta*-H von C_6H_5], 6.93 [tt, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, $J(\text{HH}) = 2.0$ Hz, 2 H, *para*-H von C_6H_5], 2.74 (m, 12 H, PCHCH_3), 1.58 [t, $J(\text{PH}) = 3.5$ Hz, 2 H, $\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}$], 1.36 [dvt, $N = 13.8$ Hz, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 72 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 313.0$ [dt, $J(\text{RhC}) = 49.3$ Hz, $J(\text{PC}) = 15.2$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}$], 135.9 [d, $J(\text{RhC}) = 8.8$ Hz, $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{C}$], 128.9, 127.1, 124.0 (jeweils s, C_6H_5), 127.9 (s, *ipso*- C_6H_5), 125.4 [dt, $J(\text{RhC}) = 55.6$ Hz, $J(\text{PC}) = 17.7$ Hz, $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{C}$], 124.7 (s, C_6H_4), 119.8 (s, *ipso*- C_6H_4), 114.5 [dt, $J(\text{RhC}) = 17.7$ Hz, $J(\text{PC}) = 5.0$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}=\text{C}$], 24.5 (vt, $N = 10.1$ Hz, PCHCH_3), 19.4 (s, PCHCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 47.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 135.6$ Hz].

MS-FAB: m/z (I_r) = 1074 (0.04) [M^+], 812 (0.18) [$\text{M}^+ - 2\text{PiPr}_3 - 2\text{PhC}\equiv\text{C}$]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 450, 620$ nm.

9. Umsetzung von $trans\text{-}[\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ (3) mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ im Gegenwart von Na_2CO_3

In einem NMR-Rohr werden 30 mg (0.03 mmol) $trans\text{-}[\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ (3) in 0.5 ml C_6D_6 gelöst, die Lösung wird mit 6.65 μl (0.06 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ in Gegenwart von Na_2CO_3 bei -60°C versetzt. Sofort beobachtet man eine Farbänderung von Violett nach Grün.

Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, dass die Lösung keine definierte metallorganische Komponente enthält.

10. Umsetzung von $trans\text{-}[\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ (3) mit $t\text{BuC}\equiv\text{CSnPh}_3$

Analog zu Experiment 8 und 9 wird eine Lösung von 115 mg (0.11 mmol) $trans\text{-}[\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}]$ (3) in 15 ml Pentan bei -50°C mit 95 mg (0.23 mmol) $t\text{BuC}\equiv\text{CSnPh}_3$ versetzt. ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigen, dass man nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur ein Reaktionsgemisch erhält, das neben Edukt aus Zersetzungsprodukten des erwünschten Produktes besteht.

11. Darstellung von $trans\text{-}[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}(\text{Z},\text{Z})\text{-C}(\text{=CH}[\text{Fe}])(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(\text{=CH}[\text{Fe}])\}]$ (7)

In eine Lösung von 239 mg (0.18 mmol) $trans\text{-}[\{\text{Rh}(\text{=C}=\text{CH}[\text{Fe}])(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C}\text{-C}\equiv\text{C})]$ (4) in 15 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 30 s lang CO eingeleitet. Dabei beobachtet man eine Farbänderung von Grün nach Orange. Die Reaktionslösung wird noch 5 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus 1 ml Toluol/5 ml Pentan umkristallisiert. Der orangefarbene Feststoff wird von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 194 mg (78%)

Schmelzpunkt: 96°C (Zers.)

$C_{66}H_{104}P_4Rh_2Fe_2O_2$ (1370.6)	Ber.	C 57.81	H 7.60	Rh 15.02
	Gef.	C 58.18	H 7.32	Rh 14.96

IR (Nujol): $\nu(C\equiv C) = 2065$, $\nu(CO) = 1939$ cm^{-1} .

1H -NMR (d_8 -Toluol, 200 MHz): $\delta = 7.55$ [s (br), 2 H, Rh-C=CH], 4.84 (m, 4 H, C_5H_4), 4.09 (s, 10 H, C_5H_5), 4.05 (m, 4 H, C_5H_4), 2.4 (m, 12 H, PCHCH₃), 1.37 [dvt, $N = 13.5$ Hz, $J(HH) = 6.9$ Hz, 36 H, PCHCH₃], 1.24 [dvt, $N = 13.1$, $J(HH) = 6.6$ Hz, 36 H, PCHCH₃].

^{31}P -NMR (d_8 -Toluol, 81.0 MHz): $\delta = 43.0$ [d, $J(RhP) = 139.9$ Hz].

MS-FAB: m/z (I_r) = 1370 (0.01) [M^+]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{max} = 347, 383, 448$ nm.

12. Umsetzung von *trans*-[$\{Rh(=C=CH[Fe])(PiPr_3)_2\}_2(\mu-C\equiv C-C\equiv C)$] (**4**) mit 2,6-Me₂-C₆H₃NC

Eine Lösung von 112 mg (0.08 mmol) *trans*-[$\{Rh(=C=CH[Fe])(PiPr_3)_2\}_2(\mu-C\equiv C-C\equiv C)$] (**4**) in 15 ml Pentan wird bei $-78^\circ C$ mit 21 mg (0.16 mmol) 2,6-Me₂-C₆H₃NC versetzt. Dabei beobachtet man eine Farbänderung von Grün nach Orange. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, 15 Minuten gerührt, wonach das Solvens im Vakuum entfernt wird. Der Rückstand wird dreimal mit je 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes zeigt ein komplexes Produktgemisch an.

13. Darstellung von *trans*-[$\{Rh(CO)(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-(Z,Z)-C(C\equiv CPh)=CHC_6H_4CH=C(C\equiv CPh)\}$] (**8**)

In eine Lösung von 128 mg (0.10 mmol) *trans*-[$\{Rh(C\equiv CPh)(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-1,4-C_6H_4(CH=C=)_2\}$] (**6**) in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 30 s lang CO eingeleitet, wobei ein Farbwechsel der Reaktionsmischung von Grün nach Gelb eintritt. Die Reaktionslösung wird 5 min bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum auf 2 ml eingengt. Hierbei bildet sich ein gelber Niederschlag. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 120 mg (97%)

Schmelzpunkt: 76°C (Zers.)

$C_{64}H_{100}P_4Rh_2O_2$ (1231.2)

Ber. C 62.43 H 8.19 Rh 16.72

Gef. C 62.17 H 7.90 Rh 17.10

IR (Nujol): $\nu(C\equiv C) = 2148$, $\nu(CO) = 1944$, $\nu(C=C) = 1595$ cm^{-1} .

1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 8.08$ [d(br), $J(RhH) = 2.4$ Hz, 2 H, Rh-C=CH], 7.56 [dt, $J(HH) = 7.5$ Hz, $J(HH) = 1.2$ Hz, *ortho*-H von C_6H_5], 6.99 [tt, $J(HH) = 7.5$ Hz, $J(HH) = 1.2$ Hz, 2 H, *para*-H von C_6H_5], 2.4 [m, 12 H, PCHCH₃], 1.37 [dvt, $N = 13.8$ Hz, $J(HH) = 8.0$ Hz, 36 H, PCHCH₃], 1.11 [dvt, $N = 13.2$, $J(HH) = 7.0$ Hz, 36 H, PCHCH₃]. Die Signale für das *meta*-H von C_6H_5 und das *ortho*-H von C_6H_4 werden von dem Signal von C_6D_6 verdeckt.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 43.1$ [d, $J(RhP) = 139.0$ Hz].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{max} = 388, 416, 441$ nm.

14. Umsetzung von *trans*-[$\{Rh(C\equiv CPh)(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-1,4-C_6H_4(CH=C=)_2\}$] (**6**) mit 2,6-Me₂-C₆H₃NC

Das Experiment wurde analog zur Versuchsvorschrift 13 durchgeführt, ausgehend von einer Lösung von 100 mg (0.08 mmol) *trans*-[$\{Rh(C\equiv CPh)(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-1,4-C_6H_4(CH=C=)_2\}$] (**6**) in 15 ml Pentan bei -50°C und 21 mg (0.16 mmol) 2,6-Me₂-C₆H₃NC. Man beobachtet einen Farbwechsel von Grün nach Gelb. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein komplexes Produktgemisch.

15. Umsetzung von *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (5**) mit CO und 2,6-Me₂-C₆H₃NC**

a) In einem NMR-Rohr wird in eine Lösung von 26 mg (0.02 mmol) *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**5**) in 0.5 ml C₆D₆ 30 s lang CO eingeleitet, wobei ein Farbwechsel der Reaktionsmischung von Grün nach Gelb eintritt.

b) In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von 19 mg (0.02 mmol) *trans*-[$\{\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**5**) in 0.5 ml C₆D₆ mit 4.6 mg (0.04 mmol) 2,6-Me₂-C₆H₃NC versetzt. Man beobachtet eine Farbänderung der Reaktionslösung von Grün nach Orange.

In beiden Fällen deuten die ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten auf das Vorliegen von komplexen Produktgemischen hin.

16. Versuch zur Darstellung von *trans*-[$\{\text{RhF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_3(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_3\}$]

Eine Lösung von 120 mg (0.21 mmol) $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ in 15 ml Aceton wird mit 10 mg (0.07 mmol) 1,3,5-C₆H₄(C≡CH)₃ versetzt. Man lässt die Reaktionslösung 10 h rühren und gibt zu dieser Lösung anschließend 26 mg (0.45 mmol) KF. Die Reaktionslösung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine langsame Farbänderung von Schwarz nach Violett auftritt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum auf 2 ml eingengt und 24 h auf -65°C abgekühlt. Dabei kristallisiert ein violetter kristalliner Feststoff, der nach Dekantieren des Lösungsmittels dreimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren des Feststoffs zeigen neben dem dreikernigen erwarteten Rhodium(I)-Komplex ein nicht identifizierbares Produkt. Versuche, das Produktgemisch mit Hilfe von fraktionierter Kristallisation oder Säulenchromatographie zu trennen, waren nicht erfolgreich.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 6.80 (s, 3 H, C₆H₃), 2.52 (m, 18 H, PCHCH₃), 1.74 [s (br), 3 H, Rh=C=CH], 1.34 [dvt, *N* = 13.6 Hz, *J*(HH) = 6.7 Hz, 108 H, PCHCH₃].

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): δ = 45.7 [dd, *J*(RhP) = 144.6 Hz, *J*(FP) = 17.8 Hz].

17. Versuche zur Darstellung von *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**9**)

a) Eine Lösung von 205 mg (0.35 mmol) *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] in einem Lösungsmittelgemisch aus 10 ml Benzol und 1 ml *tert*-Butanol wird mit 94 mg (0.9 mmol) KO*t*Bu versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h erhält man laut ³¹P-NMR spektroskopischen Daten ein Gemisch aus Edukt und Komplex **9**.

b) Eine Lösung von 469 mg (0.79 mmol) *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] in einem Lösungsmittelgemisch aus 10 ml Benzol und 4 ml entgastem Wasser wird mit 4 g NaOH und einer Spatelspitze TEBA (Triethylbenzylammoniumchlorid) versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das ³¹P-NMR-Spektrum der organischen Phase deutet darauf hin, dass die Reaktion noch nicht vollständig ist.

In beiden Fällen ändert eine längere Reaktionsdauer die Ergebnisse nicht.

18. Darstellung von *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**9**)

Eine Lösung von 186 mg (0.31 mmol) *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] in 10 ml Aceton wird mit 53 mg (0.95 mmol) KOH versetzt. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 12 h gerührt, wobei sie sich von Gelb nach Orange verfärbt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand dreimal mit 10 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird auf 2 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Nach 15 h erhält man einen gelben Feststoff, der vom Solvens getrennt, zweimal mit je 2 ml Pentan in der Kälte (-40°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 72 mg (40%)

Schmelzpunkt: 42°C (Zers.)

C ₂₇ H ₅₂ NOP ₂ Rh (572.0)	Ber.	C 56.64	H 9.09	N 2.45
	Gef.	C 56.27	H 8.91	N 2.17

IR (Nujol): $\nu(\text{O-H}) = 3649$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2045$, 2010 cm^{-1} .

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 6.80\text{-}6.73$ (m, 3 H, C₆H₃), 2.37 (s, 6 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃), 2.35 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.35 [dvt, $N = 13.3 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.9 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃], -1.6 [s (br), 1 H, OH].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 133.3$ (s, *ortho*-C von C₆H₃), 128.0, 124.9 (jeweils s, *meta*- und *para*-C von C₆H₃), 24.2 (vt, $N = 9.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.6 (s, PCHCH₃), 19.5 (s, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃). Die Signale für Rh-C≡N und für *ipso*-C von C₆H₃ konnten nicht lokalisiert werden.

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 48.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 140.7 \text{ Hz}$].

MS-FAB: m/z (I_r) = 554 (58 %) [$\text{M}^+\text{-OH}$], 235 (8.6) [$\text{M}^+\text{-OH-}2\text{PiPr}_3$], 252 (18.3) [$\text{M}^+\text{-}2\text{PiPr}_3$]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 358$, ca. 394 nm.

19. Umsetzung von *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (9) mit PhC≡CSiMe₃

In einem NMR-Rohr werden 13 mg (0.02 mmol) *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (9) in 0.5 ml C₆D₆ gelöst. Die Lösung wird mit 4 μl (0.03 mmol) PhC≡CSiMe₃ versetzt und auf 45°C erwärmt. Die ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Messungen deuten darauf hin, dass nach 7 h keine Reaktion stattgefunden hat.

20. Versuch zur Darstellung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]

In einem NMR-Rohr werden 25 mg (0.04 mmol) *trans*-[Rh(η^1 -OS(O)₂CF₃)(=C=CHPh)(PiPr₃)₂] in 0.5 ml C₆D₆ gelöst. Die Lösung wird mit 5.2 mg (0.04 mmol) 2,6-Me₂-C₆H₃NC in Gegenwart von 0.3 ml (2.2 mmol) NEt₃ versetzt. Man beobachtet einen Farbumschlag von Schwarz nach Gelb. Das ³¹P-NMR Spektrum deutet auf ein komplexes Produktgemisch hin.

21. Darstellung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (10)

a) Eine Lösung von 289 mg (0.51 mmol) *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(PiPr₃)₂] in 10 ml Benzol wird mit 68 mg (0.51 mmol) 2,6-Me₂-C₆H₃NC in Gegenwart von 1 ml (7.2 mmol) NEt₃ versetzt, wobei eine Farbänderung von Grün-blau nach Violett eintritt. Die Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in wenig Benzol gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (Aktivitätsstufe V, Neutral, 10 cm) mit Pentan als Laufmittel chromatographiert, wobei man eine gelbe Phase eluiert. Diese wird im Vakuum auf 2 ml eingeeengt und anschließend auf -78°C gekühlt. Nach 2 d erhält man einen gelben Niederschlag, der von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 134 mg (40%)

b) Eine Lösung von 150 mg (0.25 mmol) *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] in 15 ml Diethylether wird bei -78°C mit 33 mg (0.30 mmol) PhC≡CLi versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum auf ca. 3 ml eingeeengt. Der gelbe Niederschlag wird bei -50°C dekantiert, dreimal mit je 1 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 113 mg (69%)

c) Eine Lösung von 166 mg (0.29 mmol) *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**9**) in 8 ml Benzol wird mit 32 µL (0.29 mmol) PhC≡CH versetzt. Die Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 ml Pentan gelöst und auf die Lösung -60°C abgekühlt. Dabei kristallisiert ein gelber Feststoff, der nach Dekantieren des Lösungsmittels dreimal mit je 1 ml kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 140 mg (74%)

Schmelzpunkt: 104°C (Zers.)

C ₃₅ H ₅₆ P ₂ NRh (655.5)	Ber.	C 64.11	H 8.61	N 2.14
	Gef.	C 63.86	H 8.78	N 2.18

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2130$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2099$, 2037 cm^{-1} .

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 7.53$ [dd, $J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 1.5 \text{ Hz}$, 2 H, *ortho*-H von C₆H₅], 7.15 [t, $J(\text{HH}) = J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, *meta*-H von C₆H₅], 6.94 [tt, $J(\text{HH}) = 7.9 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 1.5 \text{ Hz}$, 1 H, *para*-H von C₆H₅], 6.74 (s, 3 H, C₆H₃), 2.57 (m, 6 H, PCHCH₃), 2.34 (s, 6 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃), 1.41 [dvt, $N = 13.2 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.7 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 171.2$ [dt, $J(\text{RhC}) = 54.6 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 14.2 \text{ Hz}$, C \equiv N], 133.4 , 130.8 , 130.7 , 130.4 , 128.2 , 127.9 , 126.0 , 124.0 (jeweils s, C₆H₅ und C₆H₃), 129.5 [dt, $J(\text{RhC}) = 40.4 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 22.2 \text{ Hz}$, Rh-C \equiv C], 119.3 [dt, $J(\text{RhC}) = 9.1 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 2.0 \text{ Hz}$, Rh-C \equiv C], 26.2 (vt, $N = 10.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.7 (s, PCHCH₃), 19.0 (s, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 52.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 134.0 \text{ Hz}$].

MS-FAB: m/z (I_r) = 655 (7.9) [M⁺], 206.2 (5.5) [M⁺-2PiPr₃-2,6-Me₂-C₆H₃NC]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 411, 480 \text{ nm}$.

22. Darstellung von *trans*-[Rh(C \equiv CPh)(C₆H₁₁NC)(PiPr₃)₂] (**11**)

Die Synthese von *trans*-[Rh(C \equiv CPh)(C₆H₁₁NC)(PiPr₃)₂] (**11**) erfolgt analog zur Versuchsvorschrift 21a ausgehend von 521 mg (0.93 mmol) *trans*-[RhCl(=C=C(H)Ph)-(PiPr₃)₂] und $116 \mu\text{l}$ (0.93 mmol) C₆H₁₁NC. Man isoliert **11** in Form eines gelben Feststoffs.

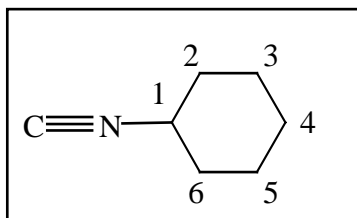
Ausbeute: 393 mg (68%)

Schmelzpunkt: 91°C (Zers.)

C ₃₃ H ₅₈ P ₂ NRh (633.7)	Ber.	C 62.54	H 9.22	N 2.22
	Gef.	C 62.43	H 8.94	N 2.22

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2155$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2102$, 2056 cm^{-1} .

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 7.53 [dd, $J(\text{HH}) = 7.8 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 1.2 \text{ Hz}$, 2 H, *ortho*-H von C₆H₅], 7.15 [t, $J(\text{HH}) = J(\text{HH}) = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H, *meta*-H von C₆H₅], 6.94 [tt, $J(\text{HH}) = 7.8 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 1.2 \text{ Hz}$, 1 H, *para*-H von C₆H₅], 3.10 (m, 1 H, CH von C₆H₁₁), 2.62 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.45 [dvt, $N = 13.2 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.7 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃], 1.6-0.88 (m, 10 H, CH₂ von C₆H₁₁).



¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 160.0 [dt, $J(\text{RhC}) = 52.5 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 15.0 \text{ Hz}$, CN], 131.3 [dt, $J(\text{RhC}) = 43.2 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 21.0 \text{ Hz}$, Rh-C≡C], 131.2 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 130.5 (s, *ortho*-C von C₆H₅), 128.1 (s, *meta*-C von C₆H₅), 123.8 (s, *para*-C von C₆H₅), 117.9 [dt, $J(\text{RhC}) = 9.3 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 2.3 \text{ Hz}$, Rh-C≡C], 53.6 (s, C1 von C₆H₁₁), 33.4 (s, C2,6 von C₆H₁₁), 25.9 (vt, $N = 9.4 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 25.2 (s, C3,5 von C₆H₁₁), 23.8 (s, C4 von C₆H₁₁), 20.8 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): δ = 52.4 [d, $J(\text{RhP}) = 134.8 \text{ Hz}$].

MS-FAB: m/z (I_r) = 633 (40.3) [M^+], 532 (6.5) [$\text{M}^+ - \text{C}\equiv\text{CPh}$], 370 (6.5) [$\text{M}^+ - \text{C}\equiv\text{CPh} - \text{PiPr}_3$], 206 [$\text{M}^+ - 2\text{PiPr}_3 - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 416, 470 \text{ nm}$.

23. Darstellung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(*t*BuNC)(PiPr₃)₂] (12)

Eine Lösung von 699 mg (1.25 mmol) *trans*-[RhCl(=C=C(H)Ph)(PiPr₃)₂] in 10 ml Benzol wird in Gegenwart von 1 ml (7.2 mmol) NEt₃ mit 141 μl (1.25 mmol) *t*BuNC versetzt. Hierbei findet eine Farbänderung der Lösung von Blau-grün nach Gelb statt. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung über Filterwatte filtriert, und das Solvens des Filtrats im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in 3 ml Pentan gelöst und auf -60°C gekühlt. Man erhält einen gelben kristallinen Niederschlag. Die Mutterlauge wird dekantiert und der Rückstand dreimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 615 mg (82%)

Schmelzpunkt: 97°C (Zers.)

C₃₁H₅₆P₂NRh (607.3)

Ber. C 61.27 H 9.29 N 2.31

Gef. C 61.34 H 8.97 N 2.34

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2143$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2100$, 2048 cm^{-1} .

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 7.52$ [d, $J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, *ortho*-H von C₆H₅], 7.16 [t, $J(\text{HH}) = J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, *meta*-H von C₆H₅], 6.94 [t, $J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 1 H, *para*-H von C₆H₅], 2.63 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.42 [dvt, $N = 13.1 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.5 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃], 0.98 [s, 9 H, CNC(CH₃)₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 158.6$ [dt, $J(\text{RhC}) = 52.5 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 15.2 \text{ Hz}$, C \equiv N], 131.7 [dt, $J(\text{RhC}) = 41.5 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 21.2 \text{ Hz}$, Rh–C \equiv C], 131.2 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 130.5 (s, *ortho*-C von C₆H₅), 128.0 (s, *meta*-C von C₆H₅), 123.8 (s, *para*-C von C₆H₅), 117.8 [dt, $J(\text{RhC}) = 12.1 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 3.0 \text{ Hz}$, Rh–C \equiv C], 54.8 [s, C(CH₃)], 30.2 [s, C(CH₃)₃], 25.8 (vt, $N = 10.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.8 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 51.7$ [d, $J(\text{RhP}) = 135.6 \text{ Hz}$].

MS-FAB: m/z (I_r) = 607 (16.9) [M⁺], 506 (2.5) [M⁺-C \equiv CPh]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 405, 472 \text{ nm}$.

24. Protonierung von *trans*-[Rh(C \equiv CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (10) mit HBF₄. Spektroskopischer Nachweis von *trans*-[Rh(η^1 -F₃B)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (13)

Eine Lösung von 82 mg (0.12 mmol) *trans*-[Rh(C \equiv CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) in 5 ml Diethylether wird bei -78°C mit 18 μl (0.12 mmol) von HBF₄·OEt₂ versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 20 min gerührt. Dabei fällt ein beiger Feststoff aus, der von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 2 ml kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 63 mg (89%)

BC₂₇F₄H₅₁P₂NRh (641.3)

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2084$, $\nu(\text{B}-\text{F}) = 1059 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz): $\delta = 7.04$ [s (br), 3 H, C₆H₃], 2.35 [s, 6 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 2.35 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.37 [dvt, $N = 14.4 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 50.3 MHz): 133.9, 129.9 (jeweils s, *ipso*- und *ortho*-C von C₆H₃), 128.2 (s, *meta*-C von C₆H₃), 127.1 (s, *para*-C von C₆H₃), 24.4 (vt, $N = 10.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.0 (s, PCHCH₃), 19.3 [s, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃].

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 188.3 MHz): $\delta = -160.5$ [s (br)].

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 81.0 MHz): $\delta = 49.6$ [d, $J(\text{RhP}) = 124.5 \text{ Hz}$].

25. Umsetzung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (10) mit (EtO)₂HB(Ar_f)₄.

Eine Lösung von 50 mg (0.08 mmol) *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (10) in 10 ml Diethylether wird bei -78°C mit 77 mg (0.08 mmol) (EtO)₂HB(Ar_f)₄ versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 8 ml eines Gemisches aus Aceton/Pentan (1:7) umkristallisiert. Man erhält ein braunes Pulver, das von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit je 1 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass ein komplexes Produktgemisch vorliegt.

**26. Umsetzung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (10) mit HSO₃CF₃.
Spektroskopischer Nachweis von *trans*-[Rh(η^1 -OS(O)₂CF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (14)**

Analog zum Experiment 25 wird eine Lösung von 40 mg (0.06 mmol) *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (10) in 5 ml Diethylether wird bei -78°C mit einem Überschuss ca. 0.2 ml (2.27 mmol) HSO₃CF₃ versetzt.

Ausbeute: 31 mg (73%)

$C_{28}H_{51}F_3NO_3P_2RhS$ (703.5)

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): $\delta = 7.03$ [s (br), 3 H, C_6H_3], 2.44 (m, 6 H, PCHCH₃), 2.35 [s, 6 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 1.36 [dvt, $N = 14.4$ Hz, $J(HH) = 7.2$ Hz, 36 H, PCHCH₃].

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 188.3 MHz): $\delta = -78.3$ [s (br)].

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz): $\delta = 48.1$ [d, $J(RhP) = 124.7$ Hz].

27. Spektroskopischer Nachweis von *trans*-[Rh(O=CMe₂)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]BF₄ (15)

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von 25 mg (0.04 mmol) *trans*-[Rh(η^1 -FBF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**13**) in 0.5 ml CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur mit 0.1 ml Aceton versetzt.

$BC_3O_4F_4H_5NOP_2Rh$ (699.2)

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): $\delta = 7.10$ [s (br), 3 H, C_6H_3], 2.36 [s (br), 12 H, PCHCH₃ und 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 2.12 [s(br), 6 H, CO(CH₃)₂], 1.38 [dvt, $N = 14.8$ Hz, $J(HH) = 8.0$ Hz, 36 H, PCHCH₃].

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 188.3 MHz): $\delta = -153.3$ (s).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz): $\delta = 46.0$ [d, $J(RhP) = 126.4$ Hz].

28. Spektroskopischer Nachweis von *trans*-[Rh(H₂O)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]BF₄ (16)

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von 20 mg (0.03 mmol) *trans*-[Rh(η^1 -FBF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**13**) in 0.5 ml CD_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit 0.1 ml (5.55 mmol) entgastem H₂O versetzt.

$BC_{27}F_4H_5NOP_2Rh$ (659.2)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz): δ = 7.50 [s (br), 3 H, C₆H₃], 3.41 [s (br), 2 H, H₂O], 2.34 [s, 6 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 2.29 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.37 [dvt, *N* = 13.8 Hz, *J*(HH) = 7.2 Hz, 36 H, PCHCH₃].

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 188.3 MHz): δ = -153.3 (s).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 81.0 MHz): δ = 48.2 [d, *J*(RhP) = 125.2 Hz].

29. Umsetzung von *trans*-[Rh(O=CMe₂)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]BF₄ (**15**) mit PhC≡CH

Eine Suspension von 45 mg (0.06 mmol) *trans*-[Rh(O=CMe₂)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]BF₄ (**15**) in 10 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Aceton und Diethylether (1:4) wird bei -78°C mit 7 µl (0.06 mmol) PhC≡CH versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, 12 h gerührt, die Lösung im Vakuum vom Solvens befreit und der Rückstand mit wenig Pentan versetzt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Die Mutterlauge wird dekantiert, der Rückstand zweimal mit je 1 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten des Produkts entsprechen denen von **15**.

30. Umsetzungen von *trans*-[Rh(C≡CPh)(RNC)(PiPr₃)₂] [R = 2,6-Xylyl (**10**), Cy (**11**), *t*Bu (**12**)] mit CO

a) In einem NMR-Rohr werden 18 mg (0.03 mmol) *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) in 0.5 ml C₆D₆ gelöst und die Lösung 10 s mit CO behandelt.

b) Eine Lösung von 43 mg (0.07 mmol) *trans*-[Rh(C≡CPh)(C₆H₁₁NC)(PiPr₃)₂] (**11**) in 8 ml Benzol wird 30 min unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in 2 ml Pentan gelöst. Es fällt ein gelber Feststoff aus. Die Mutterlauge wird bei -30°C dekantiert, der Rückstand mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

c) Analog zur Methode a) werden 25 mg (0.04 mmol) *trans*-[Rh(C≡CPh)(*t*BuNC)(*Pi*Pr₃)₂] (**12**) in 0.5 ml C₆D₆ gelöst und unter CO-Atmosphäre behandelt.

In allen Fällen kann in den ³¹P-NMR-Spektren die quantitative Bildung des Komplexes *trans*-[Rh(C≡CPh)(CO)(*Pi*Pr₃)₂] nachgewiesen werden.

31. Umsetzung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(*Pi*Pr₃)₂] (**10**) mit 2,6-Me₂-C₆H₃NC

In einem NMR-Rohr wird 31 mg (0.06 mmol) *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(*Pi*Pr₃)₂] (**10**) in 0.5 ml d₈-Toluol gelöst und die Lösung mit 7 mg (0.06 mmol) 2,6-Me₂-C₆H₃NC versetzt. Hierbei findet eine Farbänderung von Gelb nach Orange statt. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man stark verbreiterte Signale. Das ³¹P-NMR-Spektrum bei T = 213 K entgegen zeigt ein Dublett bei 56.8 ppm [*J*(PRh) = 134.5 Hz] sowie das Vorliegen von freiem *Pi*Pr₃. Beim Versuch, *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)₂(*Pi*Pr₃)] durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zu isolieren, erhält man Komplex **10** zurück.

32. Umsetzung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(*Pi*Pr₃)₂] (**10**) mit HBF₄ in Gegenwart von 2,6-Me₂-C₆H₃NC. Darstellung von *trans*-[Rh(2,6-Me₂-C₆H₃NC)₂(*Pi*Pr₃)₂]BF₄ (**17**)

Eine Lösung von 110 mg (0.17 mmol) *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(*Pi*Pr₃)₂] (**10**) in 10 ml Diethylether wird bei -80°C mit 22 mg (0.17 mmol) 2,6-Me₂-C₆H₃NC versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung 30 Minuten gerührt, wobei sich die Farbe von Gelb nach Orange ändert. Die Reaktionsmischung wird auf -78°C abgekühlt und mit 23 µl (0.17 mmol) HBF₄ versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Dabei beobachtet man die Bildung eines braun-orangen Feststoffs. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 90 mg (70%)

Schmelzpunkt: 155°C (Zers.)

C₃₆H₆₀BF₄P₂N₂Rh (772.6)

Ber. C 55.96 H 7.83 N 3.64

Gef. C 55.74 H 7.61 N 3.25

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2091$, $\nu(\text{BF}_4) = 1060 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): $\delta = 7.26$ [t, $J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, *para*-H von C₆H₃], 7.17 [d, $J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 4 H, *meta*-H von C₆H₃], 2.41 [s, 12 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 2.39 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.38 [dvt, $N = 14.1 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta = 134.6$ (s, *ortho*-C₆H₃), 129.5, 128.8 (jeweils s, *meta*- und *para*-C von C₆H₃), 27.1 (vt, $N = 11.45 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.4 (s, PCHCH₃), 18.8 [s, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃]. Die C≡N- und *ipso*-C₆H₃-Kohlenstoffatome konnten nicht lokalisiert werden.

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, 376.0 MHz): $\delta = -152.9$ (s).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162.0 MHz): $\delta = 52.3$ [d, $J(\text{RhP}) = 117.0 \text{ Hz}$].

MS-FAB: m/z (I_r) = 685.3 (28) [M⁺-BF₄]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

33. Umsetzung von *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) mit CH₃SO₃CF₃ in Gegenwart von 2,6-Me₂-C₆H₃NC

Eine Lösung von 74 mg (0.11 mmol) *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) in 8 ml Diethylether wird bei -80°C mit 15 mg (0.11 mmol) 2,6-Me₂-C₆H₃NC versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung 30 min gerührt. Hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von Gelb nach Orange. Die Reaktionsmischung wird auf -78°C abgekühlt und mit 13 µl (0.11 mmol) CH₃SO₃CF₃ versetzt, danach auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Man erhält eine orange-braune Lösung, die über Filterwatte filtriert und vom Solvens befreit wird. Der Rückstand wird mit 3 ml Pentan versetzt, wobei ein braunes Pulver ausfällt. Dieses wird von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit je 1 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopische Untersuchungen des Pulvers weisen auf ein Produktgemisch hin. Durch Spektrenvergleich können die Komplexe *trans*-[Rh(C≡CPh)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**10**) und *trans*-[Rh(η¹-OS(O)₂CF₃)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**14**) in einem Verhältnis von 9:2 identifiziert werden.

34. Umsetzung von $trans$ -[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] mit $t\text{BuNC}$

Eine Lösung von 209 mg (0.23 mmol) $trans$ -[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] in 10 ml Benzol wird mit 52 μl (0.20 mmol) $t\text{BuNC}$ in Gegenwart von 3 ml (21.6 mmol) NEt_3 versetzt. Man beobachtet einen Farbwechsel von Grün-blau nach Orange. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und über Filterwatte filtriert. Der Extrakt wird vom Solvens befreit und der Rückstand in 4 ml Pentan gelöst. Dabei fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigt das Vorliegen eines Produktgemisches an, aus dem keine einheitliche metallorganische Verbindung isoliert werden kann.

35. Versuch zur Darstellung von $trans$ -[$\{\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-}1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})$]

Eine Lösung von 120 mg (0.20 mmol) $trans$ -[$\text{RhCl}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] in 10 ml Diethylether wird bei -78°C mit 14 mg (0.10 mmol) $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CLi})_2$ versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird auf 2 ml konzentriert. Kühlen auf -50°C ergibt einen Niederschlag. Das Solvens wird dekantiert, der Niederschlag dreimal mit je 1 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen, dass es sich um ein Produktgemisch handelt.

36. Darstellung von $trans$ -[$\{\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2(\mu\text{-}1,4\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})$] (18)

Eine Lösung von 50 mg (0.09 mmol) $trans$ -[$\text{Rh}(\text{OH})(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NC})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] (**9**) in 8 ml Benzol wird in Gegenwart von 40 mg (0.40 mmol) Na_2CO_3 mit 5 mg (0.04 mmol) $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erhitzt man die Lösung 2 h auf 50°C , wobei diese sich Dunkelbraun färbt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Pentan extrahiert, der Extrakt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Feststoff in 2 ml Aceton gelöst. Hierbei entsteht ein brauner Niederschlag, der

dreimal mit je 2 ml Aceton, zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 44 mg (40%)

Schmelzpunkt: 74°C (Zers.)

$C_{64}H_{106}N_2P_4Rh_2$ (1233.5)

Ber.	C 62.32	H 8.66	N 2.28
Gef.	C 61.98	H 8.37	N 1.93

IR (Nujol): $\nu(C\equiv N) = 2034, 2007 \text{ cm}^{-1}$.

1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 7.45$ (s, 4 H, C_6H_4), 6.45 (s, 6 H, C_6H_3), 2.6 (m, 12 H, PCHCH₃), 2.35 [s, 12 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 1.39 [dvt, $N = 13.1$ Hz, $J(HH) = 6.9$ Hz, 72 H, PCHCH₃].

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 135.2$ [dt, $J(RhC) = 40.5$ Hz, $J(PC) = 21.0$ Hz, Rh-C \equiv C], 133.4, 132.3, 130.2, 128.2, 127.9, 126.0 (jeweils s, C_6H_4 und C_6H_3), 119.4 [dt, $J(RhC) = 11.1$ Hz, $J(PC) = 3.7$ Hz, Rh-C \equiv C], 26.2 (vt, $N = 9.1$ Hz, PCHCH₃), 20.8 (s, PCHCH₃), 18.8 [s, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃]. Das Signal des CN-Kohlenstoffatoms konnte nicht lokalisiert werden.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 81.0 MHz): $\delta = 53.0$ [d, $J(RhP) = 134.8$ Hz].

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 301, 356 \text{ nm}$.

37. Versuch zur Darstellung von *trans*-[Rh(1,4-C \equiv CC₆H₄C \equiv CH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂]

Eine Lösung von 383 mg (0.65 mmol) *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] in 20 ml Diethylether wird mit 103 mg (0.78 mmol) 1,4-HC \equiv CC₆H₄C \equiv CLi bei -78°C versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 48 h gerührt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint hauptsächlich das Signal des Edukts.

38. Darstellung von *trans*-[Rh(1,4-C≡CC₆H₄C≡CH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**19**)

Zu einer Lösung von 43 mg (0.34 mmol) 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂ in 5 ml Pentan wird in Gegenwart von 54 mg (0.51 mmol) Na₂CO₃ bei 0°C eine Lösung von 194 mg (0.34 mmol) *trans*-[Rh(OH)(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(PiPr₃)₂] (**9**) in 20 ml Pentan getropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Dabei findet eine Farbänderung von Gelb nach Braun statt. Die erhaltene Lösung wird über Filterwatte filtriert und der Extrakt vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Der Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und die Lösung mit Pentan/Benzol (10:1) an Al₂O₃ (10 cm) chromatographiert. Die eluierte hellbraune Fraktion wird im Vakuum vollständig eingeeengt, der Rückstand in 2 ml Pentan gelöst und 2 Tage bei -50°C aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der feste braune Rückstand zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Elementaranalytische Ergebnisse gelangen nicht wegen der Anwesenheit einer kleinen Menge (< 5%) vom Komplex **18**.

Ausbeute: 78.5 mg (34%)

Schmelzpunkt: 93°C (Zers.)

C₃₇H₅₆NP₂Rh (679.5)

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{frei}} = 2122$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2090, 2035$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{koord}} = 1947 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 7.43$ [d, $J(\text{HH}) = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H, *ortho*-H von C₆H₄], 7.34 [d, $J(\text{HH}) = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H, *meta*-H von C₆H₄], 6.74 (s, 3 H, C₆H₃), 2.76 (s, 1 H, C≡CH), 2.51 (m, 6 H, PCHCH₃), 2.33 [s, 6 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 1.37 [dvt, $N = 13.5 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 135.0$ [dt, $J(\text{RhC}) = 44.5 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 22.2 \text{ Hz}$, Rh-C≡C], 133.4, 132.3, 130.2, 128.1, 127.8, 126.0, 126.2, 124.7 (jeweils s, C₆H₄ und C₆H₃), 119.4 [dt, $J(\text{RhC}) = 12.4 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 3.6 \text{ Hz}$, Rh-C≡C], 84.8 (s, C₆H₄C), 77.5 (s, C₆H₄C≡CH), 26.1 (vt, $N = 10.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.7 (s, PCHCH₃), 19.0 [s, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃]. Das Signal des CN-Kohlenstoffatoms konnte nicht lokalisiert werden.

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): $\delta = 52.94$ [d, $J(\text{RhP}) = 132.2 \text{ Hz}$].

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 309, 374 \text{ nm}$.

39. Darstellung von *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-C}_6\text{H}_4(\text{N}\equiv\text{C})_2\}$] (**20**)

Zu einer Lösung von 511 mg (0.56 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]_2$ in 10 ml Pentan wird eine Lösung von 71.4 mg (0.56 mmol) $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{N}\equiv\text{C})_2$ in Diethylether getropft. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von Violett nach Gelb. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit 30 ml Diethylether extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Der verbleibende Feststoff wird zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 432 mg (74%)

Schmelzpunkt: 112°C (Zers.)

$\text{C}_{44}\text{Cl}_2\text{H}_{88}\text{N}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1044.9)

Ber. C 50.53 H 8.48 N 2.67

Gef. C 50.40 H 8.30 N 2.63

IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2041$ (m), 1935-2035 [vs (br)] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz): $\delta = 7.20\text{-}6.70$ (m, 4 H, C_6H_4), 2.57 (m, 12 H, PCHCH_3), 1.35 [dvt, $N = 13.5$ Hz, $J(\text{HH}) = 6.6$ Hz, 72 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 50.3 MHz): $\delta = 166.4$ [dt, $J(\text{RhC}) = 72.59$ Hz, $J(\text{PC}) = 16.54$ Hz, $\text{Rh-C}\equiv\text{N}$], 133.2 (s, *ipso*- C_6H_4), 130.9, 121.6, 120.2 (jeweils s, C_6H_4), 24.3 (vt, $N = 10.1$ Hz, PCHCH_3), 20.1 (s, PCHCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz): $\delta = 47.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 127.2$ Hz].

MS-FAB: m/z (I_r) = 1044 (1.5) [M^+]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 331, 430$ nm.

40. Darstellung von *trans*-[$\{\text{RhI}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-C}_6\text{H}_4(\text{N}\equiv\text{C})_2\}$] (**21**)

Eine Lösung von 105 mg (0.10 mmol) *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-C}_6\text{H}_4(\text{N}\equiv\text{C})_2\}$] (**20**) in 8 ml Aceton wird mit 90 mg (0.60 mmol) NaI versetzt. Wobei man eine Farbänderung von Gelb nach Orange beobachtet wird. Nach 4.5 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand mit insgesamt 24 ml CH_2Cl_2 extrahiert und der Extrakt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff wird dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 121 mg (98%)

Schmelzpunkt: 117°C (Zers.)

$C_{44}H_{88}I_2N_2P_4Rh_2$ (1228.8)

Ber. C 43.00 H 7.22 N 2.28

Gef. C 42.75 H 6.98 N 2.61

IR (KBr): $\nu(C\equiv N) = 2035$ (vs), 2001 (vs) cm^{-1} .

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz): $\delta = 7.25$ -6.70 (m, 4 H, C_6H_4), 2.76 (m, 12 H, PCHCH₃), 1.35 [dvt, $N = 13.5$ Hz, $J(HH) = 6.9$ Hz, 72 H, PCHCH₃].

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 50.3 MHz): $\delta = 163.1$ [dt, $J(RhC) = 75.3$ Hz, $J(PC) = 15.8$ Hz, $C\equiv N$], 132.8 (s, *ipso*- C_6H_4), 131.4, 122.3, 120.4 (jeweils s, CH von C_6H_4), 26.3 (vt, $N = 10.15$ Hz, PCHCH₃), 20.6 (s, PCHCH₃).

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 81.0 MHz): $\delta = 45.5$ [d, $J(RhP) = 122.1$ Hz].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{max} = 298, 340$ nm.

41. Darstellung von *trans*-[$\{Rh(C\equiv CPh)(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-1,3-C_6H_4(N\equiv C)_2\}$] (**22**)

Eine Lösung von 50 mg (0.05 mmol) *trans*-[$\{RhCl(PiPr_3)_2\}_2\{\mu-1,3-C_6H_4(N\equiv C)_2\}$] (**20**) in 8 ml Diethylether wird bei -90°C mit 13 mg (0.10 mmol) $PhC\equiv CLi$ versetzt. Dabei findet eine Farbänderung von Gelb nach Orange statt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Nach Entfernen des Solvens erhält man einen Rückstand, der mit 20 ml Pentan extrahiert wird. Der Extrakt wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der orangefarbene Rückstand in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Nach 18 h hat sich ein orangefarbenes Pulver abgesetzt, das von der Mutterlauge getrennt, in der Kälte zweimal mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 55 mg (97%)

Schmelzpunkt: 86°C (Zers.)

C ₆₀ H ₉₈ N ₂ P ₄ Rh ₂ (1177.3)	Ber.	C 61.21	H 8.39	N 2.39
	Gef.	C 60.83	H 8.22	N 2.42

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2012$ (br) cm^{-1} .

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 7.53$ [d, $J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, 4 H, *ortho*-H von C₆H₅], 7.15-6.63 (m, 8 H, *meta*-H von C₆H₅ und C₆H₄), 6.95 [t, $J(\text{HH}) = 7.4$ Hz, 2 H, *para*-H von C₆H₅], 2.61 (m, 12 H, PCHCH₃), 1.42 [dvt, $N = 13.5$ Hz, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 72 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 173.1$ [dt, $J(\text{RhC}) = 56.6$ Hz, $J(\text{PC}) = 14.1$ Hz, CN], 133.2, 130.3 (jeweils s, *ipso*-C₆H₄ und *ipso*-C₆H₅), 130.6 [dt, $J(\text{RhC}) = 63.7$ Hz, $J(\text{PC}) = 24.0$ Hz, Rh-C≡C], 130.9, 130.4, 128.4, 124.5, 121.6, 120.5 (jeweils s, C₆H₄ und C₆H₅), 112.1 [d, $J(\text{RhC}) = 9.1$ Hz, Rh-C≡C], 26.1 (vt, $N = 9.1$ Hz, PCHCH₃), 20.7 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 53.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 132.3$ Hz].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 268, 363$ nm.

42. Darstellung von $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}]$ (23)

Eine Lösung von 284 mg (0.32 mmol) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 30 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 242 μl (1.28 mmol) $\text{P}i\text{Pr}_3$ versetzt. Nach 10 min wird Wasserstoff aufgedrückt (1 bar), die Reaktionslösung 40 min gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan gelöst und die Lösung bei -78°C mit 40.0 mg (0.32 mmol) 1,4-C₆H₄(C≡CH)₂ versetzt. Hierbei beobachtet man eine spontane Farbänderung von Orange nach Rot. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt und auf 0°C abgekühlt. Man erhält einen roten Niederschlag. Die Mutterlauge wird dekantiert, der Niederschlag zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 364 mg (93%)

Schmelzpunkt: 148°C

C₄₆Cl₂H₉₀Ir₂P₄ (1222.4)

Ber. C 45.20 H 7.36

Gef. C 45.48 H 6.90

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2080 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 6.90$ (s, 4 H, C_6H_4), 3.16 (m, 12 H, PCHCH_3), 1.34 [dvt, $N = 14.2$ Hz, $J(\text{HH}) = 8.1$ Hz, 72 H, PCHCH_3], -43.56 [t, $J(\text{PH}) = 12.2$ Hz, 2 H, Ir-H].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 129.3$ (s, C_6H_4), 125.0 (s, *ipso*- C_6H_4), 82.1 [t, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, Ir- $\text{C}\equiv\text{C}$], 22.2 (vt, $N = 13.9$ Hz, PCHCH_3), 18.8, 18.6 (jeweils s, PCHCH_3). Das Signal für das Ir- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Kohlenstoffatom konnte nicht beobachtet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = 38.3$ (s).

MS-FAB: m/z (I_r) = 1222 (1.7) [M^+], 1185 (1.2) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{Cl}$], 1025 (0.2) [$\text{M}^+ - \text{PiPr}_3 - \text{Cl}$], 901 (1.5) [$\text{M}^+ - 2\text{PiPr}_3$]; Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol.

43. Versuch zur Darstellung von *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**24**)

a) Eine Lösung von 100 mg (0.08 mmol) [$\{\text{IrHCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (**23**) in 50 ml Benzol wird 12 h mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Dabei lässt sich laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen nur die quantitative Zersetzung des Eduktes erkennen.

b) Eine Lösung von 50 mg (0.04 mmol) [$\{\text{IrHCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (**23**) in Benzol wird bei 80°C erwärmt. Spektroskopische Kontrollen zeigen, dass die Isomerisierung nach 20 h erst zu 30% abgelaufen ist. Nach 28 h beobachtet man die beginnende Zersetzung des Produktes.

44. Darstellung von *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**24**)

a) Eine Lösung von 124 mg (0.10 mmol) [$\{\text{IrHCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (**23**) in 8 ml Dichlormethan bei -78°C wird mit 35 μl (0.25 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Nach Erwärmen lässt man die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur rühren. Hierbei findet eine Farbänderung von Rot nach Violett statt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 70 μl (0.50 mmol) NEt_3 versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der violette Rückstand mit 100 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird auf 2 ml eingeeengt und auf -78°C abgekühlt. Nach 12 h erhält man einen violetten Niederschlag, von dem das

Lösungsmittel dekantiert wird. Nach zweimaligen Waschen mit je 2 ml kaltem Pentan wird der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 48 mg (35%)

b) Eine Lösung von 124 mg (0.10 mmol) *trans*-[$\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\}$] (**23**) in 10 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 20 mg Al_2O_3 (sauer, Aktivitätsstufe I) versetzt. Nach Zugabe tritt eine Farbänderung von Rot nach Violett ein. Die Lösung wird 12 h gerührt und anschließend über Filterwatte filtriert. Das Solvens des Extraktes wird im Vakuum entfernt, der verbleibende violette Rückstand in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Nach 16 h erhält man einen rotvioletten Niederschlag, der in der Kälte zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 90 mg (74%)

Schmelzpunkt: 176°C

$\text{C}_{46}\text{Cl}_2\text{H}_{90}\text{Ir}_2\text{P}_4$ (1222.4)

Ber. C 45.20 H 7.36

Gef. C 44.97 H 7.25

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1626 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 6.84$ (s, 4 H, C_6H_4), 2.88 (m, 12 H, PCHCH_3), 1.31 [dvt, $N = 13.4$ Hz, $J(\text{HH}) = 7.8$ Hz, 72 H, PCHCH_3], -2.96 [t, $J(\text{PH}) = 2.5$ Hz, 2 H, $\text{Ir}=\text{C}=\text{CH}$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 265.4$ [t, $J(\text{PC}) = 12.1$ Hz, $\text{Ir}=\text{C}$], 125.0 (s, CH von C_6H_4), 113.8 (s, *ipso*- C_6H_4), 109.8 [t, $J(\text{PC}) = 3.0$ Hz, $\text{Ir}=\text{C}=\text{C}$], 23.1 (vt, $N = 13.1$ Hz, PCHCH_3), 20.1 (s, PCHCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): $\delta = 31.0$ (s).

MS-FAB: m/z (I_r) = 1222 (7.7) [M^+]; Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol.

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 593, 535, 417 \text{ nm}$.

45. Versuch zur Darstellung von $[\{\text{IrHCl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}]$

Eine Suspension von 236 mg (0.26 mmol) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 20 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 201 μl (1.04 mmol) $\text{P}i\text{Pr}_3$ versetzt. Nach 20 min wird Wasserstoff aufgedrückt (1 bar), die Reaktionslösung 40 min gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan gelöst und diese Lösung bei -10°C zu einer Lösung von 66 mg (0.52 mmol) $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ getropft. Hierbei beobachtet man eine Farbänderung von Orange nach Rot-braun. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung im Vakuum auf 2 ml eingedampft, wobei sich ein brauner Feststoff bildet. Durch Kühlen der Suspension auf 0°C wird die Fällung vervollständigt. Der braune Feststoff wird von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen Feststoffs zeigt das Vorliegen eines komplexen Produktgemisches, das nicht aufgetrennt werden kann.

46. Versuch zur Darstellung von $[\{\text{IrHCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_3\{\mu\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{C})_3\}]$

Eine Suspension von 172 mg (0.19 mmol) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 20 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 147 μl (0.76 mmol) $\text{P}i\text{Pr}_3$ versetzt. Nach 10 min wird Wasserstoff aufgedrückt (1 bar) und die Reaktionslösung 40 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in 10 ml Hexan gelöst und die Lösung bei -78°C mit 29 mg (0.28 mmol) $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ versetzt. Dabei beobachtet man eine Farbänderung von Orange nach Rot. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird 30 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Der entstandene rote Feststoff wird von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen das Vorliegen einer Vielzahl metallorganischer Verbindungen an, die weder chromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation voneinander getrennt werden können.

47. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**25**)

a) Zu einer Lösung von 105 mg (0.08 mmol) *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**24**) in 10 ml THF werden 29 mg (0.51 mmol) KOH gegeben. Man rührt die Reaktionslösung 12 h lang bei Raumtemperatur, wobei eine Farbänderung von Violett nach Rot eintritt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der rote Rückstand mit 15 ml Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum vom Solvens befreit und der Rückstand bei 0°C dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen. Man erhält einen roten Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 65 mg (69%)

b) Zu einer Lösung von 69 mg (0.06 mmol) *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**24**) in 20 ml Benzol werden 6 ml entgastes Wasser, 3 g (75 mmol) NaOH und eine Spatelspitze TEBA gegeben. Man rührt die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur, wobei eine Farbänderung von Violett nach Rot eintritt. Anschließend wird die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase einmal mit 10 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand bei -40°C zweimal mit je 3 ml Pentan gewaschen. Man erhält **32** in Form eines roten Feststoffs, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 64 mg (90%)

Schmelzpunkt: 74°C

$\text{C}_{46}\text{H}_{92}\text{Ir}_2\text{O}_2\text{P}_4$ (1185.2)

Ber. C 46.60 H 7.82

Gef. C 46.23 H 7.54

IR (Nujol): $\nu(\text{OH}) = 3621$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1622 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.26$ (s, 4 H, C_6H_4), 2.62 (m, 12 H, PCHCH_3), 2.42 [t, $J(\text{PH}) = 6.2 \text{ Hz}$, 2 H, OH], 1.28 [dvt, $N = 13.4 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.7 \text{ Hz}$, 72 H, PCHCH_3], -1.95 [t, $J(\text{PH}) = 2.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{Ir}=\text{C}=\text{CH}$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 271.3$ [t, $J(\text{PC}) = 12.2 \text{ Hz}$, $\text{Ir}=\text{C}$], 126.0 (s, C_6H_4), 118.3 (s, *ipso*- C_6H_4), 115.0 [s (br), $\text{Ir}=\text{C}=\text{C}$], 24.1 (vt, $N = 12.1 \text{ Hz}$, PCHCH_3), 21.6 (s, PCHCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 33.7$ (s).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 606, 520, 478 \text{ nm}$.

48. Darstellung von *trans*-[$\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (26)

Zu einer Lösung von 73 mg (0.06 mmol) *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (25) in 9 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 7 μl (0.12 mmol) $\text{NEt}_3\cdot 3\text{HF}$ gegeben. Die Reaktionslösung wird 1 h gerührt, wobei man eine Farbänderung von Rot nach Violett beobachtet. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert und die Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende violette Feststoff wird in 2 ml THF gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Dabei fällt ein violetter kristalliner Feststoff aus, der von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 36 mg (50%)

Schmelzpunkt: 100°C (Zers.)

$\text{C}_{46}\text{F}_2\text{H}_{90}\text{Ir}_2\text{P}_4$ (1189.2)

Ber. C 46.45 H 7.62

Gef. C 46.13 H 7.51

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1625$, $\nu(\text{Ir}-\text{F}) = 485 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.21$ (s, 4 H, C_6H_4), 2.62 (m, 12 H, PCHCH_3), 1.28 [dvt, $N = 13.8 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 72 H, PCHCH_3], -2.28 [s (br), 2 H, $\text{Ir}=\text{C}=\text{CH}$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 270.1$ [dt, $J(\text{FC}) = 96.0 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 11.1 \text{ Hz}$, $\text{Ir}=\text{C}$], 124.3 (s, CH von C_6H_4), 115.4 (s, *ipso*- C_6H_4), 110.6 [d (br), $J(\text{FC}) = 12.1 \text{ Hz}$, $\text{Ir}=\text{C}=\text{C}$], 22.9 (vt, $N = 12.0 \text{ Hz}$, PCHCH_3), 19.9 (s, PCHCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 376.6 MHz): $\delta = -201.3$ [t, $J(\text{PF}) = 20.3 \text{ Hz}$].

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 38.2$ [d, $J(\text{FP}) = 20.3 \text{ Hz}$].

MS-FAB: m/z (I_r) = 1189 (0.1) [M^+]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 570, 496 \text{ nm}$.

49. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**27**)

Eine Lösung von 53 mg (0.04 mmol) *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**24**) in 20 ml THF wird mit 17 mg (0.26 mmol) NaN_3 versetzt. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum von Lösungsmittel befreit, der verbleibende violette Feststoff zweimal mit je 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 37 mg (69%)

Schmelzpunkt: 94°C (Zers.)

$\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{N}_6\text{P}_4\text{Ir}_2$ (1235.9)

Ber. C 44.70 H 7.34 N 6.83

Gef. C 45.00 H 7.55 N 6.83

IR (Nujol): $\nu(\text{N}=\text{N}=\text{N}) = 2070$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1625 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.1$ (s, 4 H, C_6H_4), 2.60 (m, 12 H, PCHCH_3), 1.20 [dvt, $N = 13.9 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.7 \text{ Hz}$, 72 H, PCHCH_3], -2.5 [t, $J(\text{PH}) = 2.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{Ir}=\text{C}=\text{CH}$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 273.6$ [t, $J(\text{PC}) = 14.2 \text{ Hz}$, $\text{Ir}=\text{C}$], 125.1 (s, CH von C_6H_4), 114.8 (s, *ipso*- C_6H_4), 111.6 [s (br), $\text{Ir}=\text{C}=\text{C}$], 24.3 (vt, $N = 13.3 \text{ Hz}$, PCHCH_3), 20.2 (s, PCHCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 34.4$ (s).

MS-FAB: m/z (I_r) = 1235 (0.1) [M^+]; Matrix: 2-Nitrophenyloctylether.

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 615, 533, 416 \text{ nm}$.

50. Umsetzung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**27**) mit CO

In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 80 mg (0.06 mmol) *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{N}_3)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{C})_2\}$] (**27**) in 8 ml Toluol wird 20 s lang CO eingeleitet. Dabei beobachtet man eine Farbänderung von Violett nach Gelb. Anschließend erwärmt man die Lösung auf Raumtemperatur und rührt diese 10 min, wonach das Solvens im Vakuum entfernt wird. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum beobachtet man ein komplexes Produktgemisch, welches das erwartete Produkt *trans*-[$\{\text{IrCO}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-(Z,Z)-C}(\text{CN})=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{HC}=(\text{NC})\text{C}\}$] (Signal bei $\delta = 41.0$

ppm) nur zu einem geringen Anteil enthält. Dieses konnte weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch Säulenchromatographie isoliert werden.

51. Umsetzung von *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**24**) mit $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$

Eine Lösung von 91 mg (0.07 mmol) *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**24**) in 15 ml Diethylether bzw. THF wird bei -78°C mit 19 mg (0.17 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ versetzt. Man beobachtet zunächst eine Farbänderung von Violett nach Grün und weiter nach Gelb. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 10 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingeeengt. Hierbei entsteht ein gelb-grüner Rückstand, der bei -50°C dekantiert, dreimal mit je 1 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen ein komplexes Produktgemisch, das nicht weiter aufgetrennt werden kann.

52. Umsetzung von *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**24**) mit $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ und CO

Eine Lösung von 75 mg (0.06 mmol) *trans*-[$\{\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**24**) in 15 ml Diethylether wird bei -78°C mit 51.8 mg (0.48 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CLi}$ versetzt. Wenn man eine Farbänderung von Violett nach Grün beobachtet, wird bei -25°C in die Lösung 20 s lang CO eingeleitet. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag von Grün nach Gelb. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 10 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingeeengt. Hierbei entsteht ein gelber Rückstand, der dreimal mit je 1 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen ein komplexes Produktgemisch, das nicht weiter aufgetrennt werden kann.

53. Umsetzung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**25**) mit 1-Alkinen

a) In einem NMR-Rohr werden 36 mg (0.03 mmol) *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**25**) in 0.5 ml C_6D_6 gelöst und die Lösung mit 7 μl (0.06 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man eine langsame Farbänderung von Rot nach Grün.

b) Eine Lösung von 59 mg (0.05 mmol) *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**25**) in 10 ml Benzol wird bei -78°C mit 21 mg (0.1 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})\text{Fe}]$ versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man eine langsame Farbänderung von Rot nach Grün.

c) Eine Lösung von 56 mg (0.05 mmol) *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**25**) in 8 ml THF wird bei -78°C mit 10 μl (0.09 mmol) $\text{EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CH}$ versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbt sich die rote Lösung dunkler. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

In allen Fällen beobachtet man in den ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren bereits vor einem vollständigen Umsatz von **25** eine Zersetzung der Produkte. Entsprechende Durchführungen bei tiefen Temperaturen oder in Gegenwart von MgSO_4 zeigen dasselbe Ergebnis.

54. Umsetzung von *trans*-[$\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**26**) mit $\text{RC}\equiv\text{CSnPh}_3$ (**R** = Me, Ph)

a) In einem NMR-Rohr werden 20 mg (0.02 mmol) *trans*-[$\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**26**) in 0.5 ml $d_8\text{-THF}$ gelöst und die Lösung bei -60°C mit 15 mg (0.03 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CSnPh}_3$ versetzt.

b) Analog zur Versuchsvorschrift a) werden 28 mg (0.02 mmol) *trans*-[$\{\text{IrF}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}\}$] (**26**) in 0.5 ml C_6D_6 gelöst und die Lösung bei -60°C mit 18 mg (0.04 mmol) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSnPh}_3$ versetzt.

In beiden Fällen beobachtet man beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur eine Farbänderung von Violett nach Grün. Die Reaktionen werden NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei man beobachtet, dass vor einem vollständigen Umsatz von **26** die gebildeten Produkte sich bereits zersetzen.

55. Versuch zur Darstellung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}\{\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$]

Zu einer Lösung von 61 mg (0.05 mmol) *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{OH})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{C}=\text{)}_2\}$] (**25**) in 5 ml Benzol wird bei 0°C eine Lösung von 6 μl (0.05 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ in 8 ml Benzol getropft. Die rote Lösung wird dunkler. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur lässt man die Reaktionsmischung 2 h rühren. Anschließend wird die Lösung filtriert und im Vakuum vom Solvens befreit. Der Rückstand wird in wenig Pentan gelöst und die Lösung auf -70°C gekühlt. Nach 12 h erhält man einen braungrünen Niederschlag, der im Vakuum getrocknet wird. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen eines Produktgemisches.

56. Versuch zur Darstellung von *trans*-[$\text{Ir}(\eta^1\text{-OS}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$]

Eine Lösung von 110 mg (0.19 mmol) *trans*-[$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$] in 15 ml THF wird mit 67 mg (0.19 mmol) TlO_3SCF_3 versetzt. Die Reaktionsmischung wird 8 h bei 70°C gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 25 ml Hexan extrahiert und der Extrakt auf 2 ml eingengt. Der gelbe Niederschlag wird von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR spektroskopischen Daten deuten darauf hin, dass lediglich Edukt vorliegt.

57. Darstellung von *trans*-[Ir(η^1 -OS(O)₂CF₃)(CO)(PiPr₃)₂] (**28**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.17 mmol) *trans*-[IrCl(CO)(PiPr₃)₂] in 9 ml Dichlormethan werden 45 mg (0.17 mmol) AgO₃SCF₃ in 10 ml Aceton gegeben. Das Schlenkgefäß wird mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird auf 2 ml eingengt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 49 mg (42%)

Schmelzpunkt: 85°C

C₂₀H₄₂F₃IrO₄P₂S (689.5)

Ber. C 34.83 H 6.14

Gef. C 35.10 H 6.27

IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1961 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 2.58$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.20 [dvt, $N = 14.3$ Hz, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): $\delta = 169.0$ [t, $J(\text{PC}) = 11.3$ Hz, CO], 25.1 (vt, $N = 13.0$ Hz, PCHCH₃), 19.8 (s, PCHCH₃).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 188.0 MHz): $\delta = -77.2$ (s).

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): $\delta = 50.2$ (s).

58. Darstellung von *trans*-[IrF(CO)(PiPr₃)₂] (**29**)

Eine Lösung von 108 mg (0.16 mmol) *trans*-[Ir(η^1 -OS(O)₂CF₃)(CO)(PiPr₃)₂] (**28**) in 10 ml Aceton wird mit 46 mg (0.8 mmol) KF versetzt. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung 12 h bei -78°C aufbewahrt. Nach 12 h isoliert man einen gelben kristallinen Niederschlag, der von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 56 mg (63%)

Schmelzpunkt: 165°C

C₁₉H₄₂FIrOP₂ (559.7)

Ber. C 40.77 H 7.56

Gef. C 40.80 H 7.32

IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1923$, $\nu(\text{Ir-F}) = 489 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 2.41$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.25 [dvt, $N = 13.8 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 174.0$ [dt, $J(\text{FC}) = 84.9 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 9.1 \text{ Hz}$, CO], 23.8 (vt, $N = 12.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 19.7 (s, PCHCH₃).

¹⁹F-NMR (C₆D₆, 376.0 MHz): $\delta = -225.1$ [t, $J(\text{PF}) = 23.4 \text{ Hz}$].

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 49.4$ [d, $J(\text{FP}) = 23.4 \text{ Hz}$].

59. Versuche zur Darstellung von *trans*-[Ir(OH)(CO)(PiPr₃)₂]

a) Zu einer Lösung von 153 mg (0.26 mmol) *trans*-[IrCl(CO)(PiPr₃)₂] in 15 ml Benzol werden 6 ml entgastes Wasser, 3 g (75 mmol) NaOH und eine Spatelspitze TEBA gegeben. Man rührt die Reaktionsmischung 46 h bei Raumtemperatur.

b) Eine Lösung von 100 mg (0.17 mmol) *trans*-[IrCl(CO)(PiPr₃)₂] in 15 ml THF wird mit 41 mg (1.00 mmol) NaOH versetzt. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur und anschließend 8 h bei 55 °C gerührt.

In beiden Fällen deuten die ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen darauf hin, dass keine Reaktion stattgefunden hat.

60. Darstellung von *trans*-[Ir(OH)(CO)(PiPr₃)₂] (30)

Eine Lösung von 274 mg (0.32 mmol) [Ir(μ -OH)(C₈H₁₄)₂]₂ in 10 ml Benzol wird mit 305 μ l (1.60 mmol) PiPr₃ versetzt. Nach 20 min Rühren leitet man eine äquimolare Menge von CO ein. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbliebene gelbe Feststoff in 3 ml Aceton gelöst und über Nacht bei -78°C umkristallisiert. Das erhaltene gelbe mikrokristalline Produkt wird vom Solvens getrennt, in der Kälte zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 107 mg (60%)

Schmelzpunkt: 89°C

C₁₉H₄₃IrO₂P₂ (557.5)

Ber. C 40.92 H 7.77

Gef. C 40.73 H 7.50

IR (Nujol): $\nu(\text{O-H}) = 3640$, $\nu(\text{CO}) = 1937 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 2.47$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.29 [dvt, $N = 13.8$ Hz, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 36 H, PCHCH₃]. Das Signal für Ir-OH befindet sich wahrscheinlich unter dem Signal der Methinprotonen der Phosphanliganden.

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 177.8$ [t, $J(\text{PC}) = 10.5$ Hz, CO], 23.5 (vt, $N = 12.0$ Hz, PCHCH₃), 19.8 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 44.0$ (s).

61. Darstellung von *trans*-[Ir(C \equiv C-C \equiv CSiMe₃)(CO)(PiPr₃)₂] (31)

a) Eine Lösung von 123 mg (0.22 mmol) *trans*-[IrF(CO)(PiPr₃)₂] (30) in 5 ml THF wird mit 104 mg (0.22 mmol) Me₃SiC \equiv C-C \equiv CsnPh₃ versetzt. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei beobachtet man eine Farbänderung der Lösung von Gelb nach Braun-orange. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 ml Aceton gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Nach 16 h isoliert man einen gelben Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 98 mg (80%)

b) Analog zur Versuchsvorschrift 61a) wird eine Lösung von 153 mg (0.27 mmol) *trans*-[Ir(OH)(CO)(PiPr₃)₂] (**29**) in 6 ml THF mit 130 mg (0.27 mmol) Me₃SiC≡C–C≡CSnPh₃ versetzt. Nach Aufarbeitung isoliert man **31** in Form eines gelben Feststoffes.

Ausbeute: 116 mg (65%)

Schmelzpunkt: 80°C

C₂₆H₅₁IrOP₂Si (661.8)

Ber. C 47.17 H 7.76

Gef. C 47.69 H 7.63

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{frei}} = 2172$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{koord}} = 2120$, $\nu(\text{CO}) = 1938 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 2.57$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.22 [dvt, $N = 13.8$ Hz, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 36 H, PCHCH₃], 0.09 (s, 9 H, SiCH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 187.8$ [t, $J(\text{PC}) = 10.2$ Hz, CO], 122.4 [t, $J(\text{PC}) = 17.3$ Hz, Ir–C≡C], 104.5 [t, $J(\text{PC}) = 2.0$ Hz, Ir–C≡C], 92.8 [t, $J(\text{PC}) = 3.0$ Hz, Ir–C≡C–C≡], 79.7 [s (br), Ir–C≡C–C≡C], 26.2 (vt, $N = 14.1$ Hz, PCHCH₃), 20.1 (s, PCHCH₃), 0.40 (s, SiCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 41.96$ (s).

62. Darstellung von *trans*-[Ir(C≡C–C≡CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**)

Eine Lösung von 86 mg (0.13 mmol) *trans*-[Ir(C≡C–C≡CSiMe₃)(PiPr₃)₂(CO)] (**31**) in 5 ml MeOH/THF (1:1) wird mit 500 mg (3.62 mmol) K₂CO₃ versetzt. Die Suspension wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei beobachtet man eine Farbänderung der Lösung von Gelb nach Braun-orange. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in 5 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird an Al₂O₃ (Aktivitätsstufe V, neutral, Säulenhöhe 8 cm) mit Pentan chromatographiert. Die orange-gelbe Fraktion wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der verbleibende Rückstand in 2 ml Aceton gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Nach 18 h erhält man einen orange-gelben Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 54 mg (70%)

Schmelzpunkt: 97°C

C₂₃H₄₃IrOP₂ (592.0)

Ber. C 46.66 H 7.32

Gef. C 46.30 H 6.92

IR (Nujol): $\nu(\text{CH}) = 3291$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{frei}} = 2125$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{koord}} = 1986$, $\nu(\text{CO}) = 1930 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 2.58$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.77 [t, 1 H, $J(\text{PH}) = 1.2 \text{ Hz}$, C \equiv CH], 1.23 [dvt, $N = 14.1 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 7.4 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 187.7$ [t, $J(\text{PC}) = 10.1 \text{ Hz}$, CO], 119.4 [t, $J(\text{PC}) = 18.2 \text{ Hz}$, Ir–C \equiv C], 103.4 [t, $J(\text{PC}) = 2.0 \text{ Hz}$, Ir–C \equiv C], 71.9 [t, $J(\text{PC}) = 3.0 \text{ Hz}$, Ir–C \equiv C–C], 63.6 [t, $J(\text{PC}) = 2.0 \text{ Hz}$, Ir–C \equiv C–C \equiv C], 26.2 (vt, $N = 13.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.1 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 41.9$ (s).

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 507, 436, 367 \text{ nm}$.

63. Darstellung von *trans*-[Ir(C \equiv C–C \equiv CPh)(CO)(PiPr₃)₂] (33)

Eine Lösung von 29 mg (0.05 mmol) *trans*-[Ir(C \equiv C–C \equiv CH)(CO)(PiPr₃)₂] (**32**) in 3 ml THF wird mit 5.5 μl (0.05 mmol) C₆H₅I in Gegenwart von 1 ml (7.2 mmol) NEt₃, 0.2 mg (0.2 μmol) CuI und 0.7 mg (0.7 μmol) [PdCl₂(PPh₃)₂] versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbvertiefung der orangefarbenen Lösung beobachtet wird. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Pentan extrahiert, die unreinigten Extrakte wurden auf 1 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Nach 3 h erhält man einen orangefarbenen Niederschlag, der zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 26 mg (79%)

Schmelzpunkt: 95°C

C₂₉H₄₇IrOP₂ (666.0)

Ber. C 52.30 H 7.11

Gef. C 51.95 H 6.87

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{frei}} = 2174$, $\nu(\text{CO}) = 1935 \text{ cm}^{-1}$. Die zweite $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsbande wird von dem intensiven CO -Signal überdeckt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7.38$ (m, 2 H, *ortho*-H von C_6H_5), 6.83-6.79 (m, 3 H, *meta*- und *para*-H von C_6H_5), 2.64 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.29 [dvt, $N = 13.9 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 188.1$ [t, $J(\text{PC}) = 10.4 \text{ Hz}$, CO], 132.5 (s, *ortho*- C_6H_5), 128.3 (s, *meta*- C_6H_5), 127.6 [t, $J(\text{PC}) = 17.1 \text{ Hz}$, $\text{Ir-C}\equiv\text{C}$], 127.3 (s, *para*- C_6H_5), 124.9 (s, *ipso*- C_6H_5), 103.7 [t, $J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$, $\text{Ir-C}\equiv\text{C}$], 78.8 [t, $J(\text{PC}) = 2.8 \text{ Hz}$, $\text{Ir-C}\equiv\text{C-C}$], 74.0 [t, $J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$, $\text{Ir-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}$], 26.2 (vt, $N = 14.2 \text{ Hz}$, PCHCH_3), 20.2 (s, PCHCH_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz): $\delta = 42.0$ (s).

MS-EI: m/z (I_r) = 666 (100) [M^+], 380 (20) [M^+ - $\text{PiPr}_3\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CPh}$].

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 502, 434, 372, 334, 300 \text{ nm}$.

64. Darstellung von *trans*-[$\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,4-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C})_2\}$] (34)

Eine Lösung von 72 mg (0.12 mmol) *trans*-[$\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CH})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$] (32) in 7 ml THF wird mit 20 mg (0.06 mmol) 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$ in Gegenwart von in Gegenwart von 1 ml (7.2 mmol) NEt_3 , 0.2 mg (0.2 μmol) CuI und 0.7 mg (0.7 μmol) [$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$] versetzt. Die Reaktionslösung wird 4 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Vertiefung der Farbe der Lösung beobachtet wird. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert. Der Extrakt wird vom Solvens befreit, der erhaltene Feststoff zweimal mit je 2 ml Pentan und zweimal mit je 3 ml Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 77 mg (51%)

Schmelzpunkt: 265°C

$\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{Ir}_2\text{O}_2\text{P}_4$ (1253.6)

Ber. C 49.82 H 7.07

Gef. C 49.59 H 6.98

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{frei}} = 1990$, $\nu(\text{CO}) = 1922$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{koord}} = 1881 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 7.14 (s, 4 H, C₆H₄), 2.68 (m, 12 H, PCHCH₃), 1.35 [dvt, N = 12.0 Hz, J(HH) = 7.4 Hz, 72 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 313 K, 100.6 MHz): δ = 187.9 [t, J(PC) = 10.1 Hz, CO], 128.5 (s, C₆H₄), 115.9 [t, J(PC) = 19.2 Hz, Ir–C≡C], 109.6 [t, J(PC) = 2.6 Hz, Ir–C≡C], 26.2 (vt, N = 14.2 Hz, PCHCH₃), 20.4 (s, PCHCH₃). Die Signale der γ- und δ-C-Alkinkohlenstoffatome und der *ipso*-C₆H₄-Kohlenstoffatome konnten wegen der geringen Löslichkeit des Produktes nicht beobachtet werden.

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): δ = 42.2 (s).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 494, 421, 388, 365, 333 nm.

65. Darstellung von *trans*-[RhCl(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] (35)

Eine Lösung von 230 mg (0.50 mmol) *trans*-[RhF(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] in 10 ml Aceton wird mit 73 mg (0.98 mmol) KCl versetzt. Nach 7 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 15 ml Pentan extrahiert, der Extrakt auf 2 ml konzentriert und 12 h bei -78°C aufbewahrt. Hierbei bildet sich ein violetter kristalliner Niederschlag, der nach Dekantieren der überstehenden Lösung dreimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 146 mg (62%)

¹³ C ₂ C ₁₈ ClH ₄₄ P ₂ Rh (486.8)	Ber.	C 49.75	H 9.11
	Gef.	C 49.60	H 8.97

IR (Nujol): ν(C=C) = 1573 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 2.84 (m, 6 H, PCHCH₃), 1.30 [dvt, N = 13.4 Hz, J(HH) = 7.3 Hz, 36 H, PCHCH₃], -0.15 [ddt, J(¹³CH) = 162.2 Hz, J(¹³CH) = 7.3 Hz, J(PH) = 3.7 Hz, 2 H, Rh=C=CH].

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): δ = 290.6 [ddt, J(¹³CC) = 113.2 Hz, J(CRh) = 56.6 Hz, J(CP) = 15.9 Hz, Rh=C], 89.1 [ddt, ¹J(¹³CC) = 56.0 Hz, ²J(RhC) = 16.5 Hz, J(PC) = 5.5 Hz, Rh=C=C], 23.4 (vt, N = 9.2 Hz, PCHCH₃), 20.2 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): δ = 42.4 [ddd, J(RhP) = 134.9 Hz, ²J(¹³CP) = 15.4 Hz, ³J(¹³CP) = 5.0 Hz].

UV-Vis (Pentan): $\lambda_{\max} = 421, 563 \text{ nm}$.

66. Darstellung von *trans*-[RhBr(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] (36)

Die Durchführung der Reaktion und die Aufarbeitung erfolgen analog zur Versuchsvorschrift 65 ausgehend von 150 mg (0.32 mmol) *trans*-[RhF(PiPr₃)₂(=¹³C=¹³CH₂)] und 55 mg (0.46 mmol) Kaliumbromid. Das Reaktionsprodukt **36** wird in Form eines violetten kristallinen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 126 mg (77%)

¹³ C ₂ C ₁₈ H ₄₄ BrP ₂ Rh (531.3)	Ber.	C 45.58	H 8.35
	Gef.	C 45.30	H 8.12

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1572 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 2.92$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.29 [dvt, $N = 13.8 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃], -0.44 [ddt, $^1J(^{13}\text{CH}) = 161.7 \text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{CH}) = 6.7 \text{ Hz}$, $J(\text{PH}) = 3.4 \text{ Hz}$, 2 H, Rh=C=CH].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 287.8$ [ddt, $^1J(^{13}\text{CC}) = 115.3 \text{ Hz}$, $^2J(\text{RhC}) = 58.6 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 16.2 \text{ Hz}$, Rh=C], 89.3 [ddt, $J(\text{CC}) = 56.6 \text{ Hz}$, $J(\text{RhC}) = 17.2 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 6.1 \text{ Hz}$, Rh=C=C], 23.8 (vt, $N = 10.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.2 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 40.9$ [ddd, $J(\text{RhP}) = 133.9 \text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{CP}) = 15.3 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{CP}) = 5.1 \text{ Hz}$].

UV-Vis (Pentan): $\lambda_{\max} = 433, 575 \text{ nm}$.

67. Darstellung von *trans*-[RhI(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] (37)

Die Durchführung der Reaktion und die Aufarbeitung erfolgen analog zur Versuchsvorschrift 65 ausgehend von 126 mg (0.27 mmol) *trans*- [RhF(=¹³C=¹³CH₂)(PiPr₃)₂] mit 53 mg (0.35 mmol) Natriumiodid. Man erhält **37** in Form eines violetten kristallinen Feststoffs.

Ausbeute: 110mg (80%)

¹³C₂C₁₈H₄₄IP₂Rh (578.3)

Ber. C 41.88 H 7.67

Gef. C 41.71 H 7.32

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1569 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 3.03$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.29 [dvt, $N = 13.3$ Hz, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 36 H, PCHCH₃], -0.64 [ddt, $^1J(^{13}\text{CH}) = 161.9$ Hz, $^2J(^{13}\text{CH}) = 6.9$ Hz, $J(\text{PH}) = 3.4$ Hz, 2 H, Rh=C=CH].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 283.4$ [ddt, $J(^{13}\text{CC}) = 116.3$ Hz, $J(\text{RhC}) = 60.7$ Hz, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz, Rh=C], 90.0 [ddt, $J(^{13}\text{CC}) = 55.6$ Hz, $J(\text{RhC}) = 16.2$ Hz, $J(\text{PC}) = 6.1$ Hz, Rh=C=C], 25.0 (vt, $N = 10.1$ Hz, PCHCH₃), 20.3 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 40.1$ [ddd, $J(\text{RhP}) = 132.2$ Hz, $^2J(^{13}\text{CP}) = 15.3$ Hz, $^3J(^{13}\text{CP}) = 6.8$ Hz].

UV-Vis (Pentan): $\lambda_{\text{max}} = 373, 443$ und 585 nm.

68. Darstellung von *trans*-[RhBr(CO)(PiPr₃)₂] (38)

Eine Lösung von 201 mg (0.41 mmol) *trans*-[RhCl(CO)(PiPr₃)₂] in 15 ml Aceton wird mit 255 mg (0.17 mmol) Natriumbromid versetzt. Die Reaktionslösung wird 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wird dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (96%)

Schmelzpunkt: 154°C (Zers.)

C₁₉H₄₂BrOP₂Rh (531.1)

Ber. C 42.95 H 7.97

Gef. C 42.96 H 7.70

IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1941 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): $\delta = 2.66$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.35 [dvt, $N = 13.8 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta = 188.5$ [dt, $J(\text{RhC}) = 75.8 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 14.2 \text{ Hz}$, CO], 25.3 (vt, $N = 11.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.3 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162.0 MHz): $\delta = 47.7$ [d, $J(\text{RhP}) = 117.0 \text{ Hz}$].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 277, 364 \text{ nm}$.

69. Darstellung von *trans*-[RhI(CO)(PiPr₃)₂] (39)

Die Durchführung der Reaktion und die Aufarbeitung erfolgen analog zur Versuchsvorschrift 65 ausgehend von 200 mg (0.41 mmol) *trans*-[RhCl(CO)(PiPr₃)₂] in 10 ml Aceton und 285 mg (1.9 mmol) Natriumiodid. Man erhält **39** in Form eines braungelben kristallinen Feststoffs.

Ausbeute: 220 mg (93%)

Schmelzpunkt: 144°C (Zers.)

C₁₉H₄₂IOP₂Rh (578.3)

Ber. C 39.46 H 7.32

Gef. C 39.41 H 7.32

IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1944 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 2.68$ (m, 6 H, PCHCH₃), 1.25 [dvt, $N = 16.0 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): $\delta = 187.5$ [dt, $J(\text{RhC}) = 75.0 \text{ Hz}$, $J(\text{PC}) = 14.0 \text{ Hz}$, CO], 26.5 (vt, $N = 10.0 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.4 (s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): $\delta = 47.6$ [d, $J(\text{RhP}) = 117.0 \text{ Hz}$].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 283, 367 \text{ nm}$.

70. Darstellung von *trans*-[RhBr(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(P*i*Pr₃)₂] (40)

Eine Lösung von 175 mg (0.29 mmol) *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(P*i*Pr₃)₂] in 10 ml THF wird mit 305 mg (2.9 mmol) Natriumbromid versetzt. Die Reaktionslösung wird 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die unreinigten Extrakte wurden im Vakuum vom Solvens befreit. Die Umkristallisation aus 3 ml Pentan bei -78°C liefert einem hellgelben Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 117 mg (67%)

Schmelzpunkt: 116°C (Zers.)

C₂₇H₅₁BrNP₂Rh (634.5)

Ber. C 51.10 H 8.10 N 2.21

Gef. C 50.65 H 7.95 N 2.26

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2049, 2018 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): $\delta = 7.01$ (s, 3 H, C₆H₃), 2.60 (m, 6 H, PCHCH₃), 2.36 [s, 6 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 1.35 [dvt, $N = 13.5$ Hz, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.6 MHz): $\delta = 133.6$ (s, *ortho*-C₆H₃), 127.8, 125.8 (jeweils s, *meta*- und *para*-CH von C₆H₃), 24.9 (vt, $N = 10.1$ Hz, PCHCH₃), 20.2 (s, PCHCH₃), 18.8 [s, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃]. Die Signale für die C≡N- und *ipso*-C₆H₃-Kohlenstoffatome konnten nicht lokalisiert werden.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz): $\delta = 45.4$ [d, $J(\text{RhP}) = 123.8$ Hz].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 281, 367 \text{ nm}$.

71. Darstellung von *trans*-[RhI(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(P*i*Pr₃)₂] (41)

Die Durchführung der Reaktion und die Aufarbeitung erfolgen analog zur Versuchsvorschrift 67 ausgehend von einer Lösung von 114 mg (0.19 mmol) *trans*-[RhCl(2,6-Me₂-C₆H₃NC)(P*i*Pr₃)₂] in 15 ml THF und 285 mg (1.9 mmol) Natriumiodid.

Ausbeute: 98 mg (75%)

Schmelzpunkt: 93°C (Zers.)

C ₂₇ H ₅₁ INP ₂ Rh (681.5)	Ber.	C 47.58	H 7.54	N 2.06
	Gef.	C 47.43	H 7.20	N 1.97

IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2038, 2010 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 6.74$ (s, 3 H, C₆H₃), 2.74 (m, 6 H, PCHCH₃), 2.34 [s, 6 H, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃], 1.34 [dvt, $N = 13.4 \text{ Hz}$, $J(\text{HH}) = 6.8 \text{ Hz}$, 36 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (C₆D₆, 50.3 MHz): $\delta = 133.4$ (s, *ortho*-C von C₆H₃), 130.8, 126.2 (jeweils s, *meta*- und *para*-CH von C₆H₃), 26.6 (vt, $N = 10.0 \text{ Hz}$, PCHCH₃), 20.8 (s, PCHCH₃), 19.1 [s, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃]. Die Signale für die C≡N- und *ipso*-C₆H₃-Kohlenstoffatome konnten nicht lokalisiert werden.

³¹P-NMR (C₆D₆, 81.0 MHz): $\delta = 46.2$ [d, $J(\text{RhP}) = 122.8 \text{ Hz}$].

UV-Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 283, 367 \text{ nm}$

-
- [1] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545-553; b) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553-566; c) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- [2] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1988**.
- [3] a) H. Siegel, W. Himmele, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 182-187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 178-183; b) R. L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 1-60; c) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588-1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524-1545.
- [4] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406-1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375-1377; b) G. Erker, C. Fritze, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 204-206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 199-201; c) W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrman, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1373-1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1347-1350.
- [5] W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251-260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 235-244.
- [6] a) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *16*, 283-317; b) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 449-492; c) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 1-50; d) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.
- [7] a) J. F. Waller, *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 123; b) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *63*, 188.
- [8] a) D. Bloor, *Chem. Ber.* **1995**, *31*, 385-387; b) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1993**, *3*, 587; c) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 671-676; c) D. Ofer, R. M. Crooks, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7869-7879.
- [9] a) H. Martelock, A. Gregner, W. Heitz, *Macromol. Chem.* **1991**, *192*, 967-979; b) L. Yu, Z. Bao, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 156-159.
- [10] a) D. D. C. Bradley, *Synth. Meth.* **1993**, *54*, 401-415; b) O. Inganas, M. Berggren, M. R. Anderson, G. Gustafsson, T. Hjertberg, O. Wennerstrom, P. Dvreklev, M. Granström, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2121-2124; c) A. Greiner, B. Botle, P. Hessemann, J. M. Oberski, R. Sander, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 113-134.
- [11] a) I. Manners, *Chem. Ber.* **1996**, *32*, 46-49; b) H. Nock, M. Buchmeiser, J. Polin, J. Lacasser, P. Jaitner, H. Schottenberger, *Mol. Liq. Cryst.* **1993**, *235*, 237-244; c) C. Caliendo, E. Verona, A. D'Amico, A. Urlani, G. Infante, M. V. Russo, *Sens. Actuators* **1995**, *24-25*, 670-672.

-
- [12] a) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 3-5; b) A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2087-2089; c) M. Altmann, V. Enkelmann, G. Lieser, U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 726-728.
- [13] a) D. Posselt, W. Badur, M. Stener, M. Baumgarten. *Synth. Met.* **1995**, *55*, 3299-3304; b) M. Hmyene, A. Yassar, M. Esporne, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 564-567.
- [14] a) C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chen, M. P. Cockerham, P. L. Porter, *Polymer* **1987**, *28*, 553-55; b) W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, A. P. Davey, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 245-249; c) T. Marder, H. Fyfe, M. Mlekuz, G. Stringer, N. Taylor, *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties* (Hrsg: R. Laine), NATO ASI Series E, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, **1992**, *206*, 331-344; d) I. R. Whittal, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 291-362; e) D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690-703; f) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21-38; g) M. Younus, N. J. Long, P. R. Raithby, J. Lewis, N. A. Page, A. J. P. White, D. J. Williams, M. C. B. Colbert, A. J. Hodge, M. S. Khan, D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 198-209; h) M. Brady, W. Wenig, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775-788; i) A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, S. Houbrechts, T. Wada, H. Sasabe, A. Persons, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1405-1406; j) S. K. Hurst, M. P. Cifuentes, J. P. L. Morrall, N. T. Lucas, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, I. Asselberghs, A. Persons, M. Samoc, B. Luther-Davies, A. C. Willis, *Organometallics* **2001**, *20*, 4664-4675.
- [15] a) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969-996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923-950; b) G. Frapper, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 732-740; c) H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569-572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547-550; d) N. le Narvour, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129-7138 ; e) M. Akita, M.-C. Chung, A. Sakurai, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1997**, *16*, 4882-4888; f) M. I. Bruce, M. Ke, P. J. Low, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 3539-3549; g) M. I. Bruce, B. D. Kelly, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 847-852; h) J. Gil-Rubio, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **2000**, *19*, 1365-1372; i) S. Barlow, S. R. Marder, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2000**, 1555-1562; j) M. C. B. Colbert, J. Lewis, M. J. Long, P.R. Raithby, M. Younus, A. J. P. White, D. J. Williams, N. N. Payne, L. Yellowlees, D. Beljonne, N. Chawdhury, R. H. Friend, *Organometallics* **1998**, *17*, 3034-3043.

-
- [16] a) A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7763-7765; b) A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, C8-C12; c) M. I. Bruce, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C1-C4; d) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59-128; e) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257.
- [17] a) A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, C36-C38; b) A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obeyzuk, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 55-67.
- [18] a) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 428-429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 414-416; b) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327-356; c) H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 397-411.
- [19] a) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 722-726; b) H. Werner, U. Brekau, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1438-1446; c) H. Werner, T. Rappert, J. Wolf, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 377-384; d) D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710-712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700-702.
- [20] a) A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 852-854; b) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255-272; c) H. Werner, A. Höhn, M. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 777-781; d) H. Werner, D. Schneider, M. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 175-182; e) M. Baum, B. Windmüller, H. Werner, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 859-869.
- [21] P. J. Stang, R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4411.
- [22] S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Kann, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 187-188.
- [23] a) H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zagarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 188-190; b) H. Werner, P. Bachmann, M. Laubender, O. Gevert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1217-1224.
- [24] J. Gil-Rubio, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1437-1444.
- [25] a) A. Höhn, Dissertation, Universität Würzburg, **1986**; b) H. Werner, K. Ilg, B. Weberndörfer, *Organometallics* **2000**, *19*, 3145-3153.
- [26] a) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828-1834; b) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287,

-
- 395-407; siehe auch: J. Haas, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1990**; c) P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927-1929; d) K. Wang, G. P. Rosini, S. P. Nolan, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5082-5088.
- [27] O. Gevert, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 2806-2809.
- [28] R. C. Weast (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58. Aufl., CRC, Cleveland, **1977**.
- [29] B. Centikaya, M. F. Lappert, J. McMeeking, D. E. Palmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1202-1208.
- [30] Elke Bleuel, Dissertation, Universität Würzburg, **2000**.
- [31] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 237-258.
- [32] R. Wiedemann, Dissertation, Universität Würzburg, **1995**.
- [33] G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071-1074.
- [34] F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401-402.
- [35] C. A. Miller, T. S. Janik, C. H. Lake, L. M. Toomey, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *Organometallics* **1994**, *13*, 5080-5087.
- [36] K. Ilg, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
- [37] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1341-1343.
- [38] a) M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 480-487; b) B. M. Trost, C. Chan, G. Ruther, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3487-3488; c) M. Ishikawa, J. Oshita, Y. Ito, A. Minato, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C58-C60; d) H. J. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 1980-1986; e) A. D. Horton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 185-187; f) H. J. Heeres, J. Nijhoff, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 2609-2617; g) W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, *12*, 2618-2633; h) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, N. Ruiz, *Organometallics* **1994**, *13*, 1507-1509; i) R. J. Kern, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 706; j) H. J. Schmitt, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 165-179; k) L. Carlton, G. Read, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1978**, 1631-1633; l) H.-A. Schäfer, R. Marcy, T. Rüping, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 109-120; m) P. Albano, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 243-246; n) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Viazza, P. Freudiani, *Organometallics* **1991**, *10*, 782-786; o) J. Gotzig, H. Otto, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 247-254; p) S. A. MacLaughlin, S. Doherty, N. J. Taylor, A. J.

-
- Carty, *Organometallics* **1992**, *11*, 4315-4325. q) D. L. Hughs, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, A. T. Rowley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3151; r) H. Matsuzaka, Y. Takagi, M. Hidai, *Organometallics* **1994**, *13*, 13-15; s) H. Matsuzaka, Y. Takagi, Y. Ishii, M. Nishio, M. Hidai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2153-2155; t) M. Nishio, H. Matsuzaka, Y. Izobe, T. Tanase, M. Hidai, *Organometallics* **1994**, *13*, 4214-4226; u) G. Albertin, S. Antoniutti, E. Bordignon, E. Del Ministro, S. Ianelli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1783-1789.
- [39] a) M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377-1379; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315-1318. b) R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864-9865. c) H. Werner, R. Wiedemann, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 127-137.
- [40] D. L. Reger, D. G. Garza, *Organometallics* **1993**, *12*, 554-558.
- [41] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [42] W. D. Jones, E. T. Hesell, *Organometallics* **1990**, *9*, 718-727.
- [43] a) T. S. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* **1989**, *8*, 748-759; b) J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, D. Soldenhoff, *S. Afr. J. Chem.* **1984**, *37*, 153-160; c) G. W. Harris, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 87-94.
- [44] O. Gevert, Dissertation, Universität Würzburg, **1998**.
- [45] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 85-100.
- [46] H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109-1121; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077-1089.
- [47] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [48] H. Seino, D. Nonokawa, G. Nakamura, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **2000**, *19*, 2002-2011.
- [49] M. F. N. N. Carvalho, A. J. L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C26-C30.
- [50] A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 745-746; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 737-738.
- [51] a) R. G. Pearson, C. T. Kregge, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1878-1882; b) J. A. van Doorn, C. Masters, C. van der Woude, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1213-1220; c) A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1802-1804; d) J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386-392. e) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 335-344.
- [52] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [53] B. Windmüller, Dissertation, Universität Würzburg, **1997**.

-
- [54] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [55] M. Rahim, C. H. Bushweller, K. J. Ahmed, *Organometallics* **1994**, *13*, 4952-4958.
- [56] T. Rappert, Dissertation, Universität Würzburg **1997**.
- [57] J. T. Poulton, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3190-3191.
- [58] R. Lass, Dissertation, Universität Würzburg, **1995**.
- [59] M. Schulz, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1988**.
- [60] S. Hietkamp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395-407.
- [61] J. Wolf, R. W. Lass, M. Manger, H. Werner, *Organometallics* **1995**, *14*, 2649-2651.
- [62] D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710-712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700-702.
- [63] Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247-254.
- [64] H. Werner, R. Wiedermann, M. Laubender, J. Wolf, B. Windmüller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1413-1414.
- [65] a) A. B. Antonova, A. A. Iogansson, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Trans.)* **1989**, *58*, 693-710;
b) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435-444.
- [66] a) M. P. Yin Yu, K.-K. Cheung, A. Mayr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2373-2378;
b) M. Younus, A. Köhler, S. Cron, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, R. H. Fried, P. R. Raithby, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3180-3182.
- [67] D. A. Ortmann, Dissertation Universität, Würzburg, **1999**.
- [68] P. Bachmann, Dissertation Universität, Würzburg, **1999**.
- [69] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Haginara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 44467-4470.
- [70] D. Tzalis, Y. Tor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1043-1044.
- [71] a) J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper and Row, New York, **1983**, S. 146, A 39, A 90.
- [72] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [73] a) K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25; b) T. J. Poulton, M. P. Sigalas, D. Folting, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1476-1485; c) N. M. Doherty, N. W. Hoffman, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553-573; d) S. K. Agbossou, C. Roger, A. Igau, J. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 419-424; e) M. K. Rottink, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7267-7274; f) M. K. Rottink, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8296-8298; g) L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177-185; h) W. W. Lukens, Jr., M. R. Smith III, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1719-1728.

-
- [74] W. A. Nugent and J. M. Mayer, *Metal Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [75] a) T. G. Appleton, H. C. Park, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335; b) E. M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. A. Busalev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 1; c) H. L. M. Van Gaal, F. L. A. Van Den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 237-248; d) J. K. Burdett, T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2112; e) W. A. Nugent and J. M. Mayer, *Metal Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**; f) D. Steinborn, M. Ludwig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 65-71; g) P. D. Lyne, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 141; h) J. P. Flemming, M. C. Pilon, O. Y. Borbulevitch, M. Y. Antipin, V. V. Grushin, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 87-98; i) N. Kaltsoyannis, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 781-789.
- [76] a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, **1986**; b) V. Jonas, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8474; c) V. Jonas, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3636; d) E. A. Salter, A. Wierzbicki, J. M. Seminario, N. W. Hoffman, M. L. Easterling, J. D. Madura, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12945-12948; e) A. Wierzbicki, E. A. Salter, N. W. Hoffman, E. D. Stevens, L. Van Do, M. S. VanLoock, J. D. Madura, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11250-11254; f) S. A. Macgregor, D. MacQueen, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4868-4876.
- [77] a) S.-C. Chang, R. H. Hauge, Z. H. Kafafi, J. L. Margrave, W. E. Billups, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7975-7980; b) E. Diana, O. Gambino, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, T. Albiez, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Spectrochim. Acta*, **1993**, *49A*, 1247; c) E. O. Fischer, Nguyen Quy Dao, W. R. Wagner, *Angew. Chem.*, **1978**, *90*, 51. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 50; d) G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6570-6571; e) Nguyen Quy Dao, E. O. Fischer, T. L. Lindner, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *209*, 323; f) Nguyen Quy Dao, H. Fevrier, M. Houan, E. O. Fischer, W. Röhl, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *275*, 191-207; g) J. D. Manna, R. J. Kuk, R. F. Dallinger, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9793-9794; h) M. Barnes, D. A. Gillet, A. J. Merer, G. F. Metha, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 6168; i) R. M. Sosa, P. Dardioli, G. Beltrame, *Int. J. Quantum. Chem.*, **1998**, *69*, 371.
- [78] a) P. M. Boorman, P. J. Craig, T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, **1970**, *48*, 838; b) P. D. Harvey, I. S. Butler, G. W. Harris, N. J. Coville, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3608-3613.
- [79] D. Moigno, M. Kiefer, J. Gil-Rubio, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 125-132.
- [80] D. Moigno, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.

-
- [81] J. Browning, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton, J. M. A. Rattray, B. F. Taylor, J. Mink, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 2061-2070.
- [82] a) L. Vaska and J. Peone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 418-419; b) Yu. S. Varshavskii, M. M. Singh, N. A. Buzina, *Zh. Neorg. Khim.*, **1971**, *16*, 1372; Half wave reduction potentials: G. Schiavon, S. Zecch, G. Pilloni, M. Martelli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, *39*, 115. Equilibrium constants for halide exchange: c) F. Araghizadeh, D. M. Branan, N. W. Hoffman, J. H. Jones, E. A. McElroy, N. C. Miller, D. L. Ramage, A. Battaglia Salazar, S. H. Young, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3752; d) D. M. Branan, N. W. Hoffman, E. A. McElroy, N. C. Miller, D. L. Ramage, A. F. Schott, S. H. Young, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2915; e) M. Tilstet, J.-R. Hamon, P. Hamon, *Chem. Commun.*, **1998**, 765.
- [83] a) Brady, B. R. Flynn, G. L. Geoffroy, H. B. Gray, J. Peone, L. Vaska, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1485; b) G. L. Geoffroy, H. Isci, J. Litrenti, W. R. Mason, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1950.
- [84] H. Kunkely, A. Vogler, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *577*, 358.
- [85] C. Cauletti, F. Grandinetti, G. Granozzi, M. Casarin, H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, F. J. Garcia Alonso, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *382*, 445.
- [86] K. G. Caulton, *New. J. Chem.*, **1994**, *18*, 25.
- [87] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 717.
- [88] W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, **1970**.
- [89] a) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Auflage, Pergamon Press, Oxford, **1998**; b) W. Bunge in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* (Hrsg.: E. Müller), 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1959**, Band I/2, S. 765-868.
- [90] a) G. M. Sheldrick, "SHELXS-86, Program for Structure Determination", Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 467-473.
- [91] G. M. Sheldrick, "SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement", Universität Göttingen, **1993**.
- [92] Deutsche Advance Produktion GmbH, Neth. Appl. 6614945, [*Chem. Abstr.* **1967**, *67*, 108757z].
- [93] A. van der Ent, L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92-95.
- [94] a) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401-402; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 406-407.
- [95] H. Werner, M. Bosch, M. E. Schneider, C. Hahn, F. Kukla, M. Manger, B. Windmüller, B.

Weberndörfer, M. Laubender, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3549-3558.

[96] A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92-93.

[97] a) W. Strohmeier, T. Onoda, *Z. Naturforsch.* **1968**, *23B*, 1377; b) H. Werner, A. Höhn, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B*, 1505.

[98] a) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270-271; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268-269; b) B. C. Berris, G. H. Hovakemian, Y. H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670-5687.

[99] a) H. Hartmann, H. Honig, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 614; b) M. LeQuan, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 35-44.

[100] J. L. Bréfort, J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. J. L. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, F. Garnier, A. Yassar, *Organometallics* **1992**, *11*, 2500-2506.

[101] F. Bonati, G. Minghetti, *Inorganica Chimia Acta*, **1974**, *9*, 95-112.

[102] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113-117.

[
