

Die vielseitigen Koordinationsmodi
von
Phosphanliganden mit integrierten C₆-Aromaten
am
Rhodium und Iridium

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

vorgelegt von

Giuseppe Canepa

aus

Selb

Würzburg 2002

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

A Marina e Mino

*Eine Wolke, die über den Himmel zieht, siehst du niemals wieder.
Daher darfst du eigentlich keine einzige Wolke versäumen; eine
Wolke, die du übersiehst, wirst du nie mehr zu Gesicht bekommen.*

aus "Die schwarzen Vögel" von Maarten 't Hart

Dank

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. h.c. H. Werner, unter dessen Anleitung und mit dessen vielseitiger Unterstützung diese Arbeit entstand, für das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten, die er mir gelassen hat.

Me gustaría agradecer al Prof. Dr. Luis A. Oro Giral por la oportunidad que me dió de trabajar con su grupo en la Universidad de Zaragoza. También me gustaría agradecer al Dr. Eduardo Sola por la ayuda y libertad que me dió a la hora de investigar, así como por los buenos momentos pasados en Tomás Bretón y Pamplona.

Ein ganz herzliches Dankeschön geht an Dr. Justin Wolf für die unzähligen wertvollen Anregungen und experimentellen Hilfestellungen, vor allem aber für die wunderbaren Jahre, die wir miteinander als Labornachbarn verbracht haben. Ihm gebührt auch der Dank für das Korrekturlesen dieses Manuskripts.

Für das freundschaftliche Arbeitsklima im 2. Stock möchte ich mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise Werner, Gade, Veghini und Bröring bedanken.

No quiero olvidarme de toda la gente que estuvo cerca de mi, en especial de Marta, Rita y Ana con las que disfruté de un ambiente que siempre recordaré. Y por último pero no menos importante, quiero agradecer muy especialmente a Janeth: “Grazie, Janeth!”, tu fuiste como una hermana mayor.

Ein besonderes Dankeschön geht auch an Frau I. Bräunert, Frau I. Pross, Frau A. Ramesberger, Frau A. Melber, Frau B. Meyer und Frau B. Jordan für die stets freundliche Unterstützung bei bürokratischen Angelegenheiten.

Für die Aufnahme höherfrequenter NMR-Spektren schulde ich Herrn Dr. W. Bucher, Frau M.-L. Schäfer, Herrn Dr. R. Bertermann und Herrn Dr. M. Grüne Dank. DTA-Messungen und Elementaranalysen wurden dankenswerterweise von Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis durchgeführt. Desweiteren danke ich Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme von Massenspektren sowie den Herren J. Ryvola und B. Fertig für die Anfertigung und stets schnelle Reparatur von Glasgeräten.

Frau Dr. K. Ilg, Herrn C. D. Brandt und Herrn Dr. F. Lahoz bin ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen zu großem Dank verpflichtet.

Für die engagierte Zusammenarbeit danke ich Herrn D. Belío aus Zaragoza, der während eines fünfmonatigen Studienaufenthaltes mir im Labor zur Seite stand. Ein ganz herzliches Dankeschön geht auch an Frau N. Solopov für ihre experimentelle Mitarbeit sowie für die schöne Zeit im Labor.

Un pensiero speciale a chi, con pazienza e costanza, mi ha sempre sostenuto, rispettato e amato: i miei cari genitori. Grazie, per essere così ... vi voglio bene!

Dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für ein Doktorandenstipendium sowie der Marie Curie Fellowship Association für die finanzielle Unterstützung während meines Forschungsaufenthaltes an der Universität von Zaragoza zu Dank verpflichtet. Desweiteren wurde die Arbeit durch Sachmittel und Chemikalienspenden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und der BASF AG gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Diskussion der Ergebnisse	9
1. Synthese von Arenrhodium-Komplexen mit $PiPr_3$ als Ligand	9
1.1 Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})Rh(C_8H_{14})(PiPr_3)]PF_6$ (1 - 5)	10
1.2 Darstellung des Ethen-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)Rh(C_2H_4)(PiPr_3)]PF_6$ (6).....	12
1.3 Darstellung der Di(hydrido)rhodium(III)-Komplexe $[Rh(H)_2(O=CMe_2)_3(PiPr_3)]PF_6$ (7) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)Rh(H)_2(PiPr_3)]PF_6$ (8).....	14
1.4 Umsetzungen der Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})Rh(\text{Olefin})(PiPr_3)]PF_6$ (1, 4 - 6) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)Rh(H)_2(PiPr_3)]PF_6$ (8) mit internen und terminalen Alkinen	16
2. Darstellung der hemilabilen Phosphane $C_6H_5X(CH_2)_nPR_2$ (9a - 12a)	19
3. Synthese und Reaktivität neutraler Rhodiumkomplexe mit arylsubstituierten Alkylphosphanen	25
3.1 Neutrale Rhodiumkomplexe mit $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ als Ligand	26
3.1.1 Untersuchungen zu den Reaktionen von $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ mit $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$	27
3.1.2 Kristallstrukturanalyse von $[RhCl(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)_2]_2$ (14a)	29
3.1.3 Umsetzungen der roten Lösung mit CO, Ethen und H_2	31
3.1.4 Darstellung der Komplexe $trans\text{-}[RhCl(=C=CHR)(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)_2]$ $[R = Ph$ (18), $C(OH)Ph_2$ (19)] und $trans\text{-}[RhCl(=C=C=CPh_2)(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)_2]$ (20).....	33
3.1.5 Reaktivität von $trans\text{-}[RhCl(=C=CHPh)(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)_2]$ (18) und $trans\text{-}$ $[RhCl(=C=C=CPh_2)(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)_2]$ (20) gegenüber Hydroxidquellen	35
3.1.6 Darstellung von $trans\text{-}[Rh(O=CMe_2)(=C=C=CPh_2)(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)_2]PF_6$ (23).....	37
3.1.7 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5CH_2CH_2PiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)Rh(=C=C=CPh_2)]PF_6$	38

3.2	Neutrale Rhodiumkomplexe mit $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ als Liganden.....	40
3.2.1	Untersuchungen zur Reaktion von $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ mit $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$	41
3.2.2	Kristallstrukturanalyse von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24)	43
3.2.3	Untersuchungen zur Reaktivität von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24).....	45
3.2.3.1	Reaktionen von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24) mit CO und terminalen Alkinen.....	46
3.2.3.2	Synthese und Reaktivität von $[Rh(H)_2Cl(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (31).....	50
3.2.3.3	Reaktionen von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24) mit Brønsted-Säuren und Umsetzung mit $AgPF_6$	52
3.2.3.4	Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)Rh(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]-BF_4$ (33a)	56
3.2.3.5	Reaktionen von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24) mit Basen und Nucleophilen.....	58
3.2.3.6	Reaktion von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24) mit dem dimeren Ethen-Komplex $[RhCl(C_2H_4)]_2$	59
3.2.3.7	Markierungsexperimente mit D_2 , DCl und $DC\equiv CPh$	60
3.3	Synthese des Phosphans $2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2$ (36a)	62
3.4	Neutrale Rhodiumkomplexe mit $2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2$ als Liganden.....	67
3.4.1	Umsetzungen von $[RhCl(Olefin)]_2$ mit $2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2$	67
3.4.2	Kristallstrukturanalyse von $[RhCl(C_2H_4)(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (38).....	69
3.4.3	Darstellung und Reaktivität von $[Rh(H)_2Cl(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (41)....	71
3.4.4	Darstellung und Reaktivität von $[Rh(H)Cl_2(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (43)....	74
3.4.5	Reaktionen von $[RhCl(C_8H_{14})(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (37) und $[(\eta^6-2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)RhCl]$ (39) mit Kohlenmonoxid.....	78
3.4.6	Kristallstrukturanalyse von <i>cis</i> - $[RhCl(CO)_2(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (44)	80
3.4.7	Darstellung von <i>trans</i> - $[RhCl(CO)(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (46)	82
3.4.8	Synthese, Reaktivität und Kristallstrukturanalyse von $[Rh(\mu-Cl)Cl(C_2H_5)(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (47)	84
3.4.8.1	Synthese von $[Rh(\mu-Cl)Cl(C_2H_5)(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (47)	84
3.4.8.2	Kristallstrukturanalyse von $[Rh(\mu-Cl)Cl(C_2H_5)(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (47).....	85

3.4.8.3	Reaktionen von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]_2$ (47) mit CO und $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (36a)	88
3.4.9	Versuche zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}]\text{X}$	90
4.	Synthese von Arenrhodium-Komplexen mit funktionalisierten Alkylphosphanen.....	93
4.1	Darstellung von Cycloocten-Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (48 - 52) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (50b)	93
4.2	Kristallstrukturanalysen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [$n = 2$ (48), 3 (49)]	96
4.3	Reaktivität von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (48, 49, 50a, 52) gegenüber den Phosphanen $2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2$ (9a, 10a, 11a, 36a).....	100
4.4	Darstellung von Ethen-Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (56 - 59) und von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$ (60).....	103
4.5	Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (57).....	107
4.6	Darstellung von Stibankomplexen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$ (61, 62a, 63) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (62b)	109
4.7	Versuche zur Darstellung von Vinylidenkomplexen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR}')]\text{PF}_6$	112
4.8	Synthese der Di(hydrido)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-}P)]\text{PF}_6$ (66, 67, 69) und $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (68, 70)	116
4.9	Darstellung der Cyclooctadien-Komplexe $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]\text{BF}_4$ (71) und $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(O,P)\}]\text{BF}_4$ (72) und Kristallstrukturanalyse von 72	120
4.9.1	Darstellung und Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]\text{BF}_4$ (71) und $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(O,P)\}]\text{BF}_4$ (72)	121
4.9.2	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(O,P)\}]\text{BF}_4$ (72)	123
4.10	Verhalten von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]\text{PF}_6$ (69) in Aceton - Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (73) und $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (74)	125

4.11	Versuche zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHPh})]\text{PF}_6$	128
5.	Synthese von Areniridium-Komplexen mit funktionalisierten Alkylphosphanen.....	133
5.1	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (78) und Reaktionen von 78 mit Ethen und Wasserstoff	134
5.2	Darstellung der Iridium(III)-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{P}R_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ [X = CH ₂ , n = 1, R = <i>i</i> Pr (82); X = O, n = 2, R = <i>t</i> Bu (83)].....	136
5.3	Reaktionen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{P}R_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82 und 83) mit Olefinen	140
5.4	Reaktionen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) mit Alkinen	143
5.4.1	Darstellung der Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (88) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (89)	143
5.4.2	Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (88).....	145
5.4.3	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) mit Phenylacetylen	147
5.5	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) mit Acetonitril	147
5.6	Umsetzungen der Olefinkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHR})]\text{BF}_4$ [R = H (84), Me (86)] und der Alkinverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (89) mit Acetonitril	152
5.6.1	Darstellung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (91)	152
5.6.2	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (91).....	154
5.6.3	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (89) mit Acetonitril.....	156
5.7	Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (91) mit Wasserstoff	157
5.8	Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von Iminen mit den Arendi(hydrido)-Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (83)	159
	Zusammenfassung.....	165
	Summary.....	181

Experimenteller Teil	197
Allgemeine Arbeitstechnik	197
Analytische Methoden	197
Spektroskopische Methoden	198
Ausgangsverbindungen	199
Beschreibung der Versuche	200
1. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (1)	200
2. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CF}_3)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (2)	201
3. Darstellung von $[\{\eta^6\text{-1.3.5-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (3)	201
4. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (4)	202
5. Darstellung von $[\{\eta^6\text{-1.3.5-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (5)	203
6. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (6)	204
7. Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (1) bzw. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (6) in Dichlormethan mit Wasserstoff	205
8. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (7)	205
9. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (8)	206
10. Umsetzungen der Verbindungen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (1, 4 - 6) mit internen und terminalen Alkinen	207
11. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (8) mit Phenylacetylen	207
12. Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (9a)	208
13. Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}i\text{Pr}_2]\text{I}$ (9b)	209
14. Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{P}i\text{Pr}_2]\text{BF}_4$ (9c)	209
15. Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (10a)	210
16. Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}i\text{Pr}_2]\text{I}$ (10b)	211
17. Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2$ (11a)	211
18. Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}i\text{Bu}_2]\text{I}$ (11b)	213
19. Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2$ (12a)	213
20. Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}i\text{Bu}_2]\text{I}$ (12b)	214
21. Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{P}i\text{Bu}_2]\text{BF}_4$ (12c)	214
22. Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (13)	215

23.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (9a) - Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (14a) und $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{C},\text{P})\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (14b).....	216
24.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (15).....	217
25.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (16)	218
26.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (14a) mit Wasserstoff	219
27.	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (17).....	219
28.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (18)	220
29.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{CHC}(\text{OH})\text{Ph}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (19).....	221
30.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (20)	222
31.	Umsetzungen von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (18) mit Hydroxidquellen.....	223
32.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{OH})(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (21)	224
33.	Bildung von <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{OH}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]\text{PF}_6$ (22) und Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]\text{PF}_6$ (23).....	225
34.	Umsetzung von <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]\text{PF}_6$ (23) mit Wasser.....	226
35.	Umsetzungen von <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]\text{PF}_6$ (23) mit Luft bzw. N_2O	227
36.	Umsetzung von <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]\text{PF}_6$ (23) mit CuCl	227
37.	Umsetzung von <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]\text{PF}_6$ (23) mit $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$	227
38.	Umsetzung von <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]\text{PF}_6$ (23) mit $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$	228
39.	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{C},\text{P})\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (24).....	228
40.	Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (25).....	229
41.	Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (26)	230
42.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (27).....	231
43.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (28)	232

44.	Darstellung von <i>trans</i> -[RhCl(=C=CH <i>t</i> Bu)(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>) ₂] (29).....	233
45.	Umsetzung von [Rh(H)Cl{C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ ² -(<i>C,P</i>)}(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)] (24) mit HC≡CC(OH)Ph ₂	234
46.	NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von 24 mit Phenylacetylen - Nachweis von [Rh(H)Cl(C≡CC ₆ H ₅)(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>) ₂] (30)	234
47.	Darstellung von [Rh(H) ₂ Cl(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>) ₂] (31).....	235
48.	Umsetzung von [Rh(H) ₂ Cl(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>) ₂] (31) mit HC≡CC(OH)Ph ₂	235
49.	Darstellung von [Rh(H)Cl ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>) ₂] (32).....	236
50.	Umsetzung von [Rh(H)Cl ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>) ₂] (32) mit NEt ₃	237
51.	Darstellung von [(η ⁶ -C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)Rh(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)]BF ₄ (33a).....	237
52.	Darstellung von [(η ⁶ -C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)Rh(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)]PF ₆ (33b).....	238
53.	Umsetzung von [Rh(H)Cl{C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ ² -(<i>C,P</i>)}(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)] (24) mit <i>n</i> BuLi	240
54.	Umsetzungen von [Rh(H)Cl{C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ ² -(<i>C,P</i>)}(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)] (24) mit Hydroxidquellen.....	240
55.	Umsetzungen von [Rh(H)Cl{C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ ² -(<i>C,P</i>)}(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)] (24) mit Basen unter Stickstoffatmosphäre.....	240
56.	Umsetzung von [Rh(H)Cl{C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ ² -(<i>C,P</i>)}(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)] (24) mit D ₂ - Darstellung von [Rh(D) ₂ Cl(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>) ₂] (d₂-31)	241
57.	Umsetzung von [Rh(H)Cl{C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ ² -(<i>C,P</i>)}(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)] (24) mit DCl - Darstellung von [Rh(D)Cl ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>) ₂] (d-32).....	242
58.	Umsetzung von [Rh(H)Cl{C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ ² -(<i>C,P</i>)}(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ -κ- <i>P</i>)] (24) mit DC≡CPh.....	242
59.	Darstellung von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylbromid	243
60.	Umsetzungen von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylbromid mit HP <i>t</i> Bu ₂	243
61.	Umsetzung von 2.6-Dimethylstyrol mit HP <i>t</i> Bu ₂	244
62.	Darstellung von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid (34).....	244
63.	Umsetzung von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid (34) mit <i>t</i> BuLi und <i>t</i> Bu ₂ PtCl	245
64.	Darstellung von (2.6-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂) <i>t</i> BuPtCl (35).....	245
65.	Darstellung von 2.6-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂ (36a).....	246
66.	Darstellung von [(2.6-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂)P(CH ₃) <i>t</i> Bu ₂]I (36b).....	247

67.	Darstellung von $[(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{tBu}_2]\text{Cl}$ (36c).....	248
68.	Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (37).....	248
69.	Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (38).....	249
70.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (37) mit $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (36a).....	250
71.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (38) mit $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (36a).....	250
72.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (39).....	250
73.	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (40).....	252
74.	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (41).....	252
75.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (41) mit Ethen.....	253
76.	Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (41) mit Cycloocten bzw. mit 3.3-Dimethyl-1-buten.....	254
77.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (41) mit Phenylacetylen.....	254
78.	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (42).....	255
79.	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (43).....	255
80.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (43) mit NEt_3	256
81.	Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (45).....	256
82.	Darstellung von <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (44).....	257
83.	Darstellung von <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (46).....	258
84.	Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (47).....	259
85.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (47) mit CO...	260
86.	Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (47) mit $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (36a).....	260
87.	Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (39) mit HBF_4 bzw. NH_4PF_6	261
88.	Umsetzungen von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (37) mit HBF_4 bzw. NH_4PF_6	261
89.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (48).....	262
90.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (49).....	263
91.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (50a).....	264

92.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (51).....	265
93.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (52).....	266
94.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (50b)	266
95.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (53).....	267
96.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (54)	269
97.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (50a) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PtBu}_2$ (11a).....	271
98.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (52) mit $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (36a).....	271
99.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (56)	272
100.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (57)	273
101.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (58).....	274
102.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (59).....	275
103.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$ (60).....	275
104.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$ (61)	276
105.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$ (62a).....	277
106.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (62b).....	278
107.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$ (63).....	279
108.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (48) mit Phenylacetylen	280
109.	Umsetzungen der Verbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (48 , 49 , 50a und 51) mit 3.3-Dimethyl-1-butin bzw. mit Propiolsäureethylester	281
110.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ (64)	282
111.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ (65)	283
112.	Versuche zur Isomerisierung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ [R = <i>i</i> Pr (64), <i>t</i> Bu (65)].....	284
113.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (56) mit Wasserstoff - Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (66)	284
114.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (68).....	285
115.	Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{O}=\text{C}(\text{CD}_3)_2\}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (67).....	286
116.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (70).....	287

117.	Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{O}=\text{C}(\text{CD}_3)_2\}_3(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]\text{PF}_6$ (69).....	288
118.	Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [R = <i>i</i> Pr (48), <i>t</i> Bu (50a)] mit Wasserstoff.....	289
119.	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]\text{BF}_4$ (71).....	289
120.	Darstellung von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(O,P)\}]\text{BF}_4$ (72).....	290
121.	Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]\text{BF}_4$ (71) bzw. $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(O,P)\}]\text{BF}_4$ (72) mit Wasserstoff.....	291
122.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (70) mit Aceton - Bildung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (73).....	291
123.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (73) mit <i>n</i> Bu ₄ NCl.....	292
124.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (74).....	293
125.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHPh})]\text{PF}_6$ (75).....	294
126.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (76).....	295
127.	Versuche zur Isomerisierung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (76).....	296
128.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{CO})]\text{PF}_6$ (77).....	296
129.	Darstellung von <i>cis</i> - $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ (78).....	297
130.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (79).....	298
131.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (79) mit Ethen.....	299
132.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (79) mit Wasserstoff.....	299
133.	Darstellung von $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]\text{BF}_4$ (80).....	299
134.	Darstellung von $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(O,P)\}]\text{BF}_4$ (81).....	300
135.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82).....	301
136.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (83).....	303
137.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (84).....	303
138.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (84) mit Wasserstoff.....	304
139.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (85).....	305
140.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$ (86).....	305
141.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$ (87).....	306
142.	Äquimolare (1:1) Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) mit Diphenylacetylen.....	307

143.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (89).....	308
144.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) mit <i>cis</i> -Stilben.....	309
145.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (88).....	309
146.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) mit Phenylacetylen	310
147.	Darstellung von $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (90)	311
148.	Kinetische Untersuchung der Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) mit CD_3CN	312
149.	Darstellung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (91).....	312
150.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (84) mit Acetonitril und Ethen - Bildung eines Iridium(III)ethyl-Komplexes.....	314
151.	Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (91) mit Ethen	314
152.	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (89) mit Acetonitril....	315
153.	Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (91) mit D_2 - Bildung von $[\text{Ir}(\text{D})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (<i>d</i>₂-90)	315
154.	Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von Iminen mit den Di(hydrido)- Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (83).....	316
155.	Äquimolare Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) mit <i>N</i> - Benzylidenanilin	317
156.	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (92).....	317
Literaturverzeichnis		319

Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$
- 2 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CF}_3)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$
- 3 $[\{\eta^6\text{-1.3.5-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$
- 4 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$
- 5 $[\{\eta^6\text{-1.3.5-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$
- 6 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$
- 7 $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$
- 8 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$
- 9a $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$
- 9b $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}i\text{Pr}_2]\text{I}$
- 9c $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{P}i\text{Pr}_2]\text{BF}_4$
- 10a $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$
- 10b $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}i\text{Pr}_2]\text{I}$
- 11a $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$
- 11b $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}t\text{Bu}_2]\text{I}$
- 12a $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$
- 12b $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{P}t\text{Bu}_2]\text{I}$
- 12c $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{P}t\text{Bu}_2]\text{BF}_4$
- 13 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$
- 14a $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$
- 14b $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$
- 15 *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$
- 16 *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$
- 17 $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$
- 18 *trans*- $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$

- 19 *trans*-[RhCl{=C=CHC(OH)Ph₂}(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Pr₂-κ-*P*)₂]
- 20 *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Pr₂-κ-*P*)₂]
- 21 *trans*-[Rh(OH)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Pr₂-κ-*P*)₂]
- 22 *trans*-[Rh(OH₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Pr₂-κ-*P*)₂]PF₆
- 23 *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Pr₂-κ-*P*)₂]PF₆
- 24 [Rh(H)Cl{C₆H₄CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ²-(*C,P*)}(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]
- 25 [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 26 [Rh(μ-Cl)(C₂H₄)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 27 *trans*-[RhCl(CO)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 28 *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- d*-28 *trans*-[RhCl(=C=CDPh)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 29 *trans*-[RhCl(=C=CH*t*Bu)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 30 [Rh(H)Cl(C≡CC₆H₅)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 31 [Rh(H)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- d*₂-31 [Rh(D)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 32 [Rh(H)Cl₂(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- d*-32 [Rh(D)Cl₂(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 33a [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]BF₄
- 33b [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]PF₆
- 34 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid
- 35 (2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)*t*BuPCl
- 36a 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂
- 36b [(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)P(CH₃)*t*Bu₂]*I*
- 36c [(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)P(H)*t*Bu₂]*Cl*
- 37 [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 38 [Rh(μ-Cl)(C₂H₄)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 39 [(η⁶-2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)RhCl]
- 40 [Rh(H)₂(μ-Cl)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]
- 41 [Rh(H)₂Cl(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂]

- 42 $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$
- 43 $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$
- 44 *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$
- 45 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$
- 46 *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$
- 47 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$
- 48 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$
- 49 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$
- 50a $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$
- 50b $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$
- 51 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$
- 52 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$
- 53 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$
- 54 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$
- 55 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$
- 56 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$
- 57 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$
- 58 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$
- 59 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$
- 60 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$
- 61 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$
- 62a $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$
- 62b $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$
- 63 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$
- 64 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$
- 65 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$
- 66 $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$
- 67 $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$

- 68 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$
- 69 $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$
- 70 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$
- 71 $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$
- 72 $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$
- 73 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$
- 74 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}t\text{Bu})]\text{PF}_6$
- 75 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHPh})]\text{PF}_6$
- 76 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$
- 77 $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CO})]\text{PF}_6$
- 78 *cis*- $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$
- 79 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$
- 80 $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$
- 81 $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$
- 82 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$
- 83 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$
- 84 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$
- 85 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$
- 86 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$
- 87 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$
- 88 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$
- 89 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$
- 90 $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$
- d*₂-90 $[\text{Ir}(\text{D})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$
- 91 $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$
- 92 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$

Erläuterungen

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Hal	Halogen
L	neutraler Zweielektronen Donorligand
M	Metall
R	H, Alkyl- oder Arylrest
S	Donorsolvens
X	anionischer Ligand
Me	Methyl, CH ₃
Et	Ethyl, C ₂ H ₅
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, CH(CH ₃) ₂
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl, (CH ₂) ₃ CH ₃
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, C(CH ₃) ₃
Cy	Cyclohexyl, C ₆ H ₁₁
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
<i>i</i> -, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -	<i>ipso</i> -, <i>ortho</i> -, <i>meta</i> -, <i>para</i> -
d	Tag(e)
h	Stunde(n)
min	Minute(n)
s	Sekunde(n)

Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern ^[1], neue Verbindungen durch fett gedruckte arabische Zahlen gekennzeichnet. Spektroskopische Daten, die nicht im Hauptteil aufgeführt sind, befinden sich im Experimentellen Teil im Anschluß an die jeweilige Versuchsdurchführung.

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

H. Werner, G. Canepa, K. Ilg, J. Wolf, *Organometallics* **2000**, *19*, 4756-4766.

“Half-Sandwich Type Rhodium(I) Compounds with Arenes and Functionalized Arenes $C_6H_5X(CH_2)_nPR_2$ ($R = iPr, tBu$) as Nonchelating and Chelating Ligands”

G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics* **2001**, *20*, 604-606.

“Easy and Reversible C-H Activation of a Substituted Benzene”

G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9666-9667.

“An Unprecedented Dinuclear Alkylrhodium(III) Complex Built up by Two 14-Electron $[RhCl_2(alkyl)(PR_3)]$ Units”

Poster:

G. Canepa, J. Wolf, K. Ilg, H. Werner, EURESCO Conference on Inorganic Chemistry, 2. - 7. September **2000**, San Feliu de Guixols (Girona), Spanien.

“Novel Arene Halfsandwich-Type Complexes of Rhodium(I): Preparation, Structure and Reactivity”

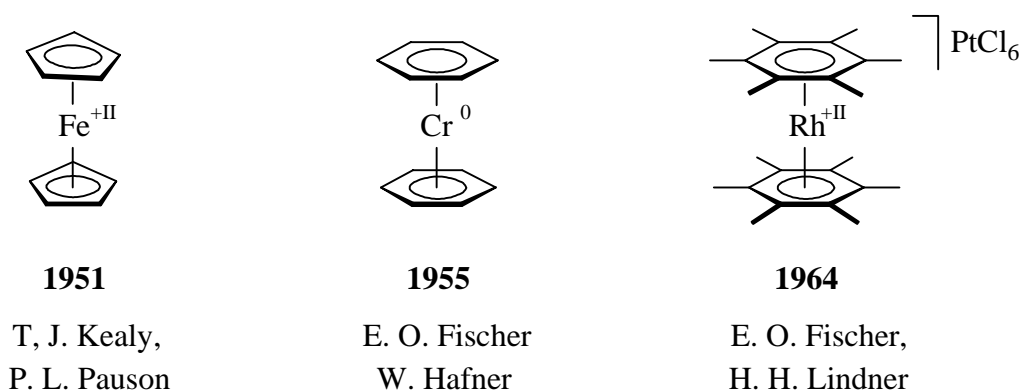
G. Canepa, J. Wolf, K. Ilg, C. D. Brandt, H. Werner, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, 7. Dezember **2001**.

“An Easy and Reversible C-H Activation of a Substituted Benzene”

Einleitung

„Schaut´s de Molekül´ im Schlenk net gar so bes´ o, denn de mög´n koane schlecht g´launt´n Chemiker.“ Dieses Motto, so meinte der damals 81-jährige *Ernst Otto Fischer* an der 50. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau zu einer Gruppe Studenten, habe er öfters seinen Doktoranden als eine Art Arbeitsphilosophie mitgegeben.^[1]

Er selbst wurde zusammen mit *G. Wilkinson* von der schwedischen Nobel-Stiftung im Jahre 1973 für seine Pionierarbeiten im organometallischen Bereich der sogenannten Sandwichkomplexe ausgezeichnet. Der Begriff ist bildlich zu verstehen und definiert zwei aromatische Liganden, die wie zwei Brotscheiben über ihr π -System an ein Zentralatom (die Wurst) koordinieren. Der wohl bekannteste Vertreter dieser Substanzklasse ist das Ferrocen (Schema 0-1), das Anfang der 50er Jahre nahezu gleichzeitig von zwei Forschungsgruppen erstmals dargestellt wurde,^[2a,b] und dessen von *G. Wilkinson*^[2c,d] bereits vermutete Struktur von *E. O. Fischer* und *W. Pfab* nur ein Jahr später röntgenstrukturanalytisch bestätigt werden konnte.^[2e]

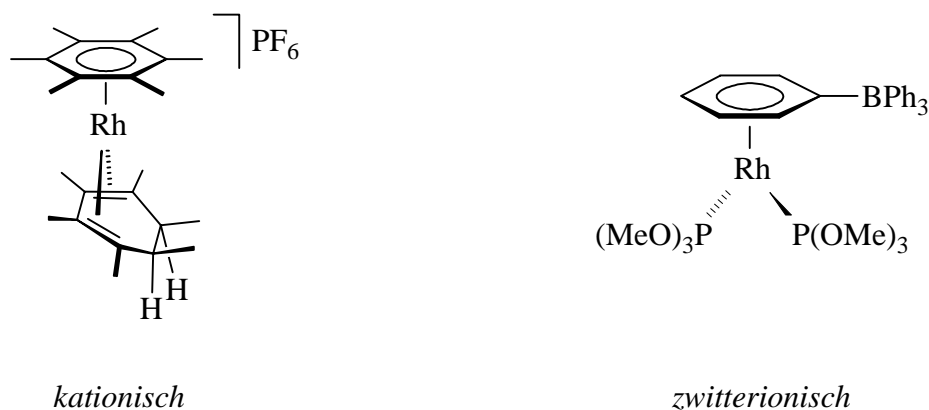


Schema 0-1 Beispiele für Übergangsmetall-Sandwichkomplexe.

Das zum Ferrocen isoelektronische Dibenzolchrom wurde im Jahre 1955 von *E. O. Fischer* und von *W. Hafner* gezielt synthetisiert und isoliert.^[3c] Aren-Sandwichkomplexe des Chroms wurden

allerdings bereits 1919 von *F. Hein*, wenn auch unbewußt und nicht korrekt bezeichnet, dargestellt.^[3a,b] Die Aufklärung der *Hein*-Synthese gelang aufgrund fehlender Analysemethoden erst *H. Zeiss* et al. kurz vor der Entdeckung des Dibenzolchroms.^[3d-f]

Ein weiterer Verdienst der Gruppe um *E. O. Fischer* war die Darstellung des ersten Rhodiumkomplexes dieser Substanzklasse, $[\text{Rh}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{PF}_6$, $\text{X}_2 = \text{PtCl}_6$).^[4a] Beim Versuch, das Dikation durch Umsetzung mit Zn/HCl zu reduzieren, entstand jedoch nicht wie ursprünglich angenommen das Monokation $[\text{Rh}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]^+$. 16 Jahre später konnten *E. L. Muetterties* et al. mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß unter diesen Bedingungen nicht nur das Metall reduziert wird, sondern auch die partielle Reduktion eines Aromaten erfolgt, was die Bildung der Arenrhodium(I)-Halbsandwichverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ (Schema 0-2) zur Folge hat.^[4b] Bemerkenswert ist hierbei, daß das Hexamethylbenzol regioselektiv von der *exo*-Seite zum 1.3-Diolefin hydriert wird, wodurch ausgeschlossen werden kann, daß hierbei $[\text{Rh}]\text{-H}$ -Spezies eine Rolle spielen.



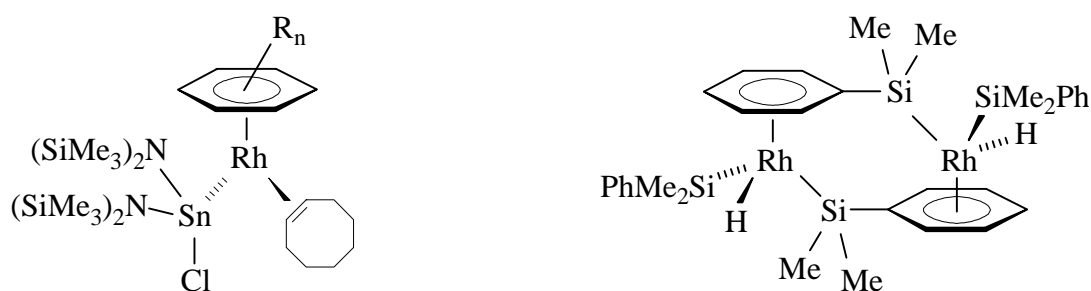
Schema 0-2 Beispiele für Arenrhodium(I)-Halbsandwichkomplexe.

Die η^6 -Koordination eines C_6 -Aromaten an ein $[\text{Rh}(\text{L})_2]^+$ -Fragment konnten *L. M. Haines* und Mitarbeiter bereits Ende der 60er Jahre röntgenographisch nachweisen. Sie beobachteten, daß sich die ionische Pentaphosphit-Verbindung $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_5]\text{BPh}_4$ an der Luft unter Abspaltung dreier Moleküle $\text{P}(\text{OMe})_3$ zersetzt und dabei der neutrale Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BPh}_3)\text{Rh}\{(\text{POMe})_3\}_2]$ entsteht.^[5a]

Eine derartige Verbindung, bei der das BPh_4 -Anion mit einem der vier Phenylyringe an ein kationisches Rhodiumzentrum bindet, bezeichnet man auch als *zwitterionisch* (Schema 0-2).^[5] Dagegen wurden für Arenkomplexe wie $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ oder allgemein des

Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})(\text{L}')]\text{X}$ die Begriffe *kationisch* oder allgemein *ionisch* eingeführt. Als Gegenion X fungieren meist wenig nucleophile Anionen wie beispielsweise BF_4^- , PF_6^- oder ClO_4^- . Im Unterschied zu den *zwitterionischen*, die sich als Nichtelektrolyten erweisen, sind die *kationischen* Verbindungen durchwegs 1:1-Elektrolyte.

Nahezu alle bisher bekannten Aren-Halbsandwichkomplexe des Rhodiums lassen sich in diese beiden Kategorien (*kationisch* oder *zwitterionisch*) einteilen. Ausnahmen sind die von *M. F. Lappert* synthetisierten Rhodium-Stannyl-Verbindungen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}\{\text{SnCl}(\text{NR}_2)_2\}(\text{C}_8\text{H}_{14})]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$; Aren = Toluol, Mesitylen, C_6Me_6)^[6a] sowie der von der Gruppe um *L. A. Oro* dargestellte zweikernige Rhodium(III)-Komplex $[(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-Si})\text{Rh}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{-}\kappa\text{-Si})_2]$ (Schema 0-3).^[6b] Daneben konnte ein heteronuklearer RhOs_3 -Cluster, $[\text{Os}_3\text{Rh}(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})]$, strukturell charakterisiert werden, in dem ein Toluolmolekül an das Rhodium(0)-Zentrum η^6 -artig koordiniert ist.^[6c]



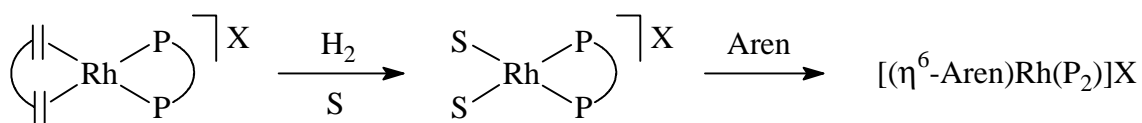
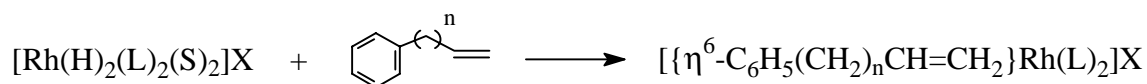
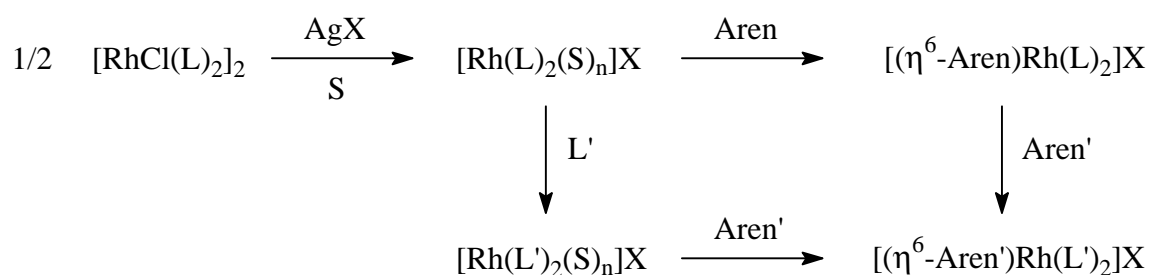
Schema 0-3 Neutrale Arenrhodium-Halbsandwichkomplexe.

Bis zum Beginn der hier vorgestellten Arbeit waren etwa 30 Kristallstrukturen von Arenrhodium-Halbsandwichkomplexen bekannt. Charakteristisch für diese Substanzklasse ist ihr „Klavierstuhl“-artiger Koordinationspolyeder. Außerdem erleidet der Aromat durch die Anlagerung an das Metall in fast allen untersuchten Fällen eine Verformung weg von der Planarität und liegt in einer *normalen*, *inversen* oder *verzerrten (twist)* Bootform vor. Wie theoretische Berechnungen gezeigt haben, ist diese Abweichung und damit der Verlust an Aromatizität im Wesentlichen eine Folge der Wechselwirkung eines Metall-d-Orbitals mit einem η^6 -Aren- π -Orbital.^[7]

Obwohl heutzutage eine Vielzahl an Arenverbindungen des *kationischen* Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})(\text{L}')]\text{X}$ bekannt sind, ist die Variationsbreite an Substituenten L und L' eher beschränkt. In den meisten Fällen handelt es sich bei L und L' sogar um gleiche Liganden (L =

L' bzw. $L \widehat{L}$), wobei am Häufigsten Olefine und Diolefine vertreten sind.^[8] Ebenfalls oft dargestellt wurden Phosphan- bzw. Bisphosphan-Komplexe,^[9] vereinzelt findet man auch Phosphite als 2-Elektronen-Donoren.^[8a,10] Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß die Anzahl an präparativ sinnvollen Synthesemethoden gering ist, die eine Einführung unterschiedlicher Liganden L und L' erlauben würden.

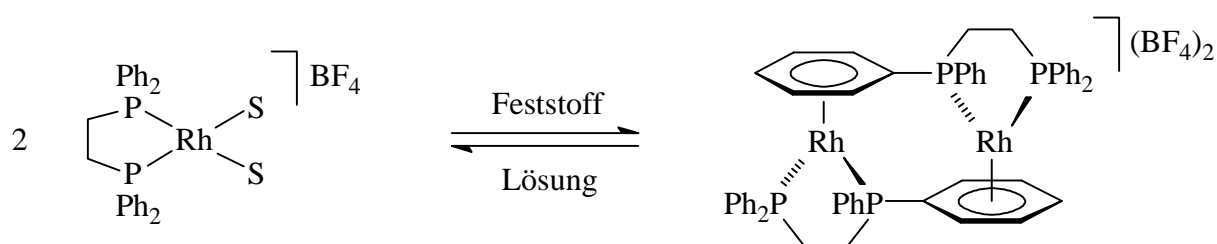
Ein häufig genutzter Darstellungsweg wurde erstmals von *R. R. Schrock* und *J. A. Osborn* in der Literatur erwähnt.^[8a] Dieser bedient sich der dimeren Verbindungen des Typs $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_2$, die in der Regel in Gegenwart von Donorsolventien (z. B. Aceton, THF) mit einem Silbersalz wie AgBF_4 oder AgPF_6 umgesetzt werden. Dabei entsteht *in situ* ein Solvens-Komplex $[\text{Rh}(\text{L})_2(\text{S})_n]\text{X}$, dessen labil gebundene Lösungsmittelmoleküle durch den Aromaten substituiert werden können (Schema 0-4).



Schema 0-4 Darstellungswege für *kationische* Arenrhodium-Komplexe.

Diese Syntheseroute erlaubt auch einen Austausch der Liganden L (L = Olefin) in $[\text{Rh}(\text{L})_2(\text{S})_n]\text{X}$ gegen L' (L' = Phosphan^[9f,i,1] oder Phosphit^[10b]), wobei man in Gegenwart oder nach anschließender Zugabe des Arens (im Schema: Aren') zu den entsprechenden Verbindungen $[(\eta^6\text{-Aren}')\text{Rh}(\text{L}')_2]\text{X}$ gelangt. Der Aromat in $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})_2]\text{X}$ kann gegen weitere Ringliganden substituiert werden, vorausgesetzt das neue Aren' geht mit dem Übergangsmetall

eine stärkere Wechselwirkung ein als das Ursprüngliche.^[8d,g,10b] Andere Zugänge zu *kationischen* Arenrhodium-Komplexen sind meist auf spezielle Liganden L oder spezielle Ausgangsverbindungen angewiesen. So reagiert der Hydrierkatalysator $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{L})_2(\text{S})_2]\text{X}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{S} = \text{Aceton}$, $\text{X} = \text{BF}_4$) mit Styrol oder Allylbenzol, wobei die olefinische Gruppe des Aromaten nach Koordination am Metall reduziert wird. Das auf diese Weise neu entstandene alkylsubstituierte Aren' tauscht wiederum die am Rhodium gebundenen Solvensmoleküle aus unter Bildung von $[(\eta^6\text{-Aren}')\text{Rh}(\text{L})_2]\text{X}$.^[9d] Aus den oftmals als Pre-Katalysatoren für Hydrierungen eingesetzten Bisphosphan-Verbindungen $[\text{Rh}(\text{dien})(\text{P}_2)]\text{X}$ kann durch Umsetzung mit Wasserstoff in Donorsolventien die katalytisch aktive Spezies $[\text{Rh}(\text{P}_2)(\text{S})_2]\text{X}$ erzeugt und in Gegenwart eines Aromaten abgefangen werden.^[9c,j] Ein besonderer Fall dieser Art von Stabilisierung einer koordinativ ungesättigten, formal 12-Elektronen-Zwischenstufe wurde von *J. Halpern* beschrieben.^[9b] Während der Diphos-Komplex $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2\text{-P})(\text{S})_2]\text{BF}_4$ in Lösung, durch das Solvens stabilisiert, monomer vorliegt, kristallisiert er in Form eines dikationischen Dimers aus, bei dem je eine Phenylgruppe eines Phosphans am jeweils anderen Rhodiumzentrum η^6 -gebunden ist (Schema 0-5).

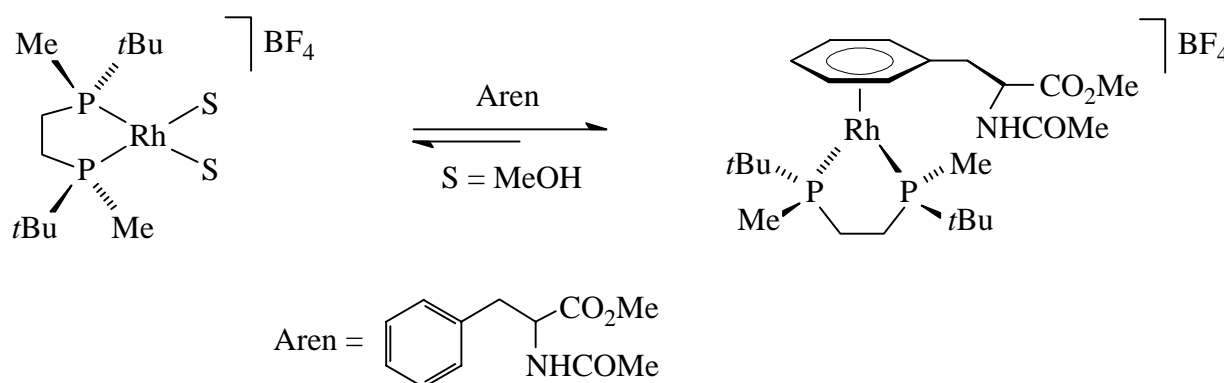


Schema 0-5 Stabilisierung von $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2\text{-P})]\text{BF}_4$ in Lösung und Substanz.

Eine derartige Gleichgewichtssituation (Schema 0-5) in Lösung zwischen dem Rhodium-Halbsandwichkomplex $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})_2]\text{X}$ und einer Solvens-Verbindung $[\text{Rh}(\text{L})_2(\text{S})_n]\text{X}$ ($\text{L} = \text{Aceton}$, THF) wurde mehrmals bei Reaktivitätsuntersuchungen beobachtet.^[8f,g,10b,11] Die Dissoziation des Aromaten erfolgt ebenso bei den Umsetzungen mit *Stickstoff*-Donoren (Acetonitril,^[8b,d,9f,g,i,k,11c] Anilin,^[8b] Pyridin^[8d] und Derivate,^[10a] Bipyridin,^[11c] Pyrazol^[11c]), *Phosphor*-Donoren $[\text{PMe}_3$,^[8d] PMe_2Ph ,^[8d] $\text{P}(\text{OPh})_3$ ^[10a]] oder neutralen und anionischen *Sauerstoff*-Donoren (DMSO,^[8b] Acetylacetonat,^[11c] OH^- ^[8e]), aber auch mit CO ^[9f,i,10a] oder Diolefinen^[8b,10a]. Diese Beobachtungen spiegeln die Tatsache wider, daß der C_6 -Ringligand wesentlich schwächer am Rhodium gebunden ist als an andere Übergangsmetalle wie beispielsweise Ruthenium oder Chrom. Thermodynamisch betrachtet sind Arenrhodium-

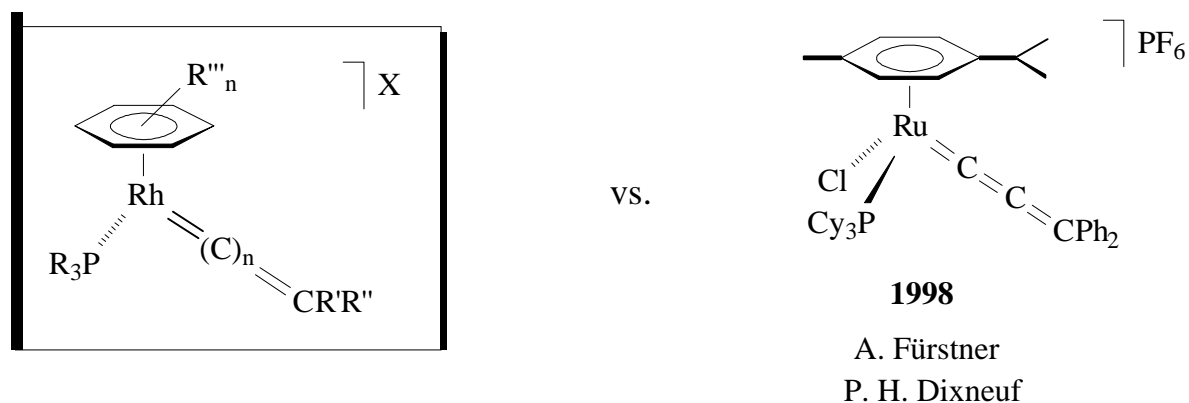
Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})_2]\text{X}$ meistens stabil und können in Substanz problemlos aufbewahrt werden. In Lösung sind sie jedoch oftmals kinetisch labil, vor allem in Bezug auf die Abspaltung des Ringliganden. Eine selektive Substitution eines Liganden L in $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})_2]\text{X}$ wurde bislang nur ein einziges Mal erreicht. Dabei konnten ausgehend von der Bis(carbonyl)-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Rh}(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ durch äquimolare Umsetzung mit den Phosphanen PPh_3 bzw. $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ die entsprechenden Monophosphanvertreter $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Rh}(\text{CO})(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$ dargestellt werden.^[11c] Bei Zugabe eines Überschusses Phosphan findet wiederum die Abspaltung des Aromaten statt.

Andererseits haben Arenrhodium-Halbsandwichkomplexe gerade wegen des Zusammenspiels zwischen thermodynamischer Stabilität und Labilität des Arens einige interessante Anwendungen gefunden, insbesondere bei katalytischen Prozessen. Beispiele hierfür sind die Hydro-^[12] und Diborierung^[13] von Olefinen sowie die Silylhydro-^[5d] und Hydroformylierung^[14] terminaler Alkine. Weiterhin wurde bei der katalytischen Hydrierung von Aromaten wie Styrol eine intermediäre Produktanbindung des Ethylbenzols an den Katalysator mittels einer speziellen NMR-Spektroskopie-Technik PHIP (Parahydrogen Induced Polarization) nachgewiesen.^[15] Ein derartiger *Resting State* des Katalysators, also die η^6 -Koordination einer Phenylgruppe des Produkts an die katalytisch aktive Spezies, konnte kürzlich bei Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der Hydrierung von *Z*- α -Acetamidozimtsäuremethylester mit $[\text{Rh}(t\text{BuMePCH}_2)_2]^+$ als Katalysator durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie belegt werden (Schema 0-6).^[16] Auch hier steht der Arenkomplex im Gleichgewicht mit der Solvens-Verbindung $[\text{Rh}(\text{P}_2)(\text{S})_2]\text{BF}_4$ ($\text{S} = \text{MeOH}$) und freiem Produkt (Aromat).



Schema 0-6 Katalysator-Produkt-Komplex bei der Hydrierung von *Z*- α -Acetamidozimtsäuremethylester.

Das eigentliche Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun zu untersuchen, ob es möglich ist, einen ungesättigten Kohlenstoffliganden wie ein Carben, ein Vinyliden oder ein höheres Homologes in einer Koordinationssphäre zu stabilisieren, die neben Rhodium als Zentralmetall einen η^6 -gebundenen Aromaten und ein sterisch anspruchsvolles Trialkylphosphan wie PiPr_3 enthält (Schema 0-7).



Schema 0-7 Zielmolekül und Arenruthenium-Katalysator für die Ringschlußmetathese.

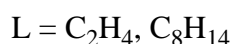
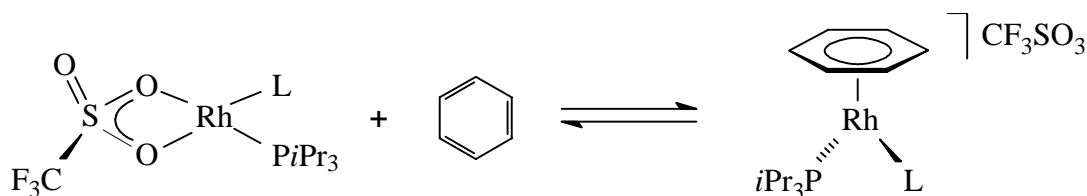
Eine Verbindung dieser Art wäre möglicherweise ein potentieller Katalysator für C-C-Knüpfungsreaktionen. Den Hintergrund für diese Annahme liefern Arbeiten von A. Fürstner und P. H. Dixneuf. Diese haben gezeigt, daß die zumindest strukturell mit den Zielmolekülen vergleichbaren Arenruthenium-Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}(=\text{C}=\text{C}=\text{CRR}')(\text{PCy}_3)]\text{X}$ äußerst effektive Katalysatoren in der Ringschlußmetathese (RCM) sind.^[17]

Vorher war es jedoch nötig eine geeignete Syntheseroute für Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}\{(\text{=C})_n=\text{CR}'\text{R}''\}(\text{PR}_3)]\text{X}$ ($n = 0, 1, \dots$) zu entwickeln. Dies erforderte wiederum grundlegende Untersuchungen über die Reaktivität von Arenrhodium-Halbsandwichkomplexen; ein fundiertes Wissen zu Cumulenverbindungen des Rhodiums war im eigenen Arbeitskreis bereits vorhanden.

Kapitel 1

1. Synthese von Arenrhodium-Komplexen mit $PiPr_3$ als Ligand

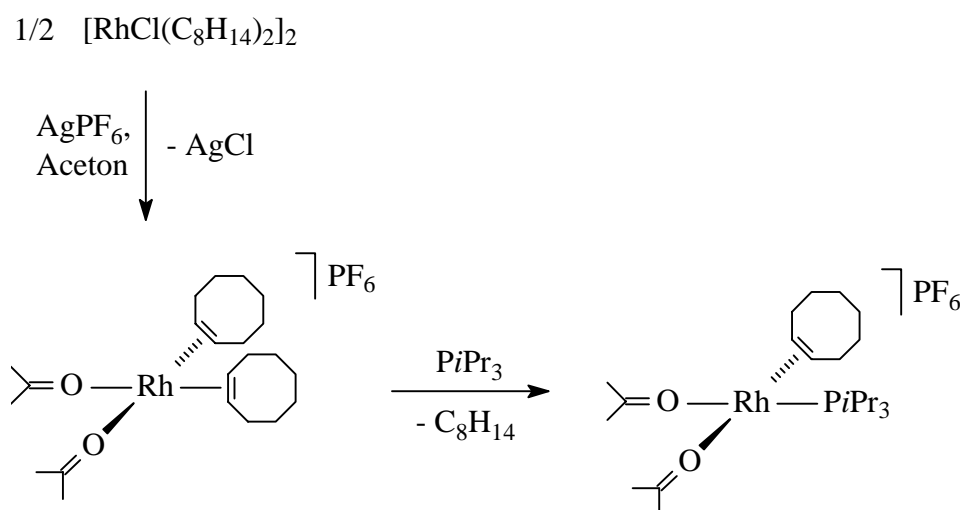
Der eigentliche Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit und damit auch ein erster Zugang zu Aren-Halbsandwichkomplexen des Rhodiums mit $PiPr_3$ als Phosphanliganden geht auf Untersuchungen von *M. Bosch* und *C. Hahn* im eigenen Arbeitskreis zurück.^[18] Diese beobachteten, daß die quadratisch-planaren Verbindungen $[Rh\{\eta^2-O_2S(O)CF_3\}(Olefin)(PiPr_3)]$ (Olefin = C_2H_4 , C_8H_{14}) mit aromatischen Solventien wie Benzol unter Verdrängung des Sulfonatoliganden zu den ionischen Arenrhodium(I)-Komplexen $[(\eta^6-C_6H_6)Rh(Olefin)(PiPr_3)]CF_3SO_3$ reagieren (Schema 1-1).



Schema 1-1 Synthese von $[(\eta^6-C_6H_6)Rh(Olefin)(PiPr_3)]CF_3SO_3$ (Olefin = C_2H_4 , C_8H_{14}).

Die beiden Benzol-Komplexe sind jedoch nur in Substanz stabil. In nicht-aromatischen Lösungsmitteln stehen sie mit freiem Benzol und den neutralen Sulfonato-Verbindungen im Gleichgewicht. Im Hinblick auf die geplanten Reaktivitätsstudien, insbesondere der Substitution des Olefins gegen π - und σ -Donoren, war es zunächst notwendig, dieses Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Halbsandwichkomplexes zu verschieben. Dazu sollte der Sulfonatoligand gegen ein nicht-nucleophiles Anion wie PF_6^- oder BF_4^- ausgetauscht werden.

Eine für diesen Zweck geeignete Ausgangsverbindung, nämlich der Bis(aceton)-Komplex $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$, wurde vor einigen Jahren im eigenen Arbeitskreis von *M. E. Schneider* dargestellt und als Katalysator in C-C-Kupplungsreaktionen von Olefinen mit Diazomethan eingesetzt.^[19] Die Monophosphan-Verbindung ist ausgehend vom Bis(cycloocten)-Komplex $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ ^[20] und äquimolaren Mengen PiPr_3 in einer heterogenen Reaktion zugänglich (Schema 1-2). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die beiden Solvens-Verbindungen $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ und $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ isolierbar sind, letztere sogar röntgenographisch charakterisiert wurde,^[19] während vergleichbare Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{L})(\text{L}')(\text{S})_2]\text{X}$ (S = Donorsolvens), wie einleitend erwähnt, bisher lediglich *in situ* erzeugt werden konnten und direkt weiter umgesetzt wurden.^[18a]

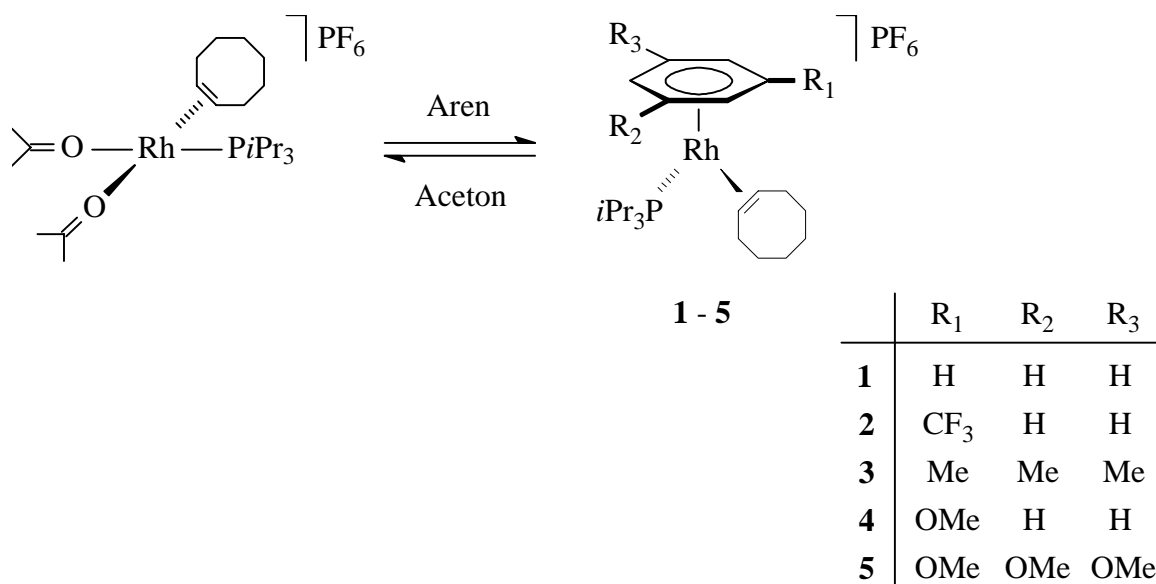


Schema 1-2 Synthese von $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$.

1.1 Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**1 - 5**)

Gibt man zu dem Komplex $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ einen Überschuß von Aromat, so werden die beiden labil gebundenen Acetonmoleküle substituiert, und man erhält die Aren-Halbsandwichkomplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ [Aren = Benzol (**1**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (**2**), Mesitylen (**3**), Anisol (**4**), 1.3.5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ (**5**)] in Form gelber Feststoffe (Schema 1-3). Bis auf den Trifluormethylbenzol-Komplex **2**, der sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zersetzt, sind die Verbindungen in Substanz luftstabil bzw. nur mäßig luftempfindlich. Die Zusammensetzungen der Komplexe sind, mit Ausnahme von **2** und **3**, die aufgrund der

Instabilität (**2**) bzw. nicht abtrennbarer Nebenprodukte (**3**) nicht in analysenreiner Form isoliert werden konnten, durch korrekte Elementaranalysen gesichert.

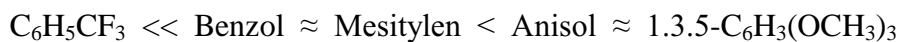


Schema 1-3 Synthese der Arenkomplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1 - 5**).

Strukturbeweisend sind die NMR-Spektren der Verbindungen **1 - 5**. Charakteristisch sind hier vor allem die chemischen Verschiebungen der Signale der aromatischen Protonen in den ^1H -NMR- sowie diejenigen der Ringkohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren. Diese sind im Vergleich zu den jeweiligen Resonanzen der freien Aromaten um 0.4 - 1.2 ppm im ^1H -NMR- bzw. um ca. 20 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum hochfeldverschoben. Ursache hierfür ist die Koordination des Arens an das Übergangsmetall, was zu einer Abnahme des entschirmenden Ringstromeffekts im π -System führt.^[21] Das Signal des $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Liganden erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 56.6 - 63.8$ mit einer Rh-P-Kopplungskonstante von etwa 182 Hz.

Wie in Schema 1-3 angedeutet ist, stehen in Acetonlösungen die Arenrhodium(I)-Komplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1 - 5**) im Gleichgewicht mit der Ausgangsverbindung $\text{cis}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$. Im Falle des $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ -Derivats **2** erfolgt beim Lösen in Aceton spontan die vollständige Rückreaktion, während sich bei dem Benzol- und dem Mesitylen-Komplex **1** und **3** nach einiger Zeit ein Gleichgewicht einstellt, welches zu etwa 60 - 80% auf der Seite der Aromatenverbindung liegt. Nur die Komplexe **4** und **5** mit methoxysubstituierten Ringliganden sind in Donorsolventien wie Aceton oder THF über Tage

stabil, so daß man für die Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ folgende Stabilitätsreihe bezüglich der Aren-Metall-Bindungsstärke aufstellen kann:



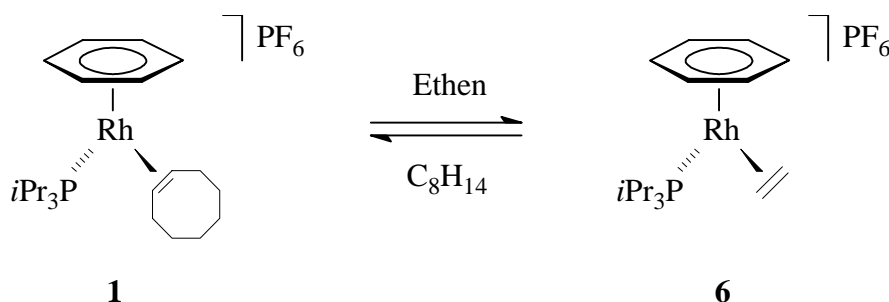
Schon frühere Arbeiten haben gezeigt, daß die thermodynamische Stabilisierung der Rhodium-Aren-Bindung mit zunehmender Anzahl an Methylsubstituenten bzw. mit zunehmender Elektronendichte am Aromaten proportional ansteigt, während elektronenziehende Substituenten zu einer Labilisierung führen.^[8b,11a,b,d] Letzteres steht im Einklang mit den hier gemachten Beobachtungen, jedoch ist die Verdrängung des Mesitylen- im Vergleich zum Benzolliganden nicht wesentlich erschwert. Interessanterweise gehen Anisol und 1.3.5-C₆H₃(OCH₃)₃ die stärksten Wechselwirkungen mit dem Zentralatom ein. Offensichtlich trägt hier der +M-Effekt der OMe-Gruppen entscheidend zur elektronischen Stabilisierung bei - aufgrund ihres negativen induktiven Effektes sollten sie eigentlich die Elektronendichte im Ring verringern. Ein ähnliches Ergebnis fand man kürzlich bei Untersuchungen zur Bestimmung der Gleichgewichtslagen zwischen Areniridium(III)-Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ und der Solvens-Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ in Aceton.^[22] Das Anilinderivat ist in Lösung weitaus weniger dissoziiert als die Benzol-, Toluol- oder Mesitylenanaloge; nur der Hexamethylbenzol-Komplex wies eine höhere Stabilität auf.

1.2 Darstellung des Ethen-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**)

Eine Substitution des Cyclooctenliganden in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) gegen ein anderes Olefin wie Ethen sollte weitere Erkenntnisse zum Reaktivitätsverhalten dieser Verbindungsklasse bringen. Die Umsetzung gelingt, wenn man eine entgaste Lösung von **1** in Dichlormethan bei -20 °C unter eine Ethenatmosphäre bringt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von Ether fällt ein gelber Feststoff aus, bei dem es sich laut ³¹P-NMR-Spektrum um ein Gemisch handelt, daß größtenteils aus dem Edukt **1** und dem Ethen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) besteht. Wiederholt man die obige Synthesesequenz noch dreimal, so nimmt der Anteil an Verbindung **6** im Produkt stetig zu, und man isoliert diese schließlich in analysenreiner Form (Schema 1-4).

Folglich liegt hier eine Gleichgewichtsreaktion vor, die durch mehrmaliges Entfernen des freiwerdenden Cyclooctens vollständig auf die gewünschte Produktseite verschoben werden

kann. Entscheidend ist hierbei, daß das Produktgemisch ausgefällt wird, ohne vorher die Lösung im Vakuum einzuengen. Ansonsten verschiebt man aufgrund der geringen Flüchtigkeit von Cycloocten im Vergleich zu Ethen zum einen das Gleichgewicht wieder auf die Seite des Edukts und zum anderen erhält man aber auch zunehmend Zersetzungsprodukte, die kein koordiniertes Benzol mehr enthalten. Letzteres legt die Vermutung nahe, daß bei dieser Reaktion in Lösung zum Teil auch der aromatische Ligand abdissoziiert.



Schema 1-4 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**).

Bei dem Ethen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**), dessen Zusammensetzung durch eine korrekte Elementaranalyse bestätigt ist, handelt es sich um einen luftstabilen, hellgelben Feststoff mit einem thermischen Zersetzungspunkt von 112 °C. Er ist in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan sehr gut löslich, dagegen unlöslich in Pentan oder Ether. Die gemessene Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_M = 73 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt im typischen Bereich von 1:1-Elektrolyten und bestätigt damit den ionischen Charakter.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **6** stehen in sehr gutem Einklang mit denen der Sulfonato-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$.^[18] Zum Beispiel erscheint das Signal des Phosphanliganden von **6** im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 65.9$ [$J(\text{RhP}) = 176.6 \text{ Hz}$]. Diese Werte sind nahezu identisch mit denen der entsprechenden Resonanz des CF_3SO_3 -Derivats [$\delta = 65.8$, $J(\text{RhP}) = 176.3 \text{ Hz}$]. Ebenfalls wie beim Sulfonato-Komplex findet man für die olefinischen Protonen zwei Signalgruppen bei $\delta = 3.33$ und 2.27, was auf eine bei Raumtemperatur stark eingeschränkte Rotation des Ethenliganden um die Bindungsachse zum Rhodium hinweist. Wie in Abbildung 1-1 dargestellt ist, liegen aufgrund der „Klavierstuhl“-Geometrie zwei Wasserstoffatome, die *endo*-Protonen, näher am Metall, werden somit stärker abgeschirmt und liefern Signale bei höherem Feld ($\delta = 3.33$).

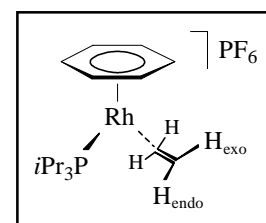
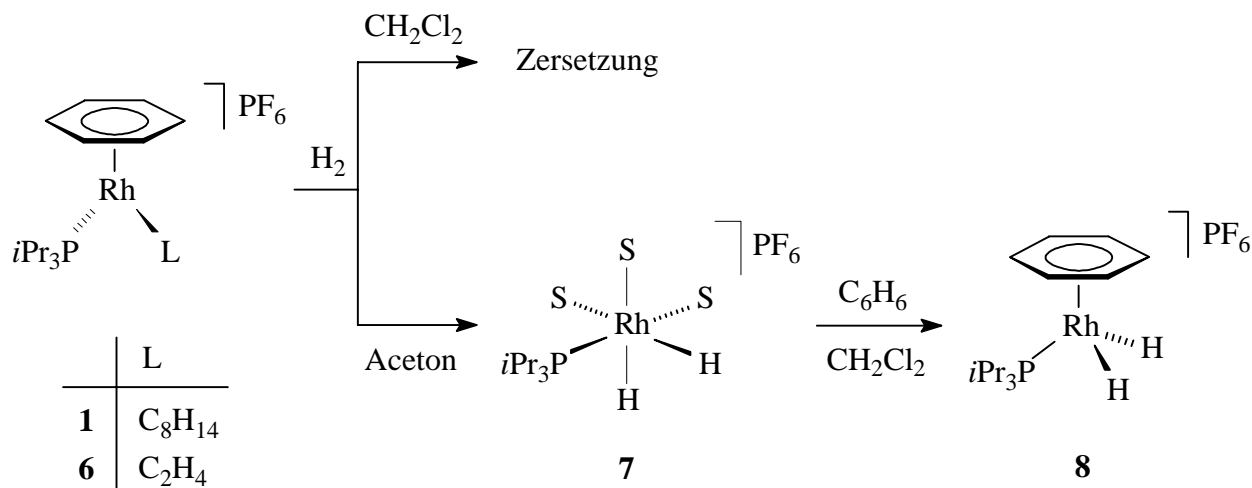


Abbildung 1-1

1.3 Darstellung der Di(hydrido)rhodium(III)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**)

Kurze Zeit nach Beginn der hier vorgestellten Arbeit wurde von der Gruppe um *L. A. Oro* über die zu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) analoge Verbindung des Iridiums $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ berichtet.^[22] Dieser Komplex wurde durch Umsetzung der Di(hydrido)iridium(III)-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ mit Ethen dargestellt. Denkbar war es nun, auf umgekehrten Wege, also durch Hydrierung von Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ entsprechende Arenrhodium(III)-Derivate $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ zu synthetisieren.

Wie sich bei den Umsetzungen der beiden Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ [Olefin = C_8H_{14} (**1**), C_2H_4 (**6**)] mit Wasserstoff zeigt, spielt die Wahl des Lösungsmittels für den Verlauf der Reaktion eine entscheidende Rolle. Denn bei Verwendung von Dichlormethan kommt es in beiden Fällen zur allmählichen Abscheidung eines metallischen Niederschlages, und man beobachtet keinerlei Bildung einer Hydridspezies (Schema 1-5).



Schema 1-5 Reaktivität von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ gegenüber Wasserstoff.

Im Falle von Aceton als Solvens erfolgt hingegen innerhalb weniger Minuten eine Farbaufhellung der ursprünglich gelben Lösung des Edukts $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**). Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man einen hellbraunen Feststoff, bei dem es sich jedoch nicht um den Arenkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$, sondern sehr wahrscheinlich um die

Tris(aceton)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**) handelt. Wegen ihres niedrigen Zersetzungspunktes von 22 °C und der in Lösung selbst unter Wasserstoffatmosphäre geringen Stabilität - bei längerer Reaktionszeit verdunkelt sich die Lösung allmählich - konnte **7** nicht analysenrein erhalten werden.

Einen Beleg für die Zusammensetzung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**) liefert einzig die Integration über die Protonenresonanzen eines in CD_2Cl_2 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrums. Charakteristisch ist weiterhin das Signal der Hydridoliganden bei $\delta = -23.30$, das aufgrund von Rh-H- (31.2 Hz) und P-H-Kopplungen (25.5 Hz) zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten ist. Die Resonanzen für die gebundenen Acetonmoleküle erscheinen bei $\delta = 2.31$ im ^1H -NMR- sowie bei $\delta = 215.6$ (C=O) und 31.7 (CH_3) im ^{13}C -NMR-Spektrum. Das Signal des Phosphanliganden bei $\delta = 87.0$ weist eine Rh-P-Kopplungskonstante von 157.7 Hz auf. Im IR-Spektrum von **7** beobachtet man die Rh-H-Schwingungsbande bei 2134 cm^{-1} und zwei Absorptionsbanden für die Carbonylfunktionen bei 1712 und 1673 cm^{-1} .

Wie bereits in Abschnitt 1-1 erwähnt, steht der Arendi(hydrido)iridium(III)-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ in Aceton im Gleichgewicht mit eben einer solchen Solvens-Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ und freiem Benzol.^[22] Diese konnte jedoch nicht isoliert, sondern lediglich mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Die Darstellung des Arenkomplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) gelingt schließlich, wenn die Tris(aceton)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**) in Dichlormethan mit einem Überschuß Benzol versetzt wird. Nach Ausfällung mit Ether isoliert man einen hellbraunen Feststoff, dessen ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 96.5$ [$J(\text{RhP}) = 142.4$ Hz] für den PiPr_3 -Liganden aufweist. Die Hydridoresonanz erscheint im Vergleich zu der von **7** um etwa 9 ppm bei tieferem Feld bei $\delta = -14.54$ [$J(\text{RhH}) = 28.1$, $J(\text{PH}) = 24.1$ Hz] ebenfalls als Dublett von Dubletts. Die Signale für das η^6 -koordinierte Benzol findet man bei $\delta_{\text{H}} = 6.99$ und $\delta_{\text{C}} = 107.7$ jeweils hochfeldverschoben im Vergleich zum freien Aromaten. Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) tritt die Rh-H-Schwingungsbande bei 2103 cm^{-1} auf.

Der Arenkomplex **8** ist in Substanz (Zersetzungspunkt 71 °C) deutlich beständiger als sein Vorläufer **7**, in Dichlormethanlösung zersetzt er sich jedoch ebenfalls innerhalb von Stunden trotz Wasserstoffatmosphäre, während in Aceton die Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**) vollständig zurückgebildet wird.

1.4 Umsetzungen der Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**, **4** - **6**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) mit internen und terminalen Alkinen

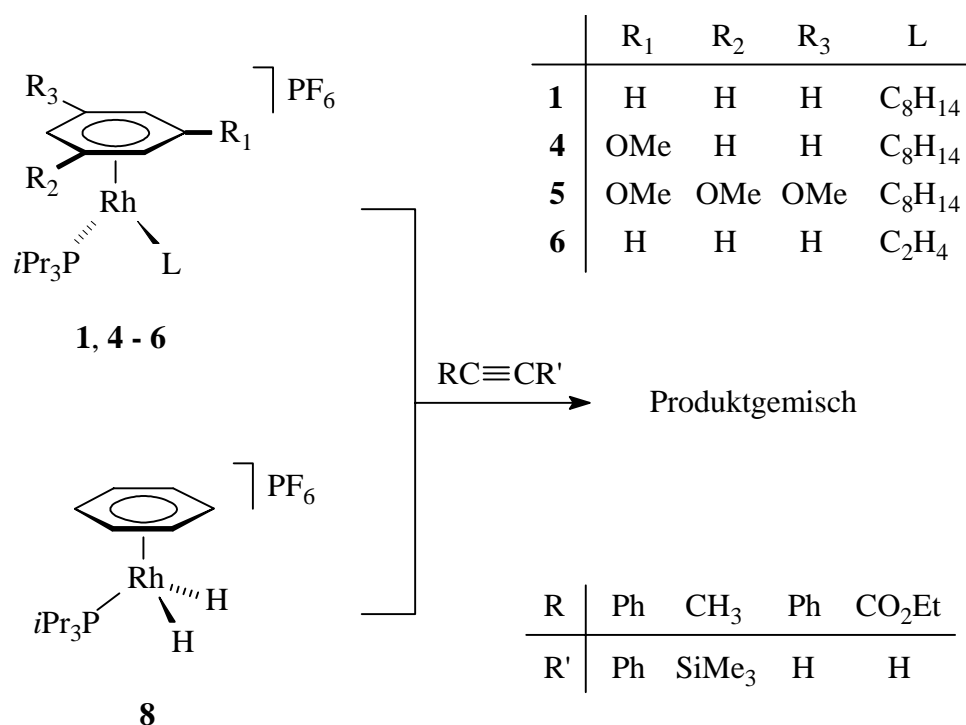
Nachdem anhand der Umsetzungen der Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ mit Olefinen bzw. Wasserstoff gezeigt werden konnte, daß eine gezielte Substitution des Alkens möglich ist, sollte im Folgenden die Reaktivität gegenüber Alkinen getestet werden. Diese könnten zunächst *side-on* an das Rhodium koordinieren, wie es beispielsweise bei den Cyclopentadienyl-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{RC}\equiv\text{CR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{H}$) der Fall ist.^[23] Terminale Alkine sind aber auch in der Lage, oxidativ an das Metall zu addieren, und man würde dann zu Alkinyl(hydrido)-Derivaten gelangen, vergleichbar mit den isoelektronischen Vertretern $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$).^[23d-f] Die dritte Möglichkeit ist die Bildung von Vinylidenkomplexen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$, die wiederum strukturell ähnlich zu den Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ wären.^[23d-f,24]

Bereits bei den Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ [Olefin = C_8H_{14} (**1**), C_2H_4 (**6**)] mit den internen Alkinen Diphenylacetylen und Trimethylsilylpropin in Dichlormethan beobachtet man allerdings einen unselektiven Reaktionsverlauf. Es erfolgt jeweils eine allmähliche Farbvertiefung der Lösung von Gelb nach Orangefarben bzw. Orangerot. ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigen, daß noch Edukt **1** bzw. **6** vorhanden ist und komplexe Produktgemische entstanden sind, die auch bei längeren Reaktionszeiten oder durch Zugabe eines Überschusses an Alkin nicht zu einem einheitlichen Produkt reagieren (Schema 1-6).

Ein ähnliches Ergebnis erhält man bei den Reaktionen der Cycloocten-Komplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ [Aren = Benzol (**1**), Anisol (**4**), 1.3.5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ (**5**)] mit Phenylacetylen oder dem elektronenarmen Alkin Propiolsäureethylester. Wiederum bildet sich bei Zugabe äquimolarer Mengen des jeweiligen terminalen Alkin ein komplexes Produktgemisch. Längere Reaktionszeiten oder Zugabe von überschüssigem Alkin führen allmählich zur vollständigen Zersetzung.

Auch getestet im Hinblick auf die Reaktivität gegenüber Alkinen wurde der Di(hydrido)rhodium(III)-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**). Wie bei den Reaktionen von $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ [Aren = Benzol (**1**), Anisol (**4**), 1.3.5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ (**5**)]

erhält man bei den Umsetzungen von **8** mit Phenylacetylen in Dichlormethan bzw. Aceton nicht definierbare Produktgemische.



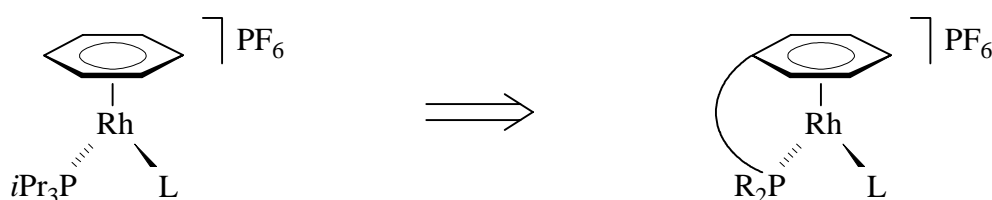
Schema 1-6 Umsetzungen der Verbindungen **1**, **4-6** und **8** mit Alkinen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine gezielte Substitution des Olefins in Arenrhodium-Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ gegen andere Alkene wie Ethen sowie gegen Wasserstoff unter geeigneten Reaktionsbedingungen möglich ist. Bei allen Reaktionen scheint die teilweise ($\eta^6\text{-}\eta^4\text{-slippage}$) oder vollständige Dissoziation des Aromaten eine Rolle zu spielen. Die Bildung von Produktgemischen bei den Umsetzungen mit Alkinen ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß nicht nur der Ligand L bzw. H₂, sondern auch der Aromat substituiert wird. Die Koordination von mehr als einem Alkinliganden führt dann zu unselektiven Folgereaktionen.

Kapitel 2

2. Darstellung der hemilabilen Phosphane $C_6H_5X(CH_2)_nPR_2$ (9a - 12a)

Die Reaktivitätsstudien an den Verbindungen $[(\eta^6\text{-Aren})Rh(\text{Olefin})(P\text{i}Pr_3)]PF_6$ im Kapitel 1 haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Rhodium-Aren-Bindung in diesem System offensichtlich zu labil ist, insbesondere bei den Umsetzungen mit Alkinen. Um dem entgegenzuwirken, war es nötig, die Wechselwirkung des Aromaten mit dem Übergangsmetall durch die Einführung eines zusätzlichen Energiebeitrages zu erhöhen. Eine vielversprechende Lösung dieses Problems stellt die Verknüpfung des Ringliganden über eine Alkylbrücke geeigneter Länge mit dem Phosphan dar (Schema 2-1). Auf diese Weise würde durch den Chelateffekt ein entropischer Faktor zu der Energiebilanz hinzukommen.



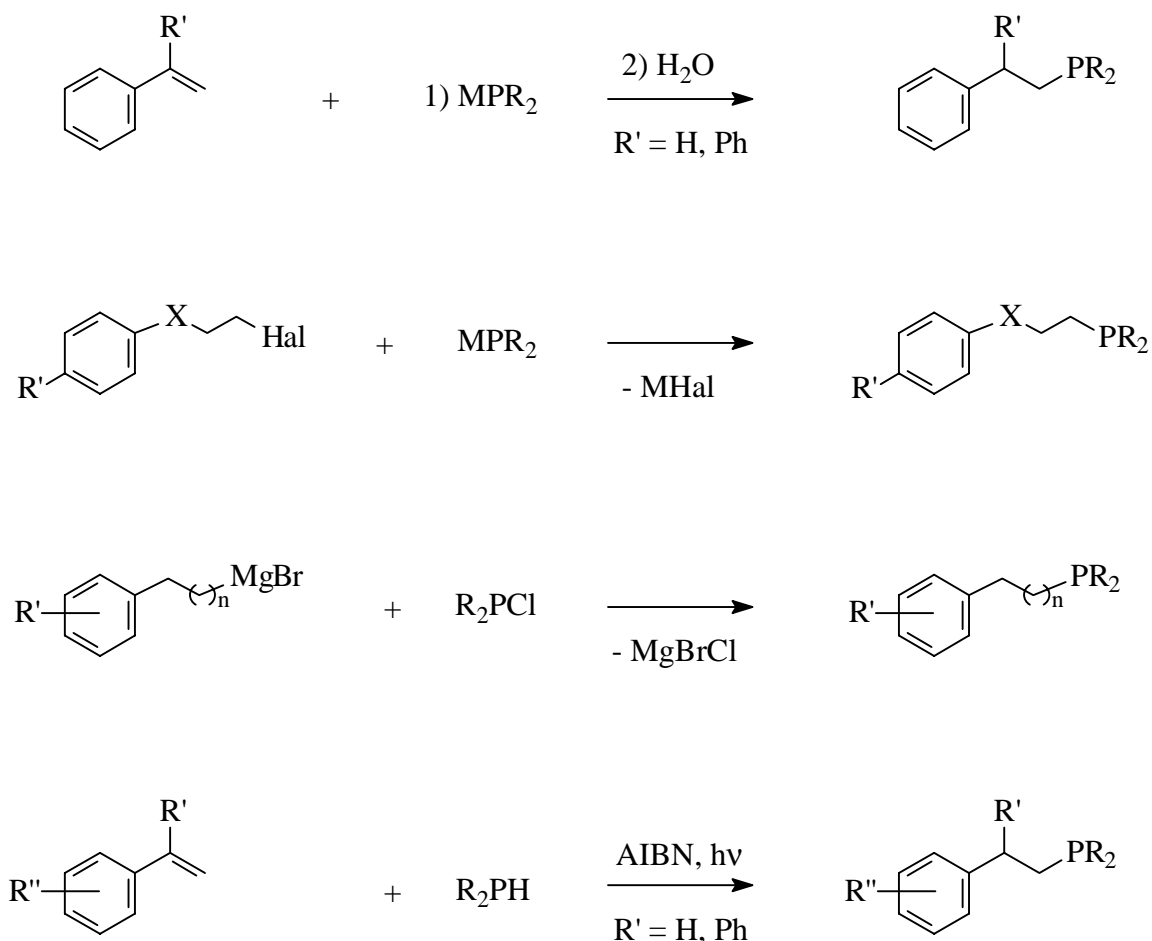
Schema 2-1 Mögliche Stabilisierung der Metall-Aromat-Bindung.

Eine Antwort auf die Frage, wie viele Kettenglieder in der Alkylbrücke nötig sind, um eine Koordination des Phosphans über den Phosphor und den Aromaten am Rhodium zu ermöglichen, lieferten Arbeiten der Gruppe um *D. Milstein*.^[25] Es konnte gezeigt werden, daß bei den Umsetzungen von Solvens-Komplexen des Typs $[Rh(C_8H_{14})_2(S)_n]BF_4$ ($S = \text{Aceton, MeOH, THF}$) mit dem Benzylphosphan (C_1) 1.3.5-Me₃C₆H₂CH₂PtBu₂ das Aren nicht η^6 -artig koordiniert. Dagegen findet eine C-H-Aktivierung einer Ringmethylgruppe durch das Übergangsmetall statt, wodurch die Hydridverbindungen $[Rh(H)\{1\text{-CH}_2\text{-3.5-$

$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\text{-(S)}_3\text{]BF}_4$ entstehen. Aufgrund dieser Beobachtungen schien die Wahl einer Ethylen- (C_2) oder $(\text{CH}_2)_3$ -Kette (C_3) zweckmäßig.

Derartige arylsubstituierte Alkylphosphane sind in der Literatur schon seit geraumer Zeit bekannt. Die erste Synthese geht auf Arbeiten von *K. Issleib* zu Reaktionen von Alkaliphosphiden MPR_2 ($\text{M} = \text{K, Li}$; $\text{R} = \text{Et, Cy, Ph}$) mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Styrol im Jahre 1967 zurück (Schema 2-2).^[26] Bis auf das Diphenylphosphanderivat (92%) waren die Ausbeuten nach dieser Methode jedoch eher mäßig (28 - 67%).

Präparativ verbesserte Darstellungswege wurden erst in den letzten zehn Jahren entwickelt, nicht zuletzt aufgrund des wachsenden Interesse an solchen hemilabilen Phosphanen in der Chemie des Rhodiums,^[9f,g,i,k] vor allem aber des Rutheniums.^[17b,27]



Schema 2-2 Darstellungswege für tertiäre arylsubstituierte Alkylphosphane.

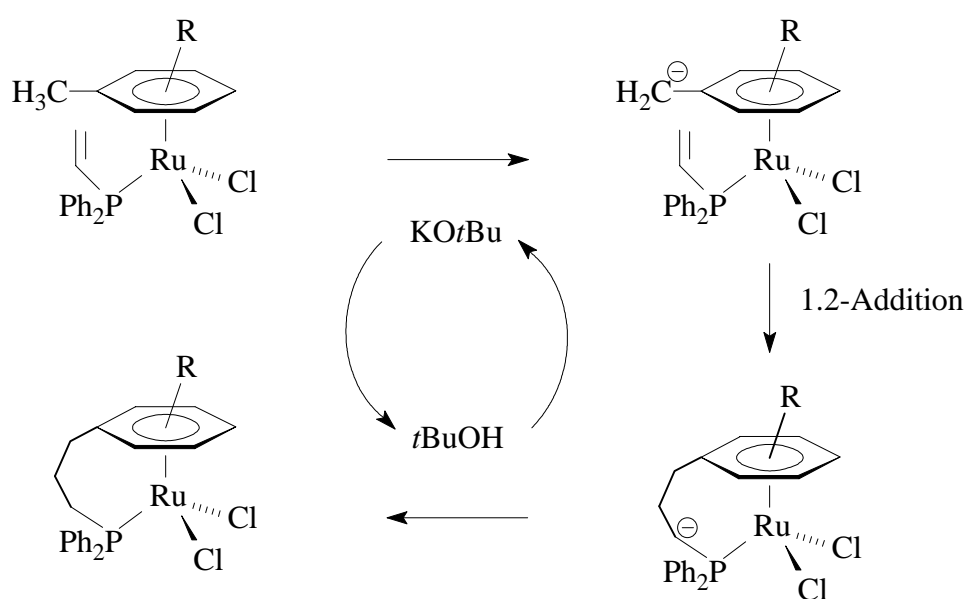
Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Alkaliphosphiden MPR_2 ($\text{R} = \text{Ph, Cy}$), deren Umsetzungen mit den Alkylchloriden oder -bromiden $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$; $\text{X} = \text{O}$,

CH_2 ; $\text{R}' = \text{H, F, Ferrocenyl}$) unter Salzeliminierung zu den entsprechenden tertiären Phosphanen führen.^[9f,g,i,k,27d]

Der umgekehrte Weg bezüglich der nucleophilen Substitution, also die Reaktion einer Grignardverbindung des Typs $\text{Aryl}(\text{CH}_2)_n\text{MgBr}$ ($\text{Aryl} = \text{Ph, Mesityl, C}_6\text{Me}_5$; $n = 2, 3$) mit sekundären Chlorphosphanen R_2PCl ($\text{R} = \text{Ph, Me, Cy}$) wurde ebenfalls mehrfach genutzt.^[17b,27f,28]

Für die Darstellung von 2-Arylethyl-diphenylphosphanen eignet sich außerdem die radikalische Addition sekundärer Phosphane HPPH_2 an Styrol oder dessen Derivate.^[27a-c,e] Als thermischer Radikalstarter für diese auch als Hydrophosphinierung bezeichnete Reaktion fungiert AIBN (Azaisobutyronitril). Die Synthese ist jedoch für Allylbenzol oder längerkettige Vertreter unbrauchbar, da die Regioselektivität der Addition an das Olefin sterisch kontrolliert wird.

Eine interessante Methodik zum Aufbau C_3 -verbrückter Phosphane des Typs $\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ wurde erst kürzlich vorgestellt.^[29] Dabei wird das chelatartig gebundene Phosphan direkt in der Koordinationssphäre des Metalls aufgebaut. Man geht von Rutheniumkomplexen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ [$\text{Aren} = \text{Toluol, 1,4-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2, \text{Mesitylen, C}_6\text{Me}_6, \text{Cymol}$] aus (Schema 2-3). Durch Zusatz von katalytischen Mengen $\text{KO}t\text{Bu}$ wird zunächst eine Methylgruppe am Aromaten deprotoniert, und anschließend addiert das entstehende Anion intramolekular an die Vinylfunktion. Protonierung des neuen Carbanions durch $t\text{BuOH}$ führt zur Bildung der C_3 -Kette, und der Katalysator ($\text{KO}t\text{Bu}$) wird gleichzeitig zurückgewonnen.

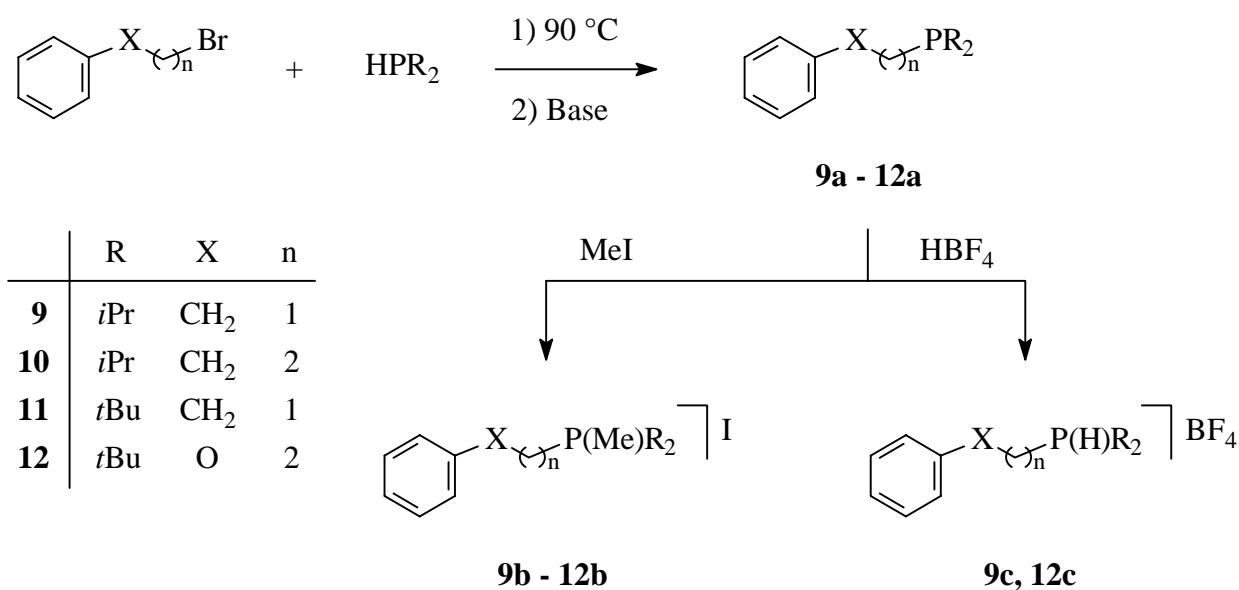


Schema 2-3 Synthese arylsubstituierter Phosphane am Ruthenium.

Im Hinblick auf die geplante Synthese von stabileren Arenrhodium-Halbsandwichkomplexen mit derartigen bidentaten Phosphanen war es interessant, neben der Aryl(alkyl)-Kette sterisch anspruchsvolle Substituenten im Phosphan wie *i*Pr oder *t*Bu einzubauen, um eine möglichst gute Abschirmung des Zentralmetalls zu gewährleisten.

Eine gängige Darstellungsart solcher tertiärer Alkylphospane ist die Quarternisierung sekundärer Phospane HPR_2 mit Alkylhalogeniden.^[30] Ein Vorteil hierbei ist, daß die primär gebildeten Phosphoniumsalze $[\text{R}_2\text{R}'\text{PH}]\text{Hal}$ hydrolyse- und relativ luftstabil sind, damit leicht zu handhaben, isoliert und gereinigt werden können. Durch Deprotonierung (Abstraktion von HHal) mit einer Base kann anschließend das Phosphan freigesetzt werden. Ein weiterer Vorteil der Phosphoniumsalz-Route ist die hohe Produktselektivität; außer Phosphanoxid werden meist keine weiteren Nebenprodukte gebildet.

Die Umsetzungen von HPR_2 ($\text{R} = i\text{Pr},^{[31]} t\text{Bu}^{[32]}$) mit den Bromiden $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 2, 3$) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ erfolgen in Substanz bei etwa 90°C , wobei die Länge der Reaktionsdauer (1 - 5 Tagen) von den Substituenten am Phosphan und dem jeweiligen Alkylhalogenid abhängt. Die erhaltenen, meist öligen Phosphoniumsalze werden entweder durch Umkristallisation aus Aceton oder durch das Waschen wässriger Lösungen mit Ether gereinigt. Nach Reaktion mit KOH oder Ammoniak in einem Zweiphasensystem Ether/Wasser und geeigneter Aufarbeitung isoliert man aus der organischen Phase die Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ (**9a** - **12a**) als farblose, ölige Flüssigkeiten (Schema 2-4).



Schema 2-4 Synthese der Phospane $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ (**9a** - **12a**).

Die Phosphane **9a** - **12a** sind in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Eine elementaranalytische Charakterisierung war wegen ihrer Oxidationsempfindlichkeit - sie entzündeten sich spontan an der Luft - nicht möglich. Aus diesem Grund wurden **9a** - **12a** durch Umsetzung mit Methyljodid in die luftstabilen Phosphoniumsalze **9b** - **12b** überführt, deren Zusammensetzung durch korrekte CH-Analysen gesichert ist. Mittels EI- und CI-Messungen gelang außerdem die Detektion der Molekülionen der Phosphane (Tabelle 2-1).

Weiterhin wurden durch Reaktion von **9a** bzw. **12a** mit HBF_4 die entsprechenden tertiären Phosphoniumsalze **9c** bzw. **12c** dargestellt. Die farblosen, luftstabilen Feststoffe konnten ebenfalls elementaranalytisch charakterisiert werden und wurden für die Synthese von Areniridium-Halbsandwichkomplexen eingesetzt (siehe Kapitel 5).

Die Signale der Phosphane **9a** - **12a** sowie ihrer Derivate **9b** - **12b**, **9c** und **12c** in den ^{31}P -NMR-Spektren sind in der Tabelle 2-1 wiedergegeben.

Tabelle 2-1 Chemische Verschiebungen δ_{P} in den ^{31}P -NMR-Spektren und Molekülionen der Phosphane **9a** - **12a** und ihrer Derivate.

Verbindung		δ_{P} (ppm)	Moleküliion
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$	9 a	3.8 ^a	222 ^d
	b	42.0 ^b	
	c	32.7 ^c	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$	10 a	2.1 ^a	236 ^d
	b	42.3 ^b	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$	11 a	30.4 ^c	251 ^e
	b	47.8 ^c	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$	12 a	19.4 ^a	267 ^e
	b	49.3 ^b	
	c	40.3 ^c	

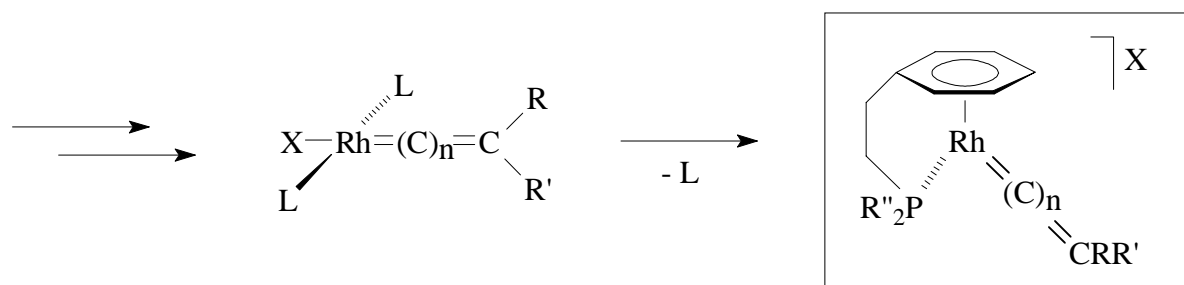
^[a] in C_6D_6 ; ^[b] in CD_3NO_2 ; ^[c] in CDCl_3 ; ^[d] EI-Messung; ^[e] CI-Messung.

Erwähnenswert ist bei den *i*Pr-substituierten Phosphanen **9a** und **10a** noch die Tatsache, daß man für die diastereotopen Methylgruppen in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren jeweils zwei Signale beobachtet. Dieses charakteristische Merkmal findet man in gleicher Weise bei sämtlichen im Folgenden beschriebenen Komplexen des Rhodiums und Iridiums mit den Liganden **9a** sowie **10a**; es wird dort nicht mehr weiter diskutiert.

Kapitel 3

3. Synthese und Reaktivität neutraler Rhodiumkomplexe mit arylsubstituierten Alkylphosphanen

Neben der in Kapitel 1 bereits vorgestellten Syntheseroute zur Darstellung von Arenrhodium-Halbsandwichkomplexen sollte noch ein alternativer Zugang entwickelt werden. Die Idee für das neue Konzept war, im Gegensatz zu der bisherigen Methodik zunächst das ungesättigte Kohlenstofffragment $[(=C)_n=CRR']$ am Übergangsmetall aufzubauen und erst in einem späteren Schritt zu *kationischen* Arenverbindungen zu gelangen (Schema 3-1).



L = arylsubstituiertes Trialkylphosphan

Schema 3-1 Alternatives Konzept für die Synthese *kationischer* Arenrhodium-Verbindungen.

Wie im obigen Schema angedeutet, schien es denkbar, ausgehend von quadratisch-planaren Bis(phosphan)-Komplexen des Rhodiums *trans*- $[\text{RhX}\{(\text{=C})_n\text{=CRR}'\}(\text{L})_2]$ zu kationischen Verbindungen des Typs $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}''_2]\text{Rh}\{(\text{=C})_n\text{=CRR}'\}\text{X}$ zu gelangen. Derartige Verbindungen wurden im eigenen Arbeitskreis sehr intensiv studiert, insbesondere mit L = $\text{P}i\text{Pr}_3$,^[23e,f,24,33,34,35] aber auch mit unterschiedlich substituierten Phosphanen wie $\text{P}(t\text{Bu})_2\text{Me}$,^[36] $\text{P}(i\text{Pr})_2\text{Ph}$ und $\text{P}i\text{Pr}(\text{Ph})_2$ ^[37] oder dem hemilabilen Liganden $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ^[20].

Als anionischer Ligand X wäre eine möglichst gute Abgangsgruppe wünschenswert, die im Idealfall selbst als Gegenion im Arenkomplex fungieren kann (z.B. ein Sulfonation).^[18] Weitere Optionen könnten auch Chloro- oder Hydroxoliganden darstellen. Über Hydroxo-Verbindungen des Rhodiums *trans*-[Rh(OH)(Cumulen)(PiPr₃)₂] ist bekannt, daß sie durch Umsetzung mit protischen Substraten wie HCN, Essigsäure, Sulfonsäuren, terminalen Alkinen oder Phenol unter Abspaltung von Wasser zu Komplexen des Typs *trans*-[RhX(Cumulen)(PiPr₃)₂] (X = CN, SO₃R, O₂CCH₃, C≡CR, OPh) reagieren.^[34d,35] Bei Verwendung von HBF₄ oder NH₄PF₆ könnte so möglicherweise ein nur schwach nucleophiles Gegenion eingeführt werden. Ein Chloroligand könnte hingegen durch Umsetzung mit Salzen wie KPF₆ oder AgPF₆ ausgetauscht werden.

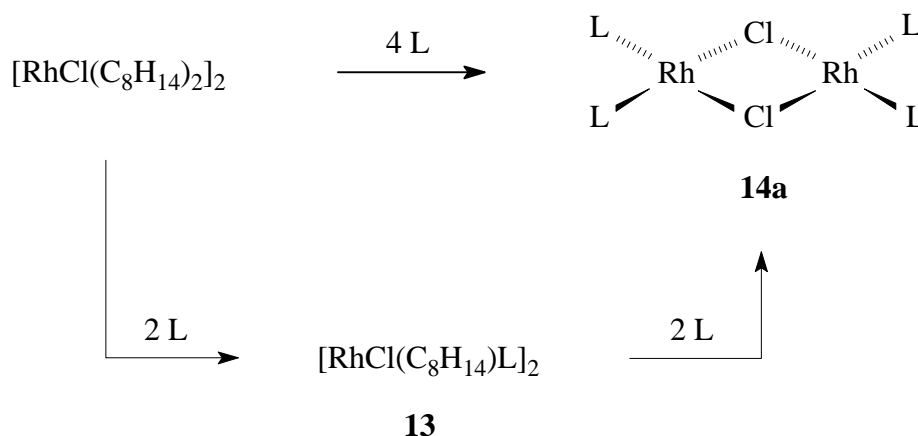
Für die Darstellung von Arenrhodium-Komplexen auf diesem Wege ist aber zusätzlich noch die selektive Abspaltung eines Phosphans nötig (siehe Schema 3-1). Eine solche Reaktion wurde am Rhodium bisher nicht untersucht und ist sicherlich der kritische Schritt der Syntheseroute. Allerdings konnte der Abfang eines Phosphans aus Rutheniumverbindungen mittels verschiedener Reagenzien wie HCl, HBF₄ (jeweils als Phosphoniumsalze), BPh₃ (Lewis-Säure-Base-Addukt) oder CuCl (Komplexbildung) erreicht werden.^[38]

3.1 Neutrale Rhodiumkomplexe mit C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂ als Ligand

Die zentrale Verbindung bei der Synthese von Cumulenkomen des Rhodiums mit PiPr₃ als Phosphan ist die dimere Bis(phosphan)-Spezies [RhCl(PiPr₃)₂]₂.^[39] Dieser Komplex liegt im Festkörper dimer vor, während in Lösung ein Gleichgewicht mit der monomeren 14-Elektronen-Spezies [RhCl(PiPr₃)₂] besteht.^[39c,d] Damit verbunden sind eine sehr hohe Reaktivität und das Bestreben, durch Reaktion mit verschiedensten Substraten wie beispielsweise Alkinen eine elektronisch stärkere Absättigung der Koordinationssphäre zu erreichen. Die Darstellung von Carbenkomplexen war zunächst nicht ausgehend von [RhCl(PiPr₃)₂]₂ gelungen. Hier war der Umweg über die Verbindungen *trans*-[RhCl(=CRR')(SbiPr₃)₂] (R, R' = Aryl) erforderlich, deren Stibanliganden anschließend gegen Phosphane ausgetauscht werden können.^[33] Unter Ausnützung des *in situ* erzeugbaren Schwefelylids Ph₂S=CHPh als Carbenquelle gelang jedoch vor kurzem auch die Synthese eines Carbenkomplexes auf direktem Wege, nämlich von *trans*-[RhCl(=CHPh)(PiPr₃)₂].^[40]

3.1.1 Untersuchungen zu den Reaktionen von $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ mit $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$

Durch Umsetzung von $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$ mit zwei Äquivalenten $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ (**9a**) kann der Zweikernkomplex $[RhCl(C_8H_{14})(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2-\kappa-P)]_2$ (**13**) dargestellt werden (Schema 3-2). Bei dem Dimer **13** handelt es sich um einen gelben Feststoff, der sich nur mäßig in Pentan, hingegen gut in Benzol oder Dichlormethan löst. Der thermische Zersetzungspunkt beträgt $30\text{ }^\circ\text{C}$ und auch in Lösung ist der Komplex **13**, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch bestätigt werden konnte, nicht unbegrenzt haltbar. Das Signal der äquivalenten Phosphane erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum als Dublett bei $\delta = 53.5$ mit einer Rh-P-Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 184.8\text{ Hz}$.



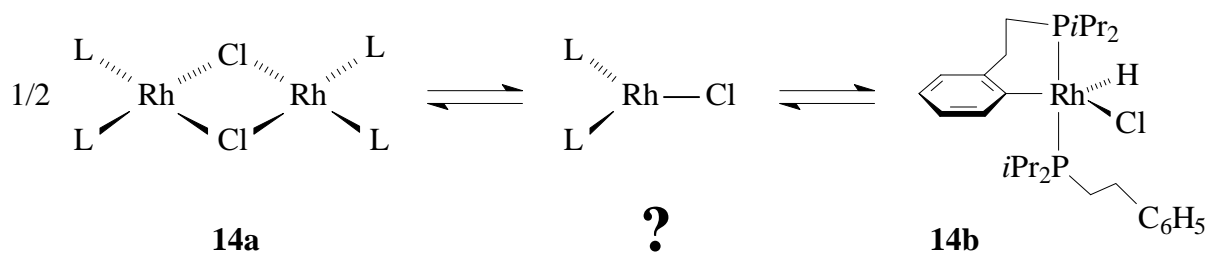
Schema 3-2 Reaktionen von $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$ mit $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$.

Im Hinblick auf die geplante Syntheseroute sollte als nächstes versucht werden, eine Chlorobis(phosphan)-Verbindung $[RhCl(L)_2]_n$ ($n = 1$ oder 2) mit dem Phosphan $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ (**9a**) darzustellen. Setzt man dazu eine Suspension von $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$ in Pentan mit vier Äquivalenten **9a** um, so entsteht nach wenigen Minuten eine orangerote Lösung - zum Vergleich: Bei der analogen Reaktion mit $PiPr_3$ erhält man eine rotviolette Lösung. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man $[RhCl(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2-\kappa-P)]_2$ (**14a**) in Form eines roten, luftempfindlichen Feststoffs, der sich ab $40\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Er löst sich gut in allen gängigen organischen Solventien, wobei die Oxidationsempfindlichkeit in Lösung nochmals erhöht ist. Die Zusammensetzung von **14a** ist durch eine korrekte CH-Analyse belegt. Den entscheidenden

Beleg für das Vorliegen von **14a** im Feststoff liefert die Kristallstrukturanalyse (siehe Abschnitt 3.1.2).

Löst man den kristallinen Feststoff **14a** in Benzol auf, so beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum zunächst das Signal des Dimers bei $\delta = 51.2$ [d, $J(\text{RhP}) = 198.4$ Hz]. Nach wenigen Minuten erscheinen jedoch weitere Resonanzen, und es stellt sich nach einigen Stunden ein Gleichgewicht zwischen drei metallorganischen Komponenten ein. Neben dem Zweikernkomplex $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**) liegt eine zweite Verbindung **14b** vor, die eine Hydridresonanz im Protonenspektrum bei $\delta = -19.89$ aufweist. Das Signal ist durch eine Rh-H- (27.6 Hz) sowie zwei P-H-Kopplungen (14.5, 11.6 Hz) zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts aufgespalten. Die Zuordnung der restlichen Resonanzen ist aufgrund des gegebenen Produktgemisches nicht möglich.

Schon das Aufspaltungsmuster des Hydridsignals deutet darauf hin, daß der Komplex **14b** zwei unterschiedliche Phosphanliganden besitzt. Diese Annahme wird durch das ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt. Es zeigt zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 48.9$ und 26.9 . Die Rh-P-Kopplungskonstanten sind in derselben Größenordnung (117.0 und 109.4 Hz), während die Kopplung zwischen den beiden Phosphorkernen mit 396.4 Hz sehr groß ist. Durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen des *t*Bu₂P-Analogon **24** (siehe Abschnitt 3.2.1) läßt sich der zweiten Verbindung die Formel $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]$ (**14b**) zuweisen (Schema 3-3).



Schema 3-3 Gleichgewicht zwischen **14a** und seinen Isomeren in Lösung.

Der Rhodium(III)-Komplex **14b** ist das Ergebnis einer Insertion des Übergangsmetalls in eine *ortho*-ständige C-H-Bindung des Phenylrings eines Phosphans. Es ist davon auszugehen, daß vor der C-H-Aktivierung zunächst eine monomere 14-Elektronen-Spezies durch Aufspaltung der Chlorbrücken in **14a** entsteht. Folglich dürfte es sich bei der dritten im Gleichgewicht stehenden Verbindung um $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ handeln. Die Dissoziation in Lösung von Bis(phosphan)-Komplexen des Typs $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_2$ in ihre Monomere wurde auch für $\text{L} = \text{PiPr}_3$ ^[39c] und PCy_3 ^[42] nachgewiesen. Im Falle des Cyclohexylphosphans gelang sogar die ³¹P-NMR-spektroskopische Charakterisierung der beiden Isomere [Dimer: $\delta_{\text{P}} = 49.4$, $J(\text{RhP}) = 192.3$ Hz; Monomer: $\delta_{\text{P}} = 48.2$, $J(\text{RhP}) = 207.5$ Hz]. Demgegenüber erscheint das Phosphansignal der Verbindung $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ bei $\delta_{\text{P}} = 48.2$ mit $J(\text{RhP}) = 195.8$ Hz - zum Vergleich: $\delta_{\text{P}}(\mathbf{14a}) = 51.2$, $J(\text{RhP}) = 198.4$ Hz. Ein sicherer Beweis für die Existenz des Monomers ließ sich jedoch nicht erhalten.

3.1.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**)

Röntgenfähige, rote Kristalle des Zweikernkomplexes $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**) erhält man aus einer gesättigten Lösung von **14a** in Pentan bei -60 °C. Das Ergebnis der von C. D. Brandt durchgeführten Strukturuntersuchung ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sowie Torsionswinkel sind in den Tabellen 3-1 und 3-2 zusammengefasst.

Das Dimer kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 2$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 10.6377(8)$ Å, $b = 12.2973(9)$ Å, $c = 21.8499(17)$ Å, $\beta = 93.8120(10)^\circ$, $V = 2852.0(4)$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.358$ g · cm⁻³.

Tabelle 3-1 Ausgewählte Bindungsabstände von **14a** (in Å).

Rh(1)-P(1)	=	Rh(2)-P(4)	2.2436(8)
Rh(1)-P(2)	=	Rh(2)-P(3)	2.2286(8)
Rh(1)-Cl(1)	=	Rh(2)-Cl(2)	2.4365(9)
Rh(1)-Cl(2)	=	Rh(2)-Cl(1)	2.4224(9)

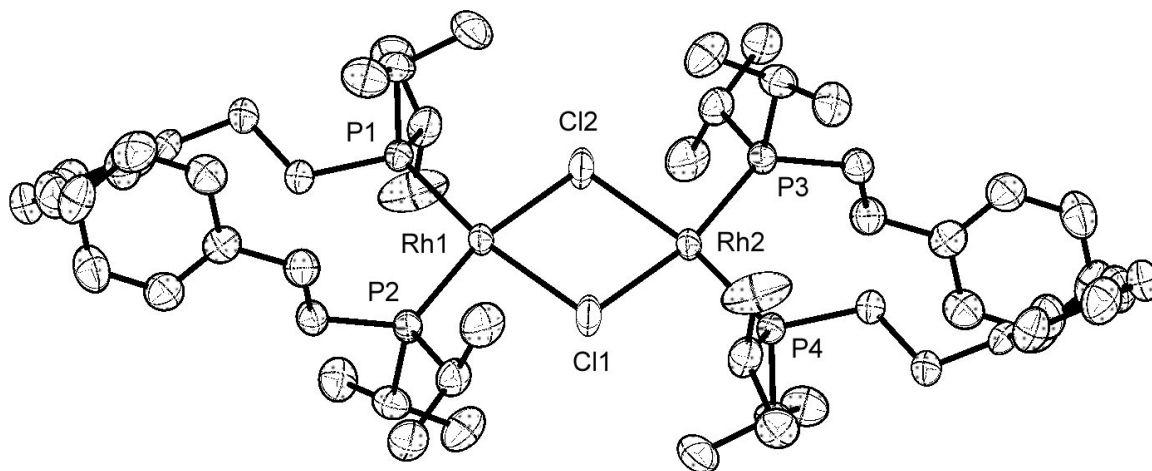


Abbildung 3-1 Molekülstruktur von $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**).

Tabelle 3-2 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von **14a** (in °).

Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	77.39(3)	Rh(1)-Cl(1)-Cl(2)	102.61(3)
P(1)-Rh(1)-P(2)	101.72(3)	Rh(2)-Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	0.0(0)
P(1)-Rh(1)-Cl(2)	90.78(3)	Rh(2)-Cl(1)-Rh(1)-P(1)	7.5(3)
P(2)-Rh(1)-Cl(1)	89.95(3)	Rh(2)-Cl(1)-Rh(1)-P(2)	175.66(5)

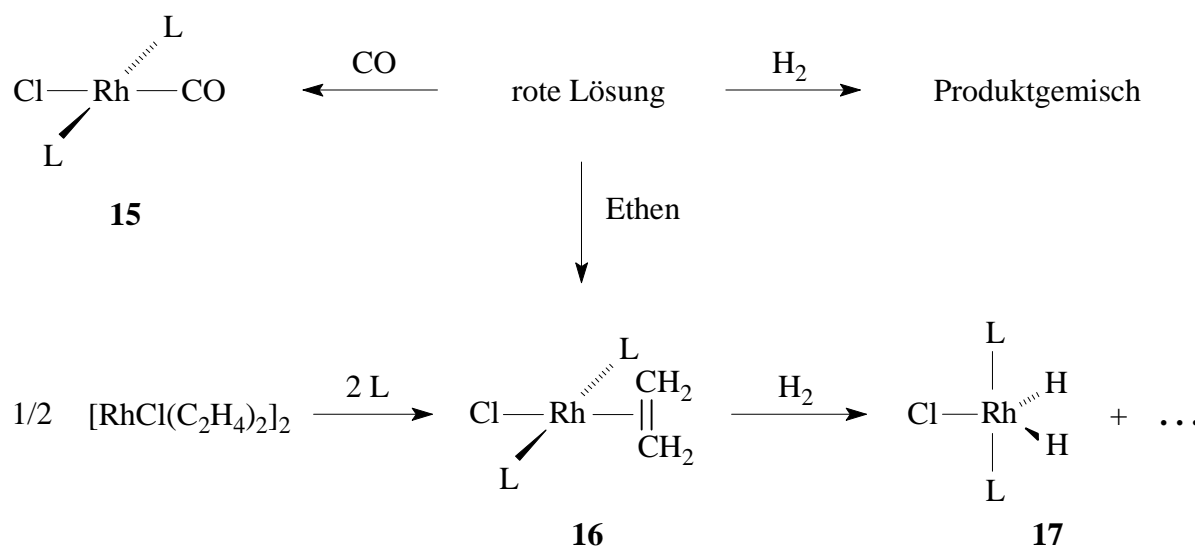
Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum als Symmetrieelement, weshalb die Rhodium- und Chloratome eine Ebene aufspannen $[\text{Rh}(2)\text{-Cl}(1)\text{-Rh}(1)\text{-Cl}(2) = 0.0^\circ]$. Dieses strukturelle Merkmal ist typisch für derartige Bis(phosphan)-Komplexe und wurde in den röntgenographisch charakterisierten Verbindungen $[\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2]_2$ ^[39d] und $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ^[41] ebenfalls gefunden. Die Chloratome nehmen die beiden Brückenpositionen ein, und ihre Abstände zu den Rhodiumzentren sind nahezu identisch [2.4224(9) Å und 2.4365(9) Å]. Die Metallatome weisen jeweils eine (verzerrt) quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Die Winkel Cl-Rh-P [90.78(3)° und 89.95(3)°] sind praktisch ideal für einen solchen Polyeder. Demgegenüber ist der Winkel Cl(1)-Rh(1)-Cl(2) mit 77.39(3)° um 12.61° kleiner, der Winkel P(1)-Rh(1)-P(2) [102.61(3)°] um den gleichen Betrag größer als 90°. Die Aufweitung des Winkels zwischen den

Phosphanliganden sowie ihre Auslenkung aus der Ringebene - die Diederwinkel betragen $7.5(3)^\circ$ und $175.66(5)^\circ$ - sind vermutlich eine Folge ihres sterischen Anspruchs.

3.1.3 Umsetzungen der roten Lösung mit CO, Ethen und H₂

Im folgenden Abschnitt wird die Reaktivität des Bis(phosphan)-Komplexes $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**) bzw. seiner Isomere gegenüber Ethen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff beschrieben. Von Interesse war hierbei die Frage, ob die drei im Gleichgewicht stehenden Verbindungen (siehe Abschnitt 3.1.2) selektiv zu einem Produkt oder unterschiedlich reagieren.

Setzt man die rote Lösung aus **14a** und seinen Isomeren unter eine CO-Atmosphäre, so erfolgt ein spontaner Farbumschlag nach Hellgelb. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man in sehr guten Ausbeuten den Carbonylkomplex *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**15**) als hellgelben, luftstabilen Feststoff (Schema 3-4). Die elementaranalytisch charakterisierte Verbindung **15** löst sich mäßig in Pentan, gut in Benzol und Dichlormethan. Der Zersetzungspunkt liegt bei 57°C .



Schema 3-4 Umsetzungen der roten Lösung mit CO, Ethen und H₂.

Das Signal der Phosphanliganden von **15** liegt im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 41.2$ und weist eine Rh-P-Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 118.7$ Hz auf, ein typischer Wert für Carbonylkomplexe des Typs *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$.^[42,43] Charakteristisch für quadratisch-planare Verbindungen mit *trans*-ständigen Phosphanliganden wie **15** ist allgemein die Aufspaltung der Phosphanresonanzen in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zu virtuellen Triplets.^[44] Ein solches Kopplungsmuster beobachtet man bei den Signalen der Methylprotonen der *i*Pr-Substituenten und derer Methinkohlenstoffatome, bei der Kohlenstoffresonanz der direkt am Phosphor gebundenen Methylengruppe sowie der des *ipso*-ständigen aromatischen C-Atoms. Interessanterweise weist das Signal des β -Kohlenstoffatoms keine Kopplung zum Phosphor auf (Abbildung 3-2), wie auch die der Methyl-C-Atome der *i*Pr-Substituenten. Das Carbonylsignal bei $\delta_{\text{C}} = 189.1$ ist infolge von Rh-C- (73.4 Hz) und P-C-Kopplungen (15.8 Hz) zu einem Dublett von Triplets aufgespalten. Im IR-Spektrum liegt die CO-Absorptionsschwingung im Einklang mit analogen Rhodiumkomplexen bei 1942 cm^{-1} .^[42,45]

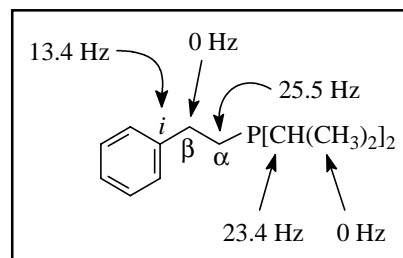


Abbildung 3-2

Bei der Umsetzung der roten Lösung mit Ethen beobachtet man ebenfalls eine Farbaufhellung. Zudem fällt innerhalb weniger Minuten der Ethen-Komplex *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**16**) als gelber Feststoff aus. Dieser kann auch durch Reaktion von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ mit vier Äquivalenten $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) in vergleichbarer Ausbeute (75%) dargestellt werden. Die Verbindung, deren Zusammensetzung durch eine korrekte CH-Analyse gesichert ist, löst sich gut in Aceton, Benzol oder Dichlormethan, hingegen mäßig in Pentan. Ihre thermische Zersetzung beginnt bei $46\text{ }^\circ\text{C}$. In guter Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten des analogen $\text{P}(t\text{Bu})_2\text{Me}$ -Derivats^[36] [$\delta_{\text{P}} = 27.0$, $J(\text{RhP}) = 123.1$ Hz] findet man das Signal der Phosphanliganden im ^{31}P -NMR-Spektrum von **16** bei $\delta_{\text{P}} = 27.5$ mit $J(\text{RhP}) = 120.4$ Hz.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen der roten Lösung mit den π -Akzeptoren Ethen und Kohlenmonoxid entsteht bei der Reaktion mit Wasserstoff ein komplexes Produktgemisch. Laut NMR-spektroskopischer Untersuchung der Reaktionslösung enthält es mindestens drei Verbindungen mit Hydridoliganden, von denen eine der erwartete Di(hydrido)-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**17**) ist. Etwas selektiver bezüglich der Bildung von **17**

verläuft die Hydrierung von *trans*-[RhCl(C₂H₄)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**16**). Dennoch entstehen auch hier Nebenprodukte (ca. 10%), die eine Isolierung von **17** in reiner Form unmöglich machten.

Charakteristisch in den NMR-Spektren von [Rh(H)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**17**) sind das zu einem Dublett [*J*(RhH) = 25.6 Hz] von Triplets [*J*(PH) = 14.8 Hz] aufgespaltete Hydridsignal bei δ = -21.62 im Protonenspektrum sowie die Rh-H-Schwingungsbande bei 2124 cm⁻¹ im IR-Spektrum. Die Resonanz der Phosphanliganden liegt bei δ = 52.1 [*J*(RhP) = 111.9 Hz]. Diese Daten stehen im Einklang mit denen analoger Verbindungen dieses Typs.^[39b,46] Wie die Röntgenstrukturanalysen des PiPr₃-^[46c] und des PtBu₃-Komplexes^[46b] gezeigt haben, nehmen die Verbindungen [Rh(H)₂Cl(L)₂] bevorzugt einen trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder ein. Es ist anzunehmen, daß auch Komplex **17** (wie in Schema 3-4 angedeutet) eine derartige Struktur besitzt.

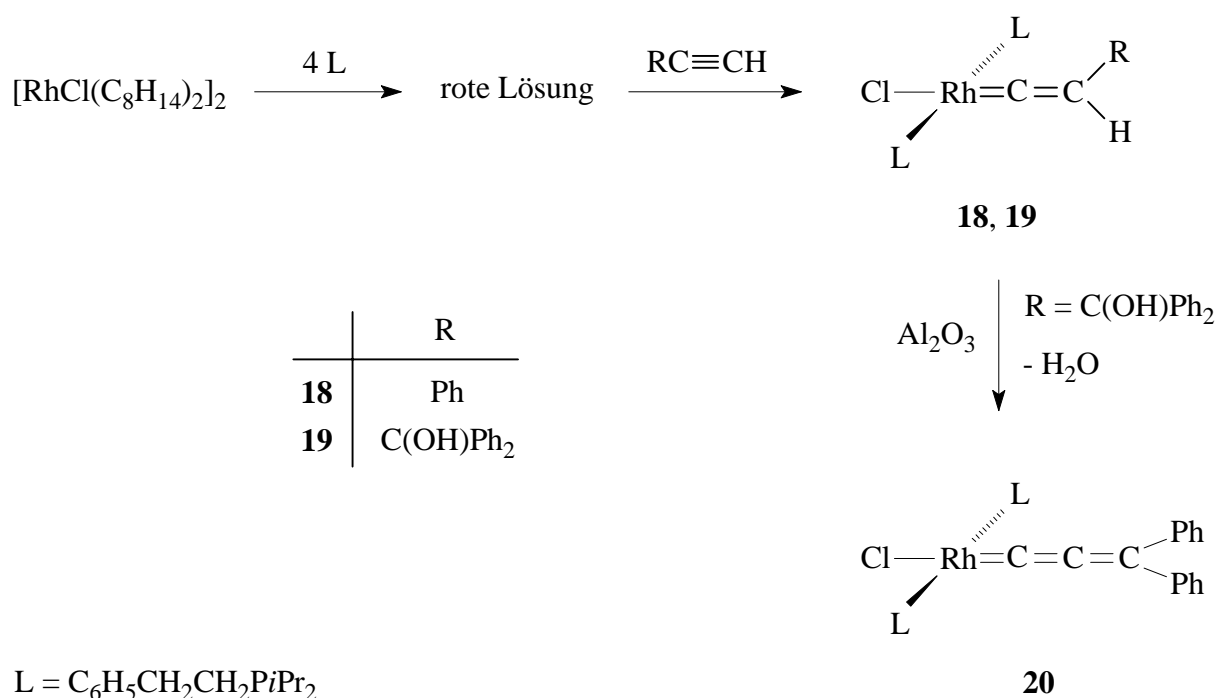
3.1.4 Darstellung der Komplexe *trans*-[RhCl(=C=CHR)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] [R = Ph (**18**), C(OH)Ph₂ (**19**)] und *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**20**)

Bei den Umsetzungen der roten Lösung mit den terminalen Alkinen PhC≡CH und Ph₂(OH)CC≡CH entstehen in analoger Weise wie beim Bis(phosphan)-Komplex [RhCl(PiPr₃)₂] die Vinylidenverbindungen *trans*-[RhCl(=C=CHR)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] [R = Ph (**18**), C(OH)Ph₂ (**19**)]. In beiden Fällen beobachtet man zunächst eine Farbänderung der roten Lösung nach Gelb, was auf die Bildung einer Alkin- oder Alkinyl(hydrido)-Zwischenstufe hindeutet.^[20,23,47] Ein Nachweis für das Vorliegen oder gar die Isolierung einer solchen Spezies war jedoch nicht möglich. Vielmehr verdunkelt sich die Reaktionslösung allmählich nach Braun bzw. Rotbraun, und man erhält nach geeigneter Aufarbeitung die Verbindungen **18** und **19** in Form blauvioletter bzw. grüner Feststoffe (Schema 3-5).

Die beiden Cumulenkomplexe, deren Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist, sind in Substanz kurzzeitig luftstabil und können unter Argon unbegrenzt aufbewahrt werden. Ihre thermischen Zersetzungspunkte liegen bei 66 °C (**18**) und 97 °C (**19**). Der Phenyl-substituierte Vertreter **18** ist in allen gängigen organischen Solventien löslich, während sich **19** in Pentan nur mäßig löst.

Im Einklang mit zueinander *trans*-ständig angeordneten Phosphanliganden findet man im ³¹P-NMR-Spektrum von *trans*-[RhCl(=C=CHR)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] [R = Ph (**18**), C(OH)Ph₂ (**19**)] jeweils nur ein Dublett bei ca. δ = 35. Die Phosphorkopplungen zum Metall sind ebenfalls

nahezu identisch und betragen $J(\text{RhP}) = 133.9 \text{ Hz}$ (**18**) und $J(\text{RhP}) = 132.2 \text{ Hz}$ (**19**). Die Kohlenstoffsignale des Vinylidenliganden erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei ca. $\delta = 290$ (C_α) und 118 (C_β). Sie sind aufgrund der Kopplungen mit dem Rhodium (C_α ca. 59 Hz ; C_β ca. 15 Hz) und den Phosphorkernen (C_α ca. 16 Hz ; C_β ca. $6 - 7 \text{ Hz}$) zu Dubletts von Triplets aufgespalten. Im Protonenspektrum beobachtet man die Resonanz des Vinyliden-H-Atoms bei $\delta = 1.66$ (**18**) bzw. 1.40 (**19**). Außerdem tritt das Protonensignal der OH-Gruppe in **19** als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.84$ auf. Deren Absorptionsschwingung liegt im IR-Spektrum bei 3567 cm^{-1} .



Schema 3-5 Synthese von *trans*-[RhCl(=C=CHR)(C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂-κ-*P*)₂] [R = Ph (**18**), C(OH)Ph₂ (**19**)] und *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂-κ-*P*)₂] (**20**).

Die Abspaltung von H₂O aus dem Vinylidenkomplex *trans*-[RhCl{=C=CHC(OH)Ph₂}- (C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂-κ-*P*)₂] (**19**) gelingt nach bewährter Methode durch Umsetzung mit Aluminiumoxid.^[48] Trägt man eine Lösung von **19** in Benzol auf eine mit Al₂O₃ als Träger präparierte Säule, so erfolgt innerhalb von drei Tagen eine Farbänderung von Grün nach Orangerot. Nach geeigneter Aufarbeitung des Eluats isoliert man die Allenylidenverbindung *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂-κ-*P*)₂] (**20**) als luftstabilen, orangefarbenen

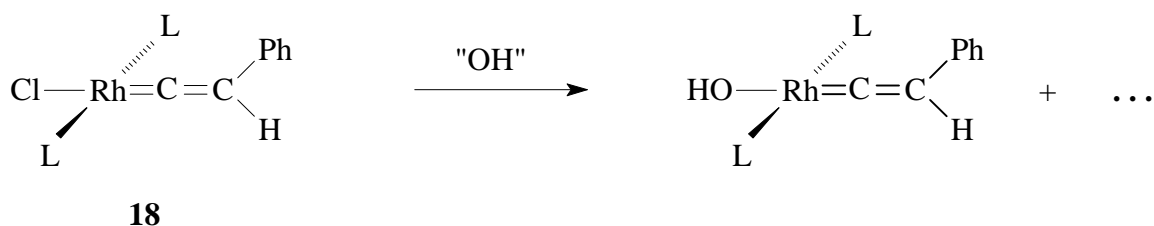
Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von 97 °C. Die Zusammensetzung von **20** ist durch eine korrekte CH-Analyse belegt. Für die Anwesenheit eines C=C=C-Fragments am Metall sprechen dessen Schwingungsbanden im IR-Spektrum bei 1963 und 1879 cm⁻¹. Die zugehörigen Kohlenstoffresonanzen findet man im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 245.6$ [dt, $J(\text{RhC}) = 15.3$, $J(\text{PC}) = 7.3$ Hz, C _{β}], 223.3 [dt, $J(\text{RhC}) = 64.3$, $J(\text{PC}) = 8.0$ Hz, C _{α}] und 154.3 [t, $J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, C _{γ}]. Das Signal der chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphorkerne liegt gegenüber dem der Vorstufe **19** geringfügig hochfeldverschoben bei $\delta = 31.1$ [$J(\text{RhP}) = 129.7$ Hz].

3.1.5 Reaktivität von *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] (**18**) und *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] (**20**) gegenüber Hydroxidquellen

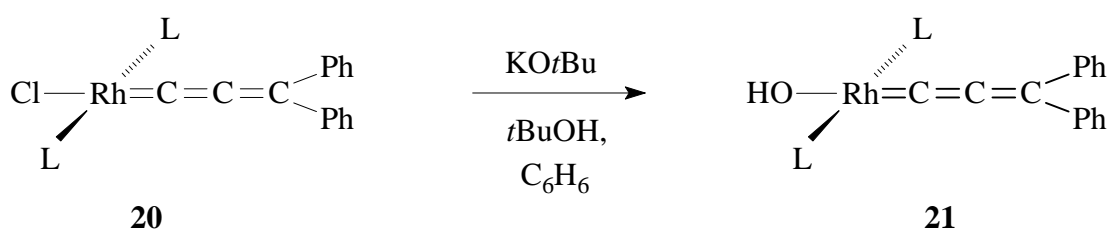
Nachdem ungesättigte Kohlenstofffragmente wie [=C=CHR] und [=C=C=CPh₂] am Rhodium in Gegenwart des Phosphans C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂ (**9a**) aufgebaut werden konnten, sollte nun gemäß des Synthesekonzepts eine gute Abgangsgruppe X eingeführt werden. Dies sollte durch Austausch des Chloro- gegen einen Hydroxoliganden gelingen, der anschließend durch Protonierung als H₂O abgespalten werden könnte.

Die Substitution von X = Cl gegen X = OH in Vinyliden- und Allenylidenkomplexen des Rhodiums konnte mittels verschiedener Hydroxidquellen erreicht werden.^[34c,35a,b] Eine Möglichkeit ist die Umsetzung mit NaOH in einem Zwei-Phasen-System Benzol/Wasser und TEBA (Benzyltriethylammoniumchlorid) als Phasentransferkatalysator. Die Alternative ist die Verwendung von KO*t*Bu in Benzol oder Benzol/*t*BuOH. Dabei entsteht vermutlich die OH-Funktion nach Koordination des (instabilen) *Ot*Bu-Liganden an das Metall durch β -Eliminierung und Freisetzung von *iso*-Buten.

Beide Methoden wurden im Falle des Vinylidenkomplexes *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] (**18**) untersucht. Es erfolgt jeweils ein Farbumschlag der organischen Phase von Blau nach Rot. Man erhält jedoch nur Produktgemische, die unter anderem die gewünschte Verbindung *trans*-[Rh(OH)(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] enthalten - $\delta_{\text{P}} = 36.4$ [$J(\text{RhP}) = 147.5$ Hz]. Bei der Reaktion mit KO*t*Bu als Hydroxidquelle stellt sie sogar das Hauptprodukt dar. Eine Trennung von den Nebenprodukten gelang jedoch nicht, sondern führte zur Zersetzung (Schema 3-6).



"OH" = NaOH, H₂O, C₆H₆, TEBA oder KO*t*Bu, *t*BuOH, C₆H₆



L = C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂

Schema 3-6 Reaktivität gegenüber Hydroxidquellen.

Erfolgreicher verläuft die Umsetzung des Allenylidenkomplexes *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)-(C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂-κ-*P*)₂] (**20**) mit KO*t*Bu in Benzol/*t*BuOH. Innerhalb von 2 h erfolgt eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Orangerot nach Braun. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei δ = 34.1, was für die Bildung des Hydroxo-Komplexes *trans*-[Rh(OH)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂-κ-*P*)₂] (**21**) spricht. Die Rh-P-Kopplung beträgt *J*(RhP) = 145.0 Hz und ist vergleichbar mit der der analogen P*i*Pr₃-Verbindung [*J*(RhP) = 143.0 Hz].^[35a] Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man **21** in Form eines luftempfindlichen, braunen Feststoffs (Schema 3-6). Er zersetzt sich bereits bei 28 °C und kann deshalb nur bei tiefen Temperaturen gelagert werden. Die Löslichkeit ist gut in allen gängigen organischen Solventien, jedoch zersetzt sich **21** in Lösung innerhalb weniger Stunden.

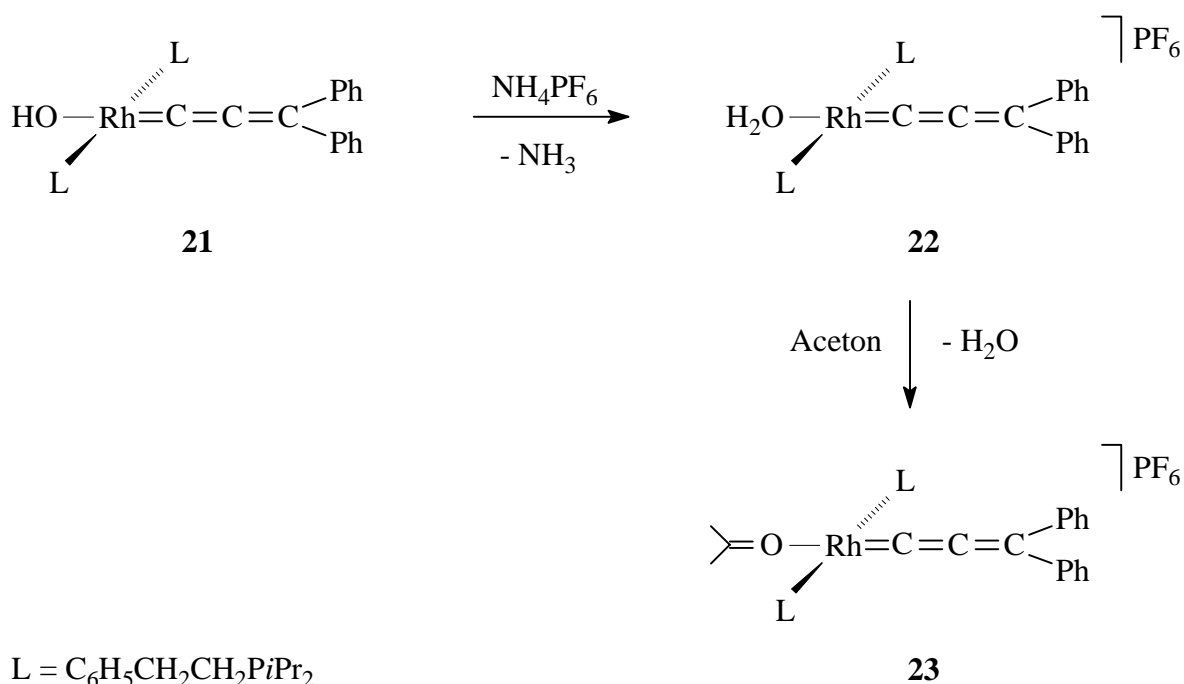
Strukturelle Belege liefern die IR- und NMR-Spektren von **21**. Die Absorptionsschwingung der am Metall gebundenen OH-Gruppe liegt bei 3642 cm⁻¹. Das zugehörige Protonensignal bei δ = 1.57 ist infolge von P-H-Kopplungen [*J*(PH) = 5.5 Hz] zu einem Triplett aufgespalten. Für den Allenylidenliganden beobachtet man im IR-Spektrum eine Bande bei 1859 cm⁻¹. Dessen quartäre

Kohlenstoffatome weisen im ^{13}C -NMR-Spektrum Resonanzen bei $\delta = 245.2$ [dt, $J(\text{RhC}) = 12.7$, $J(\text{PC}) = 6.4$ Hz, C_β], 221.5 [dt, $J(\text{RhC}) = 50.9$, $J(\text{PC}) = 19.1$ Hz, C_α] und 154.4 (s, C_γ) auf.

3.1.6 Darstellung von *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂]PF₆ (**23**)

Der nächste Schritt im Synthesepfad war die Verdrängung des Hydroxoliganden und gleichzeitige Einführung eines nicht-nucleophilen Anions X. Damit würde man zu ionischen Rhodiumkomplexen des Typs *trans*-[Rh(S)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂]X (S = Solvens) gelangen, oder, falls zusätzlich ein Phosphan dissoziiert und der Aromat des verbleibenden Phosphanliganden an das Übergangsmetall koordiniert, zu der Arenrhodium(I)-Halbsandwichverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]\text{X}$.

Setzt man *trans*-[Rh(OH)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] (**21**) mit NH₄PF₆ bei tiefen Temperaturen in Aceton um, so erfolgt ein spontaner Farbumschlag der Lösung von Gelbbraun nach Rot. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung ist nur ein Produkt **22** entstanden, das ein Dublett bei $\delta = 33.7$ [$J(\text{RhP}) = 132.3$ Hz] erzeugt. Dieser Komplex reagiert nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 8 h vollständig zu einer zweiten Verbindung **23**, deren Phosphanliganden eine Resonanz bei $\delta_{\text{p}} = 30.7$ hervorrufen. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man einen luftempfindlichen, roten Feststoff, der einen Zersetzungspunkt von 34 °C besitzt. Der gemessene Wert für die molare Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_{\text{M}} = 102.7 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist typisch für 1:1-Elektrolyte und belegt, daß es sich um eine ionische Verbindung handelt. Die NMR-spektroskopischen Daten von **22** und **23** sind sich sehr ähnlich und deuten darauf hin, daß beide Verbindungen kationische Solvens-Komplexe sind. Es scheint plausibel, daß bei der Reaktion von *trans*-[Rh(OH)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] (**21**) mit NH₄PF₆ zunächst der Hydroxoligand protoniert wird und die Aqua-Verbindung *trans*-[Rh(OH₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂]PF₆ (**22**) entsteht. Diese reagiert dann unter Substitution des H₂O-Liganden durch das Lösungsmittel Aceton zu *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂]PF₆ (**23**, Schema 3-7).



Schema 3-7 Synthese von *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]₂PF₆.

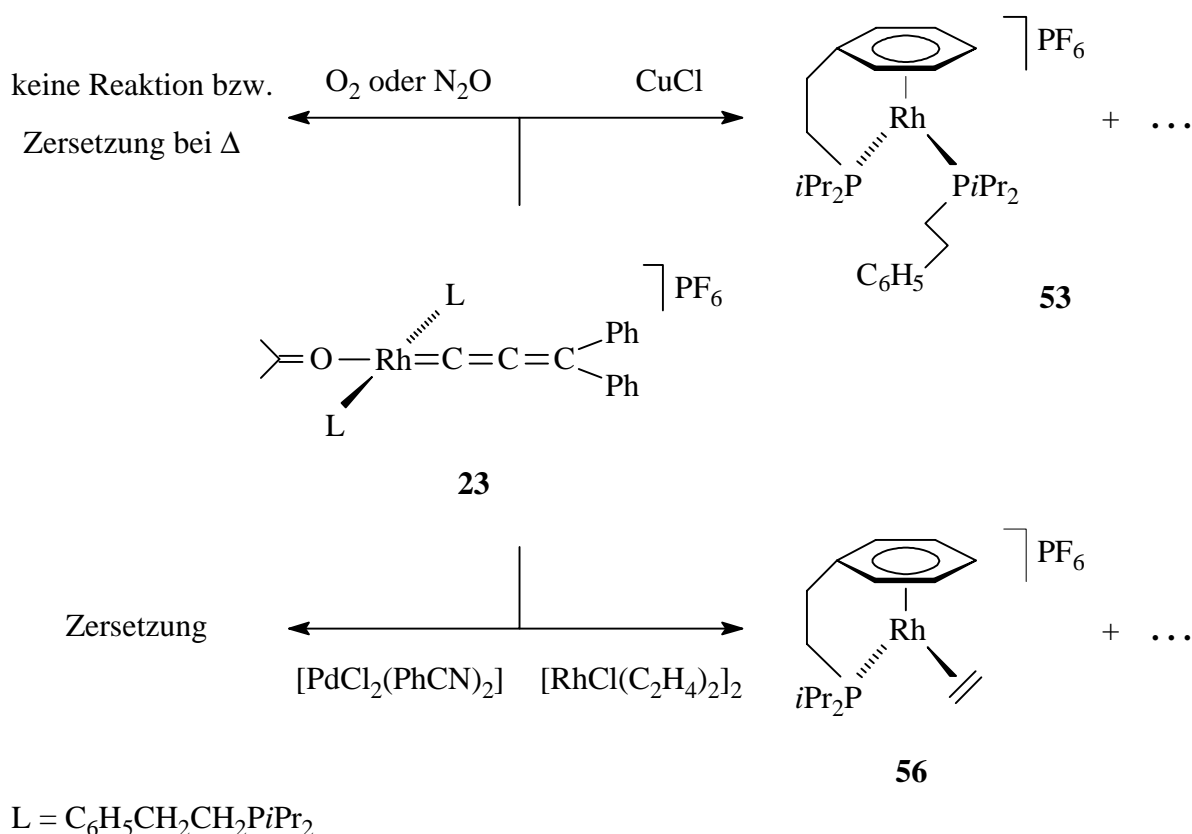
Um diese Annahme zu belegen, wurde der rote Feststoff in wässrigem Aceton gelöst. Tatsächlich erfolgt teilweise die Rückreaktion von **23** zu **22**, was ein sehr gutes Indiz dafür ist, daß es sich bei den Verbindungen um Aqua- bzw. Aceton-Komplexe handelt. Die vollständige Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite von **22** gelingt nicht, da die Aceton-Verbindung **23** bei weiterer Zugabe von Wasser aus der Reaktionslösung ausfällt.

3.1.7 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]\text{PF}_6$

Der quadratisch-planare Komplex *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]₂PF₆ (**23**) enthält ein labil gebundenes Acetonmolekül und unter Umständen infolge des hohen sterischen Anspruchs auch labil gebundene Phosphanliganden. Es schien somit denkbar, mit Hilfe eines geeigneten Reagenz ein Phosphan abfangen zu können, und so nach Koordination der Phenylgruppe des verbleibenden Phosphanliganden und Abspaltung von Aceton zu der Zielverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]\text{PF}_6$ zu gelangen. Geeignet als Abfangreagentien könnten Oxidationsmittel wie O₂ oder N₂O sein oder auch neutrale Metallverbindungen wie [PdCl₂(PhCN)₂], CuCl sowie [RhCl(C₂H₄)₂]₂. Letztere hätten

den Vorteil, daß die entstehenden Abfangprodukte neutral wären und deshalb von dem gewünschten, kationischen Cumulenkomples leicht abtrennbar sein sollten.

Bei den Umsetzungen von *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**23**) mit Sauerstoff bzw. Lachgas findet bei Raumtemperatur keine Reaktion statt. Beim Erhitzen der Reaktionslösungen auf 40 °C zersetzt sich das Ausgangsmaterial (Schema 3-8), was vermutlich in der thermischen Empfindlichkeit von **23** begründet ist.



Schema 3-8 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]\text{PF}_6$.

Auch die Umsetzungen von $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, CuCl und $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ mit **23** hatten nicht den gewünschten Erfolg. Der Palladiumkomplex $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ reagiert mit **23** spontan, wobei ein Farbumschlag der Lösung von Rot nach Rotbraun stattfindet. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen jedoch, daß sich kein definiertes Produkt gebildet hat. Auch mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ findet eine sofortige Reaktion statt. Es entsteht ein komplexes Produktgemisch, dessen Hauptkomponente der Ethen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56**) ist. Bei der Umsetzung von **23** mit CuCl bildet sich wiederum ein Produktgemisch.

Das Hauptprodukt ist in diesem Fall die kationische Bis(phosphan)-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**53**).

Bei keiner der oben genannten Reaktionen wurden Hinweise auf die Bildung eines kationischen Allenylidenkomplexes mit Halbsandwichstruktur gefunden. Ursache ist möglicherweise die Labilität des Allenylidenliganden in **23**. Für diese Annahme spricht, daß sich **23** in Lösung auch ohne irgendwelche Zusätze langsam unter Abspaltung des Cumulens in **53** umwandelt.

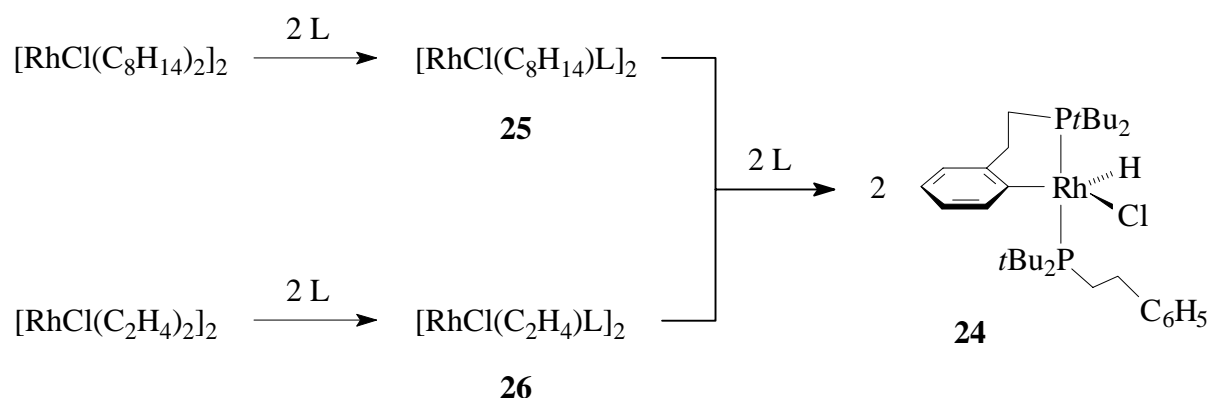
3.2 Neutrale Rhodiumkomplexe mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ als Liganden

Aufgrund der Ergebnisse bei den Untersuchungen zur Synthese neutraler Rhodiumkomplexe mit dem Phosphan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) gab es zwei wesentliche Gründe, die Studien auf den ebenfalls Ethylen-verbrückten, jedoch sterisch anspruchsvolleren Liganden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**11a**) auszudehnen. Einerseits sollte versucht werden, eine zu *trans*- $[\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]\text{PF}_6$ (**23**) ähnliche Cumulenverbindung mit dem Phosphan **11a** darzustellen. In einem solchen Komplex könnte im Unterschied zu **23** die Dissoziation eines Phosphanliganden **11a** wegen der sterischen Überladung im quadratisch-planaren Koordinationspolyeder begünstigt sein, was wiederum einen Zugang zu Arenrhodium-Komplexen wie $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]\text{PF}_6$ eröffnen könnte.

Andererseits war geplant, eine zu $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**14b**) analoge Verbindung mit **11a** als Phosphanliganden darzustellen. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, liegt **14b** in Lösung im Gleichgewicht mit dem dimeren Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**) vor. Der Übergang von *iPr*- zu *tBu*-Substituenten an den Phosphanen könnte zum einen die Bildung der dimeren Spezies $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_2$ infolge einer erhöhten sterischen Abstoßung dieser Gruppen in der Koordinationsgeometrie benachteiligen. Zum anderen sollten die *tBu*-Reste am Phosphor den Aromaten des Phosphans näher an das Zentralmetall lenken und so die Insertion des Rhodiums in eine *ortho*-ständige C-H-Bindung des Arens wie bei **14b** erleichtern. Die Tatsache, daß räumlich anspruchsvolle *tBu*-Substituenten am Phosphor Cyclometallierungen eines Restes am Phosphan fördern, wurde an verschiedenen Übergangsmetallen beobachtet und von *B. L. Shaw* als *geminaler tBu-Effekt* bezeichnet.^[49] Er bezog sich dabei auf den von *J. F. Thorpe* und *C. K. Ingold* beschriebenen *geminalen* Dialkyl-Effekt von CR_2 -Gruppen, der auf einen Entropie- sowie einen Enthalpiebeitrag der Substituenten R beruht.^[50]

3.2.1 Untersuchungen zur Reaktion von $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ mit $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$

Setzt man das Dimer $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$ in Pentan mit vier Äquivalenten $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ (**11a**) um, so entsteht wie bei der entsprechenden Reaktion mit $C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2$ (**9a**) eine orangefarbene Lösung. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum ist nur ein Produkt, und zwar der Rhodium(III)-Komplex $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (**24**) entstanden, der nach geeigneter Aufarbeitung in Form eines gelben Feststoffs isoliert werden kann (Schema 3-9).



Schema 3-9 Reaktionen von $[RhCl(Olefin)_2]_2$ mit $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$.

Die Zusammensetzung von **24** ist durch eine CH- sowie eine Rh-Analyse belegt. Der luftstabile Feststoff besitzt einen Zersetzungspunkt von 97 °C und löst sich gut in Benzol oder Dichlormethan und nur mäßig in Ether oder Pentan. Die Oxidationsempfindlichkeit von **24** ist auch in Lösung wesentlich geringer als die des Bis(phosphan)-Komplexes $[RhCl(P^iPr_3)_2]_2$ oder die von $[RhCl(C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)]_2$ (**14a**) und seinen Isomeren.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **24** beobachtet man zwei Signale für die beiden unterschiedlichen Phosphanliganden bei $\delta = 65.7$ und 43.0 , die jeweils infolge von Rh-P- (120.4 und 110.2 Hz) und P-P-Kopplungen (366.2 Hz) zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten sind. Mit Hilfe eines zweidimensionalen P-H-NMR-Korrelationsspektrums kann die Resonanz bei tieferem Feld dem C-H-aktivierten und die bei $\delta = 43.0$ dem intakten Phosphanliganden zugeordnet werden. Ebenso gelingt eine Zuordnung sämtlicher Signale der chiralen Verbindung **24** in den 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren anhand der zweidimensionalen NMR-Korrelationstechnik.

Die Hydridresonanz liegt im Protonenspektrum bei einer chemischen Verschiebung von -18.11 und ist zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten betragen $J(\text{RhH}) = 22.9$, $J(\text{PH}) = 15.9$ und 9.5 Hz. Das Signal des am Metall gebundenen, aromatischen Kohlenstoffatoms bei $\delta_{\text{C}} = 146.9$ ist ebenfalls durch Rh-C- (34.2 Hz) und P-C-Kopplungen (12.0 und 5.8 Hz) zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts aufgespalten.

Um einen ersten Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten, insbesondere zu welchem Zeitpunkt die C-H-Aktivierung stattfindet, wurde die Verbindung $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ mit zwei Äquivalenten $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**11a**) umgesetzt. Dabei entsteht der dimere Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**25**), der nach geeigneter Aufarbeitung als luftstabiler, gelber Feststoff isoliert werden kann (Schema 3-9). Die elementaranalytisch charakterisierte Verbindung **25** zersetzt sich bei 70 °C und löst sich mäßig in Pentan, gut in allen anderen gängigen organischen Solventien. Das Signal der Phosphorkerne liegt bei $\delta_{\text{P}} = 63.3$. Die Rh-P-Kopplungskonstante beträgt $J(\text{RhP}) = 190.7$ Hz und ist im Bereich des für den analogen Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)]_2$ gefundenen Wertes.^[51]

Die Bildung von **25** beweist, daß die Insertion des Metalls in die C-H-Bindung einer Phenylgruppe erst nach Koordination des zweiten Phosphans am Rhodium, also an Verbindungen des Typs $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_n$ ($n = 1$ oder 2) stattfindet. Die Tatsache, daß derartige Komplexe in Lösung nicht nachweisbar sind, deutet darauf hin, daß die Insertionsreaktion sehr schnell verläuft.

Im Gegensatz zu der Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2$ (**9a**) entsteht bei Verwendung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**11a**) nicht ein quadratisch-planarer Ethen-Komplex des Typs *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})_2]$, sondern ebenfalls die Rhodium(III)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**), die in diesem Fall direkt aus der Reaktionslösung auskristallisiert. In Lösung liegen der dimere Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**26**) sowie nicht koordiniertes Phosphan **11a** vor. Diese Beobachtung unterstützt die schon oben gemachte Vermutung, daß die intermediär auftretende Bis(phosphan)-Spezies $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_n$ sehr kurzlebig ist und, einmal gebildet, sofort zu der C-H-aktivierten Verbindung **24** weiterreagiert.

Der Zweikernkomplex $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**26**) kann durch Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ mit zwei Äquivalenten $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**11a**) dargestellt und in Form eines luftstabilen, gelben Feststoffs isoliert werden. Er besitzt einen thermischen Zersetzungspunkt von 52 °C und löst sich gut in Benzol, Toluol oder Dichlormethan. Die Löslichkeit in Ether und Pentan ist etwas geringer als die der analogen Cycloocten-Verbindung **25**. Anhand der Elementaranalyse konnte die Zusammensetzung von **26** belegt werden. Die chemische Verschiebung der Phosphorresonanz sowie dessen Rh-P-Kopplungskonstante sind mit $\delta = 65.8$ und $J(\text{RhP}) = 185.7$ Hz vergleichbar mit den jeweiligen Werten von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]_2$.^[51]

3.2.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**)

Um genauere Informationen über die Struktur von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**) im Festkörper zu erhalten, wurde der Rhodium(III)-Komplex von *C. D. Brandt* kristallstrukturanalytisch untersucht. Geeignete, orangefarbene Einkristalle bilden sich bei Überschichten des öligen, roten Rohprodukts mit Pentan durch Diffusion bei Raumtemperatur. Das Ergebnis der Strukturuntersuchung zeigt Abbildung 3-3. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sowie Torsionswinkel sind in den Tabellen 3-3 und 3-4 aufgeführt.

Verbindung **24** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 8.8783(18)$ Å, $b = 17.190(3)$ Å, $c = 21.126(4)$ Å, $\beta = 98.92(3)^\circ$, $V = 3185.2(11)$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.333$ g · cm⁻³.

Die Elektronendichte des am Rhodium gebundenen Wasserstoffatoms konnte nicht genau lokalisiert werden. Der Hydridoligand wurde nachträglich rechnerisch eingefügt unter der Annahme eines Bindungsabstandes zum Übergangsmetall von 1.5 Å.

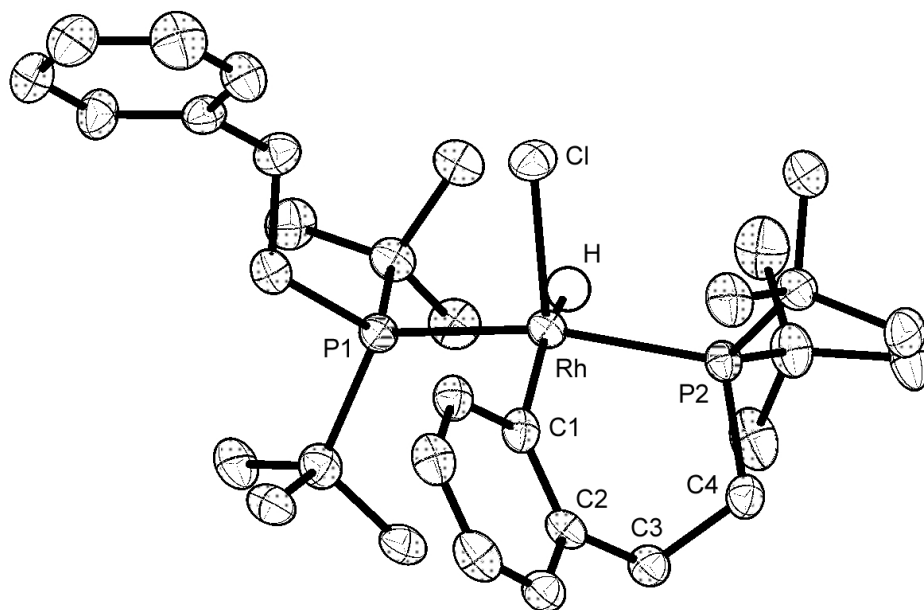


Abbildung 3-3 Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**).

Tabelle 3-3 Ausgewählte Bindungsabstände von **24** (in Å).

Rh-C(1)	1.967(5)	Rh-Cl	2.4687(13)
Rh-P(1)	2.3746(14)	Rh-P(2)	2.3344(13)

Tabelle 3-4 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von **24** (in °).

P(1)-Rh-P(2)	160.18(5)	C(3)-C(4)-P(2)-Rh	11.2(4)
P(1)-Rh-C(1)	96.89(13)	P(2)-C(4)-C(3)-C(2)	-64.3(5)
P(1)-Rh-Cl	98.01(5)	C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	64.6(5)
P(2)-Rh-C(1)	87.54(13)	C(3)-C(2)-C(1)-Rh	4.0(6)
P(2)-Rh-Cl	99.74(5)	P(2)-Rh-C(1)-C(2)	-46.2(4)
C(1)-Rh-Cl	103.40(14)	C(1)-Rh-P(2)-C(4)	33.4(2)

Die Koordinationsgeometrie des Moleküls kann als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Dabei nehmen die beiden Phosphoratome die axialen Positionen [$P(1)-Rh-P(2) = 160.18^\circ$] ein, während das Wasserstoffatom, der Chloroligand und das am Metall gebundene Kohlenstoffatom die äquatoriale Ebene aufspannen. Der durch die Cyclometallierung entstandene Sechsring liegt in einer Boot- oder Wannenform vor, wobei das Rhodium und das Kohlenstoffatom C(3) die beiden Enden des Bootes darstellen. Der Rh-C(1)-Abstand beträgt $1.967(5) \text{ \AA}$ und ist etwas kleiner als die entsprechende Bindung in den strukturell vergleichbaren Komplexen $[Rh(H)Cl\{C_6H_3-2.6-(CH_2PtBu_2)_2-\kappa^3-(P,C,P)\}]$ [$1.999(7) \text{ \AA}$] und $[Rh(H)Cl\{CH(CH_2CH_2PtBu_2)_2-\kappa^3-(P,C,P)\}]$ [$2.082(2) \text{ \AA}$].^[52] Die Bindung des chelatartig gebundenen Phosphans [$Rh-P(2) = 2.3344(13) \text{ \AA}$] zum Zentralatom ist kürzer als die des anderen *P*-Donors [$Rh-P(1) = 2.3746(14) \text{ \AA}$]. Dieses strukturelle Merkmal wurde auch in der Iridium(III)-Verbindung $[Ir(H)Cl\{CH_2CMe_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(Me_3CCH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ ^[53] gefunden [$Ir-P(1) = 2.402(9) \text{ \AA}$, $Ir-P(2) = 2.336(9) \text{ \AA}$] und ist vermutlich eine Folge der Ringbildung.

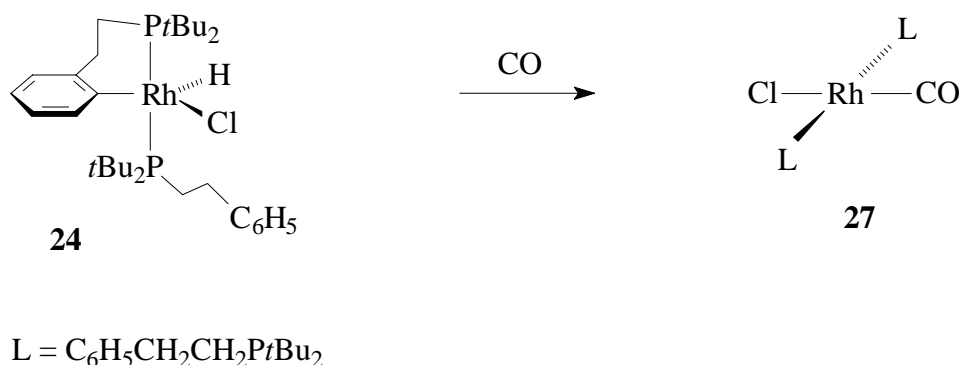
3.2.3 Untersuchungen zur Reaktivität von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (**24**)

Der Komplex $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (**24**) besitzt mehrere potentielle Reaktionszentren, so daß eine reichhaltige Folgechemie möglich schien. Beispielsweise könnte ein geeignetes Substrat wie ein Alkin in die Rh-H- oder in die Rh-C-Bindung insertieren, und man würde in diesem speziellen Fall zu Vinylkomplexen gelangen. Die Abstraktion des Chloroliganden würde zu einer ionischen Verbindung des Typs $[Rh(H)\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]X$ führen, die, falls nicht isolierbar, durch einen Donorliganden abgefangen werden könnte. Denkbar wäre auch eine baseninduzierte Eliminierung von HCl aus **24**. Das Resultat wäre die ungesättigte Verbindung $[Rh\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$, die aufgrund ihrer zu erwartenden hohen Reaktivität interessante Folgereaktionen mit verschiedenen Substraten eingehen dürfte. Eine vergleichbare Spezies entsteht vermutlich bei der Dehydrochlorierung des zu **24** strukturell ähnlichen Komplexes $[Rh(H)Cl\{C_6H_3-2.6-(CH_2PtBu_2)_2-\kappa^3-(P,C,P)\}]$. Dieser kann in Gegenwart von Substraten wie CO oder Ethen in Rhodium(I)-Verbindungen des Typs $[Rh\{C_6H_3-2.6-(CH_2PtBu_2)_2-\kappa^3-(P,C,P)\}(L)]$ ($L = CO, C_2H_4$) überführt werden.^[52a,54] Schließlich

besteht die Möglichkeit, daß der zu **24** führende C-H-Aktivierungsprozeß reversibel ist. In diesem Fall wäre die eigentliche reaktive Spezies nicht **24** sondern der Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$. Dies würde eine Reaktivität erwarten lassen, die ähnlich oder sogar analog zu den (in Lösung) monomeren Verbindungen $[\text{RhCl}(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$) ist.

3.2.3.1 Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})]$ (**24**) mit CO und terminalen Alkinen

Rührt man eine Suspension von **24** in Pentan unter einer CO-Atmosphäre, so entsteht spontan eine hellgelbe Lösung, aus der nach wenigen Sekunden der Carbonylkomplex *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**27**) als hellgelber Feststoff ausfällt (Schema 3-10). **27** ist in Substanz wie auch in Lösung unbegrenzt haltbar. Der Zersetzungspunkt des luftstabilen Feststoffs beträgt 192 °C. Die Verbindung, deren Zusammensetzung durch eine korrekte CH-Analyse gesichert ist, löst sich gut in Benzol, Dichlormethan oder Aceton, mäßig in Ether und ist nahezu unlöslich in Pentan.



Schema 3-10 Darstellung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**27**).

Im IR-Spektrum von **27** findet man die Carbonylschwingung bei 1937 cm^{-1} , d. h. in einem Bereich, der typisch ist für derartige CO-Komplexe.^[42,45] Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint die entsprechende Kohlenstoffresonanz bei $\delta = 190.2$ und ist aufgrund der Kopplungen des C-Atoms mit dem Metall [$J(\text{RhC}) = 73.4\text{ Hz}$] und den Phosphorkernen [$J(\text{PC}) = 15.3\text{ Hz}$] zu einem Dublett von Triplets aufgespalten. Die Signale in den NMR-Spektren sind jedoch erst bei einer Meßtemperatur von 343 K aufgelöst. Bei Raumtemperatur findet man verbreiterte Resonanzen,

insbesondere für den CO- und die beiden Phosphanliganden. So beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum von **27** nur ein breites Singulett bei $\delta = 54.2$ für die äquivalenten Phosphorkerne (Abbildung 3-4). Bei 343 K erhält man das für **27** erwartete Dublett. Es erscheint bei $\delta = 57.8$ mit einer Rh-P-Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 125.5$ Hz. Dieser Wert liegt in einem Bereich, der für Komplexe der Zusammensetzung $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ typisch ist.^[42,43] Beim Abkühlen der Probe entstehen drei neue Signalsätze, die bei 223 K ausreichend aufgelöst sind. Es handelt sich dabei um ein AB- und zwei A_2 -Teilspektren (gesamtes Spektrum: ABX , A_2X ; A, B = P; X = Rh) dreier Rotationsisomere von **27**. Die Rotamere sind lokale Energieminima der Rotation der Phosphane um die Bindungsachsen zum Rhodium. Diese Art von Molekülfluktuation wurde bereits in den ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}t\text{Bu}_2)_2]$ (R = H, Me, Et, *n*Bu, Ph) beobachtet.^[55] Ursache für die eingeschränkte Rotation sind die sterisch anspruchsvollen *t*Bu-Substituenten. Die Anzahl der Isomere ist eine Folge der Anwesenheit zweier unterschiedlicher Reste (*t*Bu und R) an den Phosphoratomen.

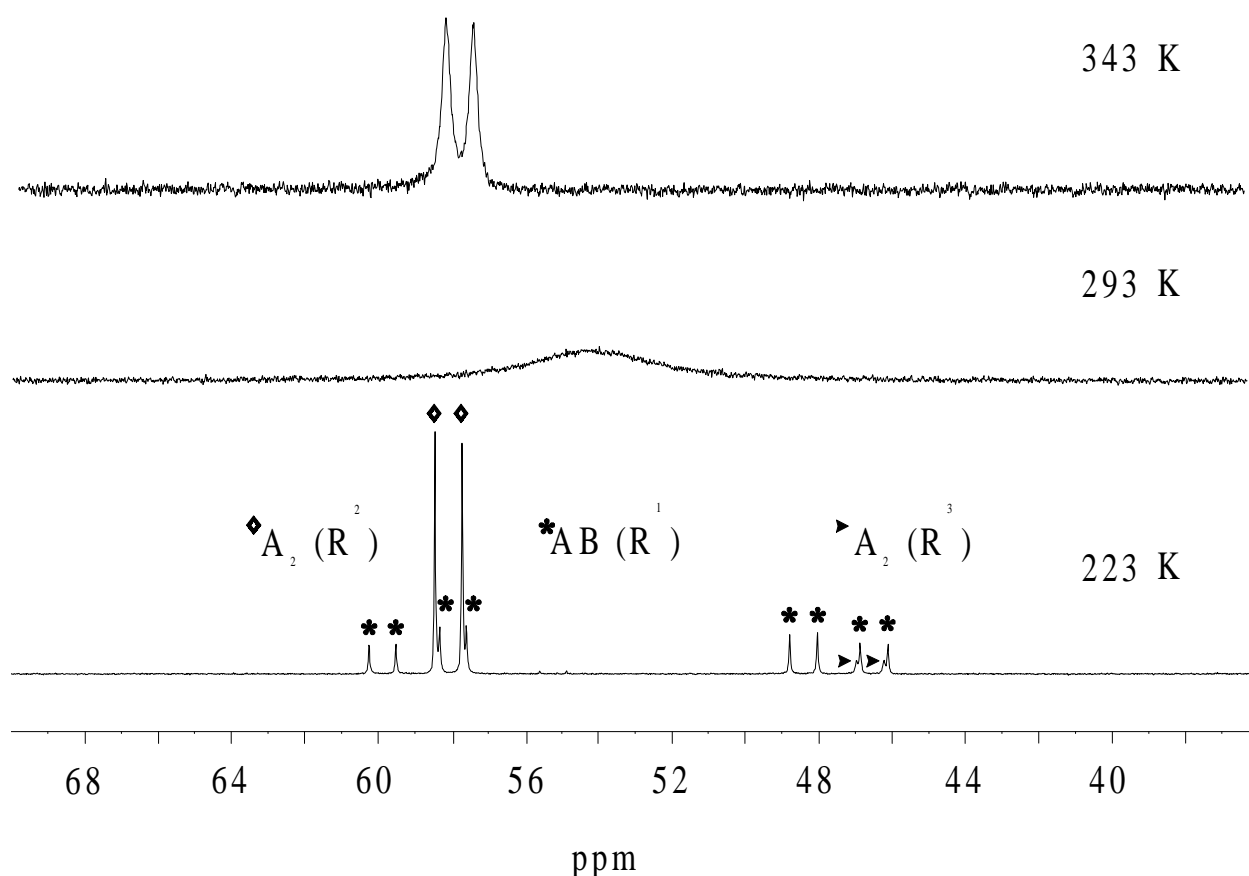


Abbildung 3-4 Temperaturabhängigkeit des ^{31}P -NMR-Spektrums von $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{CO})\text{-(C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P)}_2]$ (**27**).

In der erwähnten Arbeit wurden die ^{31}P -NMR-Signale unter Berücksichtigung der Tolman'schen Kegelwinkel von Kohlenmonoxid (95°) und Chlor (102°)^[56] sowie aufgrund von Symmetrieüberlegungen drei Konformeren zugeordnet. Diese sind für den CO-Komplex *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**27**) in Abbildung 3-5 schematisiert.

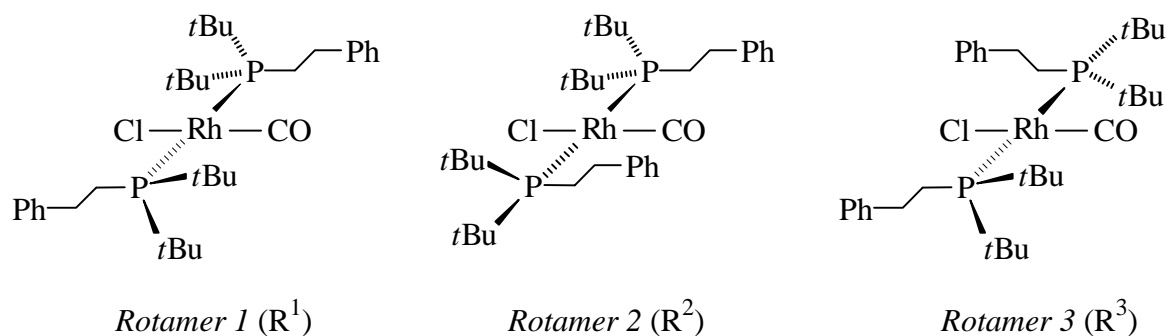
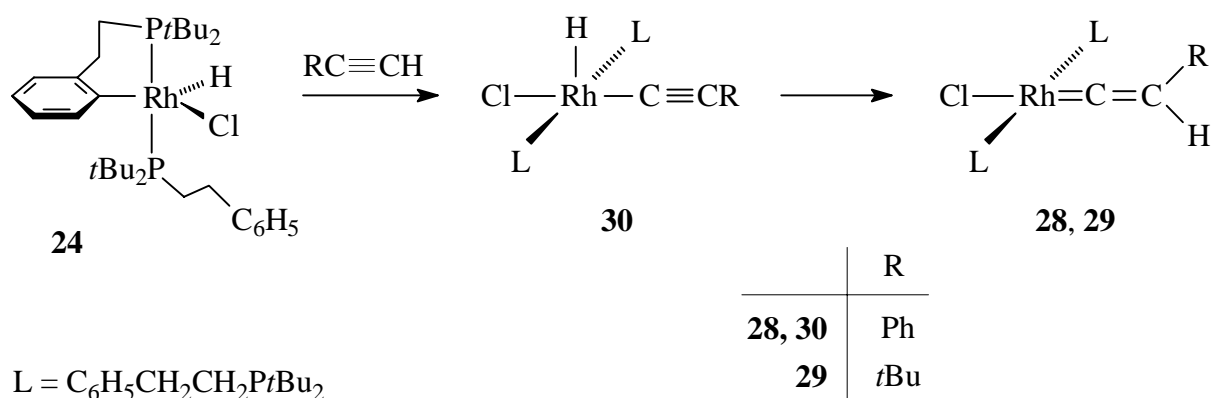


Abbildung 3-5 Rotationsisomere von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**27**).

Allen Isomeren ist gemeinsam, daß die *t*Bu-Substituenten jeweils ober- und unterhalb der Koordinationsebene angeordnet sind, wodurch die sterischen Wechselwirkungen minimiert werden. Das Verhältnis der Konformere zueinander ist dann im Wesentlichen eine Funktion der räumlichen Abstoßung der Alkylketten $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ zum Carbonyl- und dem Chloroligand. In dem Rotamer R^1 sind die beiden Phosphane bezüglich der Substituenten entgegengesetzt orientiert und damit nicht mehr äquivalent. Die entsprechenden Phosphorresonanzen von R^1 findet man bei $\delta = 58.9$ und 47.4 , und sie sind infolge von Rh-P- (118.7 bzw. 123.8 Hz) und P-P-Kopplungen (312.0 Hz) jeweils zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. In den Rotameren R^2 und R^3 sind die Phosphane zwar äquivalent, jedoch liegen die *t*Bu-Gruppen entweder beide auf der Seite des Chloro- oder des CO-Liganden. Im Rotamer R^2 sind die Alkylketten $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ *transoid* zu dem Substituenten mit dem größeren Tolman'schen Kegelwinkel, dem Chloroliganden, angeordnet. Dieses Rotamer sollte demnach stärker besetzt sein als das Rotamer R^3 , in dem die 2-Phenylethyl-Gruppen *cisoid* zum Halogen stehen. Aufgrund dieser Überlegung wird das Signal mit der deutlich größeren Integralfäche bei $\delta = 58.1$ [$J(\text{RhP}) = 120.4$ Hz] dem Rotamer R^2 zugewiesen, während das Dublett bei $\delta = 46.6$ [$J(\text{RhP}) = 120.4$ Hz] zu dem Rotamer R^3 gehört.

Die Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-\text{P}\}]$ (**24**) mit den terminalen Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$) führen zur Bildung der Vinylidenverbindungen $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CHR})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-\text{P})_2]$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (**28**), $t\text{Bu}$ (**29**)]. Diese werden nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Form blauer bzw. blauvioletter Feststoffe (Schema 3-11) isoliert. Sie zersetzen sich bei $77\text{ }^\circ\text{C}$ (**28**) und $91\text{ }^\circ\text{C}$ (**29**) und sind in allen gängigen organischen Solventien gut löslich. Für beide Cumulenevertreter konnte die Zusammensetzung elementaranalytisch belegt werden.



Schema 3-11 Synthese von $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CHR})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-\text{P})_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$).

Die Reaktion von **24** mit $\text{Ph}_2(\text{OH})\text{CC}\equiv\text{CH}$ führt nicht zu dem Vinylidenkomplex $\text{trans}-[\text{RhCl}\{\text{=C}=\text{CHC}(\text{OH})\text{Ph}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-\text{P})_2]$. Vielmehr entsteht ein Produktgemisch, das sich weder bei Zugabe eines Überschusses Alkinol noch bei längeren Reaktionszeiten vereinfacht. Damit war die Darstellung einer zu $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-\text{P})_2]$ (**20**) analogen Allenylidenverbindung nicht möglich.

Wie der Carbonylkomplex $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-\text{P})_2]$ (**27**) verhalten sich die Verbindungen $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{=C}=\text{CHR})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-\text{P})_2]$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (**28**), $t\text{Bu}$ (**29**)] in Lösung dynamisch. Der Grund ist auch hier in der sterisch gehinderten Rotation der Phosphane um die Bindungsachsen zum Rhodium zu suchen. Dementsprechend findet man in den bei 293 K aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren von **28** und **29** jeweils ein verbreitertes Signal bei $\delta = 45.7$ (**28**) bzw. 44.7 (**29**). Die aufgelösten Resonanzen [$\delta_{\text{P}} = 52.5$, $J(\text{RhP}) = 137.3\text{ Hz}$ (**28**); $\delta_{\text{P}} = 45.8$, $J(\text{RhP}) = 142.4\text{ Hz}$ (**29**)] beobachtet man bei erhöhten Meßtemperaturen. Die Situation in den NMR-Spektren bei 233 K ist analog zu der von **27** und wird hier nicht weiter diskutiert. Allein

das Rotamerenverhältnis ist etwas ausgeglichener, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß der räumliche Anspruch der Vinylidenliganden größer als der des Carbonyls ist. Bei noch tieferen Temperaturen kommt es zu einer erneuten Verbreiterung der Signale, d. h. eine zweite Moleküldynamik wird sichtbar. Vermutlich handelt es sich dabei um die Rotation des Vinylidenliganden um die Rh-C-Achse. Charakteristisch für **28** und **29** sind weiterhin die Signale des Cumulens in den $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Die zugehörigen Kohlenstoffatome weisen Resonanzen bei $\delta_{\text{C}} = 290.6$ bzw. 286.2 (C_{α}) und 116.2 bzw. 120.4 (C_{β}) auf. Ihr Kopplungsmuster konnte nicht aufgelöst werden, da die thermischen Zersetzungsraten von **28** und **29** in Lösung keine ausreichend hohe Meßtemperatur erlauben. Das Signal des Vinylidenwasserstoffatoms liegt bei $\delta = 1.36$ (**28**) bzw. -0.30 (**29**) und ist infolge von P-H- (ca. 3.2 Hz) und Rh-H-Kopplungen (ca. 1.3 Hz) zu einem Dublett von Triplets aufgespalten.

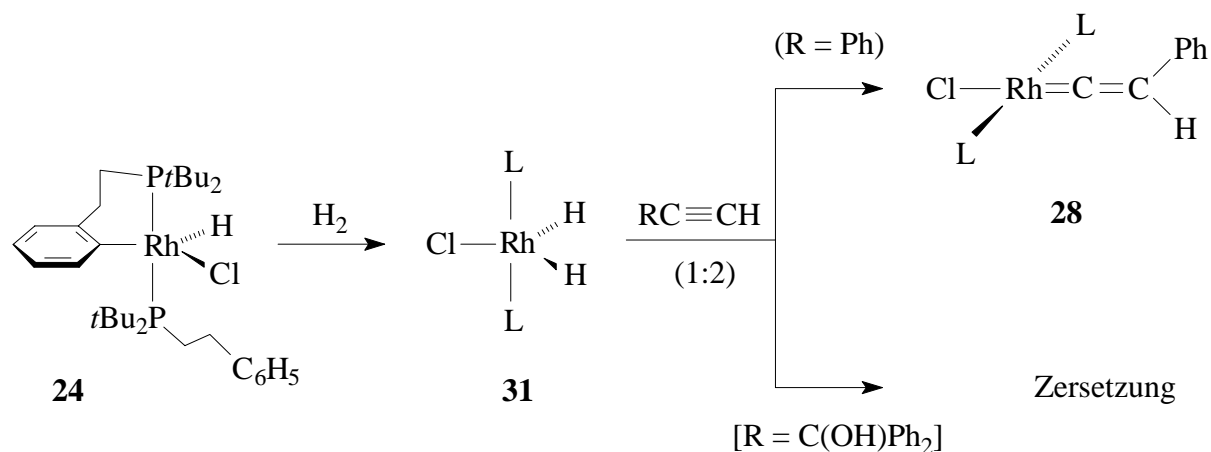
Um genauere Erkenntnisse über den Mechanismus der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**) mit 1-Alkinen zu gewinnen, wurde die Umsetzung mit Phenylacetylen bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch verfolgt. Neben den Signalen von **24** und des bereits gebildeten Produkts **28** beobachtet man im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein Dublett bei $\delta = 40.5$ mit einer Rh-P-Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 119.5$ Hz. Die Zwischenstufe weist weiterhin eine Hydridresonanz bei $\delta_{\text{H}} = -27.72$ [dt, br, $J(\text{RhH}) = 42.2$, $J(\text{PH}) = 11.6$ Hz] auf. Letzteres deutet darauf hin, daß es sich bei dem Intermediat um die Alkynyl(hydrido)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**30**) handelt. Die Isolierung solcher Komplexe gelang mit PiPr_3 als Phosphanliganden im Falle der Alkine $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ und Phenylacetylen.^[23d,24b]

Als Struktur wurde ein quadratisch-pyramidales Koordinationspolyeder vorgeschlagen, wie er für **30** in Schema 3-11 skizziert ist. Im Gegensatz zu den PiPr_3 -Verbindungen $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$), die in Lösung im Gleichgewicht mit den Alkinkomplexen $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{PiPr}_3)_2]$ stehen, wurde bei der Reaktion von **24** mit $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ die Bildung einer derartigen Spezies nicht beobachtet.

3.2.3.2 Synthese und Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**)

Der Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**) reagiert mit Wasserstoff zu der Di(hydrido)chloro-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**; Schema 3-12). Wie bei den Reaktionen von **24** mit CO und mit terminalen Alkinen wird

auch hier der zweite Phosphanligand zurückgebildet. Formal ist Komplex **31** das Produkt der oxidativen Addition von H_2 an die 14-Elektronen-Verbindung $[RhCl(L)_2]$ ($L = C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$). Der kurzzeitig luftstabile, hellgelbe Feststoff **31**, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch belegt werden konnte, besitzt einen thermischen Zersetzungspunkt von $105\text{ }^\circ\text{C}$. Die Löslichkeit ist gut in allen gängigen organischen Solventien.



Schema 3-12 Synthese und Reaktivität von $[Rh(H)_2Cl(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (**31**).

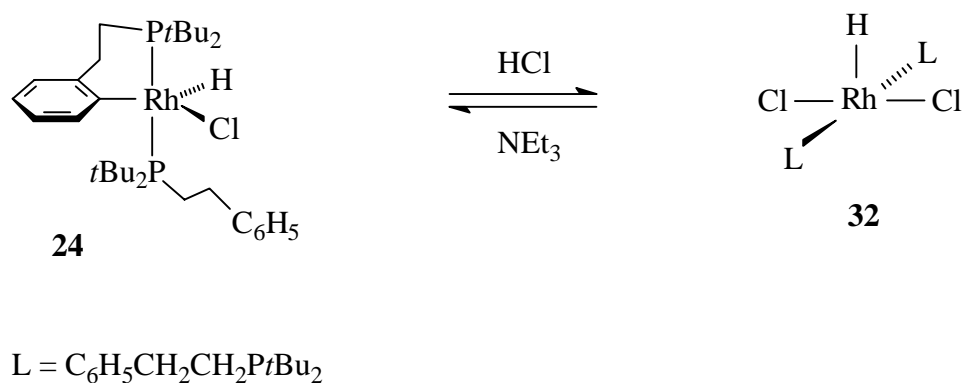
Das Signal der chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphorkerne beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum von **31** bei $\delta = 65.6$. Die Rh-P-Kopplung beträgt $J(\text{RhP}) = 115.3$ Hz und ist mit dem Wert der entsprechenden Konstante J von $[Rh(H)_2Cl(C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2-\kappa-P)_2]$ (**17**) vergleichbar. Gleiches trifft für die Hydridresonanz im Protonen- [$\delta = -22.63$, $J(\text{RhH}) = 26.3$, $J(\text{PH}) = 14.7$ Hz] sowie die Rh-H-Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 2138 cm^{-1} zu. Dagegen weist die Verbindung **31** in Lösung keinerlei Moleküldynamik auf. Offensichtlich sind, anders als bei den quadratisch-planaren Komplexen *trans*- $[RhCl(L)(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (**27** - **29**), die räumlichen Anforderungen für die Rotation von $RPtBu_2$ um die Metallachse im trigonalbipyramidalen Koordinationspolyeder ausreichend gewährleistet.

$[Rh(H)_2Cl(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (**31**) reagiert mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen zu dem Vinylidenkomplex *trans*- $[RhCl(=C=CHPh)(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (**28**). Das erste Äquivalent Alkin wird durch **31** zum Olefin hydriert, während das Zweite an die verbleibende Rhodiumverbindung $[RhCl(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ oxidativ addiert. Es bildet sich

$[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**30**), das zu **28** umlagert. Auch in diesem Fall wird die 14-Elektronen-Spezies nicht beobachtet, ebenso nicht der Rhodium(III)-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})]$ (**24**). Letzteres deutet darauf hin, daß die oxidative Addition des Alkins wesentlich schneller verläuft als die C-H-Aktivierung des Phosphanliganden. Bei der analogen Umsetzung von **31** mit dem Alkinol $\text{Ph}_2(\text{OH})\text{CC}\equiv\text{CH}$ entsteht ein komplexes Produktgemisch, das sich bei Zugabe eines Überschusses des Alkins nicht vereinfacht. Mit zunehmender Reaktionszeit sowie bei erhöhten Temperaturen nimmt die Zersetzungsrate der metallorganischen Komponenten des Gemisches zu (Schema 3-12).

3.2.3.3 Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})]$ (**24**) mit Brønsted-Säuren und Umsetzung mit AgPF_6

Die Hydrochlorierung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})]$ (**24**) gelingt mit HCl -Gas bei Raumtemperatur in einer heterogenen Reaktion. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man das Additionsprodukt $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**32**), in dem wiederum zwei intakte Phosphanliganden **11a** koordiniert sind, als luftstabilen, orangefarbenen Feststoff (Schema 3-13).



Schema 3-13 Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ und Umsetzung mit NEt_3 .

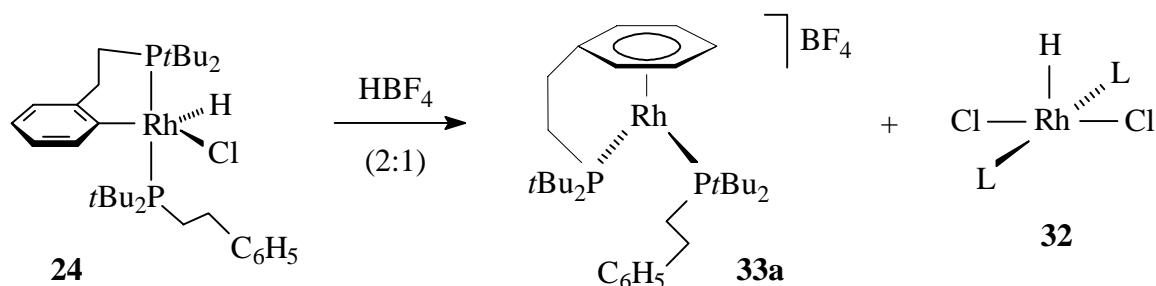
Die Zusammensetzung der Verbindung **32** ist durch eine CH-Analyse belegt. Sie löst sich gut in Dichlormethan und aromatischen Solventien, mäßig in Ether und nur wenig in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Der thermische Zersetzungspunkt beträgt $134\text{ }^\circ\text{C}$.

Charakteristisch für $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**) sind die ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten. Die Resonanz der *trans*-ständig zueinander angeordneten Phosphane bei $\delta = 47.9$ ist durch die Kopplung der Phosphoratome zum Rhodium zu einem Dublett aufgespalten. Der Wert der Kopplungskonstante liegt mit $J(\text{RhP}) = 96.6$ Hz im Bereich analoger Komplexe $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{L})_2]$.^[42,46a] Das Hydridsignal im Protonenspektrum beobachtet man bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -30.84$ [dt, $J(\text{RhH}) = 32.1$, $J(\text{PH}) = 12.9$ Hz]. Im IR-Spektrum findet man zwei Absorptionsbanden bei 2361 und 2341 cm^{-1} , die Rh-H-Schwingungen zugewiesen werden können. Die Kristallstrukturanalysen von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{PR}_2\text{R}')_2]$ ($\text{R} = n\text{Pr}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$; $\text{R}, \text{R}' = i\text{Pr}$) haben ergeben, daß in derartigen Verbindungen ein quadratisch-pyramidales Koordinationspolyeder vorliegt.^[46] Dies sollte auch für **32** zutreffen. Einen indirekten Hinweis für diese Annahme erhält man aus den NMR-Spektren. So sind die Resonanzen der *t*Bu-Gruppen in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren bei 293 K verbreitert. Die Auflösung der Signalmuster zu den erwarteten virtuellen Triplets beobachtet man erst bei einer Meßtemperatur von 333 K. Beim Abkühlen der NMR-Probe auf 243 K kommt es dagegen zu einer Verbreiterung der Phosphoresonanz, und es entstehen zwei neue Signale bei $\delta_{\text{P}} = 47.3$ (Isomer¹) und 46.6 (Isomer²) mit identischen Rh-P-Kopplungskonstanten $J(\text{RhP}) = 96.6$ Hz. Die Temperaturabhängigkeit der Phosphanresonanzen deutet darauf hin, daß es sich bei den beiden Isomeren, wie schon bei den Komplexen *trans*- $[\text{RhCl}(\text{L})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**27** - **29**) beobachtet, um Rotationsisomere handelt. Da eine derartige Moleküldynamik in den NMR-Spektren von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**) nicht beobachtet wurde, dürften **32** und **31** unterschiedliche Strukturen besitzen. Offensichtlich ist die Rotation der Phosphane um die Bindungsachse zum Metall nur dann eingeschränkt, wenn diese in einer Ebene mit zwei weiteren Liganden angeordnet sind. Diese Situation ist in einer quadratisch-planaren (**27** - **29**) sowie einer quadratisch-pyramidalen - wie für $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**) vorgeschlagen - Koordinationsgeometrie gegeben.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Hydrido(dichloro)-Verbindung **32** durch Umsetzung mit der Base NEt_3 unter milden Bedingungen wieder quantitativ in den Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) überführt werden kann (Schema 3-13). Die Hydrochlorierung von **24** und die HCl-Abstraktion von **32** mit einer Base sind damit echte reversible Reaktionen.

Komplizierter ist die Reaktion von **24** mit HBF_4 . Die Umsetzung ist bereits vollständig bei Zugabe eines halben Äquivalents Säure, und es entstehen zwei Produkte (Schema 3-14). Davon

ist eines die neutrale Rhodiumverbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**), während das andere der kationische Arenkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**) ist. Der Mechanismus der Reaktion beinhaltet vermutlich zunächst die Protonierung von **24** oder der denkbaren Zwischenstufe $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$, sofern diese in Lösung im Gleichgewicht steht mit **24**. Anschließend erfolgt die Bildung von **33a** unter Koordination des Arens und Abspaltung von HCl. Der freigesetzte Chlorwasserstoff wird dann von einem weiteren Molekül **24** abgefangen, was zur Bildung von **32** führt.



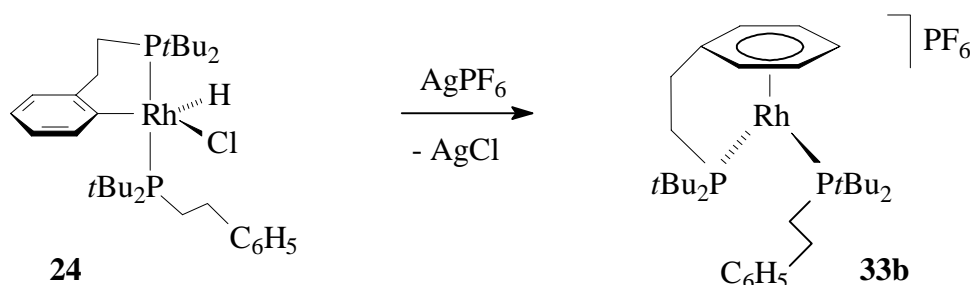
Schema 3-14 Reaktion von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) mit HBF_4 .

Der luftstabile, grünlich braune Feststoff **33a** zersetzt sich bei 105 °C und ist in polaren Solventien wie Aceton oder Dichlormethan löslich, dagegen unlöslich in unpolaren wie Pentan oder Ether. Die molare Äquivalentleitfähigkeit der elementaranalytisch charakterisierten Verbindung liegt mit $\Lambda_{\text{M}} = 65 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Bereich eines 1:1-Elektrolyten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **33a** erhält man für die unterschiedlich koordinierten Phosphane zwei Signale bei $\delta = 80.1$ und 67.2 , die infolge von Rh-P- [$J(\text{RhP}) = 211.9, 205.1 \text{ Hz}$] und P-P-Kopplungen [$J(\text{PP}) = 15.3 \text{ Hz}$] jeweils zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten sind. Unter Zuhilfenahme eines 2-dimensionalen P-H-NMR-Korrelationsspektrums kann die Resonanz bei $\delta = 80.1$ dem chelatartig gebundenen Phosphan zugeordnet werden, während die zu höherem Feld durch den einfach koordinierten Donorliganden erzeugt wird. Erwähnenswert ist außerdem das Signal des *para*-ständigen Protons der metallfixierten Phenylgruppe bei $\delta_{\text{H}} = 6.14$, das um mehr als 1 ppm gegenüber den Resonanzen der restlichen aromatischen Wasserstoffatome

hochfeldverschoben ist. Die Entschirmung durch das Rhodiumzentrum macht sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bei den Signalen des η^6 -gebundenen Rings bemerkbar. Die Resonanz des *para*-ständigen C-Atoms [$\delta_{\text{C}} = 88.8$] erscheint sogar um etwa 40 ppm im Vergleich zu dem entsprechenden Signal des freien Arens [$\delta_{\text{C}} = 127.3$] bei höherem Feld.

Von der Atombilanz aus betrachtet, resultiert der Bis(phosphan)-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**) formal aus dem Austausch des Chloroliganden in $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**) gegen das BF_4 -Anion. Tatsächlich gelingt die Substitution des Chlorids gegen ein nicht-nucleophiles Gegenion auch auf direktem Wege durch Umsetzung von **24** mit dem Silbersalz AgPF_6 . Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**33b**) in Form eines hellbraunen Feststoffs (Schema 3-15). Er zersetzt sich thermisch ab 107°C und hat mit **33a** vergleichbare Lösungseigenschaften. Die NMR-Daten der elementaranalytisch charakterisierten Verbindung **33b** stimmen (bis auf die Signale des Anions) völlig überein mit denen des BF_4 -Salzes und werden an dieser Stelle nicht weiter erörtert.



Schema 3-15 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$.

3.2.3.4 Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**)

Um Informationen über die Bindungsverhältnisse und die Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**) zu erhalten, wurde der ionische Arenkomplex von *K. Ilg* kristallstrukturanalytisch untersucht. Geeignete braune Einkristalle bilden sich bei Diffusion von Ether in eine gesättigte Lösung von **33a** in Aceton. Das Ergebnis der Strukturuntersuchung zeigt Abbildung 3-6 (nur das Kation ist dargestellt). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sowie Torsionswinkel sind in den Tabellen 3-5 und 3-6 aufgeführt.

Verbindung **33a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 11.5556(17) \text{ \AA}$, $b = 8.8539(8) \text{ \AA}$, $c = 32.466(5) \text{ \AA}$, $\beta = 95.290(17)^\circ$, $V = 3307.5(7) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.386 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Tabelle 3-3 Ausgewählte Bindungsabstände von **33a** (in \AA).

Rh-P(1)	2.3480(8)	Rh-C(3)	2.375(2)
Rh-P(2)	2.3493(8)	Rh-C(4)	2.333(2)
Rh-C(1)	2.246(3)	Rh-C(5)	2.367(3)
Rh-C(2)	2.301(3)	Rh-C(6)	2.356(3)

Tabelle 3-6 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von **33a** (in $^\circ$).

P(1)-Rh-P(2)	106.78(3)	C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	120.6(3)
Rh-P(1)-C(8)	101.94(9)	C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	-58.2(3)
Rh-P(1)-C(8)-C(7)	30.1(2)	C(1)-C(7)-C(8)-P(1)	-38.4(3)

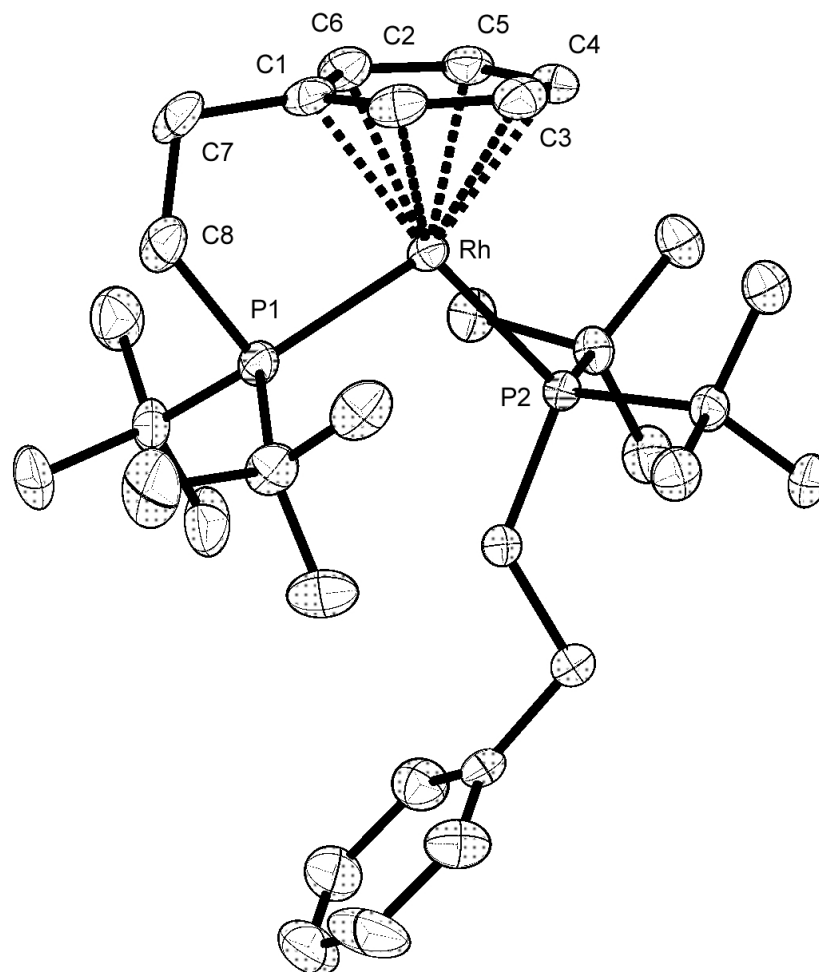


Abbildung 3-6 Molekülstruktur des Kations von **33a** im Kristall.

Wie Abbildung 3-6 zeigt, besitzt das Kation einen „Klavierstuhl“-artigen Koordinationspolyeder. Der Aromat liegt in einer *inversen* Boot-Konformation vor, wobei die Kohlenstoffatome C(1) und C(4) näher an das Übergangsmetall gebunden sind als die übrigen aromatischen C-Atome. Zudem ist der Phenylring in Richtung des zugehörigen Phosphanfragments [PtBu₂] abgekippt. Der Grund hierfür ist die Länge der Ethylenbrücke, die für eine symmetrischere Koordination des Arens zu kurz ist. Die Bindungsabstände zwischen den Phosphoratomen und dem Rhodium [Rh-P(1) = 2.3480(8) Å, Rh-P(2) = 2.3493(8) Å] sind ca. 0.1 Å länger als in den strukturell vergleichbaren Arenrhodium(I)-Komplexen [(η⁶-RC₆H₄XCH₂CH₂PPh₂-κ-P)Rh(RC₆H₄XCH₂CH₂PPh₂-κ-P)]BF₄ (R = H, Ferrocenyl; X = CH₂, O) mit Phenylsubstituenten am Phosphor.^[9i-k] Wie bei diesen Bis(phosphan)-Verbindungen ist in **33a** die Rh-P(1)-Bindung zu dem chelatartig gebundenen Phosphan geringfügig kürzer als Rh-P(2). Der Winkel P(1)-Rh-P(2)

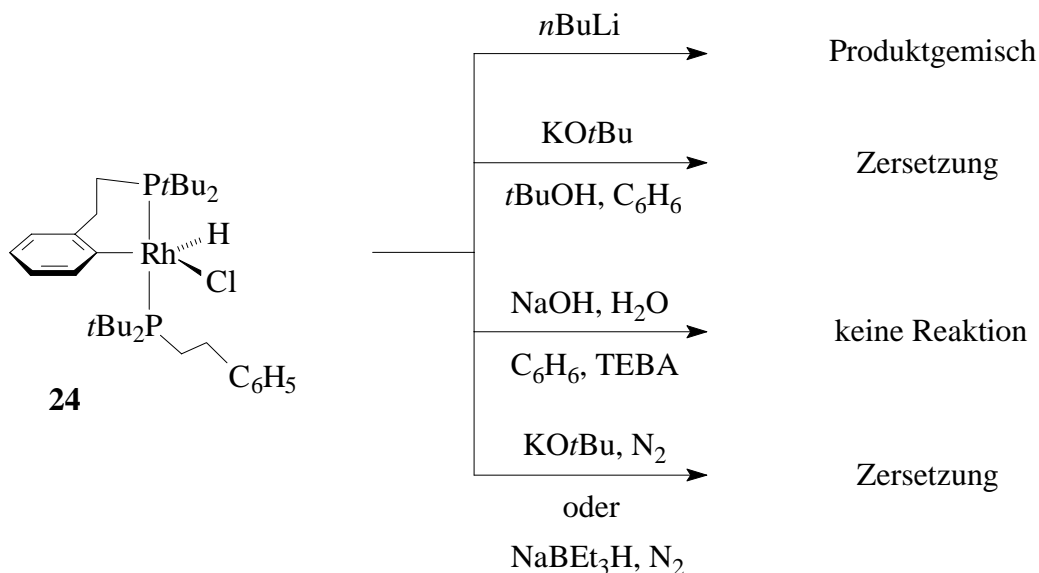
ist mit $106.78(3)^\circ$ um etwa 10° aufgeweitet im Vergleich zu denen in den Alkyl(diphenyl)phosphan-Komplexen. Dafür verantwortlich ist sehr wahrscheinlich die sterische Abstoßung der *t*Bu-Gruppen. Eine Folge dieser Wechselwirkung spiegelt sich in der P-P-Kopplungskonstante $J(\text{PP}) = 15.3 \text{ Hz}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum von **33a** wider, die nicht einmal halb so groß ist wie der entsprechende Wert [$J(\text{PP})$ ca. 40 Hz] bei den Komplexen $[(\eta^6\text{-RC}_6\text{H}_4\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$.^[9i,k]

3.2.3.5 Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**) mit Basen und Nucleophilen

In Abschnitt 3.2.3 wurde bereits erwähnt, daß der Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2.6-(CH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{-}\kappa^3\text{-(P,C,P)}\}]$ bei Umsetzung mit einer starken Base wie $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ oder KH dehydrochloriert und die dadurch erzeugte, koordinativ ungesättigte Spezies $[\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2.6-(CH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{-}\kappa^3\text{-(P,C,P)}\}]$ mit einer Reihe von Liganden abgefangen werden kann.^[52a,54] Im Falle der Bis(phosphan)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{-}\kappa^3\text{-(P,C,P)}\}]$ führt die Reaktion mit NaH unter N_2 -Atmosphäre zur Bildung des Stickstoffkomplexes $[\text{Rh}\{\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{-}\kappa^3\text{-(P,C,P)}\}(\text{N}_2)]$.^[57] Das labil gebundene N_2 -Molekül kann dann durch verschiedene Substrate wie CO, CO_2 , Ethen oder H_2 verdrängt werden. Im Folgenden sollte nun untersucht werden, ob die Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**) ebenfalls eine derartige Reaktivität gegenüber Basen aufweist und ein vergleichbarer Stickstoffkomplex $[\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}(\text{N}_2)]$ dargestellt werden kann.

In einem ersten Versuch wurde **24** bei tiefen Temperaturen mit *n*BuLi umgesetzt. Es entsteht jedoch ein komplexes Produktgemisch (Schema 3-16). Bei den Reaktionen von **24** mit Hydroxidquellen war es neben der HCl-Abstraktion denkbar, daß der Chloroligand gegen ein OH-Ion ausgetauscht wird. Die so entstandene Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})(\text{OH})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ könnte möglicherweise isoliert oder nach Abspaltung von Wasser in Gegenwart geeigneter Substrate abgefangen werden. Im homogenen Reaktionssystem (KO*t*Bu, *t*BuOH, Benzol) kommt es allerdings zur vollständigen Zersetzung des metallorganischen Ausgangsmaterials. Dasselbe Ergebnis erhält man bei der Umsetzung von **24** mit KO*t*Bu unter Stickstoffatmosphäre. Bei Verwendung von NaOH in H_2O /Benzol und mit TEBA als Phasentransferkatalysator findet keine Reaktion statt. Mit NaBEt_3H als Base und N_2

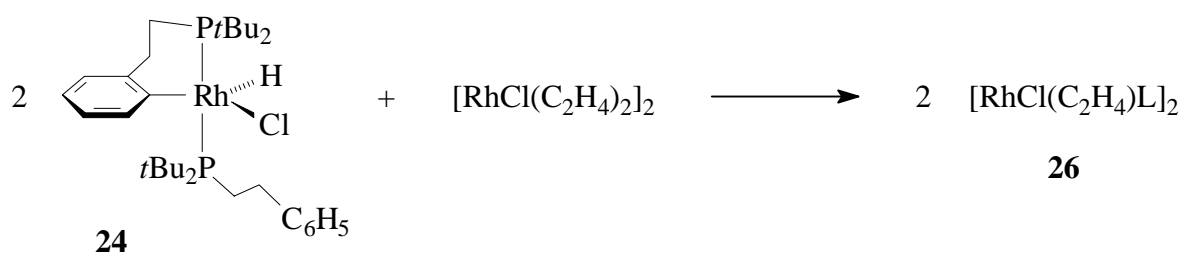
als Schutzgas sowie als mögliches Abfangreagenz zersetzt sich ebenfalls das Edukt **24**, und es entsteht freies Phosphan $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ (**11a**) und Phosphanoxid.



Schema 3-16 Umsetzungen von **24** mit Basen und Hydroxidquellen.

3.2.3.6 Reaktion von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (**24**) mit dem dimeren Ethen-Komplex $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$

Die bisherigen Untersuchungen zur Reaktivität von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (**24**) haben gezeigt, daß die C-H-aktivierte Phenylgruppe schon bei milden Bedingungen wieder reaktiv eliminiert wird, wodurch Folgeprodukte mit zwei intakten Phosphanliganden $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ (**11a**) entstehen. Überraschend ist allerdings, daß dies auch bei der Umsetzung von **24** mit dem Zweikernkomplex $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ der Fall ist. Löst man diesen zusammen mit der Verbindung **24** in einem Molverhältnis von 1 : 2 in Benzol, so beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung ausschließlich das Signal des Dimers $[RhCl(C_2H_4)(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (**26**, Schema 3-17). Bei Durchführung der Umsetzung in Pentan fällt **26** spontan aus der Reaktion als Feststoff aus.



Schema 3-17 Reaktion von **24** mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$.

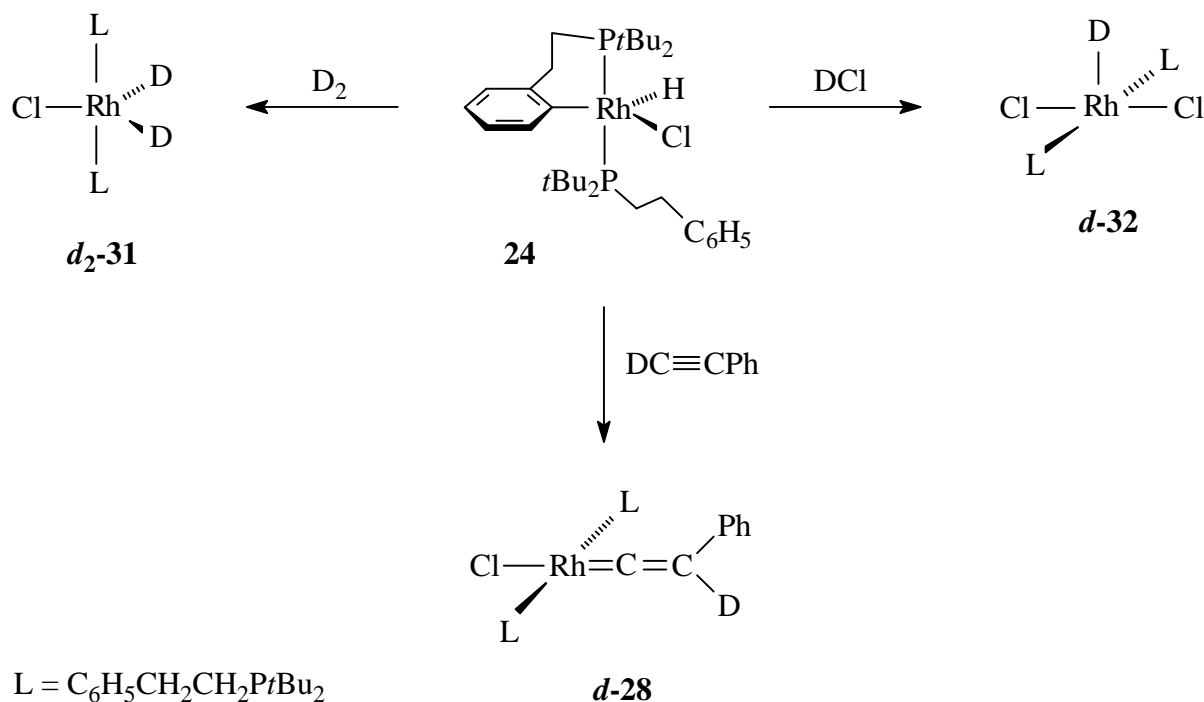
Eine Aussage über den genauen Mechanismus dieser Reaktion ist nicht möglich. Jedoch liegt die Vermutung nahe, daß nicht **24** mit dem Ethen-Komplex reagiert, sondern die daraus entstehende 14-Elektronen-Spezies $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ die reaktive Zwischenstufe ist.

3.2.3.7 Markierungsexperimente mit D_2 , DCl und $\text{DC}\equiv\text{CPh}$

Die Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P}\}]$ (**24**) mit den deuterierten Substraten D_2 , DCl und $\text{DC}\equiv\text{CPh}$ sollten Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten des Rhodium(III)-Komplexes erlauben, da in den erwarteten Produkten nur zwei unterschiedliche Positionen für das Wasserstoffisotop in Frage kommen. Falls zunächst die reduktive Eliminierung der Phenylgruppe stattfindet und damit die Zwischenstufe $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ entsteht, so müßten die Deuteriumatome am Metall (bei D_2 und DCl) bzw. am Vinylidenliganden (bei $\text{DC}\equiv\text{CPh}$) gebunden sein. Wenn aber zuerst die Anlagerung des Substrats am Übergangsmetall erfolgt, so könnte alternativ zur ersten Möglichkeit ein D-Atom an dem *ortho*-ständigen Ringkohlenstoffatom eingebaut werden, das in **24** an das Rhodium gebunden ist.

Die Reaktionen von **24** mit D_2 und DCl verlaufen analog zu denen mit Wasserstoff und HCl , allerdings sind für den vollständigen Umsatz des Ausgangsmaterials längere Reaktionszeiten nötig. Zur Ermittlung des Deuterierungsverhältnisses $\text{Rh-D} : \text{C}_6\text{H}_4\text{-D}$ in den Produkten wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es sind fast ausschließlich (>90%) die Deuterioverbindungen $[\text{Rh}(\text{D})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**d**₂-**31**) und $[\text{Rh}(\text{D})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**d**-**32**) entstanden, die nach geeigneter

Aufarbeitung als hellgelbe bzw. orangefarbene Feststoffe isoliert werden können (Schema 3-18). Ihre Zersetzungspunkte liegen bei 92 °C (**d₂-31**) und 101 °C (**d-32**), und ihre Löslichkeit ist allgemein etwas geringer als die der jeweiligen Hydridokomplexe. Die NMR-Daten der beiden Verbindungen stimmen völlig mit denen von **31** und **32** (bis auf das Hydridsignal) überein und werden nicht weiter diskutiert (siehe Experimenteller Teil).



Schema 3-18 Umsetzungen von **24** mit D_2 , DCl und $DC\equiv CPh$.

Bei der Reaktion von **24** mit $DC\equiv CPh$ bildet sich als Hauptprodukt wie erwartet ein Vinylidenkomplex. Das Signal bei $\delta = 1.40$ im 2H -NMR-Spektrum des Rohprodukts ist ein guter Hinweis dafür, daß es sich um die Verbindung *trans*- $[RhCl(=C=CDPh)(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (**d-28**) handelt, in der das Deuterium am Vinylidenliganden gebunden ist. Es kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß daneben auch der Vinylidenkomplex entstanden ist, in dem das Wasserstoffisotop (D) in der Phenylgruppe eines Phosphanliganden eingebaut worden ist.

Die Ergebnisse aus den Deuterierungsexperimenten sprechen dafür, daß die oxidative Addition dieser Substrate an das Übergangsmetall bzw. die Alkin-Vinyliden-Isomerisierung erst nach der

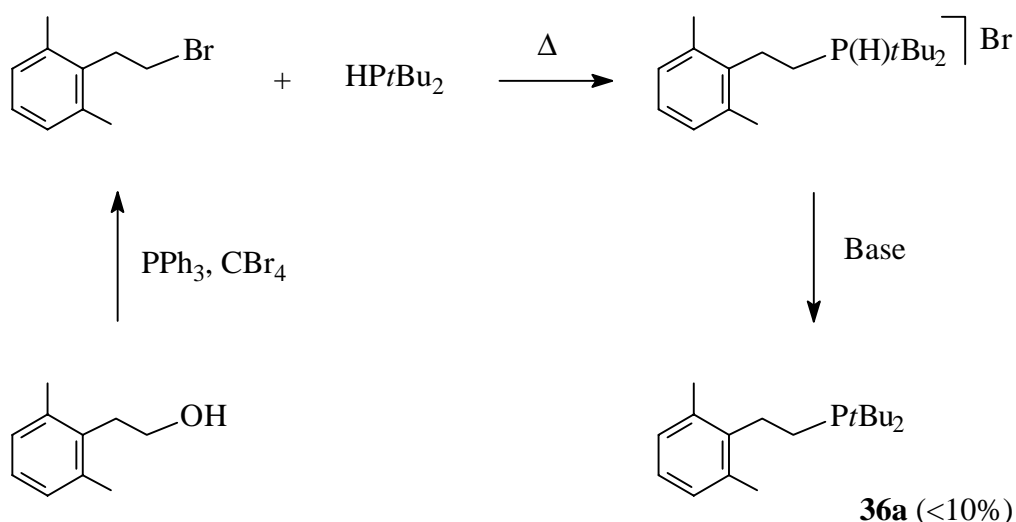
reduktiven Eliminierung der Phenylgruppe und damit nach Rückbildung des ursprünglichen Phosphanliganden stattfindet. Vermutlich entsteht zunächst die Bis(phosphan)-Verbindung $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$, welche die eigentliche reaktive Spezies ist. In diesem Fall kann $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) eher als die *intramolekular* stabilisierte Form des Monomers $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ angesehen werden. Bei den verwandten Komplexen des Typs $[\text{RhCl}(\text{L})_2]$ mit Trialkylphosphanen wie PCy_3 oder PiPr_3 ist eine solche Absättigung der Koordinationssphäre energetisch benachteiligt. Wie bereits erwähnt lösen diese Systeme das Elektronendefizit am Metall auf *intermolekularen* Wege, durch Ausbildung von chloroverbrückten Dimeren.^[39,42] Alternativ ist aber auch ein assoziativer Mechanismus denkbar, bei dem im ersten Schritt das Substrat mit dem Rhodiumatom von **24** in Wechselwirkung tritt und auf diese Weise die reduktive Eliminierung des Aromaten induziert wird. Die Tatsache, daß H_2 bzw. D_2 normalerweise nur sehr schwache Bindungen mit dem Rhodium eingehen, spricht allerdings mehr für den oben erwähnten Reaktionsweg über die 14-Elektronen-Spezies $[\text{RhCl}(\text{L})_2]$.

3.3 Synthese des Phosphans 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**)

Die Reaktionen der Olefinkomplexe $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ mit den Phosphanen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**9a**), $t\text{Bu}$ (**11a**)] haben gezeigt, daß dabei zum Teil bzw. ausschließlich die Verbindungen $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**14b**), $t\text{Bu}$ (**24**)] entstehen, in denen das Rhodium in eine *ortho*-ständige C-H-Bindung einer Phenylgruppe eines Phosphanliganden insertiert hat. Es stellte sich nun die Frage, welches Produkt entstehen würde, wenn ein Phosphan verwendet wird, in dem diese Positionen am Aromaten für eine C-H-Aktivierung blockiert sind, beispielsweise durch Methylsubstituenten. Die Tatsache, daß ein derartiges Phosphan wie 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ sterisch noch anspruchsvoller ist als $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**11a**), macht die Bildung einer mononuklearen Verbindung $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_n$ ($n = 1$) gegenüber der des Zweikernkomplexes ($n = 2$) wahrscheinlicher. Es darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, daß solche Phosphate mit *ortho*-ständigen Methylgruppen am Phenylring immer noch C-H- oder sogar C-C-Aktivierungsprozesse eingehen können. Wie Arbeiten der Gruppe von D. Milstein gezeigt haben, reagieren die Verbindungen $[\text{RhCl}(\text{Olefin})_2]_2$ (Olefin = C_8H_{14} , C_2H_4) mit Bisphosphanen des Pincer-Typs 1-CH₃-3.5-R₂C₆H-2.6-(CH₂PtBu₂)₂ ($\text{R} = \text{H}$, CH_3) je nach Reaktionsbedingungen zu den Komplexen $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{1\text{-CH}_2\text{-3.5-R}_2\text{C}_6\text{H-2.6-(CH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{-}\kappa^3\text{-(P,C,P)}\}]$ und $[\text{RhCl}(\text{CH}_3)\{3.5-$

$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}-2,6-(\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)_2-\kappa^3-(P,C,P)\}$.^[58] Der zuletzt genannte Komplex resultiert aus der Aktivierung einer $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{C}_{\text{Methyl}}$ -Bindung durch das Rhodium, während bei der anderen Verbindung das Übergangsmetall in die C-H-Bindung einer Methylgruppe am Aromaten insertiert hat. Entsprechende Reaktionen von $[\text{RhCl}(\text{Olefin})_2]_2$ mit dem Phosphan 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ könnten folglich auch zu Rhodium(III)-Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{1-\text{CH}_2-3-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2-(C,P)\}(2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-P)]$ sowie $[\text{RhCl}(\text{CH}_3)\{6-\text{MeC}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2-(C,P)\}(2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-P)]$ führen.

In Anbetracht dieser Fragestellung sollte im Folgenden versucht werden, eine geeignete Synthese für das Phosphan 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ zu finden. Zunächst war es nahe liegend, den bisher angewandten Darstellungsweg über das entsprechende Phosphoniumsalz $[(2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{Br}$ zu versuchen. Das hierfür nötige Alkylbromid 2-(2,6-Dimethylphenyl)ethylbromid kann ausgehend von 2-(2,6-Dimethylphenyl)ethanol in guten Ausbeuten synthetisiert werden.^[59] Als Bromierungsreagenz dient eine Phosphor(V)-Spezies, die *in situ* aus CBr_4 und PPh_3 in Dichlormethan erzeugt wird (Schema 3-19).^[60]

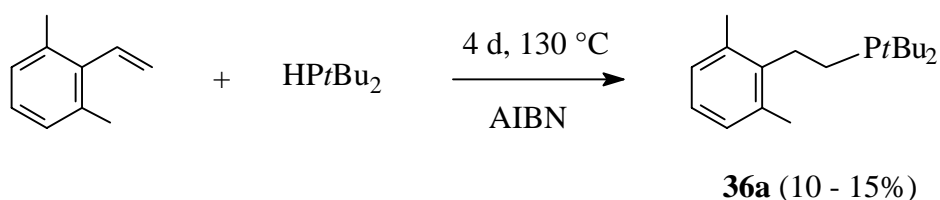


Schema 3-19 Umsetzungen von 2-(2,6-Dimethylphenyl)ethylbromid mit $\text{HP}t\text{Bu}_2$.

Die Umsetzung des Alkylbromids mit $\text{HP}t\text{Bu}_2$ bei 100 °C führt auch nach einer Reaktionszeit von vier Tagen nur zu einem geringen Umsatz der Ausgangsmaterialien. Wie eine mit Ammoniak deprotonierte und NMR-spektroskopisch untersuchte Probe zeigt, bildet sich ein Produktgemisch, welches das gewünschte Phosphan 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**36a**) zu einem Anteil von weniger als 10% enthält. Bei höheren Temperaturen resultiert eine komplexere

Produktverteilung, wobei der Anteil an **36a** aber nicht zunimmt. Ein ähnliches Ergebnis erhält man bei Verwendung von Methylisobutylketon als Lösungsmittel und Zugabe katalytischer Mengen NaI.

Eine zweite Syntheseoption war die Hydrophosphinierung von 2.6-Dimethylstyrol mit dem sekundären Phosphan $\text{HP}t\text{Bu}_2$. Die beiden Edukte wurden in Gegenwart des Radikalstarters AIBN (Azaisobutyronitril) für 4 d auf 130 °C erhitzt. Es entsteht jedoch ebenfalls ein Produktgemisch, das nur zu 10 - 15% aus 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**36a**) besteht (Schema 3-20). Erstaunlicherweise ändert sich dessen Zusammensetzung bei weiterer Zugabe von AIBN und bei längeren Reaktionszeiten nicht mehr wesentlich.

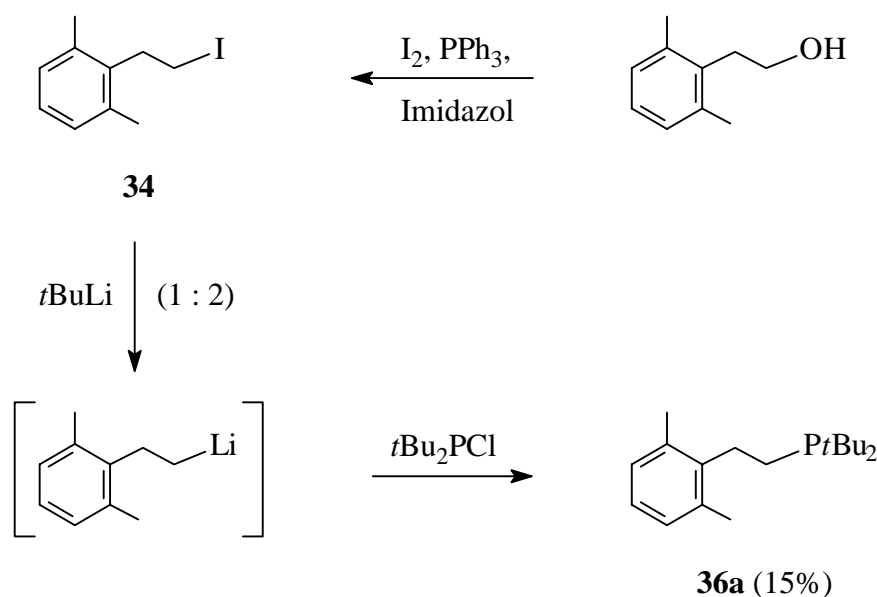


Schema 3-20 Reaktion von 2.6-Dimethylstyrol mit $\text{HP}t\text{Bu}_2$.

Das Scheitern der bisher versuchten Synthesen für 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**36a**) ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß durch die beiden zusätzlichen Methylsubstituenten am Aromaten die funktionelle Gruppe (CH_2Br bzw. $\text{CH}=\text{CH}_2$) in den Ausgangsmaterialien abgeschirmt wird und somit für $\text{HP}t\text{Bu}_2$ kaum zugänglich ist.

Andererseits haben frühere Arbeiten gezeigt, daß Phosphane mit mehr als einem *t*Bu-Substituenten wie $\text{P}t\text{Bu}_3$ ^[61] oder $\text{P}t\text{Bu}_2\text{Me}$ ^[62] ausgehend von *t*Bu₂PCl und dem jeweiligen Lithiumorganyl RLi (R = Me, *t*Bu) in guten Ausbeuten synthetisiert werden können. Aus diesem Grund sollte nun versucht werden, das Zielmolekül durch Umsetzung von *t*Bu₂PCl mit 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ darzustellen (Schema 3-21). Die Lithiumverbindung wird *in situ* aus 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid (**34**) und *t*BuLi erzeugt und anschließend bei tiefen Temperaturen mit *t*Bu₂PCl umgesetzt. Das Alkyliodid **34** erhält man in mäßigen Ausbeuten aus der Reaktion von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethanol mit I₂, PPh₃ und Imidazol in einem Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Ether bei 0 °C.^[63] Nach der Zugabe des Chlorphosphans zu dem Lithiumorganyl und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man ein farbloses Öl. Laut NMR-Spektren besteht

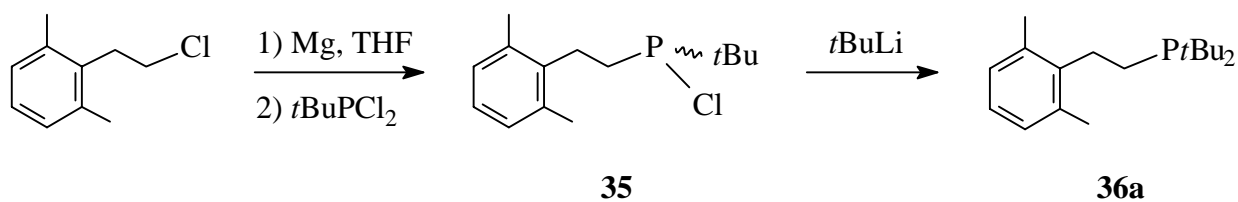
es aber nur zu etwa 15% aus **36a**. Daneben liegen neben unverbrauchtem $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ (65%) noch zwei weitere nicht identifizierbare Verbindungen vor.



Schema 3-21 Umsetzung von 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ mit $t\text{Bu}_2\text{PCl}$.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die analoge Umsetzung auch mit dem unsubstituierten Derivat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ versucht wurde. In diesem Fall bildet sich ein ähnliches Produktgemisch, allerdings beträgt der Anteil an $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**11a**) ca. 55%.

Die präparativ sinnvolle Darstellung des Phosphans 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**36a**) ist über einen eher unüblichen Umweg möglich. Und zwar startet man vom Dichlorphosphan $t\text{BuPCl}_2$ und setzt es mit dem Grignard-Reagenz 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylmagnesiumchlorid um (Schema 3-22). Das entstehende Chlorphosphan (2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) $t\text{BuPCl}$ (**35**) kann nach geeigneter Aufarbeitung in mäßigen Ausbeuten als farbloser Feststoff isoliert werden. Die Zielverbindung 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**36a**) erhält man schließlich durch Reaktion von **35** mit $t\text{BuLi}$ und destillativer Aufarbeitung des Rohprodukts in Form einer farblosen, öligen Flüssigkeit.



Schema 3-22 Synthese von 2,6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**).

Die Verbindungen **35** und **36a** sind sehr oxidations-, **35** zudem auch hydrolyseempfindlich, weshalb keine korrekten CH-Analysen erhalten wurden. Mit Hilfe einer CI-Messung konnte das Molekülion von **36a** bei $m/z = 278$ u nachgewiesen werden. Außerdem wurde **36a** zu dem quartären Phosphoniumsalz [(2,6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)P(CH₃)*t*Bu₂]⁺I⁻ (**36b**) derivatisiert, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist.

Im folgenden Kapitel 3.4, das sich mit der Synthese von Rhodiumkomplexen befasst, die das neue Phosphan **36a** enthalten, wird neben **36a** auch das tertiäre Phosphoniumsalz [(2,6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)P(H)*t*Bu₂]⁺Cl⁻ (**36c**) eingesetzt. Es wurde aus **36a** durch Reaktion mit HCl dargestellt. Die chemischen Verschiebungen δ_P der Phosphorresonanzen von **35** und **36a** - **36c** sind in der Tabelle 3-7 aufgeführt. Für weitere NMR-Daten wird auf den Experimentalteil verwiesen.

Tabelle 3-7 Chemische Verschiebungen δ_P in den ³¹P-NMR-Spektren von (2,6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)*t*BuPCl (**35**), 2,6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) und den Derivaten **36b** – **36c**.

Verbindung		δ_P (ppm)
(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂) <i>t</i> BuPCl	35	128.7 ^a
2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂ P <i>t</i> Bu ₂	36 a	32.3 ^a
[(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂)P(CH ₃) <i>t</i> Bu ₂] ⁺ I ⁻	b	48.9 ^b
[(2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₂)P(H) <i>t</i> Bu ₂] ⁺ Cl ⁻	c	49.3 ^b

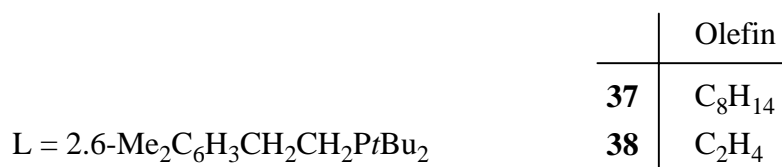
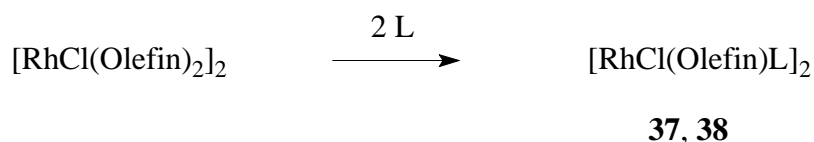
^[a] in C₆D₆; ^[b] in CD₃NO₂.

3.4 Neutrale Rhodiumkomplexe mit 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ als Liganden

Nach der Darstellung des neuen Phosphans 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) sollte nun eine Antwort auf die Fragen gefunden werden, ob eine Bis(phosphan)-Verbindung der Zusammensetzung [RhCl(**36a**)₂] synthetisiert werden kann, und welches Konstitutionsisomer dieser 14-Elektronen-Spezies bevorzugt gebildet wird. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, sind mehrere Komplextypen denkbar. Neben der monomeren und dimeren Form [RhCl(L)₂]_n (n = 1, 2) könnte auch die Aktivierung einer C-H-Bindung einer Methylgruppe am Aromaten oder aber einer C_{Aryl}-C_{Methyl}-Bindung stattfinden, was jeweils zur Bildung von Rhodium(III)-Verbindungen führen würde.

3.4.1 Umsetzungen von [RhCl(Olefin)₂]₂ mit 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂

Die Reaktionen der Komplexe [RhCl(Olefin)₂]₂ (Olefin = C₈H₁₄, C₂H₄) mit zwei Äquivalenten 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) führen wie erwartet zur Bildung der dimeren Verbindungen [RhCl(Olefin)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]₂ [Olefin = C₈H₁₄ (**37**), C₂H₄ (**38**); Schema 3-23]. Sie werden nach geeigneter Aufarbeitung in Form gelber Feststoffe isoliert, die sich ab 64 °C (**37**) bzw. ab 77 °C (**38**) zu zersetzen beginnen.



Schema 3-23 Synthese der Komplexe [RhCl(Olefin)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]₂.

Der Komplex **37** löst sich gut in Benzol oder Dichlormethan, mäßig hingegen in Pentan oder Ether. Im Gegensatz dazu ist das Ethenderivat **38**, dessen Zusammensetzung durch eine korrekte

CH-Analyse belegt ist, nahezu unlöslich in allen gängigen organischen Solventien, weshalb eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung nicht möglich war.

Wie das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**37**) zeigt, liegt der Komplex in Lösung in Form von zwei Isomeren vor. Das Signal mit dem deutlich größeren Integral bei $\delta_{\text{P}} = 64.8$ wird dem Isomer zugewiesen, bei dem die Phosphanliganden *trans* zueinander angeordnet sind, während die Resonanz bei $\delta = 65.5$ zu dem *cis*-Isomer gehört. Die Rh-P-Kopplungskonstanten der beiden Signale [$J(\text{RhP}) = 188.2$ und 185.7 Hz] sind nahezu identisch und stimmen gut überein mit dem Wert für den PiPr_3 -Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)]_2$ [$J(\text{RhP}) = 183.2$ Hz].^[51]

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**) findet man ein Dublett bei $\delta = 67.0$. Die Kopplungskonstante zwischen dem Phosphorkern und dem Rhodiumatom beträgt $J(\text{RhP}) = 180.6$ Hz. Sowohl die chemische Verschiebung als auch der J -Wert sind vergleichbar mit den entsprechenden NMR-Daten der beiden Isomere von **37**. Nicht zuletzt aufgrund des Ergebnisses der Kristallstrukturanalyse von **38** (siehe Abschnitt 3.4.2) ist anzunehmen, daß dessen Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum dem Isomer zuzurechnen ist, in dem die Phosphanliganden *trans* bezüglich des Rh_2Cl_2 -Fragments angeordnet sind. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß in Lösung auch das *cis*-Isomer vorliegt, da die NMR-Spektren infolge der geringen Löslichkeit von **38** ein unzureichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Zweikernkomplex **37** in Lösung, auch ohne Zugabe eines Substrats, Cycloocten abspaltet. Dabei beobachtet man einen allmählichen Farbumschlag von Orangerot nach Rotbraun, und es entsteht ein Produktgemisch, das unter anderem die Arenverbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**, siehe Abschnitt 3.4.4) enthält.

Weitaus überraschender ist jedoch, daß die dinuklearen Komplexe $[\text{RhCl}(\text{Olefin})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ [Olefin = C_8H_{14} (**37**), C_2H_4 (**38**)] nicht mit weiterem Phosphan **36a** reagieren. Je nach Reaktionsbedingungen erhält man bei den Umsetzungen von **37** mit **36a** unterschiedliche Produktgemische, deren Hauptkomponente entweder der bereits erwähnte, neutrale Arenrhodium(I)-Komplex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) oder aber die Rhodium(III)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**43**, siehe Abschnitt

3.4.4) ist. Der Ethen-Komplex **38** reagiert erst bei erhöhten Temperaturen (75 °C) mit dem Phosphan **36a**, wobei ein Gemisch nicht identifizierbarer Verbindungen entsteht, das jedoch keinen Komplex des Typs $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_n$ oder $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})_2]$ enthält. Die Bildung eines C-H- oder C-C-Insertionsprodukts ließ sich ebenfalls nicht nachweisen.

3.4.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**)

Zur Bestätigung, daß es sich bei dem für Verbindungen des Typs $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})_2]$ ungewöhnlich schlecht löslichen, gelben Feststoff tatsächlich um die dinukleare Verbindung $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**) handelt, wurde von *C. D. Brandt* eine Strukturuntersuchung durchgeführt. Geeignete orangefarbene Einkristalle bilden sich bei langsamer Diffusion von Lösungen der Edukte $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ und $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**) in Benzol direkt aus dem Reaktionsgemisch. Die Molekülstruktur von **38** ist in Abbildung 3-7 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sowie Torsionswinkel sind in den Tabellen 3-8 und 3-9 zusammengefasst.

Die zweikernige Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 (Nr. 2), $Z = 2$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 8.5713(17) \text{ \AA}$, $b = 8.5866(17) \text{ \AA}$, $c = 30.745(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.76(3)^\circ$, $\beta = 94.61(3)^\circ$, $\gamma = 112.88(3)^\circ$, $V = 2061.8(7) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.433 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

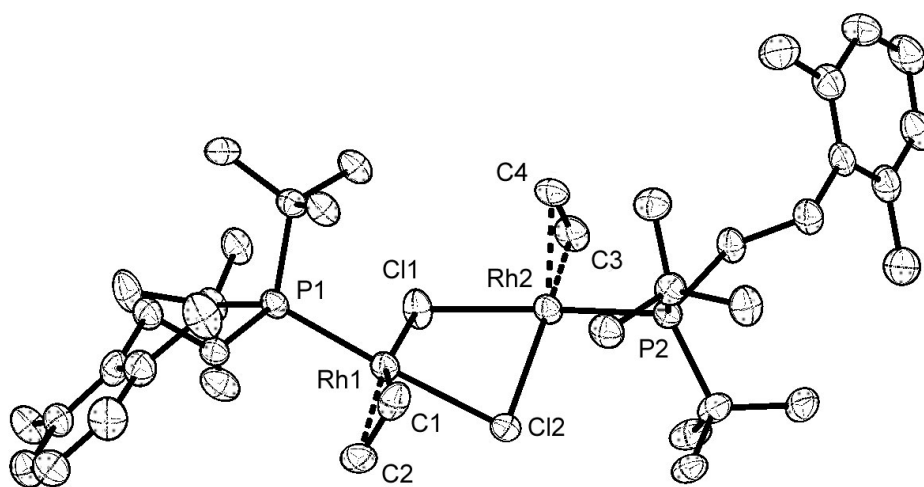


Abbildung 3-7 Molekülstruktur von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**).

Tabelle 3-8 Ausgewählte Bindungsabstände von **38** (in Å).

Rh(1)-P(1)	2.2653(16)	Rh(2)-P(2)	2.2701(16)
Rh(1)-Cl(1)	2.4077(16)	Rh(2)-Cl(1)	2.4310(16)
Rh(1)-Cl(2)	2.4293(15)	Rh(2)-Cl(2)	2.4078(16)
Rh(1)-C(1)	2.107(6)	Rh(2)-C(3)	2.105(5)
Rh(1)-C(2)	2.106(5)	Rh(2)-C(4)	2.104(5)
C(1)-C(2)	1.410(9)	C(3)-C(4)	1.403(9)

Tabelle 3-9 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von **38** (in °).

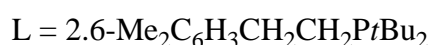
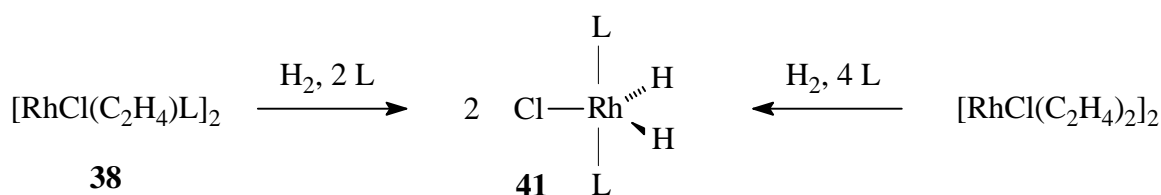
P(1)-Rh(1)-Cl(1)	96.99(6)	P(2)-Rh(2)-Cl(2)	97.10(6)
P(1)-Rh(1)-Cl(2)	176.70(4)	P(2)-Rh(2)-Cl(1)	176.75(5)
Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	80.01(6)	Cl(1)-Rh(2)-Cl(2)	79.98(6)
Cl(2)-Rh(1)-C(1)	87.97(17)	Cl(1)-Rh(2)-C(3)	87.44(17)
Cl(2)-Rh(1)-C(2)	87.30(17)	Cl(1)-Rh(2)-C(4)	88.16(17)
Cl(2)-Rh(1)-Cl(1)-Rh(2)	-36.54(5)	Cl(2)-Rh(2)-Cl(1)-Rh(1)	36.93(5)

Wie aus Abbildung 3-7 ersichtlich ist, ist der Vierring Rh(1)-Cl(1)-Rh(2)-Cl(2) nicht planar, sondern an den verbrückenden Chloratomen Cl(1) und Cl(2) gefaltet. Der Winkel, der von den beiden (verzerrt) quadratisch-planaren Rhodiumflächen $[\text{RhCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})]$ ($\text{L} = 2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$) eingeschlossen wird, beträgt ca. 143.3° . Dieses Strukturmerkmal findet man auch in den verwandten Komplexen $[\text{RhCl}\{\eta^2\text{-Ph}_2\text{POC}(\text{O})\text{CH}=\text{CRR}'\text{-}\kappa\text{-P}\}]_2$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}=\text{CHMe}$),^[64] in $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPhMe}_2)]_2$ ^[65] sowie in Verbindungen des Typs $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_2$ mit Akzeptorliganden L wie C_2H_4 ,^[66] Cyclohexen,^[67] CO ^[68] oder PF_3 ^[69]. Die Ethenliganden sind symmetrisch an die Metallzentren gebunden [Rh-C ca. 2.105 Å] und stehen jeweils senkrecht zu der Koordinationsebene des Rhodiums [Cl-Rh-C ca. 87.7°]. Die C=C-Bindungslängen C(1)-C(2) und C(3)-C(4) liegen mit 1.410(9) Å und 1.403(9) Å zwischen den Werten für eine C-C-Einfach- (1.54 Å) und eine C=C-Doppelbindung (1.34 Å).^[70] Die Verlängerung des C=C-Abstandes ist eine Folge der Hin- $[\pi(\text{Olefin})\text{-d}(\text{Metall})]$ und Rückbindung $[\text{d}(\text{Metall})\text{-}\pi^*(\text{Olefin})]$ zwischen dem Übergangsmetall und dem Ethenliganden.^[71] Abschließend ist noch zu erwähnen, daß intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den

einzelnen Dimeren, die möglicherweise eine Erklärung für die geringe Löslichkeit von **38** gegeben hätten, nicht gefunden wurden.

3.4.3 Darstellung und Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**41**)

Wie im Abschnitt 3.4.1 beschrieben worden ist, reagiert der Ethen-Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**) bei Raumtemperatur nicht mit weiterem Phosphan **36a**. Führt man die Umsetzung jedoch unter Wasserstoffatmosphäre durch, so entsteht innerhalb von 8 h die Di(hydrido)chloro-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**41**, Schema 3-24). Die Darstellung von **41** gelingt auch ausgehend von $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ und 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**, Molverhältnis 1 : 4) in Gegenwart von H₂. Dabei fällt innerhalb weniger Sekunden ein gelber Feststoff aus, bei dem es sich um **38** handelt. Nach einer Reaktionszeit von wiederum etwa 8 h bildet sich eine hellgelbe Lösung, die ausschließlich den Hydridokomplex **41** enthält.



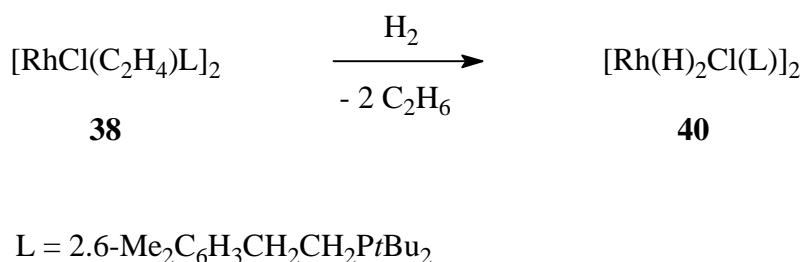
Schema 3-24 Synthese von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**41**).

Die Verbindung **41** wird nach geeigneter Aufarbeitung in Form eines gelben Feststoffs isoliert, der einen Zersetzungspunkt von 104 °C besitzt. In Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan löst sich Komplex **41**, dessen Zusammensetzung durch eine korrekte Elementaranalyse belegt ist, nur mäßig, gut dagegen in allen anderen gängigen organischen Solventien.

Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man für die chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphanliganden ein Signal bei δ = 64.0, das durch eine Rh-P-Kopplung [*J*(RhP) = 114.4 Hz] zu einem Dublett aufgespalten ist. Die Resonanz der am Metall gebundenen Wasserstoffatome

erscheint bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = -23.03$. Die Kopplungen der Protonen mit dem Rhodium und den beiden Phosphorkernen betragen $J(\text{RhH}) = 26.2$ und $J(\text{PH}) = 14.5$ Hz. Im IR-Spektrum beobachtet man die Absorptionsbande der Rh-H-Schwingung bei einer Wellenzahl von 2122 cm^{-1} .

Da $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**) nicht mit $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**) reagiert, muß bezüglich des Bildungsmechanismus von **41** davon ausgegangen werden, daß im ersten Schritt die Ethenliganden hydriert werden und ein Monophosphan(dihydrido)-Komplex des Typs $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_n$ ($n = 1, 2$) entsteht. In der Tat ist bei der Umsetzung von **38** mit Wasserstoff in CH_2Cl_2 die Bildung einer Hydridoverbindung nachweisbar, bei der es sich nicht um **41** handelt. Der Komplex ist allerdings nur in Lösung unter Wasserstoffatmosphäre stabil und kann deshalb nicht isoliert werden (Schema 3-25).



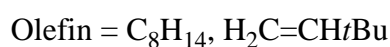
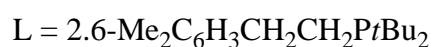
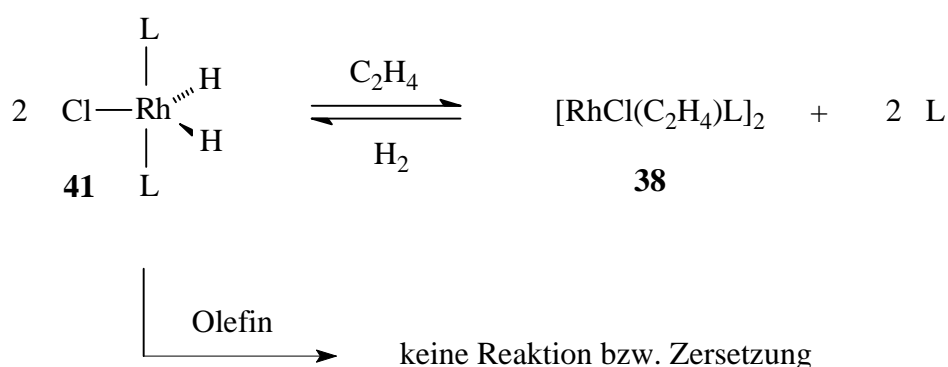
Schema 3-25 Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**40**).

Die erhaltenen IR- und NMR-spektroskopischen Daten deuten darauf hin, daß es sich um die dimere Spezies $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**40**) handelt. Im IR-Spektrum findet man zwei Absorptionen bei 2149 und 2125 cm^{-1} , die Rh-H-Schwingungen unverbrückter Hydridoliganden zuzuordnen sind.^[72] Deren Signal im ^1H -NMR-Spektrum erscheint bei $\delta_{\text{H}} = -21.50$ und ist wie auch die Resonanz der Phosphorkerne des Phosphans bei $\delta_{\text{P}} = 96.4$ verbreitert. Die Auflösung der Kopplungsmuster beider Signale erreicht man bei einer Meßtemperatur von 313 K . Im Einklang mit der vorgeschlagenen Strukturformel für **40** spaltet die Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Dublett bei $\delta = 97.8$ mit einer Rh-P-Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 162.8 \text{ Hz}$ auf. Zudem beobachtet man im Protonenspektrum bei 313 K für die Hydridoliganden ein Dublett von Dubletts bei $\delta = -21.48$. Die Aufspaltung des Signals resultiert aus der Kopplung mit einem Rhodium- [$J(\text{RhH}) = 26.5 \text{ Hz}$] und einem Phosphorkern [$J(\text{PH}) = 21.7 \text{ Hz}$] und belegt

das Vorliegen terminal gebundener Hydridoliganden. Dagegen werden Resonanzen von Brückenwasserstoffatomen zwischen zwei chemisch äquivalenten Rhodiumzentren durch Rh-H-Kopplungen zu Triplets aufgespalten.^[73] Die IR-Daten, das Aufspaltungsmuster der Signale der Hydridoliganden und die relativen Intensitäten der Protonenresonanzen belegen die für **40** angegebene Zusammensetzung. Sie beweisen allerdings nicht, daß es sich um einen chloroverbrückten Zweikernkomplex handelt. Als strukturelle Alternative käme jedoch nur die einkernige Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ in Frage, was, da es sich hier um einen koordinativ und elektronisch ungesättigten Rhodium(III)-14-Elektronen-Komplex handeln würde, nahezu ausgeschlossen werden kann.

Nachdem die Darstellung eines Bis(phosphan)-Komplexes des Typs $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_n$ ($n = 1, 2$) auf direktem Wege durch Reaktion von $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**) mit $[\text{RhCl}(\text{Olefin})_2]_2$ nicht möglich ist, sollte nun untersucht werden, ob eine solche Verbindung über den Rhodium(III)-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**41**) zugänglich ist. Dazu ist es nötig, die Hydridoliganden durch einen geeigneten H_2 -Akzeptor - zum Beispiel ein Olefin - aus der Koordinationssphäre des Metalls zu entfernen.

Bei Reaktion einer Lösung von **41** in Pentan mit Ethen bildet sich allmählich ein gelber Feststoff, bei dem es sich laut NMR-Spektren um die dimere Verbindung $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**) handelt. Die Lösung enthält nach einer Reaktionszeit von drei Tagen immer noch nicht umgesetztes Edukt sowie freies Phosphan **36a** (Schema 3-26).



Schema 3-26 Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**41**) mit Olefinen.

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß bei der Umsetzung von **41** mit Ethen zunächst die Hydrierung des Olefins erfolgt. Die dabei vermutlich entstehende Spezies $[\text{RhCl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_n$ ($n = 1, 2$) ist unter den Reaktionsbedingungen jedoch nicht stabil, sondern reagiert mit einem zweiten Äquivalent Alken unter Substitution eines Phosphanliganden **36a** zu dem Zweikernkomplex **38**. Dieser ist in Pentan nahezu unlöslich und fällt als Feststoff aus der Lösung aus, was möglicherweise die Triebkraft der Reaktion ist. Ersetzt man die Ethen- gegen eine Wasserstoffatmosphäre, so bildet sich aus **38** und **36a** vollständig das Ausgangsmaterial **41** zurück.

Die Verdrängung eines Phosphans **36a** in der postulierten Zwischenstufe $[\text{RhCl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_n$ durch das Alken sollte im Falle sterisch anspruchsvollerer Olefine wie Cycloocten oder 3.3-Dimethyl-1-buten erschwert sein. Setzt man diese mit $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**41**) im Molverhältnis 1 : 1 um, so findet jedoch auch nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur keine Reaktion statt. Beim Erhitzen auf 60 - 75 °C erfolgt ebenfalls kein Umsatz des metallorganischen Edukts.

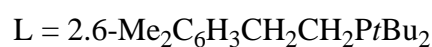
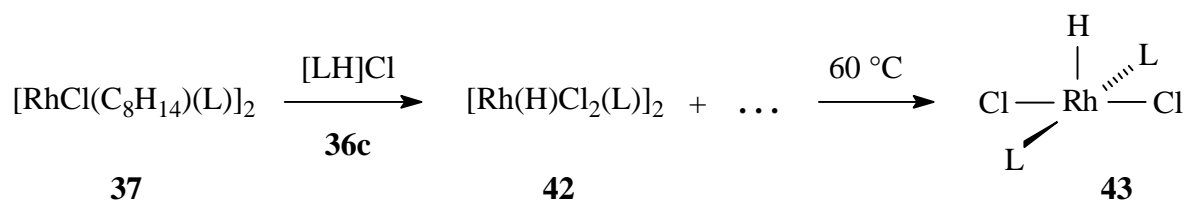
Schließlich wurde noch die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**41**) mit zwei Äquivalenten Phenylacetylen untersucht. Die Idee dabei war, das Intermediat $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_n$ - nach Dehydrierung von **41** durch das erste Mol Alkin - durch ein zweites Mol $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ abzufangen. Ein denkbares Produkt dieser Umsetzung wäre beispielsweise der Vinylidenkomplex *trans*- $[\text{RhCl}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$. Es kommt allerdings nur zur vollständigen Zersetzung von **41**.

3.4.4 Darstellung und Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**43**)

Die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**) haben gezeigt, daß **32** mit NEt_3 dehydrochloriert werden kann, wodurch der Rhodium(III)-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) entsteht. Im Folgenden sollte nun überprüft werden, ob eine zu **32** analoge Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{L})_2]$ mit dem neuen Liganden 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**) dargestellt werden kann. Bei Gelingen war anschließend geplant, diese mit einer Base umzusetzen und so möglicherweise zu einer Bis(phosphan)-Verbindung der Zusammensetzung $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_n$ zu gelangen.

Als Edukte für die Synthese von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ kamen das Dimer $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**37**) und das Phosphoniumsalz $[(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{tBu}_2]\text{Cl}$ (**36c**) in Frage. Wie bereits erwähnt ist **37** in Lösung nicht stabil und spaltet Cycloocten ab. Falls **36c** in der Lage ist, auf das verbleibende Metallfragment $[\text{RhCl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ HCl zu übertragen, so würde die anschließende Koordination des freigesetzten Phosphan **36a** an das Rhodium den gewünschten Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ ergeben.

Führt man die Reaktion von **37** mit **36c** bei Raumtemperatur in Ether durch, so isoliert man nach geeigneter Aufarbeitung einen gelben Feststoff. Dabei handelt es sich jedoch nicht um die Rhodium(III)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man die Resonanz des Phosphoniumsalzes **36c** und das Signal eines Rhodiumkomplexes bei $\delta = 77.5$ [d, br, $J(\text{RhP}) = 142.4$ Hz]. Weiterhin beobachtet man im Protonenspektrum des Produktgemisches eine Resonanz im Hydridbereich bei $\delta = -22.48$. Diese ist durch Rh-H- [$J(\text{RhH}) = 21.7$ Hz] und P-H-Kopplungen [$J(\text{PH}) = 11.8$ Hz] zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Die zugehörige Rh-H-Schwingung absorbiert im IR-Spektrum bei 2146 cm^{-1} . Unter Berücksichtigung der spektroskopischen Daten sowie der relativen Intensitäten der Protonensignale kann der neuen Verbindung die Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_n$ ($n = 1, 2$) zugeordnet werden. Dieselben Überlegungen, wie sie im Falle des Strukturvorschlags für $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**40**) diskutiert worden sind, sprechen dafür, daß es sich auch hier um einen chloroverbrückten dinuklearen Komplex, nämlich $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**42**, Schema 3-27) handelt.

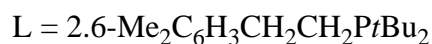
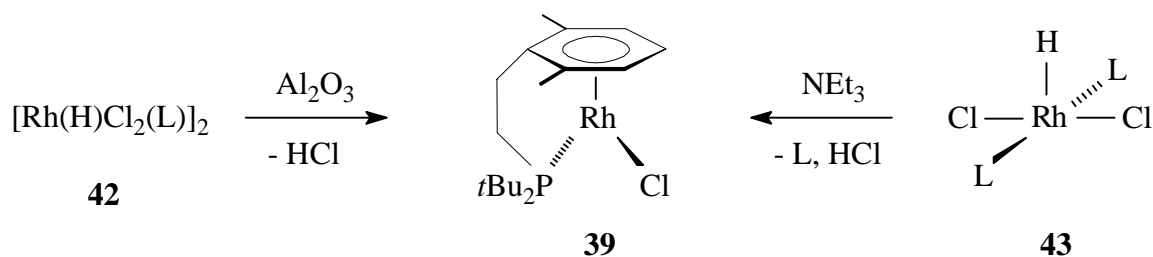


Schema 3-27 Synthese von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**43**).

Die Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**43**) gelingt, wenn man die Ausgangsmaterialien **37** und **36c** oder aber das Gemisch aus **42** und **36c** in Benzol für 2 h auf 60 °C erhitzt (Schema 3-27). **43** ist das thermodynamische Produkt der Reaktion, da eine Rückreaktion zu **42** und **36c** nicht stattfindet. Man isoliert den monomeren Komplex als luftstabilen, orangefarbenen Feststoff, der sich in Pentan und Hexan nur mäßig, gut hingegen in Benzol, Dichlormethan und Ether löst. Thermisch zersetzt er sich ab einer Temperatur von 103 °C. Durch eine CH-Analyse konnte die Zusammensetzung von **43** bestätigt werden.

Das Signal bei $\delta_{\text{p}} = 50.0$ für die *trans*-ständigen Phosphanliganden in **43** ist durch eine Rh-P-Kopplung von $J(\text{RhP}) = 96.6$ Hz zu einem Dublett aufgespalten. Das am Metall gebundene Proton ergibt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Resonanz bei $\delta = -31.03$. Die Kopplungskonstanten zum Rhodium und den beiden Phosphorkernen betragen $J(\text{RhH}) = 32.0$ und $J(\text{PH}) = 13.1$ Hz. Wie auch im Falle der PiPr_3 -^[45] und PCy_3 -Komplexe,^[42] konnte die Absorptionsbande für die Rh-H-Schwingung im IR-Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden.

Setzt man wie geplant $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**43**) in Benzol mit NEt_3 um, so beobachtet man einen Farbumschlag der Lösung von Orangerot nach Hellbraun, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Wie die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung belegt, ist jedoch nicht ein Bis(phosphan)-Komplex entstanden, sondern die neutrale Arenrhodium(I)-Verbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**). Offensichtlich ist die Spezies $[\text{RhCl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_n$ ($n = 1, 2$) nicht stabil und spaltet einen Phosphanliganden **36a** ab. Gleichzeitig bindet das am Übergangsmetall verbleibende Phosphan chelatartig über seinen Aromaten, wodurch der elektronisch abgesättigte 18-Elektronen-Komplex **39** resultiert (Schema 3-28). Die Abtrennung der Verbindung **39** von den Nebenprodukten (**36a** und Ammoniumchlorid) ist nicht gelungen.



Schema 3-28 Synthese von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**).

Überraschenderweise fällt $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) beim Versuch, das Produktgemisch aus dem Dimer $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**42**) und $[(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{Cl}$ (**36c**) durch Chromatographie an Aluminiumoxid zu trennen, in analysenreiner Form an (Schema 3-28). Der grüne, luftempfindliche Feststoff zersetzt sich bei 58 °C und löst sich nur in CH_2Cl_2 oder Nitromethan. Die Messungen der molaren Äquivalentleitfähigkeit von **39** in diesen Solventien bestätigen das Vorliegen einer neutralen Spezies. Für die η^6 -Koordination des Arens sprechen die chemischen Verschiebungen der Signale des Aromaten in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren. Diese sind gegenüber denen ungebundener Aromaten stark zu höherem Feld verschoben. Beispielsweise findet man die Signale der Ringprotonen bei $\delta = 6.59$ und 5.13 [zum Vergleich: $\delta_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 7.15$]. Die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome liegen im ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen $\delta = 113.0$ und 85.6 . Insbesondere liefert das Signal des *para*-ständigen C-Atoms bei $\delta_{\text{C}} = 94.1$ einen weiteren Beweis für die vorgeschlagene Struktur von **39**. Die Resonanz ist durch Rh-C- (1.9 Hz) und P-C-Kopplungen (12.0 Hz) zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Dasselbe Aufspaltungsmuster mit vergleichbaren Kopplungskonstanten findet man für das Signal des entsprechenden Kohlenstoffatoms in kationischen Arenrhodium(I)-Komplexen des Typs $[\{\eta^6\text{-Aryl}(\text{CH}_2)_n\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{L})]\text{X}$ (siehe Kapitel 4). Dagegen erscheint die entsprechende Resonanz des freien Phosphans **36a** als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 126.1$.

3.4.5 Reaktionen von $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**37**) und $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) mit Kohlenmonoxid

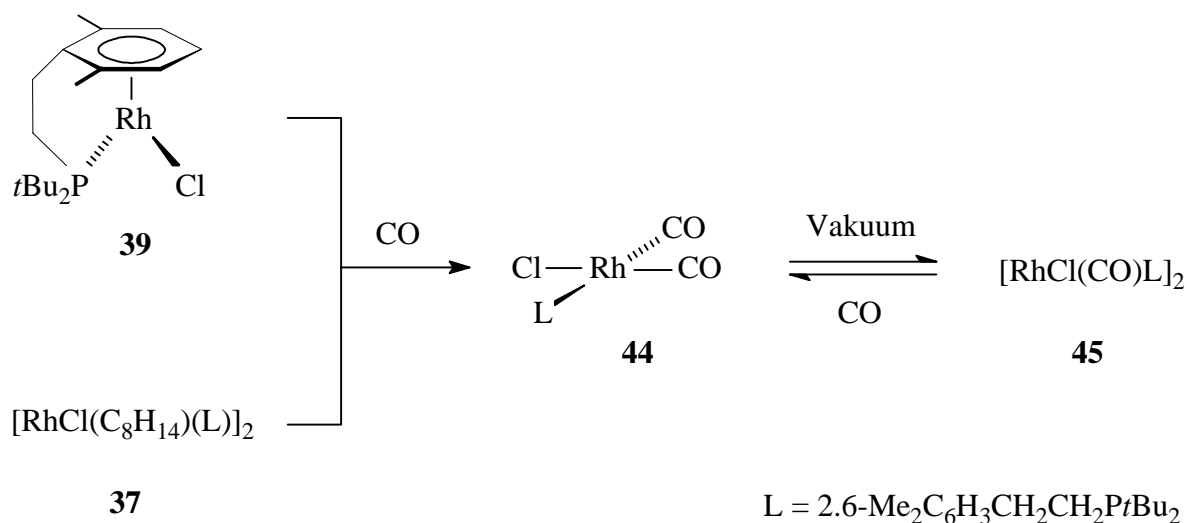
Die Verbindungen $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**37**) und $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) unterscheiden sich völlig in ihrem strukturellen Aufbau. In Lösung wandelt sich das Dimer **37** jedoch unter Dissoziation der labil gebundenen Olefine langsam in den monomeren Arenkomplex **39** um. Diese Beobachtung gibt Anlaß zu der Vermutung, daß die beiden Rhodiumverbindungen eine vergleichbare Reaktivität gegenüber Substraten wie zum Beispiel CO aufweisen.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden **37** und **39** in Pentan bzw. Dichlormethan als Solvens mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Es entsteht in beiden Fällen innerhalb von Sekunden eine hellgelbe Lösung, die laut ^{31}P -NMR-Spektrum eine einzige Rhodiumverbindung mit einem Signal bei $\delta = 57.8$ [d, $J(\text{RhP}) = 122.1$ Hz] enthält. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert man einen gelben, luftstabilen Feststoff, bei dem es sich aber nicht um den zunächst gebildeten Komplex, sondern um das *cis*- [$\delta_{\text{P}} = 79.4$, d, $J(\text{RhP}) = 172.9$ Hz] und *trans*- Isomer [$\delta_{\text{P}} = 78.6$, d, $J(\text{RhP}) = 174.6$ Hz] der zweikernigen Carbonylverbindung $[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**45**) handelt (Schema 3-29). Bei der weiteren Aufarbeitung des Feststoffs wird das *cis*-Isomer von **45** aufgrund seiner guten Löslichkeit in Pentan ausgewaschen, so daß man schließlich das *trans*-Isomer in analysenreiner Form erhält. Für die Carbonylkohlenstoffatome von **45** findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 186.8$. Die Rh-C- und P-C-Kopplungen betragen $J(\text{RhC}) = 80.2$ Hz und $J(\text{PC}) = 17.2$ Hz und sind mit den Werten von $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ vergleichbar.^[74]

Während **45** im IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{CO})$ -Schwingung in dem für Carbonylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L})]_2$ typischen Bereich bei 1962 cm^{-1} zeigt,^[75] erzeugt die primär entstehende Verbindung zwei Banden (2090 und 1999 cm^{-1}). Lage sowie Anzahl der CO-Schwingungsbanden legen die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um einen Bis(carbonyl)-Komplex des Typs $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]_n$ ($n = 1, 2$) handelt. Da eine derartige Verbindung relativ labil sein dürfte und leicht Kohlenmonoxid abspalten sollte, scheint es auch plausibel, daß sie sich bei der Aufarbeitung, insbesondere beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, zu dem Zweikernkomplex **45** umwandelt.

Um die vermutete Bis(carbonyl)-Verbindung gezielt darzustellen, wurde deshalb eine andere Synthesestrategie angewandt. Eine Suspension von $[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$

P)]₂ (**45**) in Pentan wurde mit Kohlenmonoxid umgesetzt und das Solvens anschließend nicht im Vakuum, sondern in einem CO-Strom entfernt. Tatsächlich erhält man auf diese Weise einen luftstabilen, hellgelben Feststoff, dessen IR- und ³¹P-NMR-Spektrum mit denen der obigen Zwischenstufe übereinstimmen. Die Elementaranalyse, die NMR-Daten und vor allem das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse des Komplexes beweisen, daß es sich um die monomere Verbindung *cis*-[RhCl(CO)₂(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)] (**44**, Schema 3-29) handelt.



Schema 3-29 Darstellung von *cis*-[RhCl(CO)₂(L)] (**44**) und [RhCl(CO)(L)]₂ (**45**).

Der Komplex **44** zersetzt sich erst ab 94 °C und ist in Lösung bei Raumtemperatur sogar unter Argonatmosphäre unbegrenzt haltbar. Die Dissoziation eines CO-Liganden in **44** erfolgt wie bereits angenommen erst beim Anlegen eines Vakuums. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß eine Reihe von Bis(carbonyl)-Komplexen *cis*-[RhCl(CO)₂(L)] (L z. B. PPh₃, PMe₂Ph, PMePh₂, PMe₃) literaturbekannt sind. Sie wurden entweder durch Umsetzung von [RhCl(CO)₂]₂ mit Phosphan oder durch Reaktion von [RhCl(CO)(L)]₂ mit CO dargestellt.^[74,75,76] Die Isolierung einer solchen Rhodiumverbindung in analysenreiner Form gelang jedoch aufgrund der hohen Labilität der Carbonylliganden bislang nicht. Die hohe Beständigkeit von **44** ist vermutlich auf die Abschirmung des Metalls durch das sterisch anspruchsvolle Phosphan zurückzuführen.

Im IR-Spektrum von **44** findet man zwei $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei 2086 und 1999 cm^{-1} (KBr-Preßling), deren Absorptionsbereich charakteristisch ist für Komplexe des Typs *cis*-

[RhCl(CO)₂(L)].^[75,76a-e,i-m] Die *cis*-ständige Anordnung der beiden Carbonylliganden ergibt sich nicht nur aus der Anzahl der CO-Schwingungsbanden im IR-Spektrum, sondern auch aus den ¹³C-NMR-Daten von **44**. Die Resonanzen der beiden CO-Kohlenstoffatome bei $\delta_C = 184.8$ und 181.1 sind jeweils infolge von Rh-C- [$J(\text{RhC}) = 71.5, 58.2$ Hz] und P-C-Kopplungen [$J(\text{PC}) = 16.2, 112.5$ Hz] zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Das Signal bei höherem Feld weist eine um beinahe 100 Hz größere P-C-Kopplungskonstante auf als die Resonanz bei $\delta_C = 184.8$. Folglich gehört Letztere zu dem CO-Kohlenstoffatom, das *cis*-ständig zum Phosphanliganden am Rhodium gebunden ist, während das Signal bei $\delta_C = 181.1$ dem *trans*-ständig koordinierten Carbonyl-C-Atom zuzuordnen ist (Abbildung 3-8).

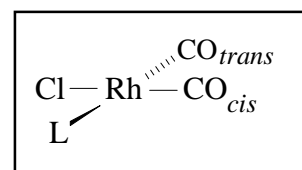


Abbildung 3-8

3.4.6 Kristallstrukturanalyse von *cis*-[RhCl(CO)₂(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)] (**44**)

Um erstmals Informationen über die strukturellen Verhältnisse in Komplexen des Typs *cis*-[RhCl(CO)₂(L)] zu erhalten, wurde die Verbindung **44** von C. D. Brandt kristallstrukturanalytisch untersucht. Geeignete gelbe Einkristalle bilden sich bei -10 °C aus einer gesättigten Lösung von **44** in Pentan unter CO-Atmosphäre. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-9 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 3-10 und 3-11 zusammengefasst.

Die Monophosphan-Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 (Nr. 2), $Z = 2$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 7.9221(4)$ Å, $b = 8.6663(4)$ Å, $c = 16.9724(9)$ Å, $\alpha = 90.0310(10)^\circ$, $\beta = 90.6400(10)^\circ$, $\gamma = 111.7650(10)^\circ$, $V = 1082.10(9)$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.451$ g · cm⁻³.

Tabelle 3-10 Ausgewählte Bindungsabstände von **44** (in Å).

Rh-P	2.4004(4)	Rh-Cl	2.3414(5)
Rh-C(1)	1.826(2)	Rh-C(2)	1.9112(19)
C(1)-O(1)	1.135(3)	C(2)-O(2)	1.116(2)

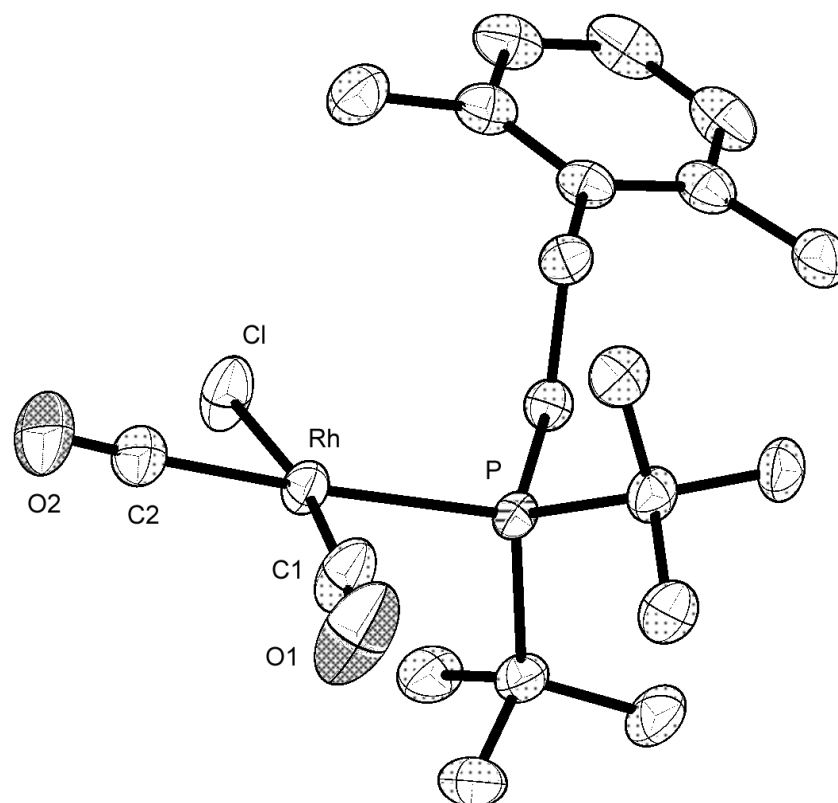


Abbildung 3-9 Molekülstruktur von *cis*-[RhCl(CO)₂(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)] (**44**).

Tabelle 3-11 Ausgewählte Bindungswinkel von **44** (in °).

P-Rh-Cl	92.354(16)	Cl-Rh-C(2)	86.43(6)
P-Rh-C(1)	93.31(6)	C(1)-Rh-C(2)	88.19(9)
P-Rh-C(2)	177.08(6)	Rh-C(1)-O(1)	172.8(2)
Cl-Rh-C(1)	171.60(8)	Rh-C(2)-O(2)	177.1(2)

Die Verbindung besitzt eine quadratisch-planare Geometrie. Die Winkel zwischen dem Rhodiumatom und benachbarten Liganden weichen nur um wenige Grad vom Idealwinkel (90°) ab. Während die Achse Rh-C(2)-O(2) nahezu linear ist [Rh-C(2)-O(2) = 177.1(2)°], ist die von Rh-C(1)-O(1) leicht abgewinkelt [Rh-C(1)-O(1) = 172.8(2)°]. Die Abwinkelung resultiert vermutlich aus der sterischen Wechselwirkung des CO-Liganden mit den *t*Bu-Substituenten am

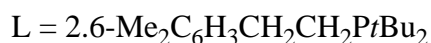
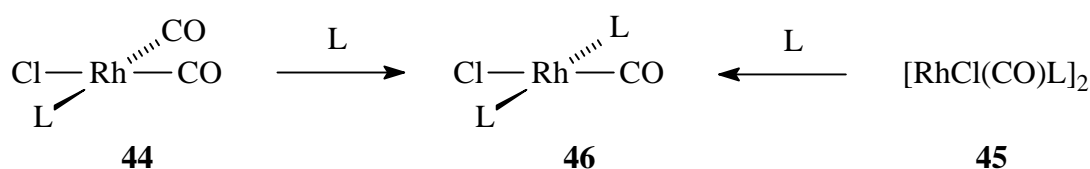
Phosphan. Die Rh-C-Abstände liegen im oberen Bereich gefundener Werte für Rh-CO-Bindungen in Rhodiumcarbonyl-Komplexen.^[65,68,77] Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Rh-C(1) [1.826(2) Å] um ca. 0.1 Å kürzer ist als Rh-C(2) [1.9112(19) Å]. Dieser signifikante Unterschied der Bindungslängen Rh-CO kann mit Hilfe des *trans*-Einflusses von Liganden erklärt werden.^[78] Das Chlorid ist sowohl ein σ -Donor als auch ein π -Donor und verschiebt Elektronendichte auf das Übergangsmetall, die durch den guten π -Akzeptor CO teilweise abgeführt wird. Die Folgen sind eine verkürzte Bindung Rh-C(1) sowie eine stärkere Wechselwirkung des entsprechenden Metall-d-Orbitals mit dem π^* -Orbital des Carbonylliganden C(1)O(1), so daß der Abstand C(1)-O(1) [1.135(3) Å] um ca. 0.02 Å länger ist als der von C(2)-O(2) [1.116(2) Å]. Das Phosphan ist hingegen vor allem ein σ -Donor und konkurriert mit dem dazu *trans*-ständigen CO-Liganden C(2)O(2) um die gleichen Orbitale am Metall für die σ -Bindung, was letztendlich zu einer im Vergleich zu Rh-C(1) deutlich längeren Bindung Rh-C(2) führt.

Der Alkylrest 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂ des Phosphans zeigt weg von der Koordinationsebene des Übergangsmetalls, so daß eine Wechselwirkung des Aromaten mit dem Zentralatom auszuschließen ist. Intermolekulare Kontakte zwischen den einzelnen Arylgruppen (π -Stacking) werden ebenfalls nicht gefunden.

3.4.7 Darstellung von *trans*-[RhCl(CO)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)₂] (**46**)

Bislang war es noch nicht gelungen, einen Rhodiumkomplex vom Vaska-Typ [RhCl(L')(L)₂] darzustellen, in dem zwei Phosphanliganden L = 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**) *trans*-ständig am Zentralatom gebunden sind. Der Bis(carbonyl)-Komplex *cis*-[RhCl(CO)₂(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)] (**44**) könnte nun eine ideale Ausgangsverbindung für die Synthese eines solchen Komplexes, nämlich von *trans*-[RhCl(CO)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)₂] sein, da in **44** ein CO-Ligand sehr labil und möglicherweise leicht gegen einen Phosphanliganden **36a** substituierbar ist. Alternativ käme für die Darstellung eines Komplexes des Typs *trans*-[RhCl(CO)(L)₂] auch die dinukleare Verbindung [RhCl(CO)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)]₂ (**45**) in Frage. Wie die Reaktion von **45** mit CO gezeigt hat, sind die Chlorbrücken sehr labil und sollten auch durch das Phosphan **36a** spaltbar sein.

Setzt man die Komplexe cis -[RhCl(CO)₂(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)] (**44**) bzw. [RhCl(CO)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)]₂ (**45**) in Pentan mit dem Phosphan 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**) um, so entsteht jeweils innerhalb weniger Sekunden eine gelbe Lösung. Im ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches findet man das Signal eines metallorganischen Produkts bei δ = 55.9. Die Resonanz ist durch eine Rh-P-Kopplung von $J(\text{RhP}) = 120.4$ Hz zu einem Dublett aufgespalten. Der Wert der Kopplungskonstante ist typisch für Verbindungen der Zusammensetzung $trans$ -[RhCl(CO)(L)₂] und deutet darauf hin, daß sich der Bis(phosphan)-Komplex $trans$ -[RhCl(CO)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)]₂ (**46**) gebildet hat.^[42,43,55c,75c,d] Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man einen luftstabilen, gelben Feststoff. Das Ergebnis der CH-Analyse entspricht der für **46** vorgeschlagenen Zusammensetzung (Schema 3-30).



Schema 3-30 Synthese von $trans$ -[RhCl(CO)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)]₂ (**46**).

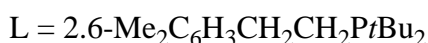
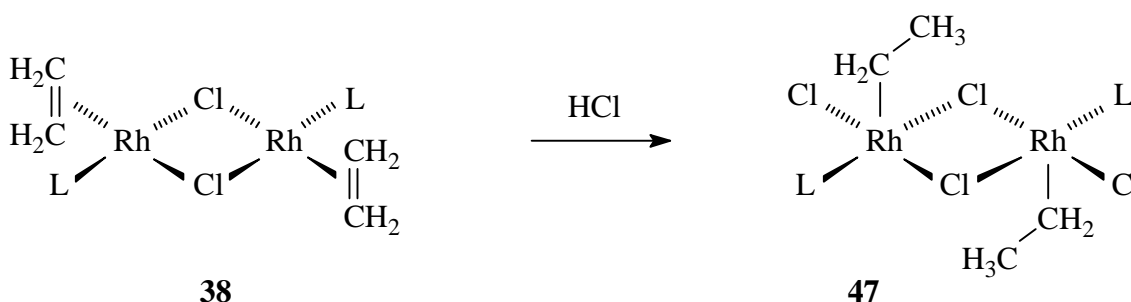
Die Verbindung **46** zeichnet sich durch eine hohe thermische Beständigkeit aus und ist sowohl in Lösung als auch in Substanz unbegrenzt haltbar. Sie löst sich gut in Benzol und Dichlormethan, dagegen nur mäßig in Ether oder Pentan. Im IR-Spektrum von **46** findet man die CO-Schwingungsbande im für Komplexe des Typs $trans$ -[RhCl(CO)(L)₂] typischen Bereich bei 1937 cm⁻¹.^[42,45] Die Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms beobachtet man im ¹³C-NMR-Spektrum bei δ = 190.8. Sie ist infolge von Rh-C- [$J(\text{RhC}) = 73.4$ Hz] und P-C-Kopplungen [$J(\text{PC}) = 15.3$ Hz] zu einem Dublett von Triplets aufgespalten. Aufspaltungsmuster und Größe der P-C-Kopplungskonstante belegen die Anordnung des CO-Liganden cis -ständig zu den beiden Phosphanen im quadratisch-planaren Koordinationspolyeder.

3.4.8 Synthese, Reaktivität und Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**)

Die Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**37**) mit $[(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{tBu}_2]\text{Cl}$ (**36c**) führt wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben zur Bildung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**42**), der sich von noch vorhandenem Phosphoniumsalz nicht abtrennen läßt. Zur Darstellung von **42** in reiner Form könnte der Ethen-Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**) ein geeignetes Ausgangsmaterial sein. Er könnte mit HCl unter oxidativer Addition eines Säureäquivalents pro Rhodiumzentrum zu der Spezies $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})]_n$ ($n = 1, 2$) reagieren. Anschließende Eliminierung des Olefins würde dann möglicherweise die gewünschte Verbindung **42** ergeben.

3.4.8.1 Synthese von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**)

Zu diesem Zweck wurde durch eine Suspension von **38** in Dichlormethan bei Raumtemperatur für wenige Sekunden HCl-Gas geleitet. Es entsteht eine Lösung, aus der nach geeigneter Aufarbeitung ein luftstabiler, orangefarbener Feststoff isoliert werden kann. Wie die Elementaranalyse, die spektroskopischen Daten und vor allem die röntgenographische Untersuchung belegen, handelt es sich dabei nicht um **42**, sondern um den Ethylkomplex $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**, Schema 3-31).



Schema 3-31 Synthese von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$.

Offensichtlich findet, wie vermutet, zunächst die Hydrochlorierung der Rhodiumatome in **38** statt, und es bildet sich die Zwischenstufe $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})]_n$ ($n = 1, 2$). Danach erfolgt die Insertion der Ethenliganden in die Rh-H-Bindungen, wodurch die dinukleare Verbindung $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**) resultiert.

Die Verbindung $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**) löst sich gut in Dichlormethan, mäßig in Benzol sowie Aceton und kaum in Ether oder gesättigten Kohlenwasserstoffen. Der thermische Zersetzungspunkt des Feststoffs beträgt 102 °C. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **47** beobachtet man für die Phosphorkerne der chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphane ein Dublett bei $\delta = 60.2$ mit einer Rh-P-Kopplungskonstante von 152.6 Hz. Die Resonanzen der Ethylliganden erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 24.6$ [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, CH_2CH_3] und 23.7 (CH_2CH_3), wobei letztere stark verbreitert ist. Im Protonenspektrum findet man das Signal der Methylprotonen von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-[Rh]}$ bei $\delta = 1.15$ zu einem Triplet aufgespalten [$J(\text{HH}) = 7.1$ Hz]. Dagegen ist das zugehörige Signal $\delta_{\text{H}} = 4.60$ der Methylenwasserstoffatome bei Raumtemperatur nicht aufgelöst. Erst bei einer Meßtemperatur von 313 K spaltet die Resonanz zu einem Dublett [$J(\text{PH}) = 2.2$ Hz] von Dubletts [$J(\text{RhH}) = 2.2$ Hz] von Quartetts [$J(\text{HH}) = 7.1$ Hz] auf.

3.4.8.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**)

Die bisher zur Verfügung stehenden Informationen ergeben für die Verbindung **47** die Zusammensetzung $[\text{RhCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_n$ ($n = 1, 2$). Sie reichen jedoch nicht aus, um eine Aussage über die Struktur der Verbindung zu treffen. Dasselbe Problem liegt bei den mit **47** vergleichbaren Komplexen $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_n$ (**40**) und $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_n$ (**42**) vor, für die jeweils dimere Formen ($n = 2$) mit verbrückenden Chloroliganden vorgeschlagen worden sind. Das Ergebnis der von *C. D. Brandt* durchgeführten Kristallstrukturanalyse der Ethylverbindung **47** beweist, daß es sich hierbei tatsächlich um den dinuklearen Rhodium(III)-Komplex $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ handelt und unterstützt zugleich die postulierten Strukturvorschläge für **40** und **42**.

Geeignete orangefarbene Einkristalle bilden sich bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Reaktionslösung von **47** in Dichlormethan. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3-10 dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sowie Torsionswinkel sind in den Tabellen 3-12 und 3-13 zusammengefasst.

Das Dimer kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 2$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 10.0093(6) \text{ \AA}$, $b = 15.4273(9) \text{ \AA}$, $c = 14.0090(8) \text{ \AA}$, $\beta = 92.7580(10)^\circ$, $V = 2160.7(2) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.479 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

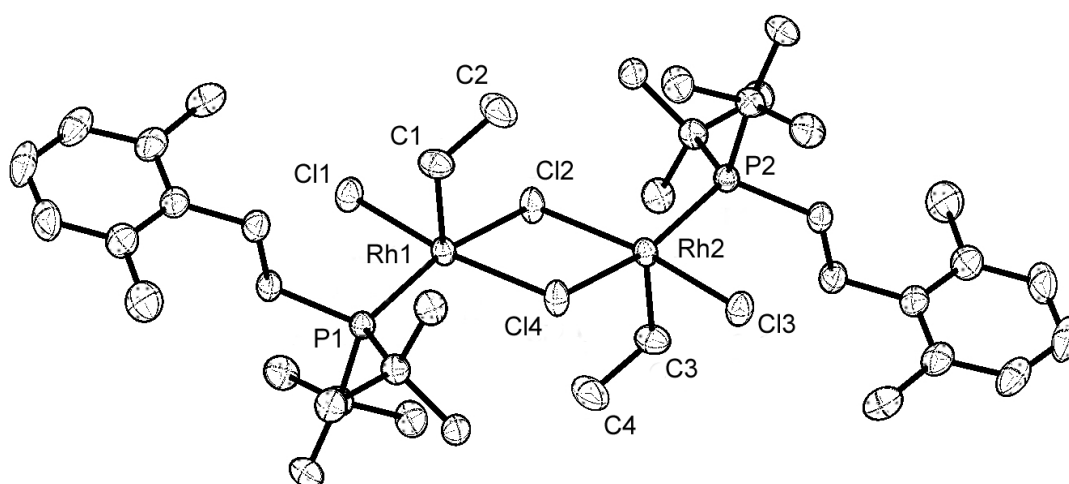


Abbildung 3-10 Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2\text{-}6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$.

Tabelle 3-12 Ausgewählte Bindungsabstände von **47** (in \AA).

Rh(1)-P(1)	=	Rh(2)-P(2)	2.2711(7)
Rh(1)-Cl(1)	=	Rh(2)-Cl(3)	2.3059(7)
Rh(1)-Cl(2)	=	Rh(2)-Cl(4)	2.5257(6)
Rh(1)-Cl(4)	=	Rh(2)-Cl(2)	2.3561(6)
Rh(1)-C(1)	=	Rh(2)-C(3)	2.059(3)
C(1)-C(2)	=	C(3)-C(4)	1.480(4)

Tabelle 3-13 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von **47** (in °).

P(1)-Rh(1)-Cl(1)	92.63(2)	Cl(1)-Rh(1)-C(1)	87.77(9)
P(1)-Rh(1)-Cl(4)	99.29(2)	Cl(2)-Rh(1)-C(1)	104.70(8)
P(1)-Rh(1)-Cl(2)	161.02(2)	Cl(4)-Rh(1)-C(1)	94.97(9)
P(1)-Rh(1)-C(1)	94.25(8)		
Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	87.19(2)	Rh(2)-Cl(4)-Rh(1)-Cl(2)	0.0(0)
Cl(1)-Rh(1)-Cl(4)	167.52(2)	Rh(2)-Cl(4)-Rh(1)-Cl(1)	1.85(13)
Cl(2)-Rh(1)-Cl(4)	80.34(2)	Rh(2)-Cl(4)-Rh(1)-P(1)	-160.76(2)
Rh(1)-Cl(2)-Rh(2)	99.66(2)	Rh(2)-Cl(4)-Rh(1)-C(1)	104.10(8)

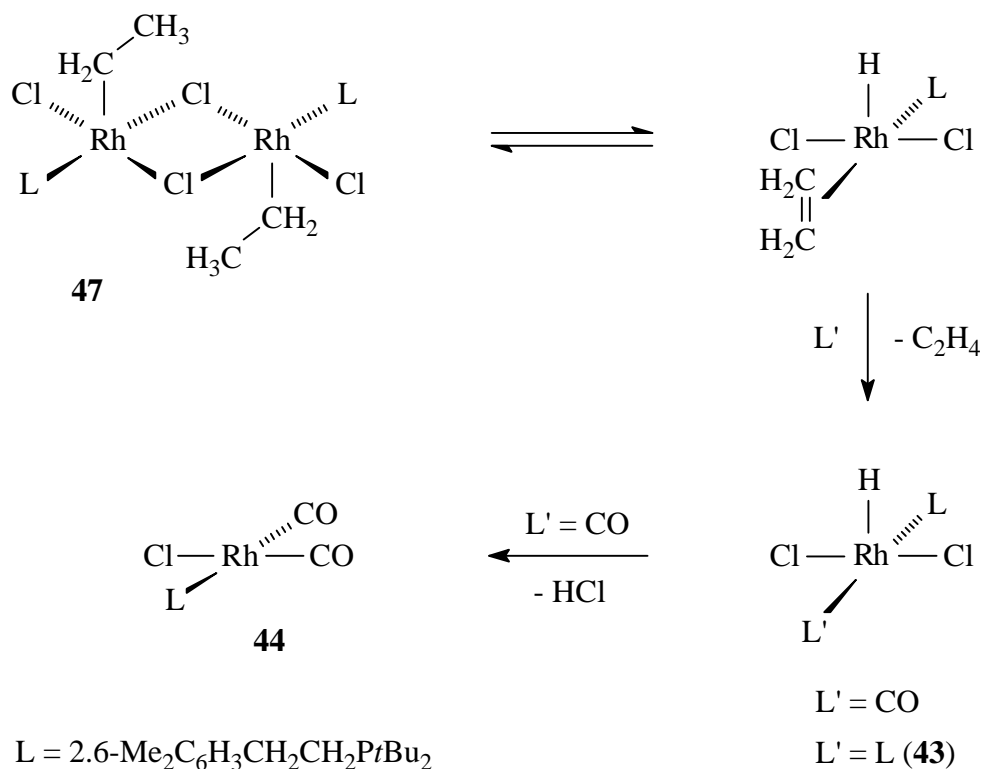
Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum im Mittelpunkt des Vierrings Rh(1)-Cl(2)-Rh(2)-Cl(4). Dementsprechend ist der Metallacyclus planar. In dieser Ebene liegen auch die terminal koordinierten Chloratome Cl(1) und Cl(3), während die beiden Phosphanliganden um ca. 20° ober- und unterhalb der Ebene angeordnet sind. Verantwortlich hierfür ist wahrscheinlich der sterische Anspruch von 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**). Die verbrückenden Chloratome Cl(2) und Cl(4) sind nicht symmetrisch zwischen den Übergangsmetallen gebunden. Die Abstände Rh(1)-Cl(2) bzw. Rh(2)-Cl(4) = 2.5257(6) Å und Rh(1)-Cl(4) bzw. Rh(2)-Cl(2) = 2.3561(6) Å unterscheiden sich um etwa 0.17 Å. Dieser Befund steht im Einklang mit der Theorie des *trans*-Einflusses von Liganden (siehe Kapitel 3.4.6).^[78] Die beiden Übergangsmetalle sind in einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie eingebettet. Dabei wird die basale Ebene jeweils durch drei Chloratome und einem Phosphan aufgespannt, während der Ethylsubstituent die apicale Position einnimmt. Die Winkel zwischen dem Rhodiumatom und benachbarten Liganden im Polyeder variieren um maximal 15° vom Idealwinkel von 90°. Die Bindungslängen Rh(1)-C(1) bzw. Rh(2)-C(2) betragen 2.059(3) Å und liegen im Bereich gefundener Rhodium(III)-Alkyl-Abstände.^[58a,79] Erwähnenswert ist noch die Tatsache, daß bislang nur ein weiterer Komplex, nämlich [Rh(H)(μ-Cl){Si(CH₂Ph)₃}(P*t*Pr₃)₂], strukturell untersucht worden ist, in denen sich formal zwei 14-Elektronen-Rhodiumfragmente unter Ausbildung von Chlorobrücken zu jeweils fünffach koordinierten 16-Elektronen-Übergangsmetallzentren stabilisieren.^[80] Allerdings weisen die Rhodiumatome in der Hydrido(silyl)-Verbindung im Gegensatz zu [Rh(μ-Cl)Cl(C₂H₅)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-*P*)₂] (**47**) eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf.

3.4.8.3 Reaktionen von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**) mit CO und $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**)

Die Übergangsmetallzentren in **47** besitzen noch eine freie Koordinationsstelle, die für ein kleines Substrat wie CO zugänglich sein sollte. Neben der Absättigung der Koordinationsosphäre durch das Kohlenmonoxid wäre aber auch die Insertion von CO in die Rhodium-Ethyl-Bindung denkbar, wodurch die Acylverbindung $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}\{\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5\}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ entstehen würde. Monomere Vertreter dieser Substanzklasse wie die strukturell untersuchten Komplexe $[\text{Rh}(\text{H})_n(\text{Cl})_{2-n}\{\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ($n = 0, 1$)^[81] werden als Schlüsselintermediate bei katalytischen Prozessen wie der Decarbonylierung von Aldehyden und Säurechloriden in Betracht gezogen.^[82] Es ist aber nicht auszuschließen, daß auch dinukleare Zwischenstufen wie die Ethylverbindung **47** eine wichtige Rolle spielen.

Bringt man nun eine Lösung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**) in Dichlormethan unter eine CO-Atmosphäre, so erfolgt innerhalb von 1 h eine Farbänderung der Lösung von Orangerot nach Hellgelb. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt, daß ausschließlich der Bis(carbonyl)-Komplex *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**44**, Schema 3-32) entstanden ist. Dieser spaltet beim Anlegen eines Vakuums, wie bereits erwähnt, einen CO-Liganden ab, so daß man letztlich die zweikernige Verbindung $[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**45**) isoliert.

Was den Verlauf der Reaktion von **47** mit CO betrifft, so deutet die Tatsache, daß Ethylen und HCl freigesetzt werden und zunächst der monomere Di(carbonyl)-Komplex **44** entsteht, darauf hin, daß **47** in Lösung, wie schon bei anderen Rhodium(III)-ethyl-Verbindungen beobachtet,^[58b,83] im Gleichgewicht mit einem Hydrido(ethylen)-Komplex vorliegt. Es ist davon auszugehen, daß es sich dabei um die einkernige Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})]$ handelt. Das Vorliegen einer entsprechenden chloroverbrückten, dimeren Spezies ist zwar nicht völlig auszuschließen, scheint aufgrund der sterischen Überfrachtung eines solchen Moleküls aber eher unwahrscheinlich zu sein. Vermutlich erfolgt im nächsten Schritt die Substitution des Ethylens gegen CO, und es entsteht der Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{L})]$. Diese Rhodium(III)-Verbindung dürfte infolge des sehr guten π -Akzeptorliganden CO recht elektronarm sein und deshalb leicht reduktiv HCl eliminieren. Gleichzeitige oder nachfolgende Koordination eines weiteren Moleküls CO liefert dann das Primärprodukt **44**.



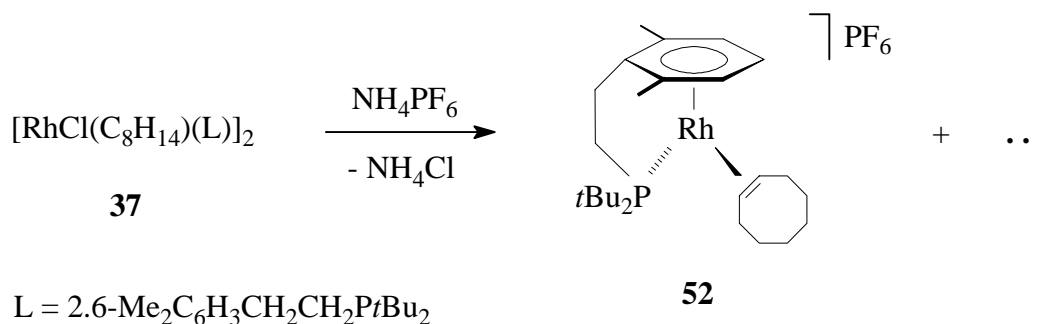
Schema 3-32 Umsetzungen von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ mit CO und $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$.

Der entscheidende Schritt dieses postulierten Reaktionsverlaufs ist neben der Ethyl-zu-Hydrido(ethylen)-Isomerisierung die Leichtigkeit der reduktiven Eliminierung von HCl aus der vermuteten Zwischenstufe $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{L})]$. Der Austausch des guten Akzeptors CO gegen einen schlechteren Akzeptor- und guten Donorliganden wie ein Phosphan sollte die HCl-Abspaltung erschweren und die Dichloro(hydrido)-Verbindung isolierbar machen. Um dies zu überprüfen, wurde $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**) auch mit dem Phosphan $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**) umgesetzt. Tatsächlich erhält man dabei, wie in Schema 3-32 gezeigt, fast ausschließlich den Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**43**). Daneben entstehen noch einige nicht näher identifizierbare Nebenprodukte.

3.4.9 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}]\text{X}$

Der Komplex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{RhCl}]$ (**39**) ist einer der wenigen bisher bekannten Vertreter *neutraler* Aren-Halbsandwichkomplexe des Rhodiums.^[6] Die Verbindung könnte aber auch ein potentieller Vorläufer zu Rhodium(III)-Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}]\text{X}$ sein. Eine derartige Arenverbindung wäre insofern interessant, da sie zwei unterschiedliche anionische Liganden H und Cl am Übergangsmetall aufweist und damit sowohl Insertionsreaktionen in die Rh-H-Bindung als auch die Substitution des Chloroliganden denkbar wären. Weiterhin könnte sich auch der Zweikernkomplex $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]_2$ (**37**) als Ausgangsverbindung für die Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}]\text{X}$ eignen, da dessen Cyclooctenliganden, wie bereits früher erwähnt, sehr labil gebunden sind.

Zur Protonierung der Rhodiumkomplexe $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{RhCl}]$ (**39**) und $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)]_2$ (**37**) wurden die Säure HBF_4 sowie das Ammoniumsalz NH_4PF_6 gewählt. Sowohl bei der Umsetzung von **39** als auch bei der von **37** mit HBF_4 bildet sich ein komplexes Produktgemisch, deren Komponenten sich mit zunehmender Reaktionsdauer zersetzen. Das gleiche Ergebnis erhält man auch bei der Reaktion von **39** mit NH_4PF_6 . Dagegen entsteht bei der Umsetzung von **37** mit NH_4PF_6 eine Arenverbindung als Hauptprodukt. Es handelt sich dabei allerdings nicht um den gewünschten Rhodium(III)-Komplex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}]\text{PF}_6$, sondern um die Cycloocten-Verbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{-Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**52**, Schema 3-33). Die Isolierung von **52** in analysenreiner Form war aufgrund der nicht abtrennbaren Nebenprodukte nicht möglich.



Schema 3-33 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}]\text{X}$.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **52** wäre, daß der Zweikernkomplex **37** im Primärschritt zwar durch NH_4PF_6 zur Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ protoniert wird, diese aber nicht stabil ist und durch baseninduzierte HCl-Eliminierung (Entstehung von NH_4Cl) sowie gleichzeitiger Koordination des Aromaten zum Arenkomplex **52** weiterreagiert.

Eine Verbindung des Typs $[(\eta^6\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}]\text{X}$ ist offensichtlich nach den beschriebenen Reaktionswegen nicht darstellbar oder aber unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht stabil genug.

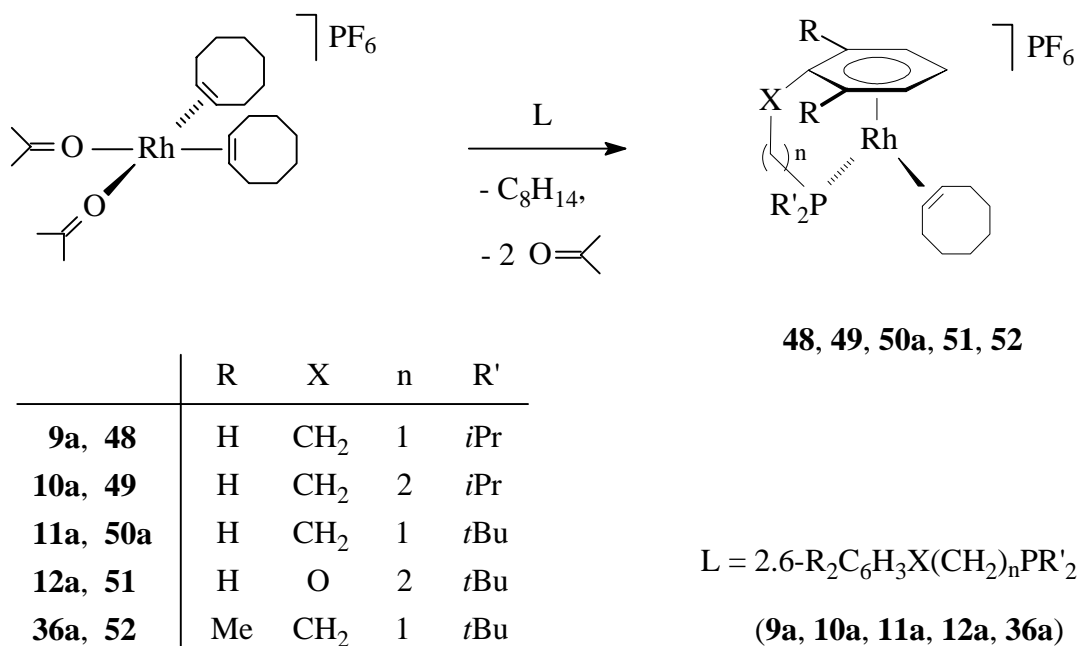
Kapitel 4

4. Synthese von Arenrhodium-Komplexen mit funktionalisierten Alkylphosphanen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse über die Darstellung und die Reaktivität von *kationischen* Arenrhodium-Halbsandwichkomplexen mit den chelatartig koordinierten Trialkylphosphanen $C_6H_5X(CH_2)_nPR_2$ (**9a** - **12a**) und $2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2$ (**36a**) vorgestellt. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die beiden *tBu*-Phosphate $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ (**11a**) und $C_6H_5OCH_2CH_2PtBu_2$ (**12a**) im eigenen Arbeitskreis von *S. Jung*^[84] für die Synthese von Phosphanverbindungen des Rutheniums eingesetzt worden sind. Ziel dieser Untersuchung war die Darstellung neuartiger Katalysatoren für die Olefinmetathese. Dabei gelang sowohl die Synthese von Rutheniumkomplexen des Grubbs-Typs $[RuCl_2(=CHR)(L)_2]$ ($L = \mathbf{11a}, \mathbf{12a}$) als auch von Arenverbindungen wie $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)RuCl(=C=C=CPh_2)]PF_6$.^[84]

4.1 Darstellung von Cycloocten-Komplexen des Typs $[\{\eta^6-2.6-R_2C_6H_3X(CH_2)_nPR'_2-\kappa-P\}Rh(C_8H_{14})]PF_6$ (**48** - **52**) und $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)Rh(C_8H_{14})]CF_3SO_3$ (**50b**)

Für die Synthese der Komplexe $[\{\eta^6-2.6-R_2C_6H_3X(CH_2)_nPR'_2-\kappa-P\}Rh(C_8H_{14})]PF_6$ (**48**, **49**, **50a**, **51**, **52**) mit PF_6 als Gegenion eignet sich als Ausgangsverbindung der kationische Bis(aceton)-Komplex *cis*- $[Rh(C_8H_{14})_2(O=CMe_2)_2]PF_6$. Die Umsetzungen dieses Edukts mit äquimolaren Mengen der Phosphate **9a** - **11a** führen zur Substitution eines Olefins unter gleichzeitiger Verdrängung der Acetonmoleküle durch den am Phosphan gebundenen Aromaten. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man die Arenverbindungen als gelbe (**48**, **49**, **50a**, **51**) bzw. orangefarbene Feststoffe (**52**) in Ausbeuten zwischen 88 und 94% (Schema 4-1).

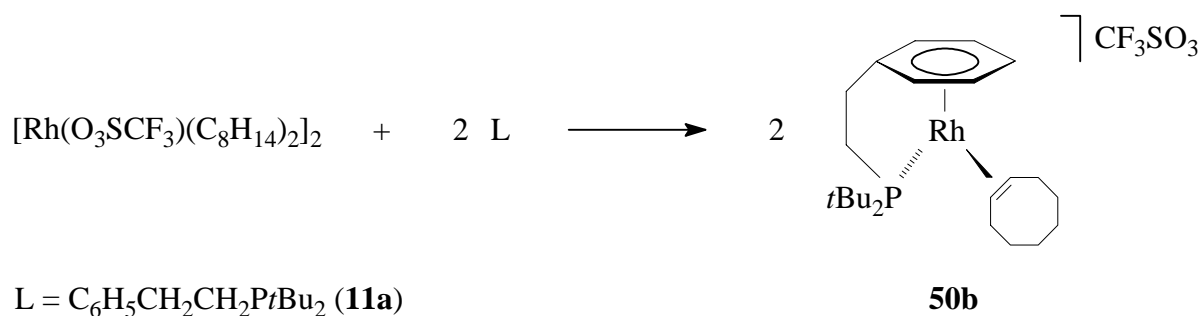


Schema 4-1 Synthese von $[\{\eta^6\text{-}2.6\text{-}R_2C_6H_3X(CH_2)_nPR'_2\text{-}\kappa\text{-}P\}Rh(C_8H_{14})]PF_6$.

Im Falle der beiden Phosphane **9a** und **10a** mit *i*Pr-Gruppen muß bei der Darstellung der Komplexe **48** und **49** auf eine genaue Stöchiometrie (Rhodiumkomplex : Phosphan = 1 : 1) geachtet werden, da es sonst zu der Substitution des zweiten Cyclooctens im Edukt *cis*- $[Rh(C_8H_{14})_2(O=CMe_2)_2]PF_6$ bzw. in den Produkten **48** und **49** kommt. Dadurch entstehen die Bis(phosphan)-Verbindungen $[\{\eta^6\text{-}C_6H_5(CH_2)_nPiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P\}Rh\{C_6H_5(CH_2)_nPiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P\}]PF_6$ [*n* = 2 (**53**), 3 (**54**)], die nur unter erheblichen Ausbeuteverlusten abgetrennt werden können. Um die Bildung der Nebenprodukte **53** und **54** zu vermeiden, hat es sich bewährt, eine möglichst verdünnte Lösung des jeweiligen Phosphans **9a** bzw. **10a** in Aceton bei tiefen Temperaturen zu einer gesättigten Lösung des Rhodiumkomplexes *cis*- $[Rh(C_8H_{14})_2(O=CMe_2)_2]PF_6$ zu zutropfen. Dagegen können die Umsetzungen des Edukts mit **11a**, **12a** und **36a** bei Raumtemperatur und der Verwendung geringerer Mengen Lösungsmittel durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen findet die Bildung der zu **53** oder **54** analogen Bis(phosphan)-Verbindungen nicht statt, was vermutlich auf den sterischen Anspruch der *t*Bu-Substituenten der Phosphane zurückzuführen ist.

Die Komplexe **48**, **49**, **50a**, **51** und **52**, deren Zusammensetzung durch eine korrekte Elementaranalyse belegt ist, sind allesamt luftstabil und zersetzen sich bis auf **52** (58 °C) erst oberhalb von 122 °C. In Donorlösungsmitteln wie Aceton findet keine Dissoziation des Arens und Bildung einer Solvens-Verbindung $[Rh(C_8H_{14})(L)(S)_n]PF_6$ statt.

Der zu **50a** analoge Sulfonato-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**50b**) kann durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ mit **11a** in Ether dargestellt werden. Er fällt direkt aus der Reaktionslösung analysenrein als luftstabiler, gelber Feststoff aus (Schema 4-2). Die Verbindung **50b** zersetzt sich bei 117 °C und ist wie auch **48**, **49**, **50a**, **51** und **52** in allen polaren Solventien wie Aceton oder Dichlormethan löslich, dagegen unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Ether oder Pentan.



Schema 4-2 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

Tabelle 4-1 Ausgewählte NMR-Daten von **48**, **49**, **50a,b**, **51** und **52**.

	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$	$J(\text{RhP})^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}(p\text{-C})^{\text{a}}$	$J(\text{PC})^{\text{b}}$	$J(\text{RhC})^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}(p\text{-H})^{\text{a}}$
48 ^c	92.4	185.3	97.7	9.2	-	5.87
49 ^c	54.8	178.7	98.7	8.6	1.9	5.84
50a ^c	96.0	189.6	95.0	9.5	1.9	5.69
50b ^c	96.0	189.9	95.0	9.5	1.9	5.70
51 ^c	47.1	185.3	91.9	8.6	3.8	5.51
52 ^d	92.7	191.8	91.6	10.2	3.1	5.77

^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in CD_2Cl_2 ; ^[d] in D_6 -Aceton.

In Tabelle 4-1 sind charakteristische NMR-Daten der Cycloocten-Komplexe **48**, **49**, **50a,b**, **51** und **52** aufgeführt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man jeweils ein Signal für den Phosphorkern des Phosphanliganden, das durch eine Rh-P-Kopplung von ca. 180 - 190 Hz zu einem Dublett aufgespalten ist. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Resonanzen der

Komplexe **48**, **50a,b** und **52** mit zwei Gliedern in der verbrückenden Alkylkette des Phosphans bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_p \approx 94$ auftreten, während die Signale der Verbindungen **49** und **51** mit dreigliedriger Brücke zwischen der Arylgruppe und dem Phosphanfragment [PR₂] bei $\delta_p \approx 50$ erscheinen. Wie bereits erwähnt werden die Resonanzen der aromatischen Protonen und Kohlenstoffatome bei η^6 -Koordination des Arens an ein Übergangsmetall merklich zu höherem Feld verschoben. Eine äußerst nützliche Sonde,^[9f] die auf einen derartigen Bindungsmodus hinweist, ist das Signal des *para*-ständigen Wasserstoffatoms (*p*-H) im ¹H-NMR-Spektrum. Man findet es am weitesten von allen Resonanzen der aromatischen Protonen hochfeldverschoben bei $\delta_H \approx 5.70$. Das Signal des zugehörigen Ringkohlenstoffs (*p*-C) tritt auf im Bereich $\delta = 91.6 - 98.7$. Es wird infolge der Kopplungen des C-Atoms mit dem Phosphorkern und dem Rhodium zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Einzige Ausnahme ist die Resonanz von **48**, die lediglich die P-C-Kopplung aufweist. Die Größe der P-C-Kopplungskonstante von etwa 9 Hz spricht dafür, daß es sich dabei nicht um eine Wechselwirkung der beiden Kerne über die Alkylbrücke und den Aromaten handelt, sondern um eine *trans*-²J-Kopplung P-Rh-C. Die NMR-Daten von **50a** und **50b** sowie auch die von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{X}$ [X = BF₄ (**33a**), PF₆ (**33b**)] (siehe Kapitel 3.2.3.3) sind nahezu identisch, was darauf hindeutet, daß das Gegenion (PF₆, BF₄ oder SO₃CF₃) keinerlei Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften von Arenrhodium-Komplexen nimmt.

4.2 Kristallstrukturanalysen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [n = 2 (**48**), 3 (**49**)]

Um genauere Informationen über die strukturellen Unterschiede zwischen den Arenrhodium(I)-Halbsandwichkomplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [n = 2 (**48**), 3 (**49**)] mit C₂- bzw. C₃-Brücken zu erhalten, wurden die beiden *i*Pr-Komplexe kristallstrukturanalytisch von *K. Ilg* untersucht. Geeignete, orangefarbene Einkristalle von **48** und **49** bilden sich bei langsamer Diffusion von Ether in gesättigte Lösungen der Verbindungen in Aceton bei Raumtemperatur. Die Molekülstrukturen der Kationen sind in den Abbildungen 4-1 und 4-2 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4-2 und 4-3 (**48**) sowie 4-4 und 4-5 (**49**) aufgeführt.

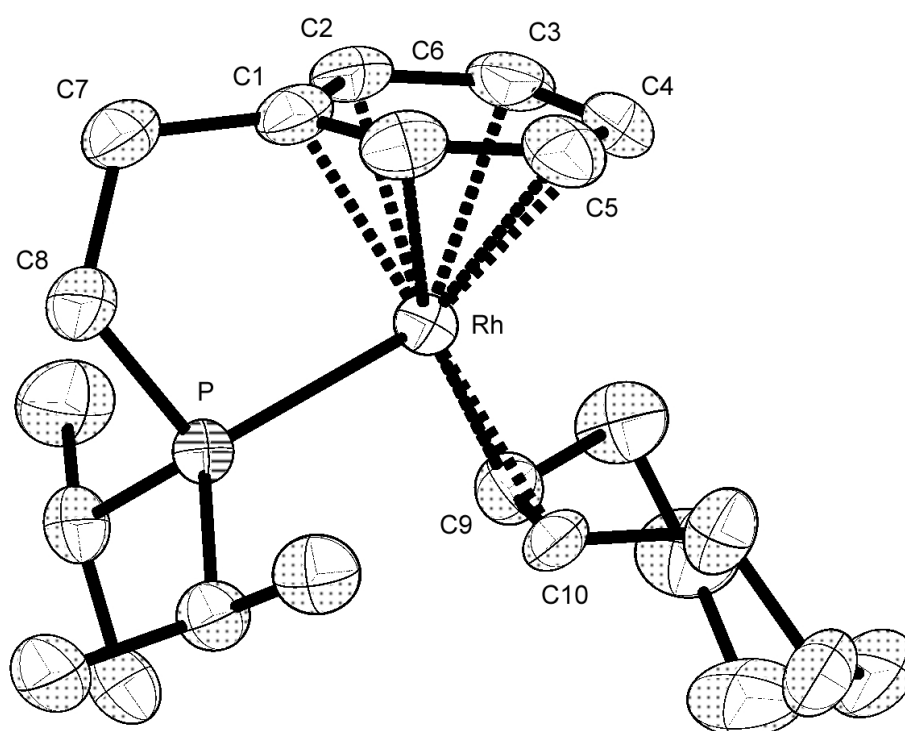


Abbildung 4-1 Molekülstruktur des Kations von **48** im Kristall.

Tabelle 4-2 Ausgewählte Bindungsabstände von **48** (in Å).

Rh-P	2.2356(10)	Rh-C(5)	2.377(4)
Rh-C(1)	2.215(3)	Rh-C(6)	2.304(3)
Rh-C(2)	2.308(3)	Rh-C(9)	2.138(3)
Rh-C(3)	2.364(3)	Rh-C(10)	2.158(3)
Rh-C(4)	2.364(4)	C(9)-C(10)	1.403(5)

Tabelle 4-3 Ausgewählte Bindungswinkel von **48** (in °).

P-Rh-C(9)	95.93(11)	Rh-P-C(8)	104.02(13)
P-Rh-C(10)	92.26(10)	P-C(8)-C(7)	112.7(3)
Rh-C(9)-C(10)	71.68(19)	C(8)-C(7)-C(1)	111.3(3)
Rh-C(10)-C(9)	70.20(19)		

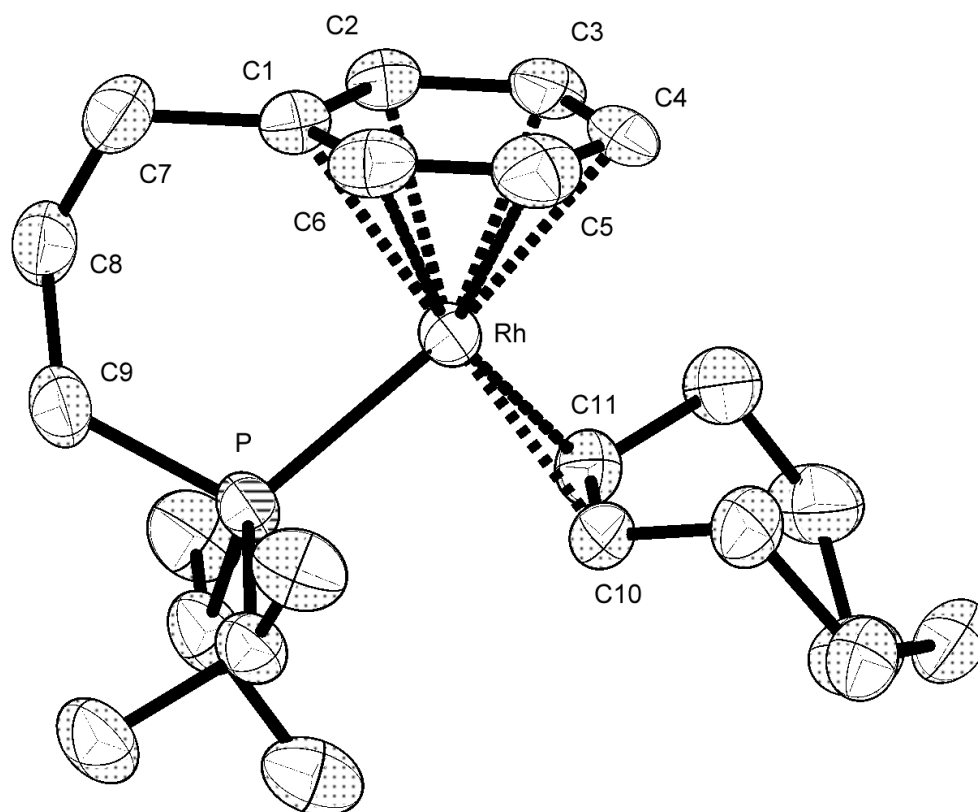


Abbildung 4-2 Molekülstruktur des Kations von **49** im Kristall.

Tabelle 4-4 Ausgewählte Bindungsabstände von **49** (in Å).

Rh-P	2.2646(10)	Rh-C(5)	2.355(4)
Rh-C(1)	2.295(4)	Rh-C(6)	2.334(4)
Rh-C(2)	2.330(4)	Rh-C(10)	2.151(4)
Rh-C(3)	2.330(4)	Rh-C(11)	2.127(4)
Rh-C(4)	2.327(4)	C(10)-C(11)	1.403(6)

Tabelle 4-5 Ausgewählte Bindungswinkel von **49** (in °).

P-Rh-C(10)	86.79(11)	Rh-P-C(9)	111.29(15)
P-Rh-C(11)	94.30(12)	P-C(9)-C(8)	117.2(3)
Rh-C(10)-C(11)	69.9(2)	C(9)-C(8)-C(7)	113.6(4)
Rh-C(11)-C(10)	71.8(2)	C(8)-C(7)-C(1)	113.9(4)

Verbindung **48** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 13.4032(13) \text{ \AA}$, $b = 9.9449(13) \text{ \AA}$, $c = 18.9743(19) \text{ \AA}$, $\beta = 99.895(12)^\circ$, $V = 2491.5(5) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.547 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Verbindung **49** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 13.4365(16) \text{ \AA}$, $b = 9.7565(8) \text{ \AA}$, $c = 20.086(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104.023(14)^\circ$, $V = 2554.7(5) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.530 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Das PF_6 -Gegenion von **49** ist fehlgeordnet. Für F(1), F(3), F(5) und F(6) wurden zwei unabhängige Positionen gefunden und anisotrop verfeinert. Die Besetzungsfaktoren liegen bei 0.82 : 0.18.

Die Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [$n = 2$ (**48**), 3 (**49**)] besitzen einen „Klavierstuhl“-artigen Koordinationspolyeder. Der Aromat ist in beiden Fällen nicht planar, sondern liegt in einer *inversen* Boot-Konformation vor. Allerdings ist die Abweichung von der Planarität bei dem Ringliganden von **49** weitaus weniger ausgeprägt als bei demjenigen von **48**. Die Abstände zwischen dem Rhodiumkern und den Kohlenstoffatomen des Aromaten von **48** bzw. **49** liegen zwischen 2.215(3) und 2.377(4) \AA und damit in einem Bereich, der für kationische Arenrhodium(I)-Komplexe typisch ist.^[5a,c,8g,9b,c,e,f,h-l,10a,11a,b,12a,13,18a,85] Der Aromat in der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**) ist symmetrisch an das Rhodium gebunden, während er im Komplex **48** wie auch in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**) in Richtung des Phosphanfragments $[\text{PR}_2]$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**48**) und (**49**), $t\text{Bu}$ (**33a**)] abgekippt ist. Verantwortlich hierfür ist die unterschiedliche Kettenlänge der chelatartig gebundenen Phosphane (C_2 vs. C_3) von **48** und **49**. Wie ein Vergleich der Abbildungen 4-1 und 4-2 zeigt, ist die Ethylenbrücke des Phosphans $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) in der Halbsandwichverbindung **48** wesentlich gespannter als die Alkylkette des Liganden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**10a**) in **49**. Offensichtlich ist erst ab drei Methyleneinheiten eine spannungsfreie Koordination derartiger Phosphane am Rhodium über die Phosphanfunktion und den Ringliganden möglich. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß bei strukturell untersuchten Arenruthenium-Komplexen dieselbe Abhängigkeit der Koordinationsweise des Ringliganden von der Kettenlänge des Chelatphosphans gefunden wurde.^[17b] In der Verbindung $[(\eta^6\text{-2-(HOCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RuCl}_2]$ (Phosphan mit C_2 -Brücke) ist der Aromat ebenfalls wie in **48** abgekippt.^[27a] Dagegen sind die Ringliganden in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{PCy}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**) nicht abgekippt.

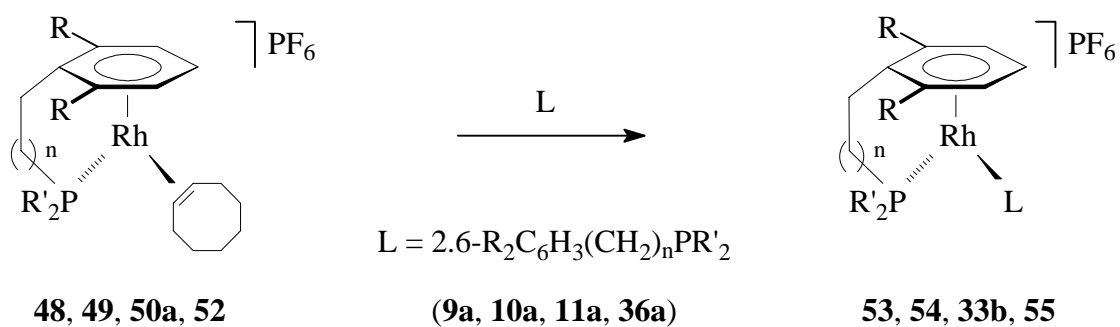
$P\}RuCl(=C=C=CPh_2)]OTf$ (Phosphan mit C_3 -Brücke) und $[(\eta^6\text{-Cymol})RuCl(=C=C=CPh_2)(PiPr_3)]PF_6$ (offene Form) wie im Falle des Arens von **49** gleichmäßig an das Zentralatom gebunden.^[17b] Die Rh-P-Abstände betragen 2.2356(10) Å (**48**) und 2.2646(10) Å (**49**) und sind kürzer als die entsprechende Bindung in den Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)Rh(C_8H_{14})(PiPr_3)]CF_3SO_3$ [zwei unabhängige, nahezu isostrukturelle Moleküle in der asymmetrischen Einheit: 2.294(1) Å (A) bzw. 2.290(1) Å (B)]^[18a] und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5CH_2CH_2PtBu_2\text{-}\kappa\text{-}P)Rh(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2\text{-}\kappa\text{-}P)]BF_4$ [**33a**, 2.3480(8) Å]. Die Bindungslängen des Zentralatoms zu dem Cyclooctenliganden [2.138(3) Å und 2.158(3) Å (**48**), 2.127(4) Å und 2.151(4) Å (**49**)] wie auch die der C=C-Doppelbindung [1.403(5) Å (**48**), 1.403(6) Å (**49**)] sind nahezu identisch und vergleichbar mit den gefundenen Werten im Sulfonatsalz $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)Rh(C_8H_{14})(PiPr_3)]CF_3SO_3$ [Rh-C(Olefin) = 2.138(3) Å, 2.141(3) Å und C=C = 1.403(4) Å für Molekül A].^[18a]

4.3 Reaktivität von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-}R_2C_6H_3X(CH_2)_nPR'_2\text{-}\kappa\text{-}P)Rh(C_8H_{14})]PF_6$ (**48**, **49**, **50a**, **52**) gegenüber den Phosphanen $2.6\text{-}R_2C_6H_3X(CH_2)_nPR'_2$ (**9a**, **10a**, **11a**, **36a**)

Wie bereits bei der Darstellung der Cycloocten-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(CH_2)_nPiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)Rh(C_8H_{14})]PF_6$ [$n = 2$ (**48**), 3 (**49**)] erwähnt, reagieren diese mit überschüssigem Phosphan $C_6H_5(CH_2)_nPiPr_2$ [$n = 2$ (**9a**), 3 (**10a**)] unter Substitution des Olefins zu den Bis(phosphan)-Verbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(CH_2)_nPiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P)Rh\{C_6H_5(CH_2)_nPiPr_2\text{-}\kappa\text{-}P\}]PF_6$ [$n = 2$ (**53**), 3 (**54**)]. Die Komplexe **53** und **54** sind in gleich guter Ausbeute auch ausgehend von $cis\text{-}[Rh(C_8H_{14})_2(O=CMe_2)_2]PF_6$ durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten der Phosphane **9a** bzw. **10a** zugänglich (Schema 4-3). Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man **53** und **54** in Form orangefarbener Feststoffe. Die Verbindungen, deren Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist, weisen sowohl in Substanz als auch in Lösung eine sehr hohe Beständigkeit auf und zersetzen sich erst ab 146 °C (**53**) bzw. 134 °C (**54**). Sie lösen sich gut in polaren Solventien wie Aceton und Dichlormethan, während sie in unpolaren Lösungsmitteln wie Ether oder Pentan nahezu unlöslich sind.

Bei den Umsetzungen der Komplexe $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-}R_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2\text{-}\kappa\text{-}P)Rh(C_8H_{14})]PF_6$ [$R = H$, (**50a**), $R = Me$ (**52**)] mit den Phosphanen $2.6\text{-}R_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2$ [$R = H$, (**11a**), $R = Me$ (**36a**)] entstehen zwar auch die entsprechenden Bis(phosphan)-Komplexe **33b** und **55**, jedoch

erreicht man trotz Verwendung eines vielfachen Überschusses Phosphan oder erhöhten Reaktionstemperaturen einen Umsatz von maximal 40 - 50%. Die Abtrennung der Produkte **33b** bzw. **55** von den Edukten **50a** bzw. **52** gelingt weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie.



	R	n	R'		R	n	R'		R	n	R'
48	H	1	<i>i</i> Pr	9a	H	1	<i>i</i> Pr	53	H	1	<i>i</i> Pr
49	H	2	<i>i</i> Pr	10a	H	2	<i>i</i> Pr	54	H	2	<i>i</i> Pr
50a	H	1	<i>t</i> Bu	11a	H	1	<i>t</i> Bu	33b	H	1	<i>t</i> Bu
52	Me	1	<i>t</i> Bu	36a	Me	1	<i>t</i> Bu	55	Me	1	<i>t</i> Bu

Schema 4-3 Darstellung von Arenbis(phosphan)-Komplexen.

Tabelle 4-6 ^{31}P -NMR-Daten von **33b** und **53 - 55**.

	$\delta(\text{P}_A)^a$	$\delta(\text{P}_B)^a$	$J(\text{RhP}_A)^b$	$J(\text{RhP}_B)^b$	$J(\text{P}_A\text{P}_B)^b$
53^c	83.6	48.7	202.7	202.7	30.5
54^c	51.6	46.6	200.5	207.1	32.7
33b^d	81.5	68.6	211.1	203.4	15.3
55^d	144.4	93.3	234.0	211.1	21.6

P_A = Phosphorkern des chelatartig gebundenen Phosphans; P_B = Phosphorkern des η^1 -koordinierten Phosphans.

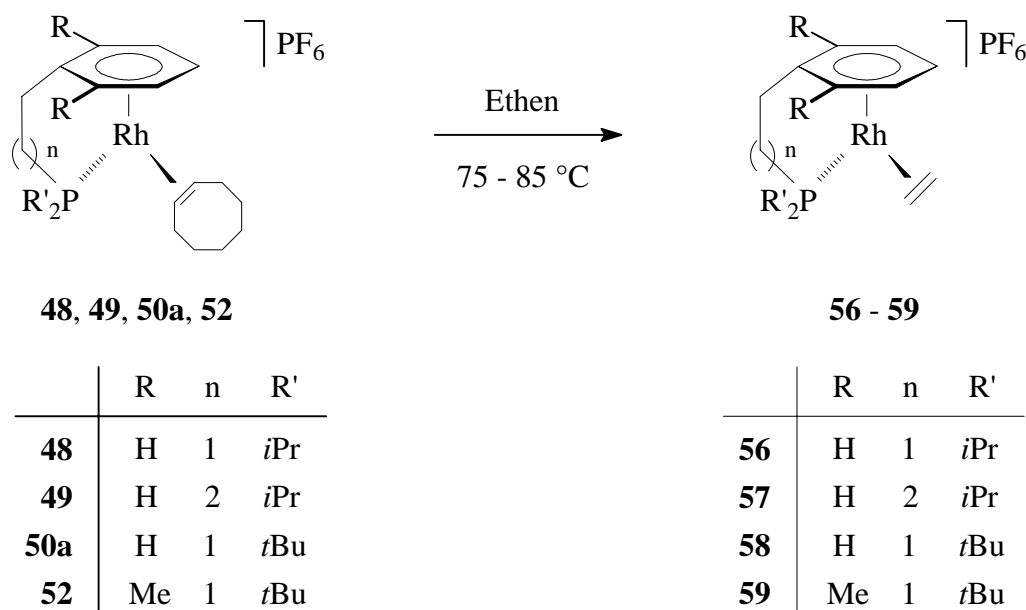
^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in CD_2Cl_2 ; ^[d] in D_6 -Aceton.

In der Tabelle 4-6 sind die Signale der Phosphanliganden von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{PF}_6$ [$n = 2$ (**53**), 3 (**54**)] und $[\{\eta^6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$ (**33b**), Me (**55**)] sowie ihre Rh-P- und P-P-Kopplungskonstanten gegenübergestellt. Anhand von P-H-NMR-Korrelationsspektren konnte die jeweils bei tieferem Feld auftretende Resonanz $\delta(\text{P}_A)$ dem chelatartig koordinierten Phosphan zugewiesen werden. Die Signale sind infolge von Rh-P- und P-P-Kopplungen zu Dubletts von Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanen $J(\text{RhP})$ liegen im Bereich zwischen 200 Hz und 234 Hz, während die Kopplungen zwischen den beiden nicht äquivalenten Phosphorkernen P_A und P_B 15 - 33 Hz betragen. Diese Größenordnungen der Werte für $J(\text{RhP})$ und $J(\text{PP})$ sind charakteristisch für Arenbis(phosphan)-Komplexe dieses Typs.^[9f,h-k]

Wie NMR-Studien der Verbindungen $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{PF}_6$ [$n = 2$ (**53**), 3 (**54**)] bei verschiedenen Temperaturen belegen, erfolgt bis 368 K keine Dissoziation des η^6 -koordinierten Ringliganden und damit auch kein Arenaaustausch. Ein derartiger Aren-Aren-Austauschprozeß konnte für die Komplexe $[\{\eta^6\text{-RC}_6\text{H}_4\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{RC}_6\text{H}_4\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{O}$; $\text{R} = \text{F}$, $\text{X} = \text{CH}_2$) nachgewiesen werden, nicht jedoch bei der zu **54** analogen Verbindung $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{BF}_4$.^[9f,g,i,k] Offensichtlich ist in diesem Komplex wie auch in **53** und **54** der Aromat sehr fest an das Rhodium gebunden und wird auch bei erhöhten Temperaturen nicht abgespalten. Durch den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen den stark elektronegativen Fluorsubstituenten am Ringliganden wird die Rhodium-Aren-Bindung deutlich labiler, und die Moleküldynamik ist im NMR-Spektrum oberhalb von 60 °C klar sichtbar. Im Falle des Komplexes mit den Phenoxy-substituierten Phosphanen läuft der Isomerisierungsprozeß sogar bereits bei 30 °C ab. Hier scheinen die Etherfunktionen der Liganden eine wichtige Rolle zu spielen, die ebenfalls an das Rhodium koordinieren können. Die Molekülfuktuation würde dann über die quadratisch-planare Zwischenstufe $[\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-O,P}\}_2]\text{BF}_4$ verlaufen, was zu einer Absenkung der Aktivierungsbarriere führen dürfte. Ein solcher Bis(ether)bis(phosphan)-Komplex, nämlich $[\text{Rh}\{\text{FcO}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-O,P}\}_2]\text{BF}_4$ ($\text{Fc} = \text{Ferrocenyl}$), konnte in Substanz isoliert,^[9h] das Dimer $[\text{Rh}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^4\text{-P,(O)}_2\text{,P}\}_2](\text{BF}_4)_2$ sogar strukturanalytisch charakterisiert werden.^[86]

4.4 Darstellung von Ethen-Komplexen des Typs $[\{\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56** - **59**) und von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$ (**60**)

Die selektive Substitution des Cyclooctenliganden in Komplexen des Typs $[\{\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ gelingt auch gegen Olefine wie Ethen oder Maleinsäureanhydrid ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$). Im Gegensatz zur Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**), die bereits bei Temperaturen zwischen $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur mit Ethen reagiert, sind bei den Komplexen mit den chelatartig koordinierten Phosphanen drastischere Reaktionsbedingungen notwendig. Eine vernünftige Umsatzrate der Edukte $[\{\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**48**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**50a**); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**52**)] erhält man erst bei einer Reaktionstemperatur von $75\text{ }^\circ\text{C}$. Zur Darstellung der Verbindung mit dem C_3 -verbrückten Phosphan $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**57**) muß die Lösung des Ausgangsmaterials in Dichlormethan unter Ethenatmosphäre sogar auf $85\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden. Da es sich in allen Fällen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, muß, damit ein vollständiger Umsatz der Edukte gewährleistet ist, das freigewordene, schwerflüchtige Cycloocten mehrfach aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß man die metallorganischen Verbindungen durch Zugabe von Ether ausfällt, sie von der Reaktionslösung, die das Cycloocten enthält, abtrennt, anschließend wieder löst und erneut mit Ethen umsetzt. Diese Synthesesequenz muß viermal wiederholt werden (Schema 4-4).



Schema 4-4 Darstellung von $[\{\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56** - **59**).

Die Komplexe **56** - **59** fallen in analysenreiner Form als luftstabile, hellgelbe (**56** und **57**) bzw. orangefarbene (**58** und **59**) Feststoffe an. Ihre Löslichkeit wie auch ihre Beständigkeit sind vergleichbar mit denen der Cycloocten-Ausgangsverbindungen **48**, **49**, **50a** und **52**. Die Dissoziation des Ringliganden in Donorsolventien wie Aceton oder THF wird nicht beobachtet.

Tabelle 4-7 Ausgewählte NMR-Daten von **56** - **59**.

	δ_p^a	$J(\text{RhP})^b$	$\delta_C(p\text{-C})^a$	$J(\text{PC})^b$	$J(\text{RhC})^b$	$\delta_H(p\text{-H})^a$
56 ^c	93.7	178.7	95.4	10.5	2.0	5.52
57 ^c	56.0	172.2	96.3	10.5	1.9	5.44
58a ^d	98.7	183.1	93.5	11.1	2.8	5.52
59 ^d	96.0	185.3	89.4	11.0	3.3	5.16

^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in CD_2Cl_2 ; ^[d] in $\text{D}_6\text{-Aceton}$.

Ein Vergleich der ³¹P-NMR-Daten von $[\{\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56** - **59**, Tabelle 4-7) mit denen der analogen Cycloocten-Komplexe **48**, **49**, **50a** und **52** (Tabelle 4-1) zeigt, daß die Phosphanresonanzen der Ethen-Verbindungen um 1.2 - 3.3 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Die Rh-P-Kopplungskonstanten sind durchwegs um 6.5 Hz kleiner als die gefundenen Werte in den ³¹P-NMR-Spektren von **48**, **49**, **50a** und **52**. Vermutlich sind diese Unterschiede auf den stärkeren π -Akzeptorcharakter des Ethen- gegenüber den Cyclooctenliganden zurückzuführen.

In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **56** - **59** beobachtet man verbreiterte Resonanzen für die olefinischen Wasserstoffatome. Im Falle der Komplexe **56**, **58** und **59** mit C_2 -verbrückten Phosphanliganden sind die *exo*- und *endo*-ständigen Protonen des Olefins bei 290 K nahezu äquivalent, so daß man nur ein verbreitertes Signal bei $\delta = 2.94$ (**56**) bzw. bei etwa 3.23 ppm (**58** und **59**) findet. Dagegen erzeugen die Wasserstoffatome des Ethenliganden von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**57**) bei Raumtemperatur zwei verbreiterte Resonanzen bei $\delta = 3.28$ und 2.45 mit einer relativen Intensität von 1:1. Ein vergleichbares Teilspektrum für die olefinischen Protonen von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56**), also die Entstehung zweier neuer Signale für die *exo*- und *endo*-Wasserstoffatome, erhält man erst beim Abkühlen der NMR-Probe auf 260 K (Abbildung 4-3). Dabei wird die bei höherem Feld auftretende

Resonanz der *endo*-ständigen Protonen durch die Signale der Brückenmethylenwasserstoffatome teilweise verdeckt. Durch die weitere Absenkung der Meßtemperatur werden die beiden Resonanzen zunehmend schärfer. Bei 230 K ist das Signal der *exo*-Protonen soweit aufgelöst, daß sein kompliziertes Aufspaltungsmuster gut erkennbar ist.

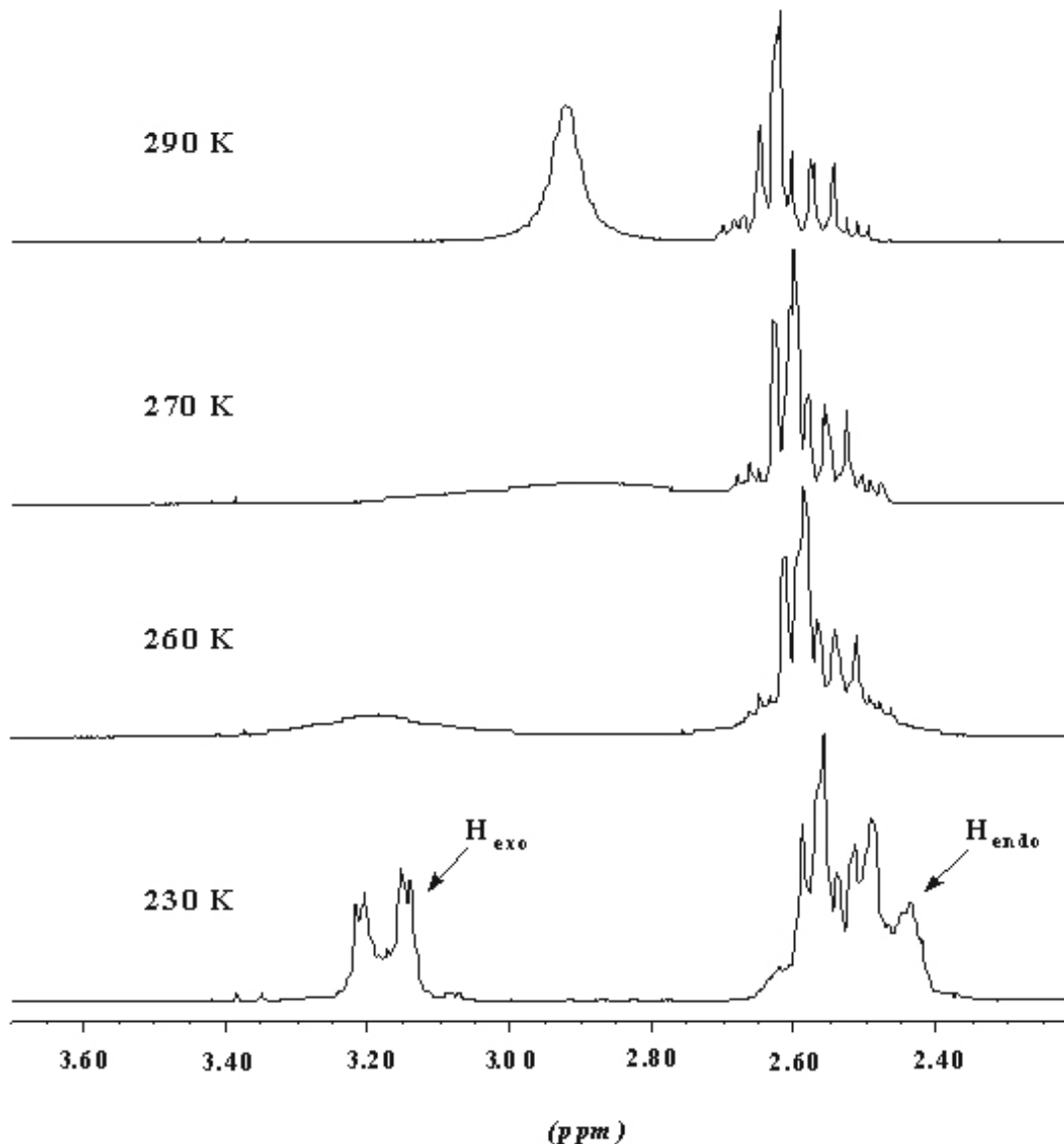
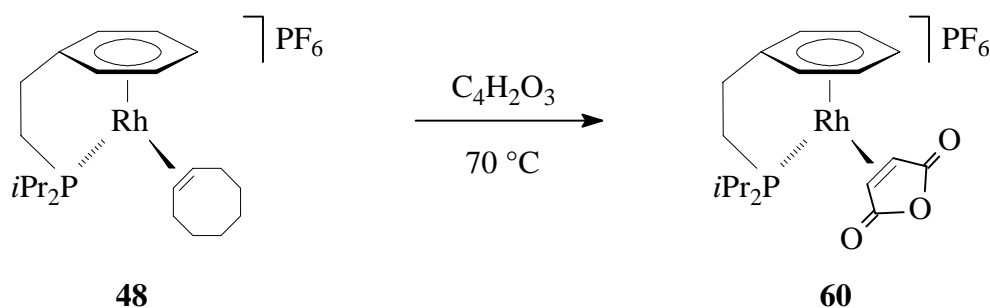


Abbildung 4-3 Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums im Bereich der Ethensignale von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56**).

Das in den ¹H-NMR-Spektren beobachtete, dynamische Verhalten der Verbindungen **56** - **59** in Lösung ist sehr wahrscheinlich auf die Rotation des Ethenliganden um die Olefin-Rhodium-Bindungsachse zurückzuführen. Eine derartige Molekülfuktuation wurde bereits bei vergleichbaren Ethenrhodium(I)-Komplexen mit Halbsandwichstruktur nachgewiesen.^[5c,8a,b] Die Tatsache, daß die olefinischen Protonen der Verbindungen **56**, **58** und **59** bei Raumtemperatur

nahezu äquivalent sind und damit nur **ein** verbreitertes Signal im NMR-Spektrum erzeugen, spricht dafür, daß das Olefin in diesen Komplexen im Rahmen der NMR-Zeitskala schnell rotieren kann. In der Verbindung **57** mit dem C₃-verbrückten Phosphanliganden ist die Rotation des Ethenliganden bereits bei 290 K deutlich verlangsamt, und man beobachtet zwei unterschiedliche Resonanzen für die *exo*- und *endo*-ständigen Protonen. Verantwortlich für die gehinderte Rotation ist vermutlich die erhöhte sterische Wechselwirkung des Ethenliganden mit dem Aren in $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**57**). Wie die Strukturuntersuchungen von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [$n = 2$ (**48**), 3 (**49**)] und von **57** gezeigt haben, ist der Aromat in den Komplexen mit den C₃-verbrückten Phosphanliganden symmetrischer an das Rhodium gebunden und rückt somit räumlich näher an das Olefin als das Aren in der Verbindung **48** mit C₂-Brücke. Letzteres ist wie bereits erwähnt infolge der etwas zu kurzen Ethylenbrücke in Richtung des Phosphanfragments $[\text{P}i\text{Pr}_2]$ abgekippt. Dementsprechend geringer sollte die sterische Wechselwirkung des Ringliganden mit dem Olefin sein. Das verschiedene dynamische Verhalten der Komplexe $[\{\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56** - **59**) läßt sich also plausibel mit der durch die Alkylbrücke erzwungenen unterschiedlichen Koordination des Ringliganden erklären.

Die Substitution des Cyclooctenliganden in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) gegen Maleinsäureanhydrid gelingt ebenfalls erst bei höheren Reaktionstemperaturen (70 °C). Auch in diesem Fall muß das abgespaltene Olefin durch mehrmalige Isolierung des Gemisches aus $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$ (**60**) und Edukt **48** entfernt werden, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man **60** in Form eines luftstabilen, hellgelben Feststoffs (Schema 4-5).



Schema 4-5 Synthese von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$.

Die Verbindung **60**, deren Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist, zersetzt sich in Substanz bei 186 °C. Sie löst sich gut in Dichlormethan, Aceton oder Nitromethan und ist unlöslich in Pentan oder Ether. Die ermittelte Äquivalentleitfähigkeit von $\Lambda_M = 74 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ belegt das Vorliegen eines 1:1-Elektrolyten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **60** beobachtet man das Signal für den Phosphorkern des Phosphanliganden bei $\delta = 102.5$. Es ist um fast 9 ppm im Vergleich zu der Resonanz von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56**) tieffeldverschoben. Die Rh-P-Kopplungskonstante beträgt $J(\text{RhP}) = 150.4 \text{ Hz}$ und ist damit um etwa 28 Hz kleiner als die des Ethen-Komplexes **56**. Diese Werte stehen im Einklang mit der beim Vergleich der NMR-Daten der Cycloocten-Verbindungen **48**, **49**, **50a** und **52** mit denen der jeweiligen Ethenanaloga **56** - **59** bereits vermuteten Tendenz, daß elektronenärmere Olefine wie Maleinsäureanhydrid infolge ihres höheren π -Akzeptorcharakters den Phosphorkern stärker entschirmen und gleichzeitig den Wert der Rh-P-Kopplungskonstante verringern.

4.5 Kristallstrukturanalyse von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**57**)

Um Informationen über die Struktur von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**57**) im Festkörper zu erhalten, wurde der Ethen-Komplex von *K. Ilg* röntgenographisch untersucht. Geeignete, gelbe Einkristalle bilden sich bei langsamer Diffusion von Ether in eine gesättigte Lösung von **57** in Aceton bei Raumtemperatur. Die Molekülstruktur des Kations ist in der Abbildung 4-4 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4-8 und 4-9 aufgeführt.

Verbindung **57** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 8.7487(17) \text{ \AA}$, $b = 17.578(4) \text{ \AA}$, $c = 13.270(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92.91(3)^\circ$, $V = 2038.1(7) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.669 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Der Ethenligand ist fehlgeordnet, d. h. alternative Positionen für die Atome C(10) und C(11) konnten gefunden und anisotrop verfeinert werden. Es ergaben sich Besetzungsfaktoren von C(20,21) : C'(20,21) im Verhältnis 84 : 16. Aus diesem Grund können die von der Etheneinheit abhängigen Strukturdaten nicht diskutiert werden.

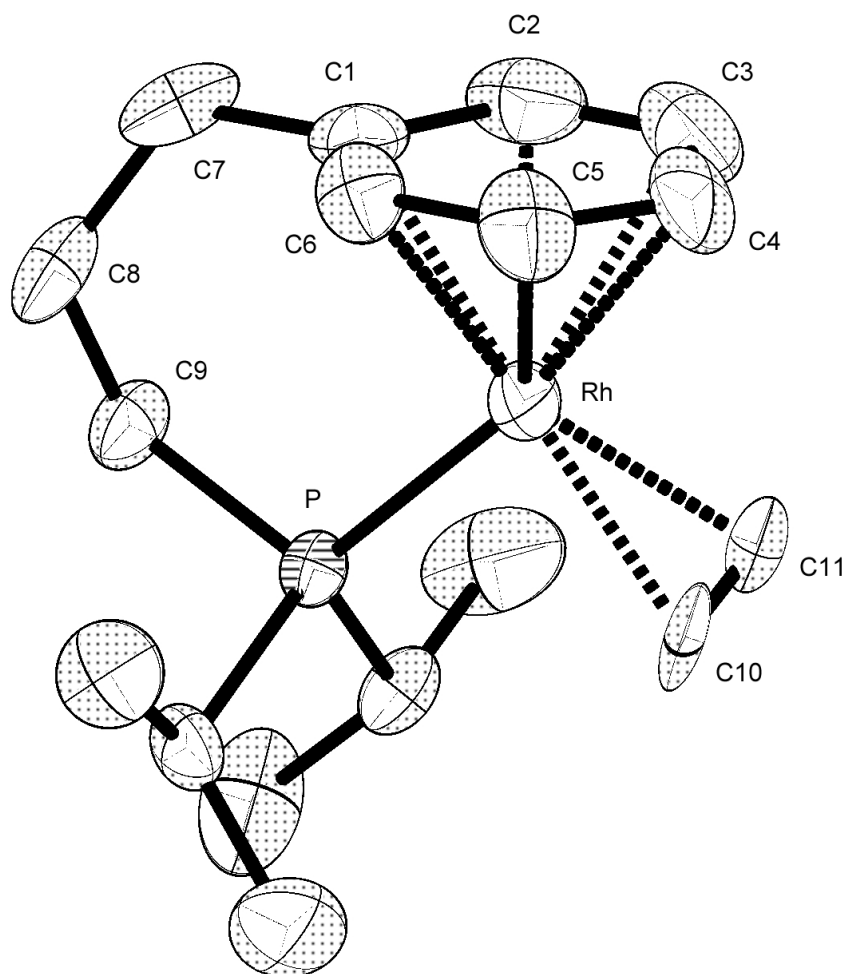


Abbildung 4-4 Molekülstruktur des Kations von **57** im Kristall.

Tabelle 4-8 Ausgewählte Bindungsabstände von **57** (in Å).

Rh-P	2.2515(16)	Rh-C(4)	2.268(6)
Rh-C(1)	2.266(6)	Rh-C(5)	2.304(6)
Rh-C(2)	2.304(7)	Rh-C(6)	2.311(6)
Rh-C(3)	2.296(7)		

Tabelle 4-9 Ausgewählte Bindungswinkel von **57** (in °).

Rh-P-C(9)	111.5(2)	C(9)-C(8)-C(7)	114.1(6)
P-C(9)-C(8)	118.0(4)	C(8)-C(7)-C(1)	115.1(5)

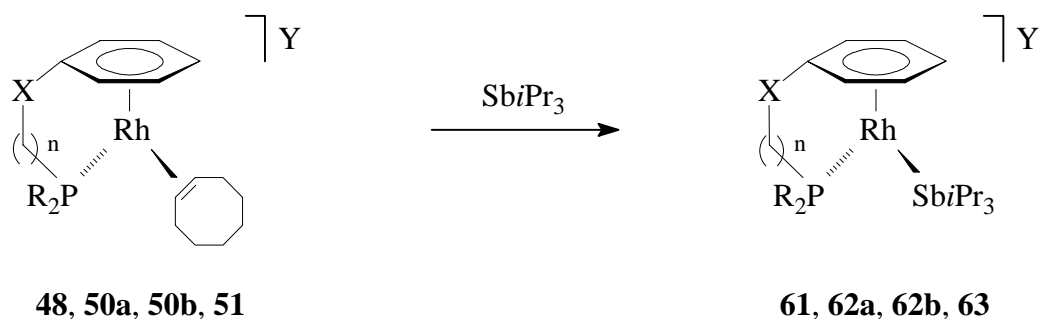
Das Molekül weist einen durch den Aromaten, dem Phosphorkern des Phosphanliganden und dem Olefin um das Rhodium aufgespannten „Klavierstuhl“-artigen Koordinationspolyeder auf. Das Aren ist symmetrisch an das Zentralatom koordiniert. Es ist jedoch nicht planar, sondern liegt in einer *inversen* Boot-Konformation vor. Die Abstände zwischen dem Metallatom und den Ringkohlenstoffatomen sind jeweils um etwa 0.03 Å kürzer als in dem analogen Cycloocten-Komplex $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**). Die vier Winkel zwischen dem Chelatliganden und dem Übergangsmetall Rh-P-C(9), P-C(9)-C(8), C(9)-C(8)-C(7) und C(8)-C(7)-C(1) sind nahezu identisch mit denen in **49**. Die Rh-P-Bindungslänge ist mit 2.2516(16) Å nur unwesentlich kürzer als der entsprechende Abstand in der Verbindung **49** [2.2646(10) Å]. Die gute Übereinstimmung der Bindungsabstände und -winkel des chelatartig gebundenen Phosphanliganden in dem Komplex $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**57**) und der Verbindung **49** sprechen dafür, daß dessen Koordinationsweise am Rhodium im Wesentlichen nur von der Kettenlänge der Alkylbrücke sowie von den beiden anderen Substituenten am Phosphoratom beeinflusst wird und weitaus weniger vom gegenüberliegenden Liganden, dem Alken oder auch dem Phosphan in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**).

4.6 Darstellung von Stibankomplexen des Typs $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**61**, **62a**, **63**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**62b**)

Die Umsetzungen der Verbindungen $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [X = CH₂, n = 1, R = *i*Pr (**48**); X = CH₂, n = 1, R = *t*Bu (**50a**); X = O, n = 2, R = *t*Bu (**51**)] und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**50b**) mit SbiPr₃ sollten weitere Erkenntnisse über die Reaktivität derartiger Rhodium(I)-Halbsandwichkomplexe liefern. Zum einen war es interessant zu untersuchen, ob auch mit diesem Substrat die selektive Substitution des Olefins möglich ist. Zum anderen sollte anhand der gewählten Cycloocten-Verbindungen überprüft werden, inwieweit die Reste am Phosphan (*i*Pr vs. *t*Bu), das Gegenion (PF₆ vs. CF₃SO₃), die Kettenlänge (C₂ vs. C₂O) bzw. die elektronischen Eigenschaften des Aromaten (C₆H₅CH₂ vs. C₆H₅O) den Verlauf dieser Reaktionen beeinflussen.

Die Komplexe **48**, **50a**, **50b** und **51** reagieren bereits bei Raumtemperatur mit dem Stiban SbiPr₃. Im Falle der Verbindungen $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [X = CH₂, n = 1, R = *i*Pr

(**48**); X = CH₂, n = 1, R = *t*Bu (**50a**)] und [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(C₈H₁₄)]CF₃SO₃ (**50b**) benötigt man einen ca. 8-fachen Überschuß an Sb*i*Pr₃, um einen vollständigen Umsatz der Edukte zu erreichen, während bei der Reaktion von [(η⁶-C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(C₈H₁₄)]PF₆ (**51**) ca. 1.2 Äquivalente des Stibans ausreichen und die Reaktionsdauer mit 10 min wesentlich kürzer ist (zum Vergleich: 8 h bei **48**, **50a** und **50b**). Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man die Komplexe [{η⁶-C₆H₅X(CH₂)_nPR₂-κ-*P*}Rh(Sb*i*Pr₃)]PF₆ [X = CH₂, n = 1, R = *i*Pr (**61**); X = CH₂, n = 1, R = *t*Bu (**62a**)] und [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(C₈H₁₄)]CF₃SO₃ (**62b**) als hellrote (**61**) bzw. hellbraune Feststoffe (**62a** und **62b**) und [(η⁶-C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(Sb*i*Pr₃)]PF₆ (**63**) in Form eines grüngelben Feststoffs (Schema 4-6).



	X	n	R	Y
48	CH ₂	1	<i>i</i> Pr	PF ₆
50a	CH ₂	1	<i>t</i> Bu	PF ₆
50b	CH ₂	1	<i>t</i> Bu	CF ₃ SO ₃
51	O	2	<i>t</i> Bu	PF ₆

	X	n	R	Y
61	CH ₂	1	<i>i</i> Pr	PF ₆
62a	CH ₂	1	<i>t</i> Bu	PF ₆
62b	CH ₂	1	<i>t</i> Bu	CF ₃ SO ₃
63	O	2	<i>t</i> Bu	PF ₆

Schema 4-6 Synthese von Stibankomplexen des Typs [{η⁶-C₆H₅X(CH₂)_nPR₂-κ-*P*}Rh(Sb*i*Pr₃)]PF₆ und [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(Sb*i*Pr₃)]CF₃SO₃.

Die Zusammensetzung der luftstabilen Komplexe **61** - **63** ist elementaranalytisch gesichert. Die Zersetzungspunkte liegen zwischen 114 °C (**61**) und 123 °C (**62a**). Die Stibanverbindungen lösen sich gut in polaren Solventien wie Aceton, kaum dagegen in Pentan oder Ether. Ihr ionischer Charakter spiegelt sich in den gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten von Λ_M = 64 - 76 cm² · Ω⁻¹ · mol⁻¹ wider.

Tabelle 4-10 Ausgewählte NMR-Daten von **61** - **63**.

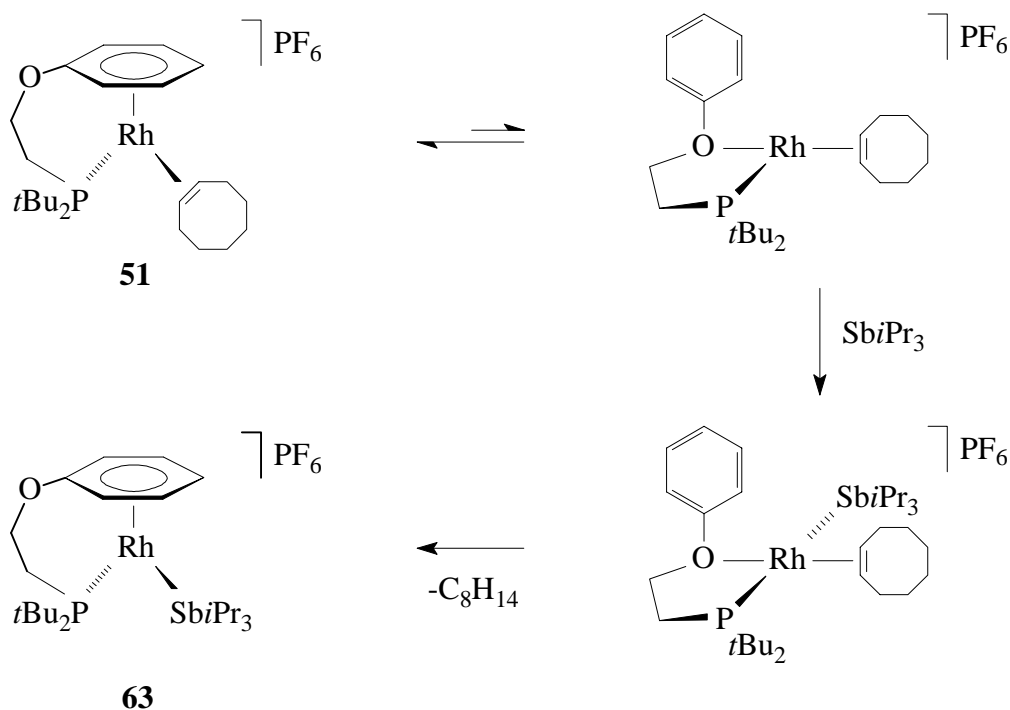
	δ_P^a	$J(\text{RhP})^b$	$\delta_C(p\text{-C})^a$	$J(\text{PC})^b$	$J(\text{RhC})^b$	$\delta_H(p\text{-H})^a$
61 ^c	99.8	180.9	88.4	9.2	2.0	5.74
62a ^c	116.9	188.2	86.4	9.7	2.0	5.58
62b ^c	116.5	188.2	86.5	9.5	1.9	5.59
63 ^c	68.7	189.6	82.8	9.5	1.9	5.41

^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in CD_2Cl_2 .

In der Tabelle 4-10 sind die chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale des chelatartig gebundenen Phosphanliganden von **61** - **63** aufgeführt. Die Rh-P-Kopplungskonstante der Resonanz von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{Sb}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**61**) ist um etwa 8 Hz kleiner als die der Komplexe **62a**, **62b** und **63** mit *t*Bu-Substituenten am Phosphoratom. Weiterhin sind in der Tabelle noch die NMR-Daten der *para*-ständigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Ringliganden als Belege für die η^6 -Koordination des Aromaten angegeben. Für den Stibanliganden beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum ein Septett bei $\delta = 2.15 - 2.33$ (SbCHCH_3) sowie ein Dublett bei $\delta = 1.30 - 1.38$ (SbCHCH_3). Die Kopplungskonstante $J(\text{HH})$ beträgt stets 7.3 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die zugehörige Resonanz der Methylkohlenstoffatome bei $\delta = 21.6$, während das Signal der Methin-C-Atome zwischen $\delta = 18.2$ (**61**) und 23.7 (**63**) auftritt.

Die Reaktionen der Cycloocten-Komplexe **48**, **50a**, **50b** und **51** mit $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ haben gezeigt, daß das Stiban in der Lage ist, bereits bei milden Bedingungen das Olefin zu verdrängen. Bemerkenswert aber ist der Reaktivitätsunterschied von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**) im Vergleich zu $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = i\text{Pr}$ (**48**); $\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**50a**)] und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{-CF}_3\text{SO}_3$ (**50b**). Während **51** innerhalb weniger Minuten bereits mit einer nahezu äquimolaren Menge $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ vollständig reagiert, sind bei den Umsetzungen von **48**, **50a** und **50b** ein mehrfacher Überschuß Stiban und mehrstündige Reaktionszeiten erforderlich. Offensichtlich spielt, wie schon beim dynamischen Verhalten^[9f,g,i,k] von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{BF}_4$ (siehe Abschnitt 4.3) erläutert, auch hier die Etherfunktion

des Phosphanliganden eine entscheidende Rolle. Es ist denkbar, daß sie an das Zentralatom koordinieren kann und somit die Dissoziation des Ringliganden erleichtert. Auf diese Weise würde kurzzeitig die 14-Elektronen-Spezies $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2-(\text{O},\text{P})\}]\text{PF}_6$ entstehen, die möglicherweise sogar im Gleichgewicht mit der Arenverbindung **51** vorliegt, und die sehr leicht von einem Stibanzmolekül angegriffen werden sollte. Die anschließende Abspaltung des Olefins sowie der Etherfunktion des Phosphanliganden bei gleichzeitiger Wiederanlagerung des Aromaten würde dann den $\text{Sb}i\text{Pr}_3$ -Komplex **63** ergeben (Schema 4-7). Die Etherfunktion wäre demnach eine Art *interner Katalysator*, der die Aktivierungsbarriere für die Dissoziation des Ringliganden herabsenkt und somit die Reaktivität des Komplexes erhöht.



Schema 4-7 Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**) mit $\text{Sb}i\text{Pr}_3$.

4.7 Versuche zur Darstellung von Vinylidenkomplexen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}R_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR}')]\text{PF}_6$

Wie im Kapitel 1.4 beschrieben worden ist, reagieren Arenkomplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ sehr unselektiv mit Alkinen. Die Produktgemische resultieren

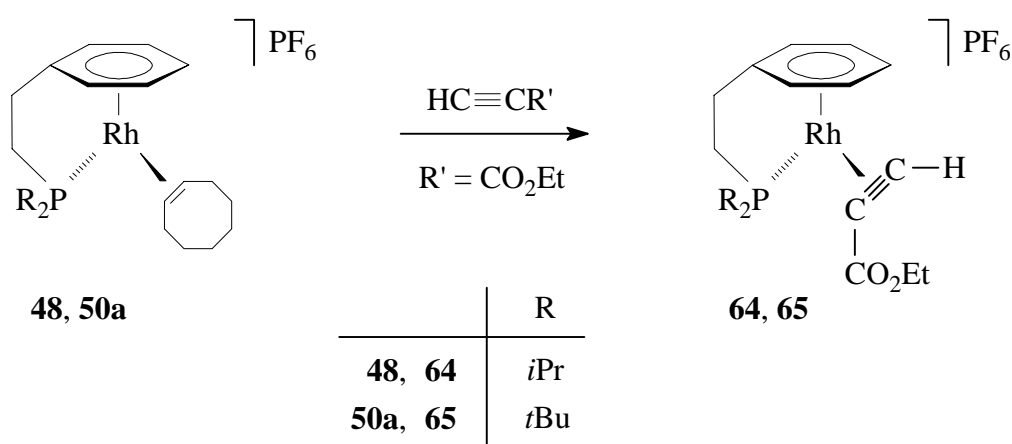
vermutlich daher, daß bei den Umsetzungen nicht nur, wie erwünscht, das Alken, sondern auch der Aromat abgespalten wird und somit mehr als ein Molekül Alkin an das Rhodiumatom koordinieren kann. Die bisherigen Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ mit den chelatartig gebundenen Phosphanliganden haben gezeigt, daß die Aren-Metall-Bindung in diesen Komplexen wesentlich stabiler ist als in den oben erwähnten offenen Systemen und somit der Ringligand nicht so leicht dissoziiert. Dies gab Anlaß zur Hoffnung, daß das Olefin in den Verbindungen $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ gezielt gegen 1-Alkine $\text{HC}\equiv\text{CR}'$ ausgetauscht werden kann und damit möglicherweise Alkin- oder auch die dazu isomeren Vinylidenkomplexe $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR}')]\text{PF}_6$ entstehen.

Entgegen den Erwartungen bilden sich jedoch bei den Reaktionen von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = i\text{Pr}$ (**48**); $\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**50a**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**51**)] mit 3.3-Dimethyl-1-butin jeweils komplexe Produktgemische. Deren NMR-Spektren enthalten auch keinen eindeutigen Hinweis, der für die Entstehung einer Alkinverbindung spricht.

Im Unterschied zu 3.3-Dimethyl-1-butin erhält man bei der Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) mit Phenylacetylen ein definiertes metallorganisches Produkt, bei dem es sich laut NMR-Spektren, wie noch gezeigt werden wird, sehr wahrscheinlich um den Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ handelt. Dafür spricht insbesondere ein Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.50$, das infolge einer Rh-H-Kopplung zu einem Dublett [$J(\text{RhH}) = 3.7$ Hz] aufspaltet und vermutlich dem Methinproton des Alkinliganden zuzuordnen ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erzeugt der Phosphorkern des Phosphanliganden ein Dublett bei $\delta = 103.3$ mit $J(\text{RhP}) = 178.0$ Hz. Bei der Reaktion entstehen allerdings auch größere Mengen von Polyphenylacetylen^[87], die nicht von dem Alkinkomplex abgetrennt werden können.

Zumindest zum Teil erfolgreicher waren die Umsetzungen von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = i\text{Pr}$ (**48**); $\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**50a**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**51**)] mit Propiolsäureethylester. Während es bei der Reaktion dieses Alkins mit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**) sofort zur vollständigen Zersetzung kommt, bildet sich bei der Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**) mit

Propiolsäureethylester eine Arenverbindung, bei der es sich vermutlich um den Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{-Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ handelt. Seine Isolierung ist jedoch nicht möglich, da er sich bereits während der Reaktion zersetzt. Stabile Alkinkomplexe erhält man dagegen bei den Reaktionen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{-Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**48**), $t\text{Bu}$ (**50a**)] mit $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$. Dabei erfolgt in beiden Fällen innerhalb von 12 h eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Gelb nach Rot. Durch Zugabe von Ether fällt ein gelber Feststoff aus, der ausschließlich aus dem jeweiligen Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{-Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**64**), $t\text{Bu}$ (**65**)] besteht (Schema 4-8).



Schema 4-8 Synthese der Alkinkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{-Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$.

Die Komplexe **64** und **65**, deren Zusammensetzung durch eine korrekte CH-Analyse belegt ist, beginnen sich ab 125 °C (**64**) bzw. 136 °C (**65**) zu zersetzen. Sie können in Substanz unter Schutzgasatmosphäre unbegrenzt aufbewahrt werden. In Lösung erfolgt hingegen die allmähliche Zersetzung der Verbindungen, wobei der Alkinkomplex **65** etwas beständiger ist, was vermutlich auf die im Vergleich zu **64** größere sterische Abschirmung des Zentralatoms durch die $t\text{Bu}$ -Substituenten am Phosphanliganden zurückzuführen ist.

Im IR-Spektrum von **64** bzw. **65** beobachtet man zwei Banden bei 3079 und 1808 cm^{-1} (**64**) bzw. 3042 und 1811 cm^{-1} (**65**) für die $\equiv\text{CH}$ - und die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen sowie eine weitere Bande bei jeweils 1700 cm^{-1} für die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung der Estergruppe. Anhand der Lage der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande des koordinierten Alkins im Vergleich zu der des freien läßt sich eine grobe Abschätzung der Bindungsverhältnisse zwischen dem Alkinliganden und dem Rhodiumatom treffen.^[88] Das Ausmaß der Verschiebung von $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ zu niedrigeren

Wellenzahlen im IR-Spektrum des Alkincomplexes ist umso größer, je stärker die Rückbindung des Metall-d-Orbitals in das π^* -Orbital des Alkins. Die Grenzstruktur **A**, der eine starke π -Donor- und eine schwache π -Akzeptor-Wechselwirkung zugrunde liegt, dominiert eher bei Metallen in hohen Oxidationsstufen mit unbesetzten d-Orbitalen. In diesem Fall ist ein kurzer C≡C-Abstand und eine geringe Abweichung des Alkins von der Linearität zu erwarten sowie eine Frequenzabsenkung um 100 - 200 cm^{-1} .^[89] Bei elektronenreichen Metallzentren gewinnt hingegen die Rückbindung vom Metall-HOMO in das antibindende π^* -Orbital des Alkins zunehmend an Bedeutung. Die Bindungsverhältnisse werden hier besser durch die mesomere Grenzformel eines Metallacyclopropens **B** beschrieben, dessen C≡C-Valenzschwingungsbande um etwa 500 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen auftreten sollte.^[90] Die Koordination des Alkinliganden in den Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ [R = *i*Pr (**64**), *t*Bu (**65**)] führt zu einer Verschiebung von $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ um ca. 300 cm^{-1} . Demnach sollte in **64** und **65** die Bindungssituation zwischen den Extrema **A** und **B** liegen.

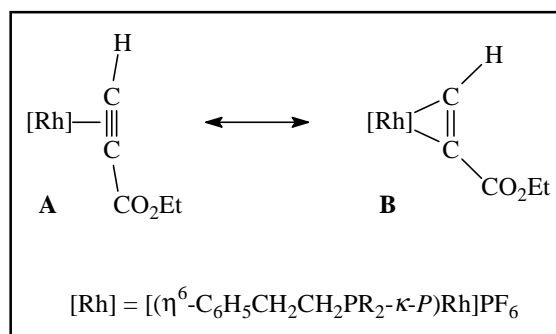


Abbildung 4-5

Tabelle 4-11 Ausgewählte NMR-Daten von **64** und **65**.

	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$	$J(\text{RhP})^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}(\text{p-C})^{\text{a}}$	$J(\text{PC})^{\text{b}}$	$J(\text{RhC})^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}(\text{p-H})^{\text{a}}$
64 ^c	95.9	170.0	101.8	11.5	-	5.86
65 ^c	109.5	176.6	100.7	11.4	-	5.61

^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in CD_2Cl_2 .

In der Tabelle 4-11 sind charakteristische NMR-Daten für den chelatartig gebundenen Phosphanliganden der Komplexe **64** und **65** aufgeführt. Das Methinproton des Alkinliganden ergibt im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 5.97$ (**64**) bzw. 6.07 (**65**), das infolge einer Rh-H-Kopplung von jeweils 3.5 Hz zu einem Dublett aufgespalten ist. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der C≡C-Bindung beobachtet man bei $\delta = 82.0$ und 73.5 (**64**) bzw. 81.1 und 72.5 (**65**). Sie werden durch Rh-C- (15.3 und 17.2 Hz) und P-C-Kopplungen (3.8 und 4.8 Hz) jeweils zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten.

Nach der gelungenen Darstellung der Alkinrhodium-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ [R = *i*Pr (**64**), *t*Bu (**65**)] war es nahe liegend zu untersuchen, ob diese in die entsprechenden, isomeren Vinylidenverbindungen überführt werden können. Dies wurde zunächst auf thermischem Wege versucht. Dabei erfolgt in beiden Fällen eine allmähliche Farbänderung der Lösungen von Gelb nach Orangerot. Es entstehen jedoch komplexe Produktgemische, deren Zusammensetzung sich mit zunehmender Reaktionsdauer nicht vereinfacht. Photochemisch ist die Isomerisierung ebenfalls nicht möglich. Laut NMR-spektroskopischer Kontrollen findet auch nach mehrstündigem Bestrahlen keine Reaktion der Edukte **64** und **65** statt.

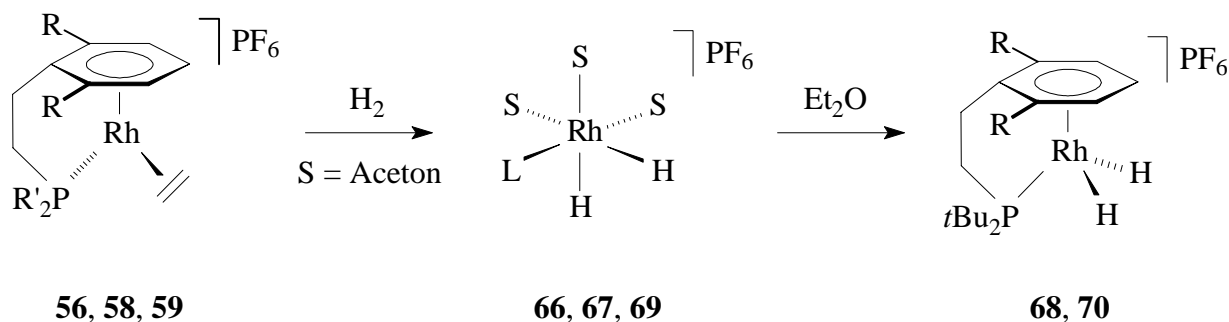
Offensichtlich sind die Vinylidenkomplexe $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ (R = *i*Pr, *t*Bu) nicht direkt aus den entsprechenden Alkinverbindungen zugänglich. Dafür verantwortlich könnten zum einen die elektronischen Eigenschaften des Propiolsäureethylesters sein. Es ist bekannt, daß die Umlagerungstendenz elektronenarmer Alkine deutlich kleiner ist als die von elektronenreichen wie Phenylacetylen.^[91] Zum anderen ist es aber auch möglich, daß, wie bei den strukturell vergleichbaren Cyclopentadienyl-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$, auch bei den Alkin-Komplexen des Typs $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CR}')]\text{PF}_6$ generell kein energetisch günstiger Reaktionspfad für die Isomerisierung Alkin-Vinyliden existiert. Die zu den oben erwähnten *PiPr*₃-Verbindungen isomeren Vinylidenkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ können nur ausgehend von den meist *in situ* erzeugten Alkynyl(hydrido)-Verbindungen $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ durch Umsetzung mit NaC_5H_5 dargestellt werden.^[23b,d,f,24]

4.8 Synthese der Di(hydrido)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**66**, **67**, **69**) und $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**68**, **70**)

Wie bereits erwähnt, reagiert der Ethen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) in Aceton mit Wasserstoff zu der Tris(aceton)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**). Diese kann anschließend durch Umsetzung mit einem Überschuß Benzol in den Arenkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) überführt werden (siehe Kapitel 1.3). Aufgrund der Tatsache, daß der Aromat in den Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$, bedingt durch die chelatartige Koordination des Phosphanliganden, wesentlich fester an das Metall gebunden ist als in den oben genannten *PiPr*₃-Komplexen, schien es denkbar, daß diese

Verbindungen mit Wasserstoff direkt zu den Komplexen $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ reagieren.

Es zeigt sich jedoch, daß die Verbindungen $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**56**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**58**); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**59**)] mit H_2 in nicht nucleophilen Lösungsmitteln wie Dichlormethan nicht oder nur unter Zersetzung reagieren, während in Aceton wiederum die Solvens-Verbindungen $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**66**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**67**); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**69**)] entstehen (Schema 4-9). Allerdings erfolgt die Hydrierung des Olefins in **56**, **58** und **59** wesentlich langsamer als bei dem Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**), so daß für einen vollständigen Umsatz der Edukte eine Reaktionszeit von etwa 12 h erforderlich ist.



	R	R'		L		R	R'
56	H	<i>i</i> Pr	66	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2$	68	H	<i>t</i> Bu
58	H	<i>t</i> Bu	67	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$	70	Me	<i>t</i> Bu
59	Me	<i>t</i> Bu	69	$2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$			

Schema 4-9 Darstellung der Di(hydrido)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{L})]\text{PF}_6$ und $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$.

Die Verbindungen $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{L})]\text{PF}_6$ (**66**, **67**, **69**) sind in Aceton unter H_2 -Atmosphäre längere Zeit haltbar. Ersetzt man jedoch die Wasserstoff- durch eine Argonatmosphäre, so zersetzen sich **66** und **67** innerhalb weniger Stunden. Der Komplex $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**69**) ist in Abwesenheit von H_2 ebenfalls nicht stabil, allerdings entsteht in diesem Fall eine neue definierte Verbindung, die im Abschnitt 4.10 näher beschrieben werden wird.

Charakteristisch für die Solvens-Komplexe **66**, **67** und **69** sind die Rh-H-Schwingungsbanden im IR-Spektrum bei 2125 cm⁻¹ (**66**), 2143 cm⁻¹ (**67**) sowie 2127 und 2067 cm⁻¹ (**69**). Das Signal der Hydridoliganden beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum bei ca. $\delta = -23.2$. Es ist infolge von jeweils gleich großen Rh-H- und P-H-Kopplungen [28.6 Hz (**66**) bzw. 27.9 Hz (**67**) und (**69**)] zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Die Resonanz der Hydridoliganden von **67** ist aber erst bei einer Meßtemperatur von 263 K aufgelöst. Bei Raumtemperatur ist das Signal wahrscheinlich aufgrund einer ungeklärten Moleküldynamik verbreitert. Die chemische Verschiebung des Phosphorkerns des Phosphanliganden in **66**, **67** und **69** liegt zwischen $\delta = 80.8$ und 92.1 (siehe Tabelle 4-12). Die Rh-P-Kopplungskonstante beträgt 162.8 (**66**) bzw. 165.7 Hz (**67** und **69**).

Tabelle 4-12 Ausgewählte NMR-Daten von [Rh(H)₂(O=CMe₂)₃(2.6-R₂C₆H₃CH₂-CH₂PR'₂- κ -P)]PF₆ (**66**, **67**, **69**) und [(η^6 -2.6-R₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)Rh(H)₂]PF₆ (**68**, **70**).

	δ_P^a	$J(\text{RhP})^b$	$\delta_C(p\text{-C})^a$	$J(\text{PC})^b$	$J(\text{RhC})^b$	$\delta_H(p\text{-H})^a$
66 ^c	80.8	162.8	126.9	-	-	7.34 – 7.11
67 ^c	94.4	165.7	126.8	-	-	7.32 - 7.17
68 ^d	133.1	155.1	96.9	7.8	-	6.42
69 ^c	92.1	165.7	126.8	-	-	6.99
70 ^d	130.6	152.6	93.4	6.7	1.9	6.21

^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in D₆-Aceton; ^[d] in CD₂Cl₂.

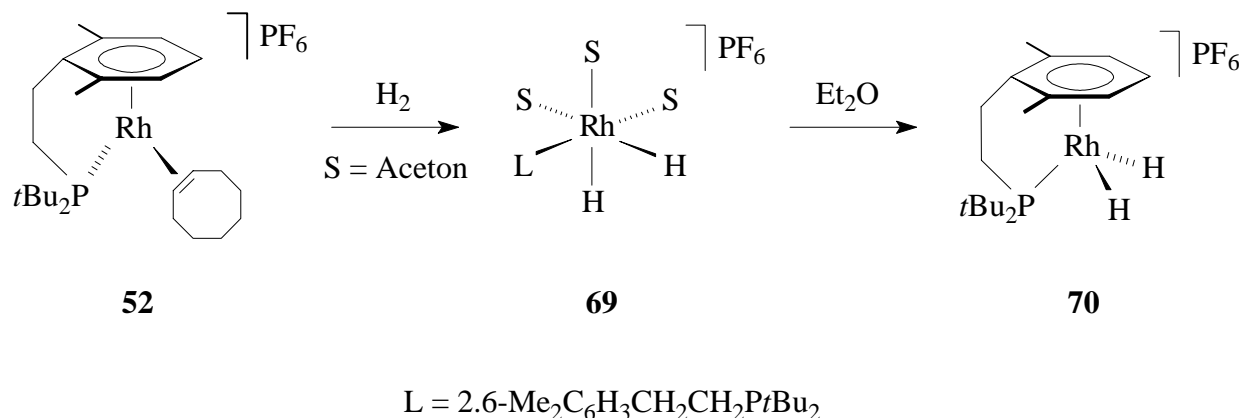
Beim Versuch, den Tris(aceton)-Komplex **66** aus der Lösung durch Zugabe von unpolaren Solventien wie Pentan oder Ether auszufällen, kommt es zur vollständigen Zersetzung. Dagegen isoliert man bei gleicher Vorgehensweise aus den Reaktionslösungen von **67** bzw. **69** hellbraune, kurzzeitig luftstabile Feststoffe. Wie die NMR-Spektren der Feststoffe belegen, handelt es sich dabei jedoch nicht um die Solvens-Verbindungen **67** und **69**, sondern um die Arenkomplexe [(η^6 -2.6-R₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)Rh(H)₂]PF₆ [R = H (**68**), Me (**70**)]. Offensichtlich sind die Verbindungen **66**, **67** und **69** nur in Acetonlösungen stabil. Bei Zugabe eines unpolaren Solvens erfolgt die Verdrängung der labil gebundenen Acetonmoleküle durch den Aromaten des Phosphanliganden, und es entstehen die Komplexe **68** und **70**. Löst man diese wieder in Aceton, so bilden sich in der Tat die Tris(aceton)-Verbindungen **67** und **69** zurück. Der Arenkomplex

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ ist unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil, was möglicherweise auf eine unzureichende Abschirmung des Zentralatoms durch die *i*Pr-Substituenten des Phosphanliganden zurückzuführen ist.

Die Komplexe $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ [R = H (**68**), Me (**70**)], deren Zusammensetzung elementaranalytisch belegt ist, beginnen sich ab 55 °C (**68**) bzw. 67 °C (**70**) zu zersetzen. In Substanz können sie unbegrenzt bei tiefen Temperaturen unter Argonatmosphäre aufbewahrt werden, während in Dichlormethan oder Nitromethan innerhalb mehrerer Stunden vollständige Zersetzung eintritt. Wie aus Tabelle 4-12 ersichtlich ist, ist die ^{31}P -NMR-Resonanz der Verbindungen $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ [R = H (**68**), Me (**70**)] mit chelatartig gebundenen Phosphanliganden um etwa 40 ppm tieffeldverschoben verglichen mit derjenigen der zugehörigen Solvens-Komplexe $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ [R = H (**67**); R = Me (**69**)]. Strukturbelegend für die η^6 -Koordination des Aromaten in **68** und **70** sind dessen im Vergleich zu denen des freien Arens (siehe **67** und **69**) bei höherem Feld auftretenden Signale, wie am Beispiel der *para*-ständigen Ringprotonen und -kohlenstoffatome tabellarisch gezeigt ist. Die Hydridresonanz beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -12.15$ (**68**) bzw. -12.51 (**70**). Sie ist im Vergleich zu der von **67** bzw. **69** um etwa 10 ppm tieffeldverschoben. Das Signal ist infolge von Rh-H- (ca. 26.3 Hz) und P-H-Kopplungen (ca. 19.8 Hz) zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten. Im IR-Spektrum findet man zwei Rh-H-Absorptionsschwingungen bei 2111 und 2073 cm^{-1} (**68**) bzw. 2127 und 2067 cm^{-1} (**70**).

Wie im Abschnitt 4.4 beschrieben, werden die Ethen-Komplexe $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56**, **58**, **59**) aus den entsprechenden Cycloocten-Verbindungen $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [R = H, R' = *i*Pr (**48**); R = H, R' = *t*Bu (**50a**); R = Me, R' = *t*Bu (**52**)] dargestellt. Deshalb schien es im Hinblick auf eine kürzere Syntheseroute für die Tris(aceton)-Verbindungen $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**66**, **67**, **69**) bzw. für die Arenkomplexe $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**68**, **70**) nahe liegend zu versuchen, auch die Komplexe **48**, **50a** und **52** in Aceton mit Wasserstoff umzusetzen. Bei der Hydrierung von **48** und **50** scheidet sich jedoch innerhalb von 8 h ein metallisch glänzender Niederschlag ab, während in Lösung laut NMR-Spektren keine phosphanhaltige Rhodiumverbindung mehr vorliegt. Dagegen erreicht man im Falle von **52** nach einer Reaktionszeit von 14 d den vollständigen Umsatz des Edukts. Allerdings erfolgt hier ebenso,

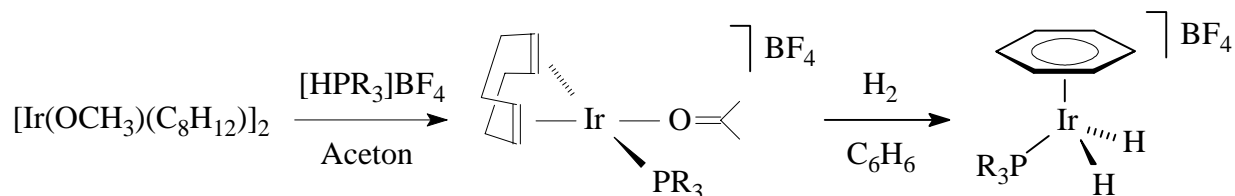
wenn auch wesentlich langsamer, teilweise Zersetzung, so daß die Ausbeute an **70** nur mäßig ist (Schema 4-10).



Schema 4-10 Umsetzung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ mit H_2 .

4.9 Darstellung der Cyclooctadien-Komplexe $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**71**) und $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**) und Kristallstrukturanalyse von **72**

Wie im Kapitel 1.3 bereits erwähnt worden ist, sind auch die zu den Di(hydrido)-Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) bzw. $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$ (**68**), Me (**70**)] analogen Iridium(III)-Verbindungen bekannt, wie zum Beispiel $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}R_3)]\text{BF}_4$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$).^[22] Sie wurden jedoch nicht wie die Rhodiumkomplexe **8**, **68** und **70** ausgehend von den entsprechenden Ethen-Verbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}R_3)]\text{BF}_4$ dargestellt, sondern durch Hydrierung der Cyclooctadien-Komplexe $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{P}R_3)]\text{BF}_4$ in Gegenwart von Benzol (siehe Schema 4-11).

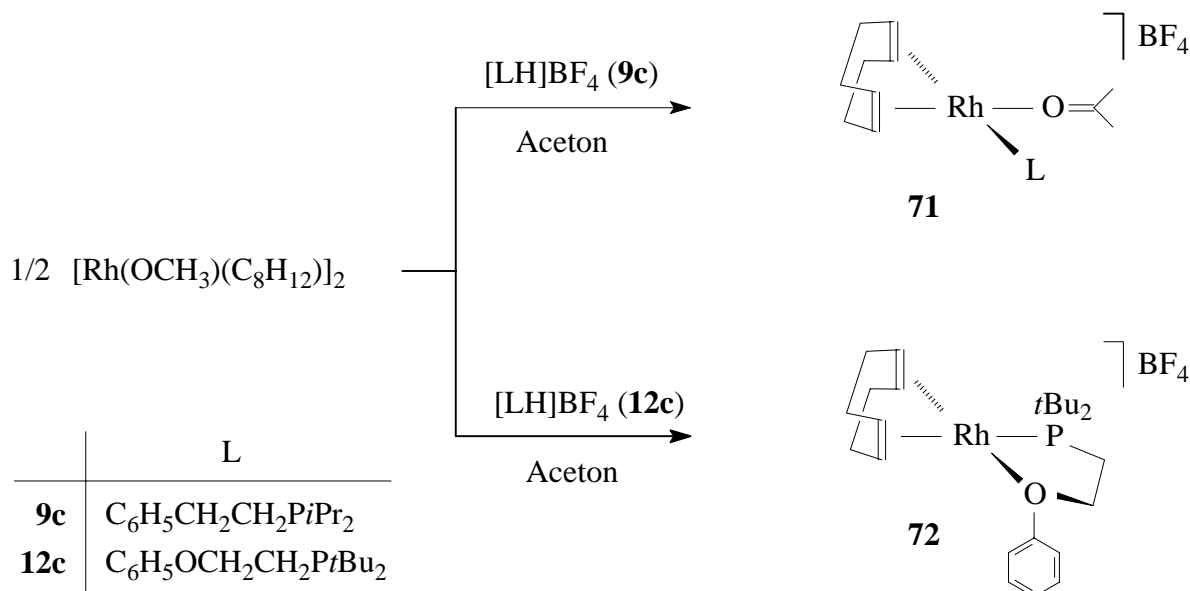


Schema 4-11 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}R_3)]\text{BF}_4$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$).

Die Diolefin-Verbindungen sind durch Umsetzung des methoxyverbrückten Zweikernkomplexes $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ mit $[\text{HPR}_3]\text{BF}_4$ in Aceton zugänglich. Dabei werden die OMe-Gruppen durch das Phosphoniumsalz protoniert, das Methanol wird anschließend durch das entstehende Phosphan PR_3 verdrängt und die quadratisch-planare Koordinationssphäre durch ein Acetonmolekül vervollständigt. In diesem Zusammenhang sollte nun überprüft werden, ob auf diesem Wege auch Di(hydrido)-Verbindungen des Rhodiums dargestellt werden können. Als Phosphanliganden wurden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**12a**) eingesetzt. Die Synthese der zugehörigen Phosphoniumsalze **9c** und **12c** ist in Kapitel 2 beschrieben.

4.9.1 Darstellung und Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**71**) und $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**)

Setzt man eine Suspension von $[\text{Rh}(\text{OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ in Aceton mit $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})i\text{Pr}_2]\text{BF}_4$ (**9c**) um, so entsteht nach wenigen Minuten eine gelbe Lösung. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man einen orangefarbenen Feststoff, bei dem es sich um den zu $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$) analogen Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**71**, Schema 4-12) handelt.



Schema 4-12 Synthese von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**71**) und $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**).

Der elementaranalytisch charakterisierte Komplex **71** zersetzt sich ab 107 °C. Er ist nur in Aceton beständig, zersetzt sich innerhalb weniger Stunden in Dichlormethan und ist in Ether und Pentan nahezu unlöslich. Im IR-Spektrum von **71** findet man die Carbonylschwingung des koordinierten Acetonliganden bei 1653 cm⁻¹. Dessen Signal für die Methylprotonen wird im ¹H-NMR-Spektrum nicht beobachtet, was auf einen schnellen Austausch des Acetons mit dem deuterierten Lösungsmittel (D₆-Aceton) hindeutet. Vermutlich aus demselben Grund ist im ¹³C-NMR-Spektrum von **71** lediglich die Resonanz des quartären Kohlenstoffatoms vom Metall gebundenen Solvensmolekül bei δ_C = 210.2 nachweisbar. Das Signal des Phosphanliganden erscheint im ³¹P-NMR-Spektrum bei δ = 30.4 und weist eine Rh-P-Kopplungskonstante von $J(\text{RhP}) = 144.1$ Hz auf.

Bei der Reaktion von [Rh(OCH₃)(C₈H₁₂)]₂ in Aceton mit [(C₆H₅OCH₂CH₂)P(H)*t*Bu₂]BF₄ (**12c**) bildet sich ebenfalls eine gelbe Lösung, aus der nach Zugabe von Ether ein gelber Niederschlag ausfällt. Bei dem isolierten, luftstabilen Feststoff handelt es sich aber nicht um die zu **71** analoge Aceton-Verbindung, sondern um den Komplex [Rh(C₈H₁₂){C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ²-(*O,P*)}]BF₄ (**72**), in dem der Phosphanligand sowohl über das Phosphan- als auch über die Etherfunktion an das Zentralatom koordiniert ist (Schema 4-12). Erwähnenswert ist die Tatsache, daß von dieser Substanzklasse bisher nur die von *E. Lindner* und Mitarbeitern synthetisierten Komplexe [Rh(C₈H₁₂){MeOCH₂CH₂PR₂-κ²-(*O,P*)}]X [R = Ph, *i*Pr, Cy, *t*Bu; X = BPh₄, SbF₆]^[92] mit durchwegs elektronenschiebenden Methylsubstituenten am Sauerstoff bekannt waren. Offensichtlich ist auch der entropische Energiebeitrag des Chelatliganden **12c** mit Phenoxyfunktion in der Verbindung **72** groß genug, um die Koordination von Donorsolventien wie Aceton an das Rhodiumatom zu verhindern.

Der Komplex [Rh(C₈H₁₂){C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ²-(*O,P*)}]BF₄ (**72**), dessen Zusammensetzung durch eine korrekte CH-Analyse gesichert ist, löst sich gut in Dichlormethan und Aceton und ist unlöslich in Ether und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Der thermische Zersetzungspunkt beträgt 176 °C. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man das Signal des Phosphanliganden bei δ = 64.2. Die Rh-P-Kopplungskonstante ist mit $J(\text{RhP}) = 141.7$ Hz vergleichbar mit dem *J*-Wert der oben erwähnten Verbindungen mit MeOCH₂CH₂PR₂-Liganden.^[93] Für die Protonen der Brücken-Methylengruppen findet man im ¹H-NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei δ = 4.45 (OCH₂) und 2.14 (PCH₂), die infolge von P-H- (15.6 und 8.5 Hz) und H-H-Kopplungen (6.7 Hz) zu einem Dublett von Triplets aufgespalten sind.

Nach der Darstellung von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**71**) und $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**) sollte nun geklärt werden, ob diese Komplexe geeignete Vorstufen für die Synthese der Di(hydrido)-Verbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ sind. Dazu wurden Lösungen von **71** und **72** in Aceton bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. In beiden Fällen scheidet sich jedoch allmählich elementares Rhodium ab, während man in den NMR-Spektren der Lösungen nur die Signale der Ausgangsmaterialien beobachtet. Nach etwa 24 h haben sich diese vollständig zersetzt.

Wie es scheint, ist dieser Syntheseweg für die Darstellung von Rhodium(III)-Arenkomplexen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2-\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ nicht geeignet. Dagegen sind die analogen Iridiumverbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$, wie in Kapitel 5 gezeigt wird, in guten Ausbeuten nach dieser Methode zugänglich. Untersuchungen zum Mechanismus der Hydrierung von $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{PMe}_3)]\text{BF}_4$ in Acetonitril haben ergeben, daß bei dieser Reaktion Hydrido(alkyl)iridium(III)-Zwischenstufen durchlaufen werden.^[93] Es ist denkbar, daß die entsprechenden Rhodium-Spezies nicht stabil genug sind und sich unter reduktiver Eliminierung des Alkans zu elementarem Rhodium zersetzen.

4.9.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**)

Um Informationen über die Struktur von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**) im Festkörper zu erhalten, wurde der Komplex von *C. D. Brandt* röntgenographisch untersucht. Geeignete, orangefarbene Einkristalle bilden sich bei langsamer Diffusion von Ether in eine gesättigte Lösung von **72** in Aceton bei Raumtemperatur. Die Molekülstruktur des Kations ist in Abbildung 4-6 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4-13 und 4-14 aufgeführt.

Verbindung **72** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 10.3339(5) \text{ \AA}$, $b = 14.3202(7) \text{ \AA}$, $c = 17.1647(9) \text{ \AA}$, $\beta = 96.4800(10)^\circ$, $V = 2523.9(2) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.485 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

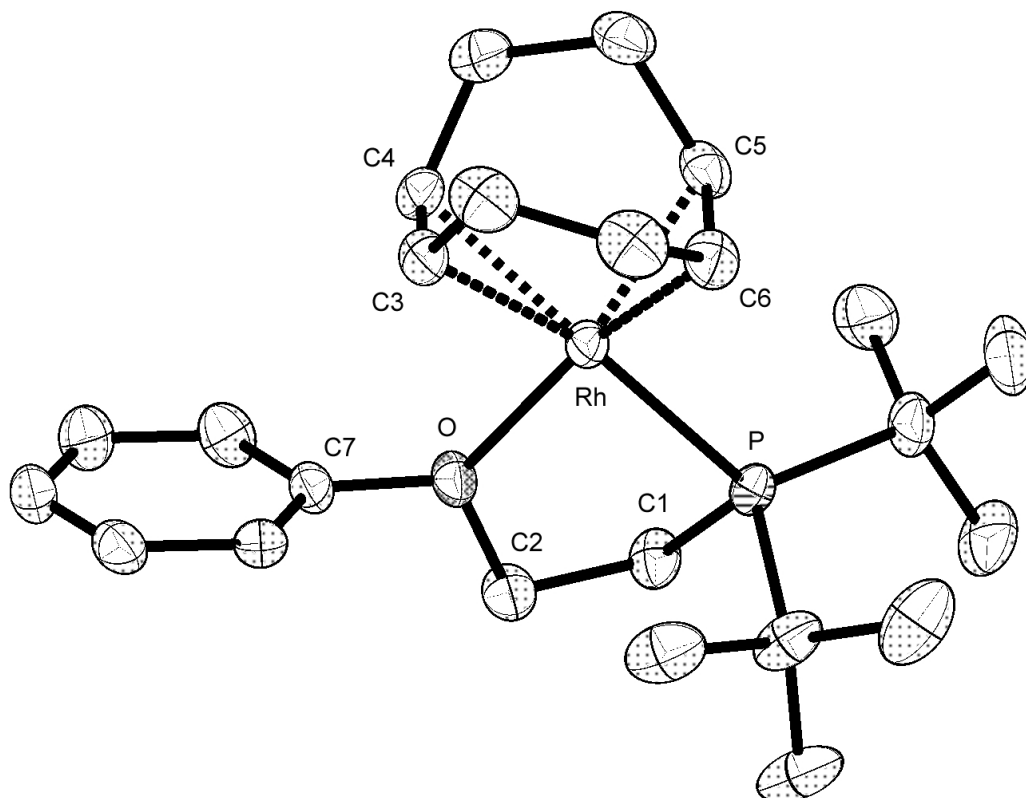


Abbildung 4-6 Molekülstruktur des Kations von **72** im Kristall.

Tabelle 4-13 Ausgewählte Bindungsabstände von **72** (in Å).

Rh-O	2.1750(12)	Rh-C(5)	2.1122(17)
Rh-P	2.3255(4)	Rh-C(6)	2.1106(17)
Rh-C(3)	2.2423(16)	C(3)-C(4)	1.366(3)
Rh-C(4)	2.2102(16)	C(5)-C(6)	1.404(3)

Tabelle 4-14 Ausgewählte Bindungswinkel von **72** (in °).

O-Rh-P	81.59(3)	C(1)-C(2)-O	107.99(13)
Rh-P-C(1)	98.51(5)	C(2)-O-Rh	121.50(10)
P-C(1)-C(2)	113.05(12)	C(7)-O-Rh	124.29(9)

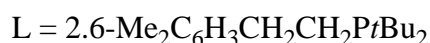
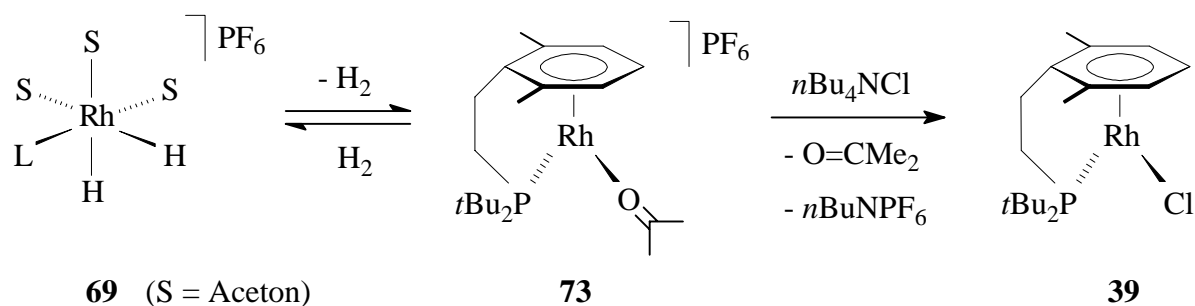
Das Kation besitzt eine (verzerrt) quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, die durch das Rhodium-, das Sauerstoff- und das Phosphoratom sowie durch die Mittelpunkte der beiden Doppelbindungen des Alkens bestimmt wird. Die Abstände des Zentralmetalls zu den olefinischen Kohlenstoffatomen C(3) und C(4) [Rh-C(3) = 2.2423(16) Å, Rh-C(4) = 2.2102(16) Å] sind etwa 0.10 - 0.13 Å länger als Rh-C(5) [2.1122(17) Å] und Rh-C(6) [2.1106(17) Å]. Die deutliche Differenz in den Bindungslängen ist, wiederum im Einklang mit dem *trans*-Einfluß der weiteren Liganden,^[78] eine Folge der unterschiedlichen σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften des Sauerstoff- und des Phosphoratoms. Eine weitere Konsequenz davon sind die verschiedenen C=C-Bindungslängen C(3)-C(4) [1.366(3) Å] und C(5)-C(6) [1.404(3) Å]. Der durch die chelatartige Koordination des Phosphanliganden entstandene fünfgliedrige Metallacyclus ist nicht planar, sondern weist eine *envelope*-Konformation auf. Dabei liegen die Atome P, Rh, O und C(2) nahezu in einer Ebene, während das Kohlenstoffatom C(1) um etwa 20 °C aus dieser Ebene herausragt. Der Phenylring am Sauerstoffatom steht hingegen fast senkrecht zu dieser Ebene P-Rh-O-C(2).

Erwähnenswert ist noch die Tatsache, daß der Komplex [Rh(C₈H₁₂){C₆H₅OCH₂CH₂PtBu₂- κ^2 -(O,P)}]BF₄ (**72**) die erste röntgenographisch charakterisierte Verbindung dieser Art darstellt. Weitaus wichtiger ist jedoch der strukturelle Beweis, daß das Phosphan C₆H₅OCH₂CH₂PtBu₂ (**12a**) nicht nur in der Lage ist, über das Aren und die Phosphanfunktion an das Metall zu binden, sondern auch als zweizähliger Ligand durch Koordination über die Phosphan- und die Etherfunktion fungieren kann. Dieser Beleg unterstützt die in Abschnitt 4.6 aufgestellte Hypothese, daß die leicht erfolgende Dissoziation des Ringliganden von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**) durch die Wechselwirkung der Etherfunktion mit dem Rhodiumatom induziert wird (siehe Schema 4-7).

4.10 Verhalten von [Rh(H)₂(O=CMe₂)₃(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)]PF₆ (**69**) in Aceton - Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (**73**) und $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHtBu})]\text{PF}_6$ (**74**)

Wie bereits in Kapitel 4.8 erwähnt, ist der Komplex [Rh(H)₂(O=CMe₂)₃(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂-PtBu₂- κ -P)]PF₆ (**69**) in Aceton unter Argonatmosphäre, also in Abwesenheit von Wasserstoff, nicht stabil. Er wandelt sich, wie sich anhand der Entstehung eines neuen Signals im ³¹P-NMR-Spektrum [$\delta_{\text{P}} = 108.3$, d, $J(\text{RhP}) = 198.4$ Hz] verfolgen läßt, innerhalb von 3 - 4 Wochen quantitativ in eine andere Verbindung um. Aufgrund der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten (siehe

Tabelle 4-15) ist sicher, daß der neu entstandene Komplex im Unterschied zu **69** einen η^6 -gebundenen Aromaten und keine Hydridoliganden besitzt. Bemerkenswert ist, daß die NMR-Spektren außer den Resonanzen für das chelatartig koordinierte Phosphan keine weiteren Signale zeigen. Dies spricht dafür, daß ein Acetonmolekül, das mit dem Solvens rasch austauscht und deshalb spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann, die Koordinationssphäre der Halbsandwichverbindung vervollständigt. Auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindung stehen im Einklang mit der Annahme, daß es sich hierbei um den Solvens-Komplex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (**73**, Schema 4-13) handelt. Die Verbindung ist nur in Aceton stabil, weshalb sie auch nicht isoliert werden kann. Sie reagiert mit Wasserstoff schnell und vollständig zu **69** zurück. Die Umsetzung mit der Chloridquelle $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ liefert, wie für einen solchen Komplex zu erwarten ist, die neutrale Verbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**).



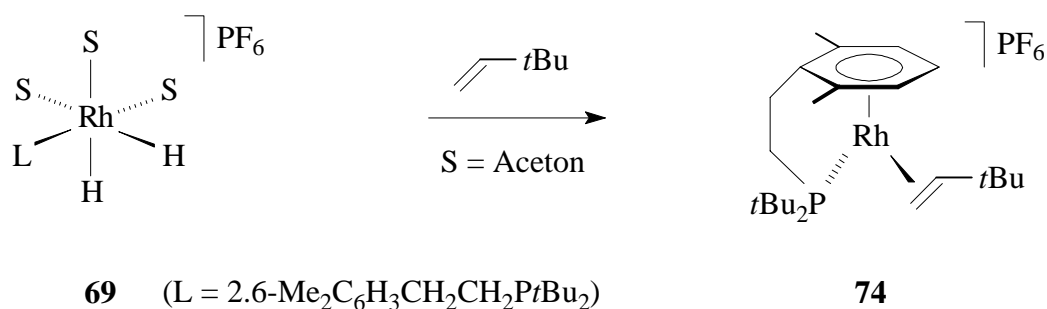
Schema 4-13 Synthese von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (**73**) und Umsetzungen von **73** mit H_2 und $n\text{Bu}_4\text{NCl}$.

Tabelle 4-12 Ausgewählte NMR-Daten von **73**.

	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$	$J(\text{RhP})^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}(\text{p-C})^{\text{a}}$	$J(\text{PC})^{\text{b}}$	$J(\text{RhC})^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}(\text{p-H})^{\text{a}}$
73 ^c	108.3	198.4	90.8	10.6	3.3	5.46

^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in $\text{D}_6\text{-Aceton}$.

Wie bereits erwähnt, ist die Umwandlung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**69**) zu der Arenverbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (**73**) ein sehr langsamer Prozeß, der etwa 3 - 4 Wochen dauert. Da davon auszugehen ist, daß der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt die Eliminierung von Wasserstoff aus **69** ist, schien es denkbar, daß die Reaktion durch Zugabe eines geeigneten Dehydrierreagenz deutlich beschleunigt werden kann. Häufig wird zu diesem Zweck 3.3-Dimethyl-1-buten verwendet, da dieses Olefin zum einen sehr leicht hydriert wird und weil es zum anderen aufgrund der sterisch anspruchsvollen *t*Bu-Substituenten in der Regel selbst nicht als Ligand fungieren kann. Tatsächlich reagiert der Komplex **69** in Aceton spontan mit 3.3-Dimethyl-1-buten. Entgegen der Erwartung wird allerdings nicht **73** sondern die Verbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHtBu})]\text{PF}_6$ (**74**, Schema 4-14) gebildet. Offensichtlich ist das Olefin relativ zu Aceton in diesem Fall der bessere Ligand.



Schema 4-14 Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHtBu})]\text{PF}_6$.

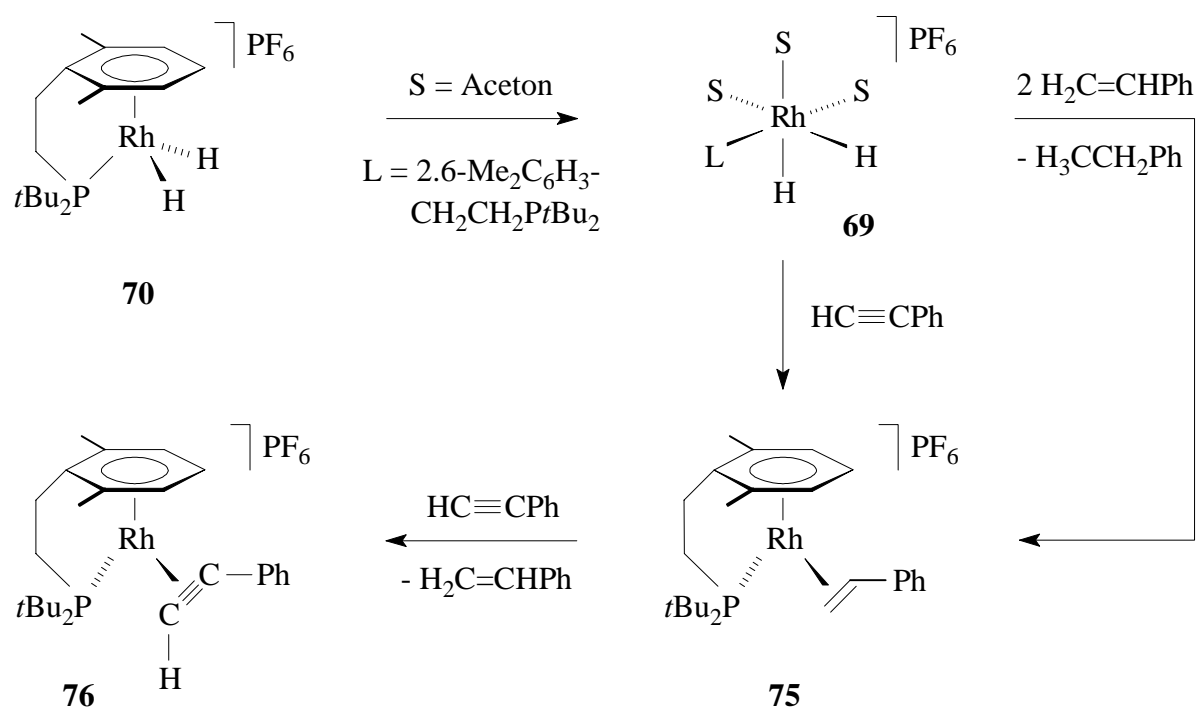
Verbindung **74** fällt in analysenreiner Form als gelber, luftstabiler Feststoff an mit einem Zersetzungspunkt von 110 °C. Sie kann in Substanz bei Raumtemperatur unbegrenzt aufbewahrt werden, zersetzt sich aber in Lösung innerhalb weniger Tage vollständig. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man das Signal des Phosphanliganden bei $\delta = 93.7$. Die Rh-P-Kopplungskonstante beträgt 188.2 Hz und liegt, wie auch die chemische Verschiebung, im Bereich der entsprechenden Werte der Komplexe $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{Olefin})]\text{PF}_6$ [Olefin = C₈H₁₄ (**52**), C₂H₄ (**59**)].

4.11 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHPh})]\text{PF}_6$

Zuletzt sollte das Reaktionsverhalten des Rhodiumkomplexes $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) bzw. von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**69**) gegenüber 1-Alkinen untersucht werden. Dabei war es denkbar, daß das Alkin $\text{HC}\equiv\text{CR}$ hydriert wird und anschließend das entstehende Olefin $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ an das Metall koordiniert. Möglicherweise kann aber die dabei entstehende Olefinverbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHR})]\text{PF}_6$ nicht isoliert werden, sondern reagiert mit noch nicht umgesetztem Alkin direkt weiter unter Substitution des Alkens zu dem Komplex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$.

Um dies zu überprüfen, wurde eine Lösung von **70** in Aceton (= **69**) mit äquimolaren Mengen Phenylacetylen umgesetzt. Dabei beobachtet man einen spontanen Farbumschlag von Hellgelb nach Orangerot. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, daß das Edukt noch nicht völlig abreagiert hat und zwei neue Verbindungen, nämlich der Styrol-Komplex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHPh})]\text{PF}_6$ (**75**) und die Alkinverbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**), entstanden sind (Schema 4-15). Durch Zugabe eines Überschusses $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ reagieren **69** bzw. **75** innerhalb von ca. 4 h vollständig zu dem Phenylacetylen-Komplex (**76**). Die selektive Darstellung der Olefinverbindung **75** gelingt durch die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**69**) mit Styrol.

Die Verbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHPh})]\text{PF}_6$ (**75**) fällt in Form eines orangefarbenen, luftstabilen Feststoffs an, der einen Zersetzungspunkt von 156 °C besitzt. Die Zusammensetzung ist durch eine korrekte Elementaranalyse belegt. Der Komplex löst sich gut in polaren Solventien wie Aceton, schlecht hingegen in unpolaren wie Pentan oder Ether. Charakteristische NMR-Daten von **75** sind in Tabelle 4-16 aufgeführt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Signal eines der *meta*-ständigen Ringprotonen ($\delta = 5.03$) im ^1H -NMR-Spektrum um mehr als 2 ppm bei tieferem Feld auftritt als die Resonanz des anderen ($\delta = 7.35$). Dafür verantwortlich könnte der Ringstromeffekt der Phenylgruppe am Alken sein, da sich nur eines der beiden Wasserstoffatome des η^6 -Aromaten in den magnetisch abschirmenden Bereich des Induktionskegels befindet.



Schema 4-15 Synthese von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHPh})]\text{PF}_6$ (**75**) und $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**).

Tabelle 4-16 Ausgewählte NMR-Daten von **75** und **76**.

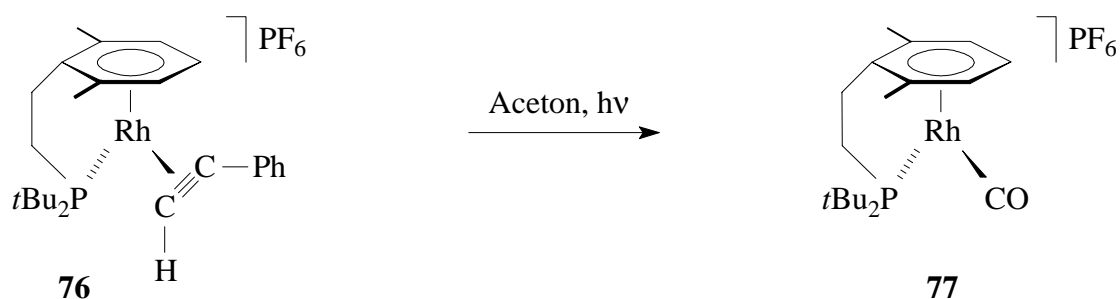
	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$	$J(\text{RhP})^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}(\text{p-C})^{\text{a}}$	$J(\text{PC})^{\text{b}}$	$J(\text{RhC})^{\text{b}}$	$\delta_{\text{H}}(\text{p-H})^{\text{a}}$
75 ^c	94.2	185.3	93.3	10.5	3.9	4.91
76 ^c	103.2	187.5	96.8	12.4	1.9	5.34

^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in $\text{D}_6\text{-Aceton}$.

Die Alkinverbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**) wird in analysenreiner Form ebenfalls als orangefarbener, luftstabiler Feststoff isoliert. Sie beginnt sich ab 162 °C zu zersetzen. Die Lösungseigenschaften sind vergleichbar mit **75**, allerdings ist **76** in Aceton oder Dichlormethan nicht unbegrenzt haltbar. Im IR-Spektrum von **76** beobachtet man die Absorptionsbanden der $\equiv\text{CH}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen bei 3163 und 1827 cm^{-1} . Das Signal des Methinprotons des Alkinliganden findet man im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.81$. Es ist infolge einer Rh-H-Kopplung von 3.8 Hz zu einem Dublett aufgespalten. Die NMR-Daten für das $\equiv\text{CH}$ -Wasserstoffatom stimmen gut überein mit denjenigen der analogen Komplexe $[(\eta^6\text{-}$

$C_6H_5CH_2CH_2PR_2-\kappa-P$)Rh(HC≡CCO₂Et)]PF₆ [R = *i*Pr (**64**), *t*Bu (**65**), siehe Abschnitt 4-7] und sind offensichtlich typisch für derartige Verbindungen.

Als nächstes sollte untersucht werden, ob es möglich ist, den Alkin-Komplex $[(\eta^6-2,6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)Rh(HC\equiv CPh)]PF_6$ (**76**) thermisch oder photochemisch in die dazu isomere Vinylidenverbindung $[(\eta^6-2,6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)Rh(=C=CHPh)]PF_6$ zu überführen. Sowohl beim Erhitzen von **76** in Substanz auf 155 °C als auch in Aceton auf 50 °C erfolgt jedoch lediglich die allmähliche Zersetzung des Ausgangsmaterials. Dasselbe Ergebnis erhält man beim Bestrahlen einer Lösung des Phenylacetylen-Komplexes in Dichlormethan. Verwendet man hingegen Aceton als Lösungsmittel, so entsteht beim Bestrahlen innerhalb von 3 d eine neue Verbindung, die im ³¹P-NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta = 120.9$ mit einer Rh-P-Kopplungskonstante von $J(RhP) = 167.9$ Hz hervorruft. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man den Komplex als hellgelben, luftstabilen Feststoff. Wie die CH-Analyse, das IR-Spektrum sowie die restlichen NMR-Daten zeigen, handelt es sich dabei jedoch nicht um die gewünschte Cumulenverbindung, sondern um den Carbonylkomplex $[(\eta^6-2,6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)Rh(CO)]PF_6$ (**77**, Schema 4-16). Offensichtlich ist der Alkinligand in **76** gegen Kohlenmonoxid substituiert worden, das höchstwahrscheinlich photochemisch durch α -Spaltung von Aceton (Norrish Typ I Reaktion) entstanden ist.^[94]



Schema 4-16 Synthese von $[(\eta^6-2,6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)Rh(CO)]PF_6$ (**77**).

Charakteristisch für die Verbindung **77** sind die beiden CO-Absorptionsschwingungen im IR-Spektrum bei 2001 und 1968 cm^{-1} . Diese Werte liegen im Bereich derer analoger CO-Komplexe $[(\eta^6\text{-Aren})Rh(CO)(PPh_3)]PF_6$ [Aren = C_6Me_6 (2015 cm^{-1}), Mesitylen (2005 cm^{-1})] und $[(\eta^6-C_6Me_6)Rh(CO)\{P(C_6H_4Me)_3\}]PF_6$ (2010 cm^{-1}).^[11c] Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man das

Signal des CO-Kohlenstoffatoms bei $\delta = 185.9$. Es ist aufgrund von Rh-C- (91.1 Hz) und P-C-Kopplungen (15.7 Hz) zu einem Dublett von Dubletts aufgespalten.

Kapitel 5

5. Synthese von Areniridium-Komplexen mit funktionalisierten Alkylphosphanen

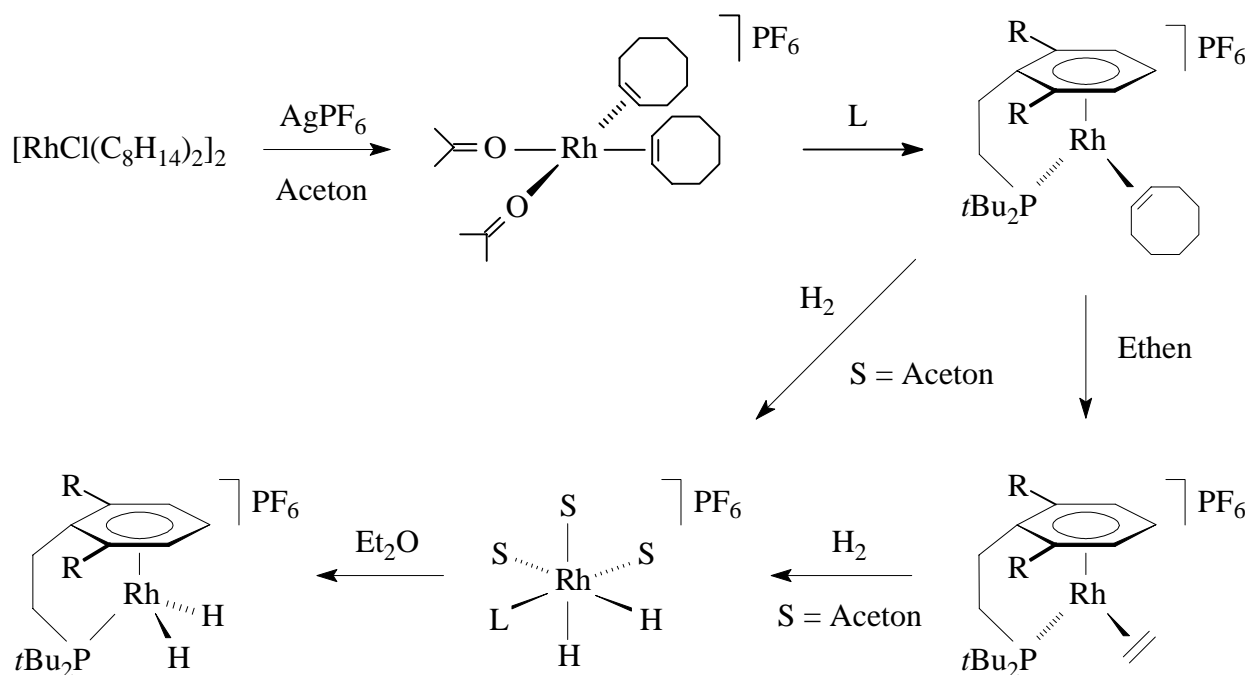
In dem folgenden Kapitel sind die Ergebnisse, die während eines viermonatigen Forschungsaufenthalts in der Gruppe von Prof. *L. A. Oro* erhalten wurden, zusammengefaßt. Ziel der Zusammenarbeit war es, Areniridium-Komplexe mit den im Rahmen der vorliegenden Dissertation hergestellten Phosphanliganden $C_6H_5X(CH_2)_nPR_2$ darzustellen und ihr Reaktionsverhalten zu studieren. Insbesondere war es von Interesse, Di(hydrido)-Verbindungen mit diesen Chelatliganden analog zu den offenen Systemen $[(\eta^6\text{-Aren})Ir(H)_2(PiPr_3)]BF_4$ zu synthetisieren, zumal der spanische Arbeitskreis zeigen konnte, daß diese Komplexe bei der Hydrierung von Olefinen und Iminen katalytisch aktiv sind.^[22b]

Bis zum Beginn der Kooperation war noch unklar, wie die Katalyse mit diesen Arenverbindungen mechanistisch abläuft. Es schien jedoch plausibel anzunehmen, daß im Primärschritt eine vollständige Dissoziation oder zumindest ein $\eta^6\text{-}\eta^4$ -slippage des Aromaten stattfindet und so eine freie Koordinationsstelle für das Substrat am Metall geschaffen wird. Andererseits haben die Untersuchungen über Arenrhodium-Komplexe (siehe Kapitel 1 und 4) ergeben, daß der Sechsring in Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-}R_2C_6H_3X(CH_2)_nPR'_2\text{-}\kappa\text{-}P)\text{Rh}(L)_m]PF_6$ wesentlich fester an das Rhodium gebunden ist als in den Komplexen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(L)_m(PiPr_3)]PF_6$ mit getrennten Ring- und Phosphanliganden. Aus diesem Grund lag die Vermutung nahe, daß die Dissoziationstendenz des Arens in $[(\eta^6\text{-}C_6H_5X(CH_2)_nPR_2\text{-}\kappa\text{-}P)Ir(H)_2]BF_4$ ebenfalls geringer ist als in $[(\eta^6\text{-Aren})Ir(H)_2(PiPr_3)]BF_4$. Falls nun aber tatsächlich die Abspaltung des Ringliganden eine entscheidende Rolle bei den Hydrierungsreaktionen spielt, so ist eine weitaus geringere (oder gar keine) katalytische Aktivität der Verbindungen $[(\eta^6\text{-}C_6H_5X(CH_2)_nPR_2\text{-}\kappa\text{-}P)Ir(H)_2]BF_4$ im Vergleich zu den offenen Systemen zu erwarten. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die Phosphane $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ (**9a**) und $C_6H_5OCH_2CH_2PiBu_2$ (**12a**) aufgrund ihrer unterschiedlichen sterischen und elektronischen

Eigenschaften für die Synthese der oben erwähnten Di(hydrido)-Komplexe des Iridiums ausgewählt.

5.1 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**78**) und Reaktionen von **78** mit Ethen und Wasserstoff

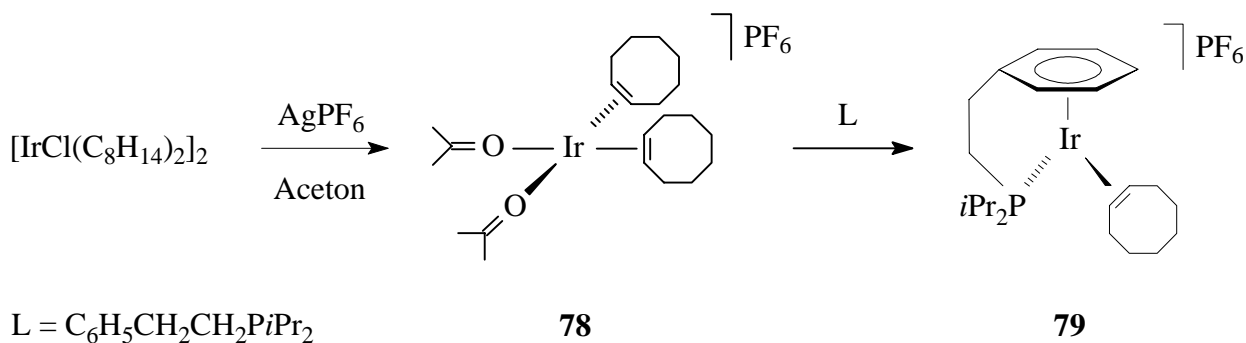
Es war zunächst nahe liegend zu versuchen, das in Schema 5-1 illustrierte und für die Darstellung der Rhodium(III)-Komplexe $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ [R = H (**68**), Me (**70**)] erfolgreiche Synthesekonzept auf das Iridium zu übertragen.



Schema 5-1 Darstellungsweg für die Di(hydrido)-Komplexe $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ ($\text{L} = 2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$; R = H, Me).

Die dazu nötige Ausgangsverbindung $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ (**78**) wurde erstmals von *M. Bosch* NMR-spektroskopisch nachgewiesen^[18b,95] und konnte wenige Monate vor Beginn der Zusammenarbeit in der Gruppe von *L. A. Oro* in analysenreiner Form als orangefarbener Feststoff isoliert werden. Bei der Darstellung geht man, analog wie bei der Synthese von $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$, von dem Zweikernkomplex $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ aus und setzt diesen in Aceton mit AgPF_6 um (Schema 5-2). Die Reaktion der Bis(aceton)-Verbindung **78** mit

äquimolaren Mengen des Phosphans $C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2$ (**9a**) führt unter Substitution eines Cyclooctenliganden und Verdrängung der labil gebundenen Acetonmoleküle durch den Aromaten wie erwartet zur Bildung von $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)Ir(C_8H_{14})]PF_6$ (**79**).



Schema 5-2 Synthese von $cis-[Ir(C_8H_{14})_2(O=CMe_2)_2]PF_6$ (**78**) und $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)Ir(C_8H_{14})]PF_6$ (**79**).

Der Komplex **79**, dessen Zusammensetzung durch eine korrekte CH-Analyse gesichert ist, fällt als hellgelber, luftstabiler Feststoff an. Er löst sich gut in Aceton oder Dichlormethan und ist nahezu unlöslich in Ether und Pentan. Die in Aceton gemessene Äquivalentleitfähigkeit von $\Lambda_M = 100 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt im typischen Bereich von 1:1-Elektrolyten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man für den Phosphorkern des Phosphanliganden ein Singulett bei $\delta = 52.6$. Wie auch bei den Arenrhodium-Verbindungen macht sich die Koordination des Aromaten an das Iridium in den 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von **79** durch eine deutliche Hochfeldverschiebung der Resonanzen des Ringliganden bemerkbar. Beispielsweise findet man das Signal des *para*-ständigen Protons im 1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 6.10$ und das des zugehörigen Kohlenstoffatoms bei $\delta = 87.3$ im ^{13}C -NMR-Spektrum. Letzteres ist durch eine P-C-Kopplung von $J(PC) = 10.1 \text{ Hz}$ zu einem Dublett aufgespalten, wobei der J -Wert mit denjenigen analoger Rhodiumkomplexe vergleichbar ist (siehe Tabelle 4-1).

Wie die Rhodiumverbindungen $[\{\eta^6-2.6-R_2C_6H_3X(CH_2)_nPR'_2-\kappa-P\}Rh(C_8H_{14})]PF_6$ (**48**, **49**, **50a**, **52**) reagiert auch $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)Ir(C_8H_{14})]PF_6$ (**79**) bei Raumtemperatur nicht mit Ethen. Beim Erhitzen auf $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt zwar die Substitution des Cyclooctenliganden, jedoch erreicht man auch nach sechsmaligem Unterbrechen und erneuter Zugabe von Ethen zu dem Reaktionsgemisch aus **79** und $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)Ir(C_2H_4)]PF_6$ (siehe hierzu Kapitel 1.2 und 4.4) nur einen Umsatz von ca. 30%. Vermutlich würden noch höhere Temperaturen eine

ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit gewährleisten. Die präparativen Möglichkeiten erlaubten allerdings keine drastischeren Bedingungen.

Die Synthese des Di(hydrido)-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ auf direktem Wege durch Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**79**) mit Wasserstoff ist nicht gelungen. Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt, bei 50 °C wird das gewünschte Produkt zwar gebildet, jedoch nur sehr langsam. Der Umsatz nach einer Reaktionszeit von 20 h liegt bei etwa 5%.

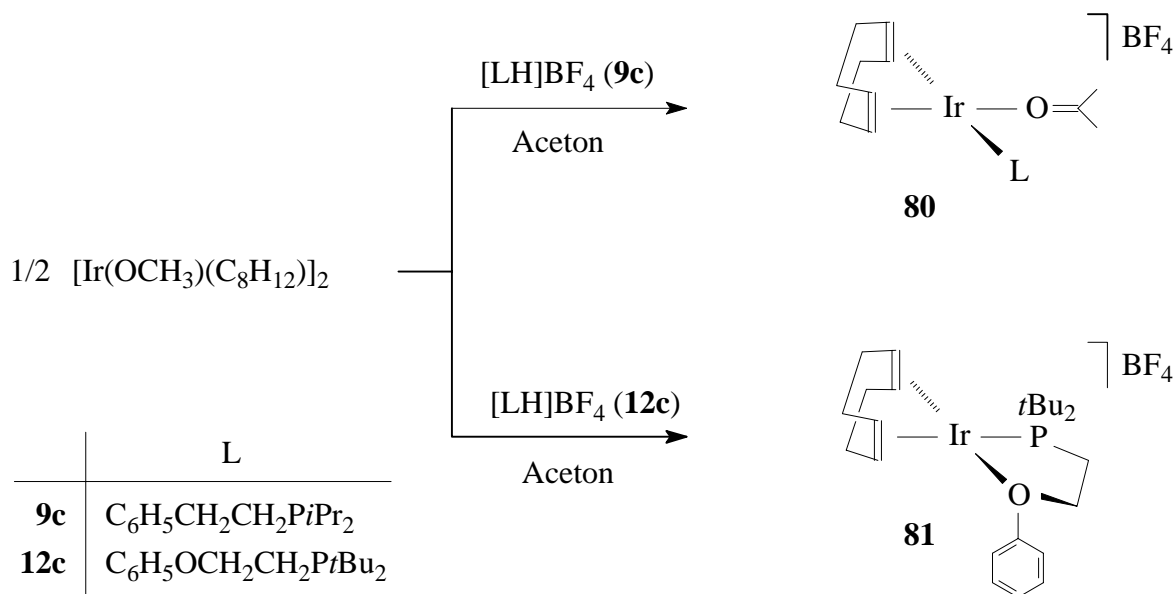
5.2 Darstellung der Iridium(III)-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ [X = CH₂, n = 1, R = *i*Pr (**82**); X = O, n = 2, R = *t*Bu (**83**)]

Eine erfolgversprechende Alternative für die Darstellung von Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ schien der von dem Arbeitskreis aus Zaragoza gefundene Zugang für die PR₃-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (R = *i*Pr, Cy) zu sein. Wie bereits erwähnt (siehe Schema 4-11), geht man bei dieser Syntheseroute von der dinuklearen Verbindung $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ aus. Deren Reaktionen mit den Phosphoniumsalzen $[\text{HPR}_3]\text{BF}_4$ in Aceton führen zur Bildung der Komplexe $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$, die anschließend in Gegenwart des Aromaten hydriert werden.

Wie zu erwarten war, reagiert eine Suspension der Methoxy-Verbindung $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ in Aceton bereitwillig mit $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})i\text{Pr}_2]\text{BF}_4$ (**9c**). Innerhalb weniger Minuten bildet sich eine orangefarbene Lösung, aus der man nach dem Entfernen des Solvens im Vakuum einen öligen Feststoff isoliert. Dieser besteht laut NMR-Spektren hauptsächlich aus dem Aceton-Komplex $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**80**, Schema 5-3). Eine Reinigung der luftempfindlichen Verbindung ist jedoch nicht möglich, da sie nur in Aceton stabil ist. In anderen polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Nitromethan zersetzt sie sich allmählich, in unpolaren Solventien wie Pentan oder Ether ist sie unlöslich.

Mit Hilfe einer FAB-Messung konnte das Molekülion von **80** nachgewiesen werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei $\delta = 25.4$ für den Phosphorkern des Phosphanliganden. Die Resonanzen des koordinierten Acetonliganden findet man im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 2.08$ (CH₃) und im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 204.4$ (C=O) und 30.2 (CH₃).

Die Carbonylschwingung des Ketons erzeugt im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 1652 cm^{-1} . Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem des analogen Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**71**, 1653 cm^{-1}).

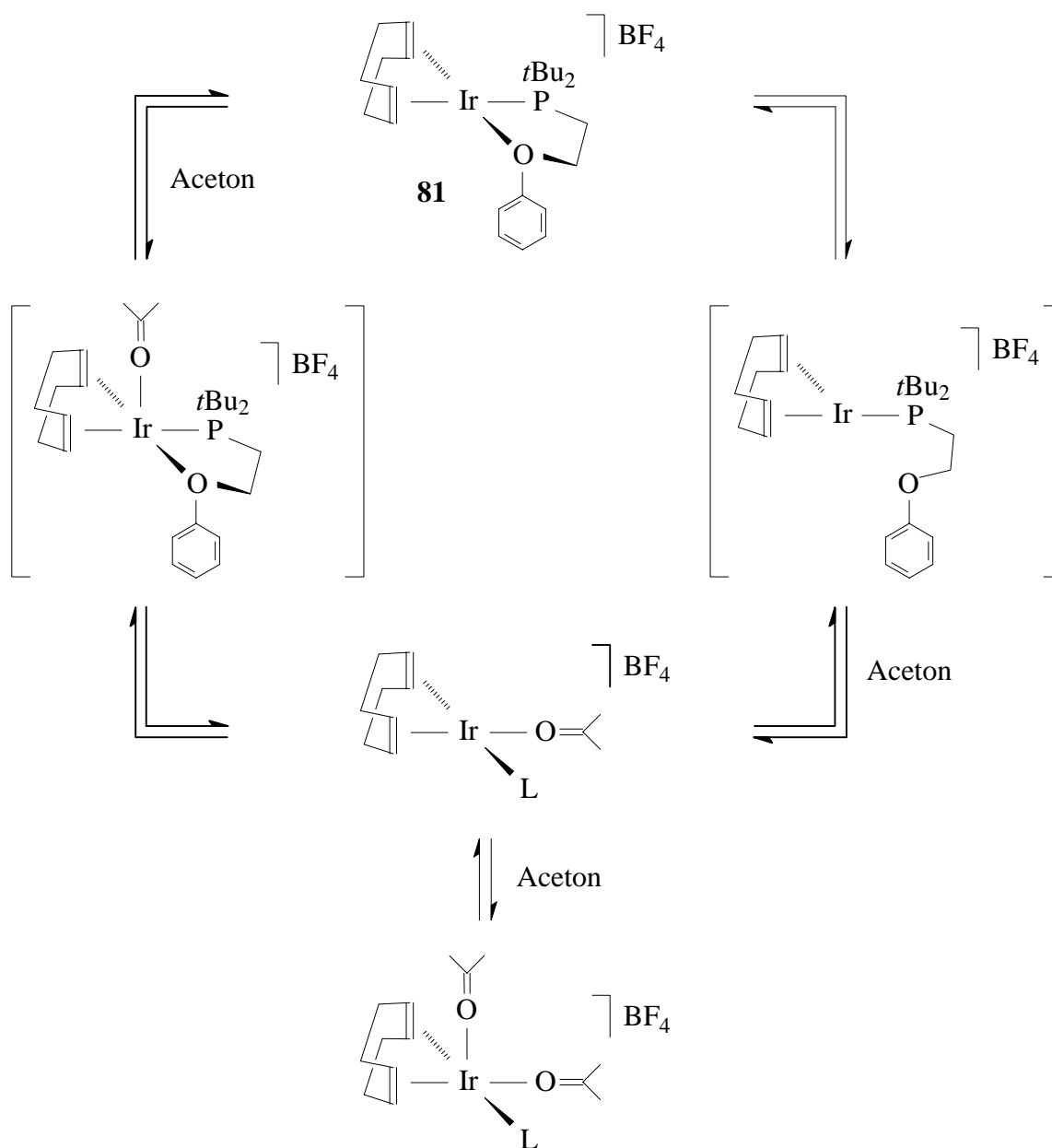


Schema 5-3 Synthese von $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**80**) und $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**81**).

Im Unterschied zur Reaktion von $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ mit $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})i\text{Pr}_2]\text{BF}_4$ (**9c**) in Aceton entsteht bei der Umsetzung des Methoxy-Komplexes mit $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{BF}_4$ (**12c**) keine Solvens-Verbindung, sondern die zu $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**) isostrukturelle Verbindung $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**81**). Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man **81** in analysenreiner Form als luftstabilen, orangefarbenen Feststoff.

Das in CDCl_3 aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 58.9$ für den Phosphorkern des chelatisierten Phosphanliganden. In $\text{D}_6\text{-Aceton}$ beobachtet man jedoch eine verbreiterte Resonanz bei $\delta_{\text{P}} = 58.1$, was auf ein dynamisches Verhalten von **81** in diesem Donorsolvens hindeutet. Das Signal ist bei einer Meßtemperatur von 323 K scharf ($\delta_{\text{P}} = 58.6$), während beim Abkühlen der NMR-Probe bis auf 173 K zwei weitere Resonanzen in den NMR-Spektren bei $\delta_{\text{P}} = 32.0$ und 30.8 entstehen. Die chemischen Verschiebungen der beiden neuen Komplexe im ^{31}P -NMR-Spektrum sowie die Tatsache, daß das ^1H -NMR-Spektrum große Ähnlichkeit zu dem der Verbindung $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**80**)

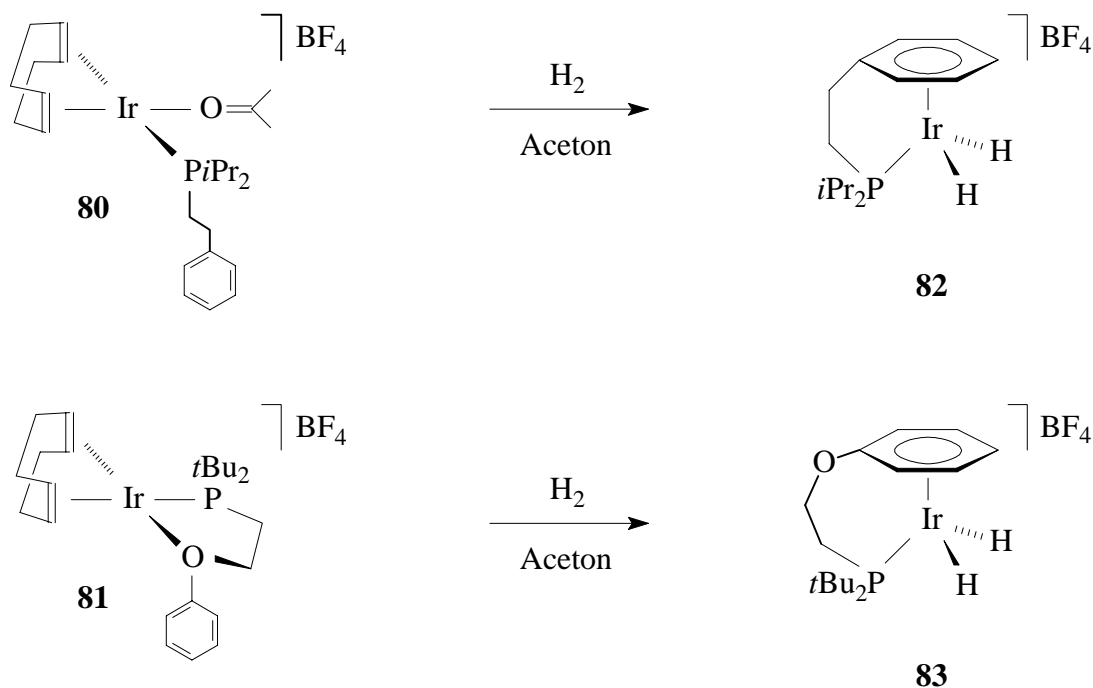
aufweist, legen die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um die vergleichbaren Solvens-Komplexe $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)_n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ ($n = 1, 2$) handelt. Es ist denkbar, daß die in $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**81**) an das Iridium gebundene Etherfunktion des Phosphanliganden in Aceton mit dem Solvens um die Koordination am Metall konkurriert. Möglicherweise lagert sich das Lösungsmittelmolekül zunächst an das Zentralatom an und induziert dadurch die Abspaltung der Etherfunktion (Schema 5-4). Alternativ könnte auch ein dissoziativer Prozeß stattfinden, indem zuerst die Etherfunktion abgespalten wird und die freie Koordinationsstelle dann sofort von Aceton besetzt wird.



Schema 5-4 Reaktion von $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**81**) in Aceton.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß ein derartiges Gleichgewicht zwischen dem analogen Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2-(O,P)\}]\text{BF}_4$ (**72**) und den Aceton-Verbindungen $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)_n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-P)]\text{BF}_4$ ($n = 1, 2$) nicht beobachtet wird. Auch wird nichts in der Literatur über ein solches dynamisches Verhalten im Falle der vergleichbaren Iridiumkomplexe $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2-\kappa^2-(O,P)\}]\text{BF}_4$ ($R = i\text{Pr}, \text{Cy}$) berichtet.^[96]

Rührt man Lösungen der Cyclooctadien-Verbindungen in Aceton unter Wasserstoffatmosphäre, so erfolgt innerhalb von 40 - 70 min eine allmähliche Farbänderung von Orangerot nach Hellgelb. Arbeitet man zu diesem Zeitpunkt die Reaktionslösungen auf, so isoliert man die Di(hydrido)-Komplexe $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2-\kappa-P\}\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ [$X = \text{CH}_2, n = 1, R = i\text{Pr}$ (**82**); $X = \text{O}, n = 2, R = t\text{Bu}$ (**83**)] als farblose, luftstabile Feststoffe (Schema 5-5). Zu lange Reaktionszeiten führen zu einer Verdunkelung der Lösung, und es entstehen vermutlich Zersetzungsprodukte, die aufgrund ihrer schwierigen Abtrennung erhebliche Ausbeuteverluste an **82** bzw. **83** verursachen.



Schema 5-5 Synthese von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2-\kappa-P\}\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82** und **83**).

Die Verbindungen **82** und **83** lösen sich gut in Dichlormethan und Aceton, mäßig in Chloroform und kaum in Pentan oder Ether. Charakteristisch sind die Ir-H-Schwingungsbanden im IR-Spektrum in den typischen Absorptionsbereichen von Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ ^[22] bei 2241 und 2200 cm^{-1} (**82**) bzw. 2244 und 2201 cm^{-1} (**83**). Das Signal der Hydridoliganden beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -15.13$ (**82**) bzw. -15.55 (**83**). Es ist infolge einer P-H-Kopplung von $J(\text{PH}) = 22.5$ (**82**) bzw. 23.4 Hz (**83**) zu einem Dublett aufgespalten. Die Resonanz des chelatartig gebundenen Phosphanliganden findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 75.3$ (**82**) bzw. 49.1 (**83**).

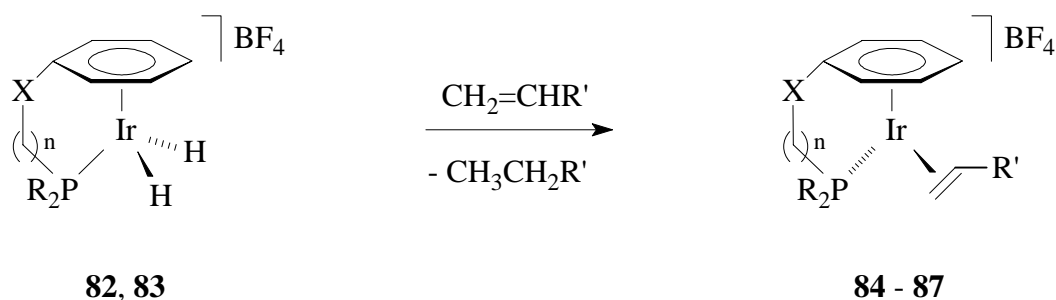
Wie die ^1H -NMR-Spektren zeigen, stehen die Arenkomplexe in Aceton im Gleichgewicht mit den Solvens-Verbindungen $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$. Deren Hydridoliganden erzeugen ein Dublett bei $\delta_{\text{H}} = -30.79$ (**82**) bzw. -31.41 (**83**) mit einer P-H-Kopplungskonstante von $J(\text{PH}) = 24.3$ (**82**) bzw. 23.1 Hz (**83**). Die Verdrängung des Aromaten durch Aceton wurde auch für $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^[22] Im Gegensatz zu den Rhodium(III)-Komplexen $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$ (**68**), Me (**70**)], deren Ringligand in Aceton praktisch vollständig dissoziiert ist, liegt das Gleichgewicht im Falle der Iridiumverbindungen **82** und **83** weit auf der Seite der Arenkomplexe (90 - 95%).

5.3 Reaktionen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82** und **83**) mit Olefinen

Bevor die Hydridokomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = i\text{Pr}$ (**82**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**83**)] als Katalysatoren für die Hydrierung von Iminen getestet werden sollten, schien es sinnvoll, ihr Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Substraten etwas genauer zu untersuchen. Die Umsetzungen von **82** und **83** mit Alkenen sollten dem Reaktivitätsvergleich der beiden Verbindungen dienen. Insbesondere sollte die Frage beantwortet werden, ob der Aromat in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**) ähnlich labil ist wie im Falle der Rhodiumkomplexe mit diesem Phosphanliganden.

Zu diesem Zweck wurden Lösungen von **82** und **83** in Aceton unter Ethen- bzw. Propenatmosphäre gerührt und die Reaktionen mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei zeigt sich, daß der Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit den Olefinen bereits bei Raumtemperatur reagiert, wobei die Umsetzungsrate im Falle von Propen höher ist als bei der Reaktion mit Ethen. Dagegen erreicht man bei den Umsetzungen der Verbindung $[(\eta^6\text{-$

$C_6H_5OCH_2CH_2P*t*Bu_{2-\kappa-P}Ir(H)_2]BF_4$ (**83**) mit den Alkenen eine präparativ sinnvolle Reaktionsgeschwindigkeit erst ab etwa 50 °C. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man die Komplexe $[\{\eta^6-C_6H_5X(CH_2)_nPR_{2-\kappa-P}\}Ir(CH_2=CHR')]BF_4$ [$X = CH_2$, $n = 1$, $R = iPr$, $R' = H$ (**84**), CH_3 (**86**); $X = O$, $n = 2$, $R = tBu$, $R' = H$ (**85**), CH_3 (**87**)] in analysenreiner Form als hellgelbe (**84 - 86**) bzw. gelbe (**87**) Feststoffe (Schema 5-6).



	R	n	X
82	<i>iPr</i>	1	CH_2
83	<i>tBu</i>	2	O

	R	n	X	R'
84	<i>iPr</i>	1	CH_2	H
85	<i>tBu</i>	2	O	Me
86	<i>iPr</i>	1	CH_2	H
87	<i>tBu</i>	2	O	Me

Schema 5-6 Synthese von $[\{\eta^6-C_6H_5X(CH_2)_nPR_{2-\kappa-P}\}Ir(CH_2=CHR')]BF_4$ (**84 - 87**).

Tabelle 5-1 Ausgewählte NMR-Daten von **84 - 87**.

	δ_P^a	$\delta_C(p-C)^a$	$J(PC)^b$	$\delta_H(p-H)^a$
84^c	53.4	86.5	10.2	5.68
85^c	12.1	84.4	9.7	5.32
86^c	47.7	86.8	9.7	5.95
87^c	11.1	84.2	9.7	5.69

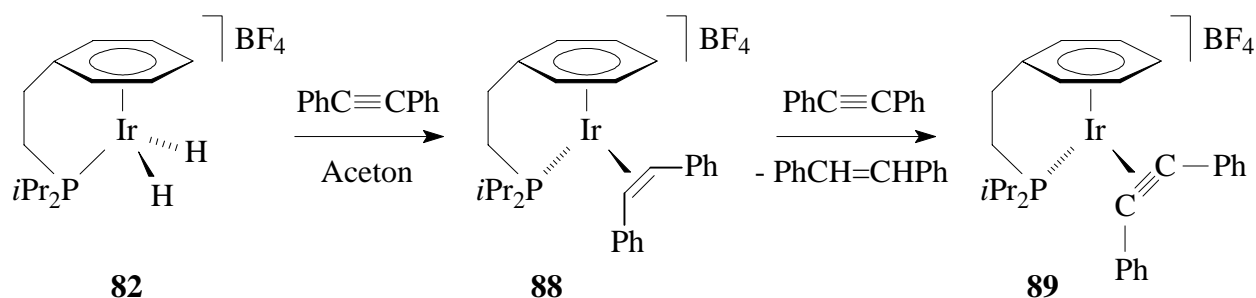
^[a] δ in ppm; ^[b] J in Hz; ^[c] in D_6 -Aceton.

Charakteristische NMR-Daten von **84 - 87** sind in der Tabelle 5-1 aufgeführt. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß die ³¹P-NMR-Resonanzen der Iridium(I)-Verbindungen **84 - 87** um ca.

22 - 38 ppm im Vergleich zu den Iridium(III)-Komplexen $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82** und **83**) bei höherem Feld auftreten. Eine ähnliche Situation bezüglich der chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne der Phosphanliganden findet man auch bei den Rhodium(I)- und Rhodium(III)-Verbindungen $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$ [R = H (**58**), Me (**59**)] und $[(\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ [R = H (**68**), Me (**70**)].

Die Umsetzungen der Di(hydrido)-Komplexe $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ [X = CH₂, n = 1, R = *i*Pr (**82**); X = O, n = 2, R = *t*Bu (**83**)] mit Alkenen haben gezeigt, daß der Sechsring von C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂ (**12a**) fester an das Iridium gebunden ist und weniger leicht dissoziiert als derjenige von C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂ (**9a**). Die Verhältnisse sind demnach gerade umgekehrt wie bei den Rhodiumverbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P*i*Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P*t*Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**). Offensichtlich ist die Wechselwirkung der Etherfunktion von **12a** mit dem Iridium- weitaus geringer als mit dem Rhodiumatom und nimmt kaum Einfluß auf die Dissoziation des Aromaten. Die Leichtigkeit, mit der das Aren in Komplexen des Typs $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ abgespalten werden kann, hängt somit, wie bei den verwandten Verbindungen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P*i*Pr}_3)]\text{BF}_4$ ^[22] (siehe Kapitel 1.1), im Wesentlichen nur von der Stärke der Metall-Aromat-Bindung ab, die eine Funktion der Donorqualität des Ringliganden ist.

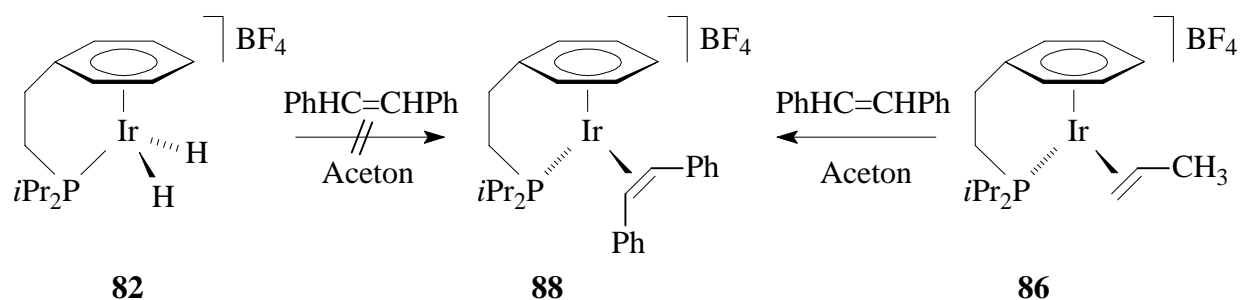
Die Tatsache, daß die Olefine CH₂=CHR' (R' = H, Me) unter milden Reaktionsbedingungen von der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P*i*Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) hydriert werden, ist bereits ein guter Hinweis dafür, daß die Iridium(III)-Komplexe $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ [X = CH₂, n = 1, R = *i*Pr (**82**); X = O, n = 2, R = *t*Bu (**83**)] katalytisch aktiv sein könnten. Allerdings muß der Katalysator nach der Hydrierung wieder zurückgebildet werden, da nur dann der Katalysezyklus geschlossen wird. Deshalb schien es sinnvoll zu überprüfen, ob der Olefinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P*i*Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (**84**) durch Umsetzung mit Wasserstoff wieder in die Di(hydrido)-Verbindung **82** überführt werden kann. Tatsächlich entsteht bei der Reaktion von **84** mit H₂ bereits bei Raumtemperatur fast ausschließlich wieder der Komplex **82** (>90%). Es bilden sich allerdings auch weitere, nicht näher identifizierbare Produkte, die ebenfalls Hydridoliganden enthalten (Schema 5-7).



Schema 5-8 Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ mit $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$.

Erwähnenswert ist noch die Tatsache, daß der Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) auch ausgehend von der Ethen-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (**84**) und $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ zugänglich ist. Dabei benötigt man ebenfalls einen Überschuß an Alkin, und die Reaktionszeit ist wesentlich länger (ca. 12 h) als bei der spontan verlaufenden Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Diphenylacetylen.

Nicht zuletzt aufgrund der chemischen Verschiebung des Signals ($\delta = 47.9$) im ^{31}P -NMR-Spektrum lag die Vermutung nahe, daß es sich bei der Zwischenstufe der Reaktion von **82** mit $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ um den Alkenkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**) handelt (siehe Schema 5-8). Um diese Annahme zu überprüfen, sollte versucht werden, die Verbindung auf einem anderen Weg darzustellen. Am naheliegendsten war es, den Di(hydrido)-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit einem Überschuß an Stilben umzusetzen. Dabei zeigt sich jedoch, daß dieses Olefin weder bei Raumtemperatur noch bei 50°C hydriert wird und ein komplexes Produktgemisch entsteht, welches die Stilben-Verbindung **88** nicht enthält. Die Synthese von **88** gelingt aber ausgehend von dem Propen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$ (**86**). Die Substitution von Propen durch Stilben erfolgt, wenn man eine Lösung von **86** und Stilben in Aceton für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach geeigneter Aufarbeitung erhält man $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**) in analysenreiner Form als hellgelben, luftstabilen Feststoff (Schema 5-9).



Schema 5-9 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$.

5.4.2 Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**)

Um Informationen über die Struktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**) im Festkörper zu erhalten, wurde der Komplex von *F. J. Lahoz* röntgenographisch untersucht. Geeignete, gelbe Einkristalle bilden sich bei langsamer Diffusion von Ether in eine gesättigte Lösung von **88** in Aceton bei Raumtemperatur. Die Molekülstruktur des Kations ist in der Abbildung 5-1 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 5-2 und 5-3 aufgeführt.

Verbindung **88** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 8.4249(5) \text{ \AA}$, $b = 19.1858(11) \text{ \AA}$, $c = 15.9442(9) \text{ \AA}$, $\beta = 93.0220(10)^\circ$, $V = 2573.6(3) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.759 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Tabelle 5-2 Ausgewählte Bindungsabstände von **88** (in Å).

Ir-P	2.2594(9)	Ir-C(5)	2.339(3)
Ir-C(1)	2.216(3)	Ir-C(6)	2.296(3)
Ir-C(2)	2.309(3)	Ir-C(9)	2.139(3)
Ir-C(3)	2.342(3)	Ir-C(10)	2.118(3)
Ir-C(4)	2.326(4)	C(9)-C(10)	1.452(5)

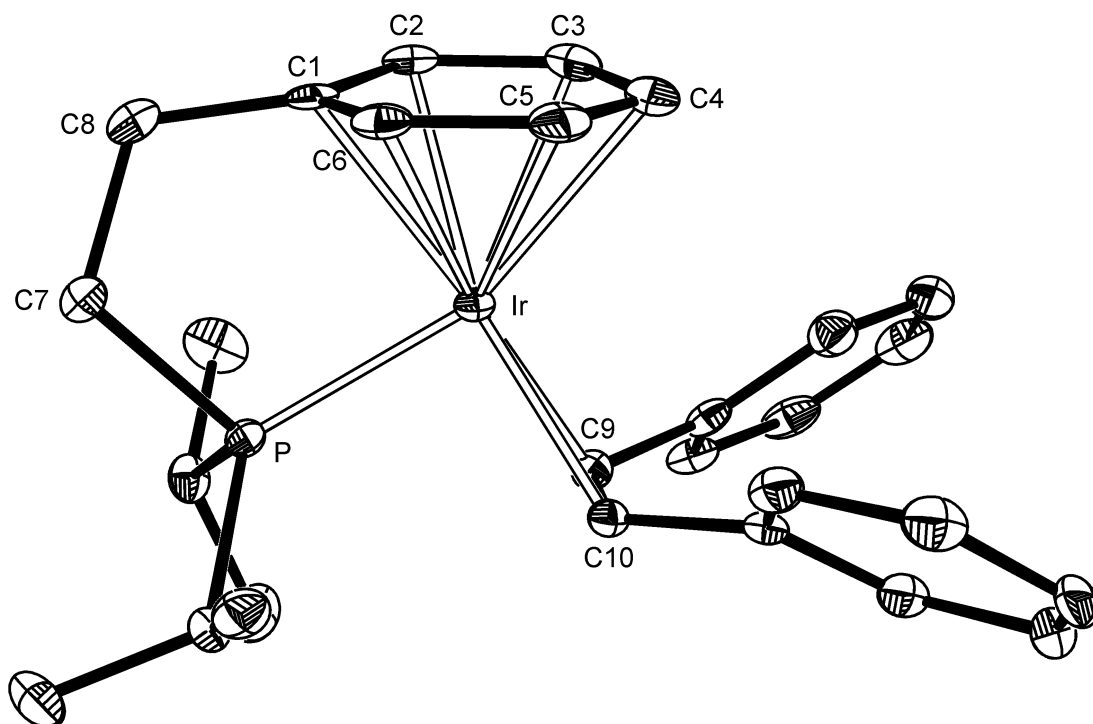


Abbildung 5-1 Molekülstruktur des Kations von **88** im Kristall.

Tabelle 5-3 Ausgewählte Bindungswinkel von **88** (in °).

P-Ir-C(9)	91.57(10)	Ir-P-C(8)	104.29(12)
P-Ir-C(10)	92.50(9)	P-C(8)-C(7)	112.8(2)
Ir-C(9)-C(10)	69.28(18)	C(8)-C(7)-C(1)	111.2(3)
Ir-C(10)-C(9)	70.82(18)		

Das Kation von der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**) besitzt einen „Klavierstuhl“-artigen Koordinationspolyeder. Der Aromat weist eine *inverse* Boot-Konformation auf und ist ebenso wie der Ringligand in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{-PF}_6$ (**48**) in Richtung des Phosphanfragments $[\text{P}i\text{Pr}_2]$ abgekippt. Bemerkenswert ist dabei die Tatsache, daß die Bindungsabstände M-C(1) bis M-C(6) von **88** (M = Ir) und **48** (M = Rh) nahezu identisch sind. Die Verformung, wie auch die Abwinkelung des Arens, wird anscheinend allein durch den Phosphanliganden, insbesondere von der Länge der Alkylbrücke, beeinflusst und kaum vom Metall. Die Abstände zwischen dem Iridiumkern und den Kohlenstoffatomen des Aromaten von **88** liegen mit 2.216(3) - 2.342(3) Å im typischen Bereich kationischer

Areniridium-Komplexe.^[22,97] Die Bindungslänge Ir-P beträgt 2.2594(9) Å und ist damit geringfügig kürzer als die in den Verbindungen $[(\eta^6\text{-Mesitylen})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ [2.270(2) Å]^[22a] und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ [2.2933(12) Å]^[22b]. Die Bindungsabstände zwischen dem Zentralatom und den olefinischen Kohlenstoffatomen C(9) und C(10) [2.139(3) Å und 2.118(3) Å] wie auch die Länge der C=C-Bindung [1.452(5) Å] stimmen ebenfalls gut mit denen vergleichbarer Arenolefin-Komplexe des Iridiums überein.^[22b,97]

5.4.3 Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Phenylacetylen

Nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.4.1 war zu erwarten, daß bei der Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Phenylacetylen das Alkin ebenfalls zunächst reduziert und der Styrol-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ entsteht. Substitution von Styrol durch Phenylacetylen sollte dann vermutlich zur Alkinverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ führen. Ein derartiger Reaktionsverlauf wurde bei der Umsetzung von $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ mit dem zu **82** analogen Rhodiumkomplex $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) beobachtet.

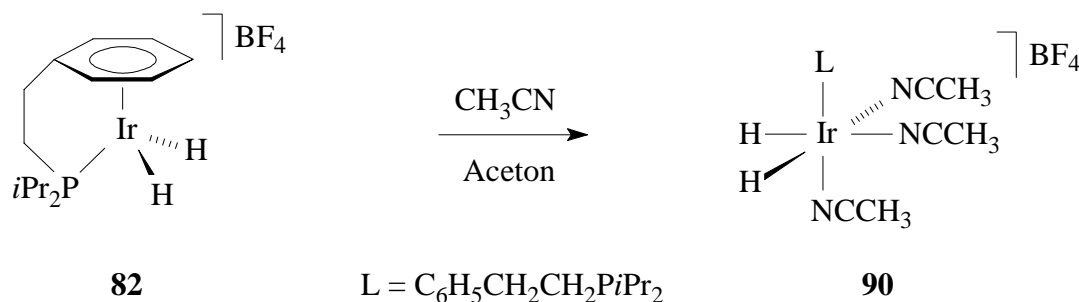
Versetzt man eine Lösung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) in Aceton bei tiefen Temperaturen mit Phenylacetylen, so färbt sich die Reaktionslösung spontan Rotbraun. Die NMR-Spektren zeigen jedoch, daß ein komplexes Produktgemisch entstanden ist, dessen Hauptkomponente ein ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = 53.4$ liefert. Aufgrund der chemischen Verschiebung dieser Resonanz könnte es sich dabei sowohl um die Styrol-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ als auch um $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ handeln. Die Zugabe eines Überschusses führt nicht zur Bildung einer einheitlichen Verbindung. Versuche, das Hauptprodukt zu isolieren, waren nicht erfolgreich.

5.5 Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Acetonitril

Wie bereits bei der Darstellung der Di(hydrido)-Komplexe $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82** und **83**) erwähnt, liegen sie in Aceton im Gleichgewicht mit den Solvens-Verbindungen $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ vor, wobei die Konzentration an Tris(aceton)-

Komplex aber nur etwa 5 - 10 % beträgt. Die Lage des Gleichgewichts dürfte im Falle eines besseren Donorliganden wie Acetonitril deutlich weiter auf die Seite des Solvens-Komplexes verschoben sein. Gerade die Verwendung eines Stickstoff-Donors ist aber im Hinblick auf die Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von Iminen mit den Verbindungen **82** und **83** interessant, da die dabei entstehenden Amine ebenfalls unter Verdrängung des Aromaten an das Iridium koordinieren könnten und so möglicherweise den Katalysator desaktivieren. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ in Gegenwart eines Überschusses von Anilin zu der Aminverbindung $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{-N})_3(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ reagiert.^[22b] Vergleichbare Tris(acetonitril)-Komplexe $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (R = Ph, *i*Pr) sind ebenfalls bekannt, sie wurden allerdings auf anderem Wege dargestellt.^[98]

Erwartungsgemäß entsteht bei der Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Acetonitril die Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**90**, Schema 5-10). Dabei erfolgt bereits in einem Lösungsmittelgemisch Aceton/Acetonitril (8 : 1), bei einem ca. 50-fachen Überschuß des Nitrils, der vollständige Umsatz von **82** innerhalb von etwa 3 h bei Raumtemperatur. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man den Komplex **90** in Form eines farblosen, luftstabilen Feststoffs.



Schema 5-10 Darstellung von $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**90**).

Die Zusammensetzung von $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**90**) ist durch das Ergebnis der Elementaranalyse sowie durch die Beobachtung des Massenpeaks des Kations in einer FAB-Messung belegt. Im IR-Spektrum beobachtet man eine verbreiterte Absorptionsbande bei 2227 cm^{-1} , welche durch die Ir-H- und die CN-Schwingung der Nitrilliganden hervorgerufen wird. Nahezu übereinstimmend mit den NMR-Daten von $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{PiPr}_3)]\text{BF}_4$ [$\delta_{\text{H}} = -22.93$, $J(\text{PH}) = 21.2\text{ Hz}$]^[98b] beobachtet man die Resonanz der Hydridoliganden im ^1H -NMR-Spektrum von **90** bei $\delta = -22.64$ [$J(\text{PH}) = 21.6\text{ Hz}$]. Im Einklang mit der in Schema 5-10

vorgeschlagenen Struktur findet man zwei Signale bei $\delta = 2.42$ und 2.32 mit einer relativen Intensität von $6 : 3$ für die Methylprotonen der Acetonitrilliganden. Dabei ist nur die Resonanz des Nitrils *trans*-ständig zum Phosphanliganden infolge einer P-H-Kopplung von 0.9 Hz zu einem Dublett aufgespalten. Dasselbe Aufspaltungsmuster findet man auch bei den beiden Signalsätzen der Nitrilliganden im ^{13}C -NMR-Spektrum. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die spektroskopischen Daten keine Aussage erlauben, ob es sich bei dem Komplex $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**90**) um das *fac*- oder *mer*-Isomer handelt. Anhand eines Protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums der analogen Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ konnte jedoch die *trans*-ständige Anordnung der Hydrido- zu den Nitrilliganden und damit das Vorliegen des *fac*-Isomers nachgewiesen werden.^[98b] Es scheint plausibel, daß auch der Komplex **90** eine derartige Struktur aufweist.

Die Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Acetonitril wurden noch mit verschiedenen Konzentrationen des Nitrils wiederholt. Dabei zeigte es sich, daß der im Vergleich zu Aceton weitaus bessere Donorligand CH_3CN in der Lage ist, selbst bei Verwendung eines nur geringen Überschusses des Stickstoffliganden den Aromaten zu verdrängen. Die für einen vollständigen Umsatz des Edukts **82** nötige Reaktionszeit ist dann erwartungsgemäß deutlich länger.

Die Verdrängungsreaktion des Ringliganden von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) durch Acetonitril schien aufgrund der nicht zu hohen Geschwindigkeit bei Raumtemperatur geeignet zu sein für eine kinetische Untersuchung. Der Gedanke dabei war, durch Bestimmung der Reaktionsordnung möglicherweise nützliche Hinweise auf den Mechanismus der Arenabspaltung zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden vier Proben von ca. 0.03 M Lösungen von **82** in CD_2Cl_2 bei -78 °C mit unterschiedlichen Mengen an CD_3CN versetzt und bei -20 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Durch die Verwendung eines Überschusses Acetonitril vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion (Gleichung 1) in erster Näherung derart, daß es nur noch von der Konzentration $[\text{Ir}]$ des Iridiumkomplexes **82** abhängt (Gleichung 2).

Geschwindigkeitsgesetz:
$$v = k [\text{Ir}] [\text{CH}_3\text{CN}]^n \quad (1)$$

mit $[\text{CH}_3\text{CN}] \gg [\text{Ir}]$ folgt $[\text{CH}_3\text{CN}] \approx \text{const.}$ und damit

$$v = k_{\text{obs}} [\text{Ir}] \quad (2)$$

wobei

$$k_{\text{obs}} = k [\text{CH}_3\text{CN}]^n \quad (3)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 2) ist nun *pseudo*-erster Ordnung, da nur ein Molekül von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) an der Reaktion beteiligt ist. Mit Hilfe der Anfangsgeschwindigkeit v_0 kann bei bekannter Anfangskonzentration $[\text{Ir}]_0$ der Verbindung **82** die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} berechnet werden. Dazu werden in gleichen Zeitabständen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösungen aufgenommen und anhand der zeitlichen Intensitätsabnahme des Hydridsignals von **82** die Anfangsgeschwindigkeit v_0 bestimmt.

Tatsächlich ist aber k_{obs} keine Konstante, sondern eine Funktion der Konzentration des Nitrils (Gleichung 3). Zur Ermittlung der reellen Geschwindigkeitskonstante k sowie der genauen Reaktionsordnung, muß k_{obs} bei verschiedenen Konzentrationen des Acetonitrils ermittelt werden. Trägt man diese beiden Parameter logarithmisch gegeneinander auf, so erhält man aus der Steigung den Faktor n . Die verwendeten Konzentrationen $[\text{CH}_3\text{CN}]$ sowie die damit berechneten Werte von k_{obs} sind in Tabelle 5-4 angegeben, die Abbildung 5-2 zeigt die Auftragung der beiden Parameter als logarithmische Funktionen.

Tabelle 5-4.

$[\text{CH}_3\text{CN}]$ in mol/l	6.38	3.09	1.03	0.28
k_{obs} in s^{-1}	$3.02 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$5.45 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$

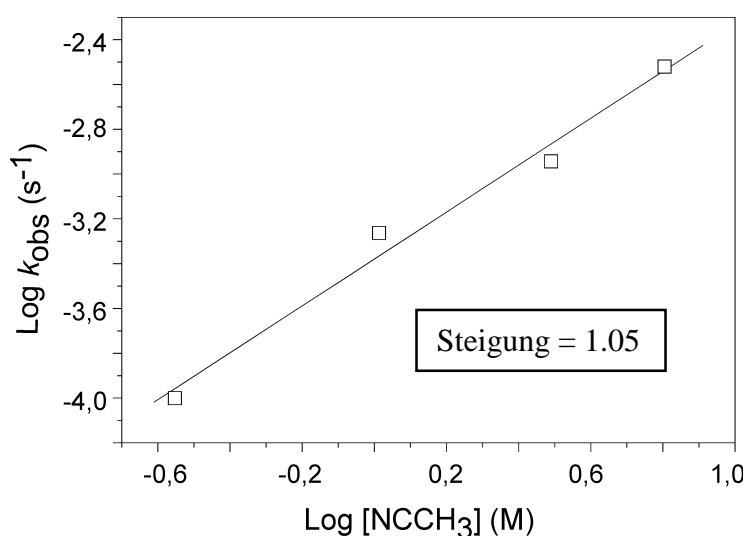
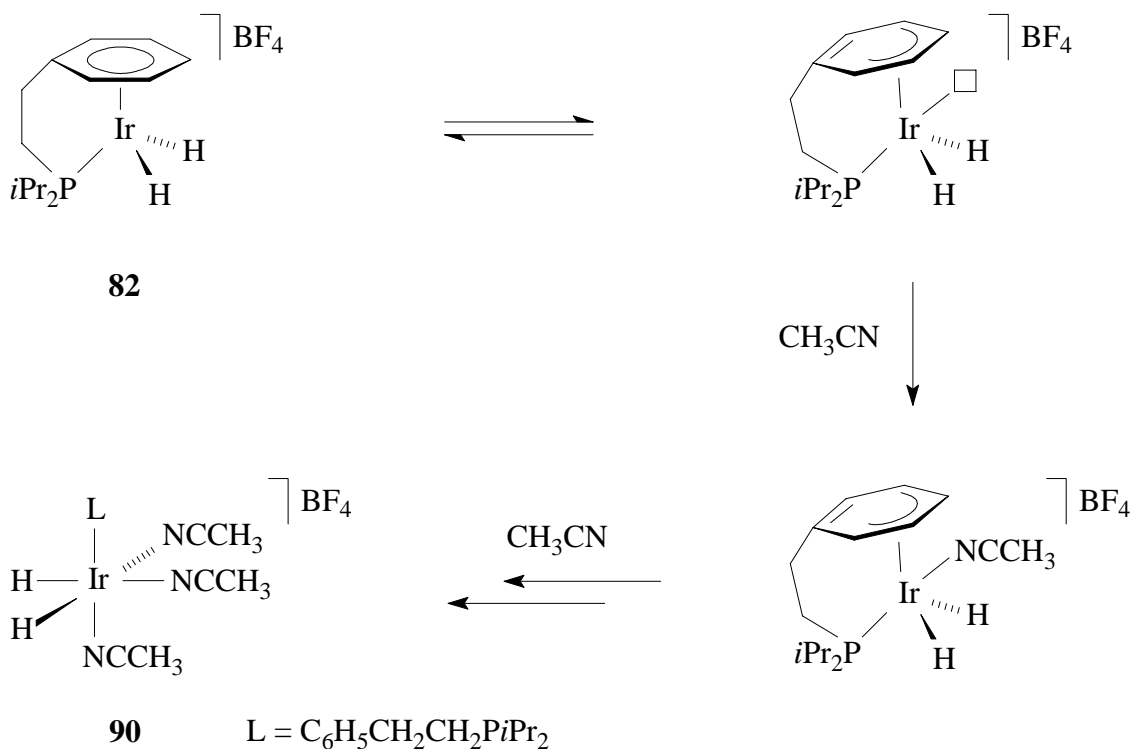


Abbildung 5-2.

Aus der Steigung der erhaltenen Geraden (siehe Abbildung 5-2) ergibt sich für n ein Wert von $1.05 \approx 1$. Das bedeutet, daß die Reaktion sowohl bezüglich der Konzentration der Iridiumverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) als auch bezüglich der des Donorliganden CH_3CN nach 1. Ordnung abläuft, insgesamt also nach 2. Ordnung. Wäre das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, also unabhängig von der Konzentration $[\text{CH}_3\text{CN}]$, so wäre die Dissoziation des Arens in **82** der langsamste Schritt der Reaktion. Tatsächlich sind aber im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Komplex **82** sowie ein Molekül Acetonitril beteiligt. Vermutlich findet zunächst ein $\eta^6\text{-}\eta^4$ -Slippage des Ringliganden statt, wodurch eine freie Koordinationsstelle am Metall geschaffen wird (Schema 5-11). Diese wird dann durch einen Stickstoffdonor CH_3CN besetzt, wobei entweder dieser bimolekulare Schritt der langsamste ist oder das möglicherweise im Anschluß erfolgende $\eta^4\text{-}\eta^2$ -Slippage des Aromaten. Denkbar wäre auch, daß das Aren nach der Anlagerung des ersten Acetonitrilliganden vollständig abgespalten wird. In den beiden letzten Fällen wäre der geschwindigkeitsbestimmende Schritt intramolekular, und es müßte ein Gleichgewicht zwischen dem Aduktkomplex $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ und den Ausgangsverbindungen **82** und CH_3CN vorliegen.



Schema 5-11 Vorschlag zum Mechanismus der Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Acetonitril.

5.6 Umsetzungen der Olefinkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHR})]\text{BF}_4$ [R = H (**84**), Me (**86**)] und der Alkinverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) mit Acetonitril

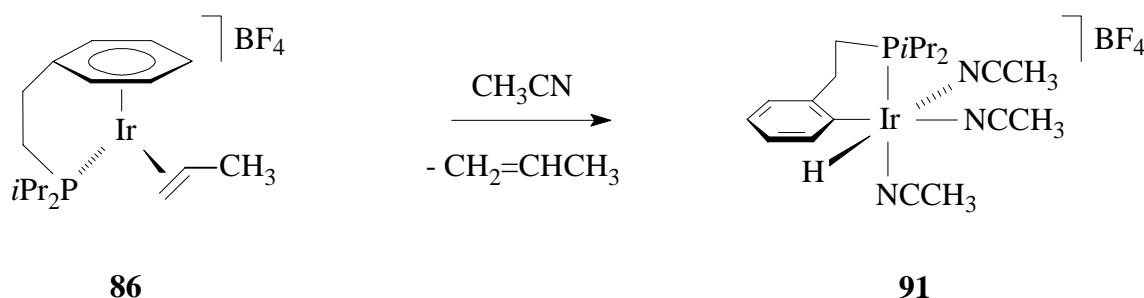
Nachdem die Umsetzungen des Iridium(III)-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Acetonitril gezeigt haben, daß der Aromat sehr leicht durch den Donorliganden verdrängt werden kann, stellt sich die Frage, ob das bei Iridium(I)-Verbindungen ebenfalls der Fall ist. Bei der Hydrierung von Iminen wäre dies insofern von Bedeutung, da im Katalysezyklus sicherlich auch Iridium(I)-Spezies durchlaufen werden. Beispielsweise könnte nach der Hydrierung des Imins durch **82** ein Aminkomplex des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{Amin-}\kappa\text{-N})]\text{BF}_4$ entstehen.

Vor diesem Hintergrund sollten die Areniridium(I)-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHR})]\text{BF}_4$ [R = H (**84**), Me (**86**)] mit CH_3CN umgesetzt werden. Dabei war es denkbar, daß nach Abspaltung des Ringliganden durch den Stickstoffdonor eine Olefinverbindung des Typs $[\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})(\text{NCCH}_3)_n]\text{BF}_4$ ($n = 2 - 4$) entsteht. Darüberhinaus bestand im Falle des Propen-Komplexes **86** die Möglichkeit, daß das Alken nach der Dissoziation des Aromaten oxidativ an das Iridium addiert wird und so die Allyl-(hydrido)-Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ entsteht. Ein entsprechender $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Komplex, nämlich $[\text{Ir}(\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$, ist bekannt und durch die Reaktion von $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ mit Propen zugänglich.^[99]

5.6.1 Darstellung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**)

Versetzt man eine Lösung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$ (**86**) in Aceton mit einem Überschuß Acetonitril, so beobachtet man zunächst eine Farbänderung von Hellgelb nach Orangerot und dann allmählich zurück nach Hellgelb. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man einen hellgelben, luftstabilen Feststoff, bei dem es sich zwar um eine Hydrido-Verbindung handelt, jedoch nicht um den oben erwähnten Allyl-Komplex, sondern um $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**, Schema 5-12). Offensichtlich wurde nicht nur der Aromat, sondern auch das Olefin in **86** durch Acetonitril verdrängt. Die dabei vermutlich entstehende Zwischenstufe $[\text{Ir}(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ ist jedoch nur

sehr kurzlebig und reagiert unter intramolekularer Aktivierung einer *ortho*-ständigen C-H-Bindung der Phenylgruppe am Phosphanliganden zu dem Iridium(III)-Komplex **91** weiter.



Schema 5-12 Darstellung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**).

Die Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**), deren Zusammensetzung mittels CHN-Analyse sowie durch die Detektion des Massenpeaks des Kations in einer FAB-Messung bestätigt werden konnte, löst sich gut in polaren Solventien wie Dichlormethan oder Aceton und ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Ether. Im IR-Spektrum von **91** überlagern sich die Absorptionsbande für die Ir-H- und die der CN-Schwingung der Nitrilliganden bei 2242 cm^{-1} . Das Signal des Phosphorkerns des Phosphanliganden beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 26.6$. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die Resonanz des Hydridoliganden bei $\delta = -22.33$ hervorzuheben, die infolge einer P-H-Kopplung [$J(\text{PH}) = 19.8\text{ Hz}$] zu einem Dublett aufgespalten ist. Das am Metall gebundene Kohlenstoffatom des Aromaten erzeugt im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta = 125.5$ [$J(\text{PC}) = 8.3\text{ Hz}$]. Den Beleg dafür, daß der Hydridoligand *trans*-ständig zu einem Acetonitril und nicht zum Phosphan- oder dem Arylliganden koordiniert ist, liefern ebenfalls die NMR-Daten von **91**. Zum einen findet man drei Signale für die chemisch unterschiedlichen Methylprotonen der CH_3CN -Liganden im ^1H -NMR- sowie für deren Kohlenstoffatome (CN und CH_3) im ^{13}C -NMR-Spektrum. Zum anderen weist die Resonanz des Nitrilkohlenstoffatoms bei $\delta = 118.2$ eine P-C-Kopplungskonstante von 15.7 Hz auf, weshalb es sich dabei um den Liganden *trans* zum Phosphan handeln muß.

Wie zu erwarten war, reagiert der Ethen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (**84**) mit Acetonitril ebenfalls zu der C-H-aktivierten Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**). Allerdings ist **91** unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil und geht Folgereaktionen mit dem abgespaltenen Ethen ein. Dabei entsteht ein komplexes Produkt-

gemisch, dessen Hauptkomponente laut NMR-Spektren keinen Hydridoliganden mehr besitzt, aber noch die metallierte Arylfunktion. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man zudem zwei Signale bei $\delta = 17.0$ (s, IrCH_2CH_3) und -12.0 [d, $J(\text{PC}) = 6.9$ Hz, IrCH_2], die auf das Vorliegen einer an das Iridium gebundenen Ethylgruppe hindeuten, wie der Vergleich der NMR-Daten mit denen oktaedrischer Ethyliridium(III)-Verbindungen wie $[\text{IrCl}(\text{Et})(\text{PiPr}_3)(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ nahe legt.^[99] Es ist anzunehmen, daß es sich bei dem Hauptprodukt um den Ethyl-Komplex $[\text{Ir}(\text{Et})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ handelt, jedoch ist aufgrund der nicht abtrennbaren Nebenprodukte die vollständige Zuordnung der weiteren Resonanzen in den NMR-Spektren nicht möglich. Erwähnenswert ist noch die Tatsache, daß die Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) mit Ethen zu dem gleichen Ergebnis führt.

5.6.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**)

Eine weitere Bestätigung für die in Schema 5-12 vorgeschlagene Struktur der Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) ist das Ergebnis der von *F. J. Lahoz* durchgeführten Kristallstrukturanalyse. Geeignete, hellgelbe Einkristalle bilden sich bei langsamer Diffusion von Ether in eine gesättigte Lösung von **91** in Aceton bei Raumtemperatur. Die Molekülstruktur des Kations ist in Abbildung 5-3 gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 5-5 und 5-6 aufgeführt.

Komplex **91** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 (Nr. 2), $Z = 2$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 11.3293(7)$ Å, $b = 11.3608(7)$ Å, $c = 11.8529(8)$ Å, $\alpha = 113.8270(10)^\circ$, $\beta = 117.5450(10)^\circ$, $\beta = 91.5830(10)^\circ$, $V = 1193.34(13)$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.738$ g · cm⁻³.

Tabelle 5-5 Ausgewählte Bindungsabstände von **91** (in Å).

Ir-H	1.51(4)	Ir-N(1)	2.090(3)
Ir-P	2.2302(10)	Ir-N(2)	2.098(3)
Ir-C(1)	2.038(4)	Ir-N(3)	2.150(3)

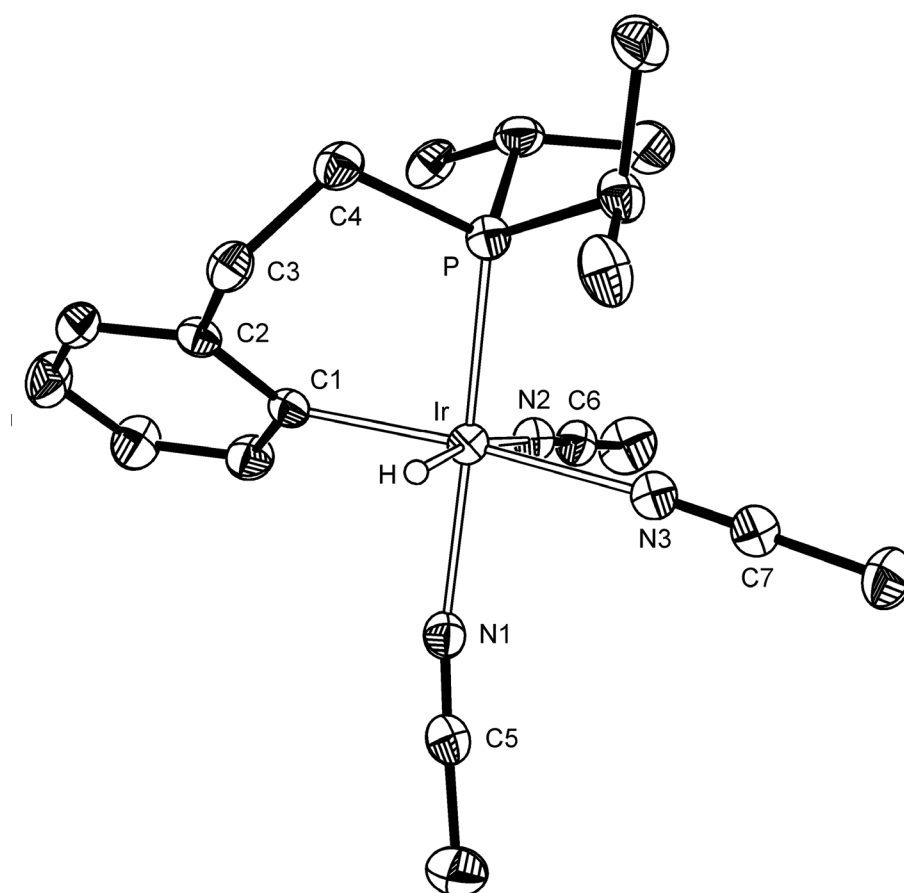


Abbildung 5-3 Molekülstruktur des Kations von **91** im Kristall.

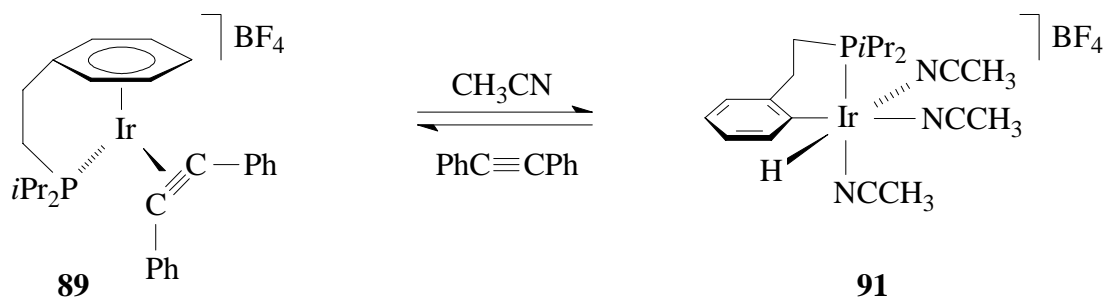
Tabelle 5-6 Ausgewählte Bindungswinkel von **91** (in °).

P-Ir-H	89.0(15)	C(1)-Ir-N(1)	91.96(13)
P-Ir-C(1)	88.27(10)	C(1)-Ir-N(2)	95.44(13)
P-Ir-N(1)	173.76(9)	C(1)-Ir-N(3)	175.66(13)
P-Ir-N(2)	100.38(9)	N(1)-Ir-N(2)	85.81(12)
P-Ir-N(3)	95.16(9)	N(1)-Ir-N(3)	84.34(12)
H-Ir-C(1)	85.9(15)	N(2)-Ir-N(3)	86.57(12)
H-Ir-N(1)	84.8(15)	Ir-N(1)-C(5)	170.6(3)
H-Ir-N(2)	170.5(15)	Ir-N(2)-C(6)	172.2(3)
H-Ir-N(3)	91.5(15)	Ir-N(3)-C(7)	176.2(3)

Das Kation von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) weist eine (verzerrt) oktaedrische Koordinationsgeometrie auf. Die Winkel zwischen den benachbarten Liganden weichen um maximal 10.4° vom Idealwinkel (90°) ab. Wie bereits aus den NMR-Daten hervorgeht, sind die drei Stickstoff-Donoren *cis*-ständig zueinander angeordnet und besetzen somit eine Fläche des Sechsecks (*faciales* Isomer). Die Bindungsachsen Ir-N-C sind nicht völlig linear, sondern bis zu ca. 9.4° abgewinkelt. Die Abstände Ir-N(1) [2.090(3) Å] und Ir-N(2) [2.098(3) Å] sind nahezu identisch, während die Bindung des *trans*-ständig zum Hydridoliganden koordinierten Nitrils [2.150(3) Å] um etwa 0.06 Å länger ist. Die Abstände Ir-N liegen jedoch im typischen Wertebereich vergleichbarer Iridiumkomplexe mit Nitrilliganden.^[99,100] Die Bindungslänge Ir-P [2.2302(10) Å] gehört hingegen zu den kürzesten Abständen strukturell untersuchter Phosphaniridium-Verbindungen.^[99-101] Der Hydridoligand in **91** konnte lokalisiert werden. Der Ir-H-Abstand beträgt 1.51(4) Å und liegt in dem für derartige Bindungen zu erwartenden Größenbereich.^[102] Die Bindungslänge zwischen dem Metall und dem Kohlenstoffatom C(1) des Aromaten [2.038(4) Å] stimmt ebenfalls gut mit denjenigen ähnlicher Arylkomplexe des Iridiums überein.^[101] Wie bei der cyclometallierten Rhodiumverbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa-\text{P})]$ (**24**) liegt der Sechsring im Komplex **91**, bestehend aus dem Iridiumatom, dem Phosphorkern und den Atomen C(1) - C(4) des Phosphanliganden, in einer Bootform vor, in dem das Metall und das Kohlenstoffatom C(3) die beiden Enden des Bootes darstellen.

5.6.3 Umsetzung von $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa-\text{P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) mit Acetonitril

In Anbetracht des Reaktionsverhaltens der Olefinkomplexe $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa-\text{P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHR})]\text{BF}_4$ [R = H (**84**), Me (**86**)] mit Acetonitril schien es denkbar, daß auch bei der Umsetzung von $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa-\text{P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) mit CH_3CN zunächst die Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) entsteht und diese dann mit dem freigewordenen Alkin unter Insertion in die C-H-Bindung zu dem Vinylkomplex $[\text{Ir}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{CHPh}\}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ weiterreagiert. Setzt man eine Lösung von **89** mit einem zehnfachen Überschuß Acetonitril um, so bildet sich zwar wie erwartet die C-H-aktivierte Verbindung **91**, jedoch findet keine Reaktion von **91** mit Diphenylacetylen statt (Schema 5-13).



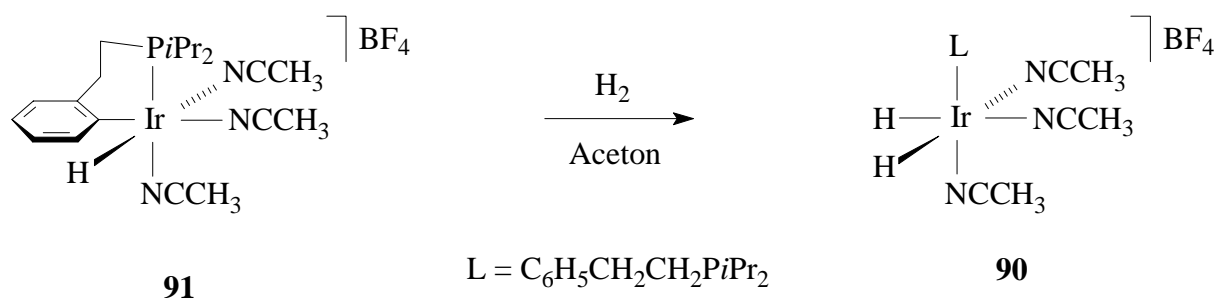
Schema 5-13 Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) mit CH_3CN .

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß beim Versuch, Komplex **91** durch das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zu isolieren, die Alkinverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) teilweise wieder zurückgebildet wird. Bei Zugabe eines Überschusses an Alkin zu einer Lösung des erhaltenen Rückstands in Aceton erfolgt die vollständige Rückreaktion von **91** zu dem Komplex **89**. Dieser Befund spricht dafür, daß die beiden Verbindungen miteinander im Gleichgewicht stehen und daß der Hydrido- und der Arylligand von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) leicht wieder reaktiv eliminiert werden können.

5.7 Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) mit Wasserstoff

Wie in Kapitel 3.2.3.2 beschrieben worden ist, reagiert der Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) mit Wasserstoff unter milden Bedingungen zu der Di(hydrido)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**), in der zwei intakte Phosphanliganden am Metall gebunden sind. Nach der Darstellung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) schien es interessant zu untersuchen, ob dessen Umsetzung mit Wasserstoff ebenfalls zu der reaktiven Eliminierung der Phenylgruppe des Phosphanliganden führt. Bei gleichzeitiger oxidativer Addition von H_2 an das Zentralatom sollte dann die schon beschriebene Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**90**) resultieren.

Tatsächlich reagiert **91** mit Wasserstoff innerhalb von 12 h bei Raumtemperatur zu Komplex **90** (Schema 5-14), wobei die nach der Aufarbeitung erzielte Ausbeute etwas schlechter ist als bei der Synthese ausgehend von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) und Acetonitril.



Schema 5-14 Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) mit H_2 .

Um einen Einblick in den Verlauf der Reaktion von **91** mit Wasserstoff zu erhalten, wurde die Umsetzung auch mit Deuterium durchgeführt. Dabei entsteht laut ^1H -NMR-Spektrum nahezu quantitativ die Di(deuterio)-Verbindung $[\text{Ir}(\text{D})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**d-90**, >95%). Diese Beobachtung läßt darauf schließen, daß die oxidative Addition von H_2 bzw. D_2 an das Iridium erst nach der reduktiven Eliminierung des Aromaten des Phosphanliganden erfolgt. Es kann aber keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Koordination von H_2 bzw. D_2 an das Zentralatom vor oder nach Rückbildung der Phenylgruppe stattfindet. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß man bei der Umsetzung des Allyl(hydrido)-Komplexes $[\text{Ir}(\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ mit D_2 unter Abspaltung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{D}$ die Deuterio(hydrido)-Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})(\text{D})(\text{PiPr}_3)(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ als Hauptprodukt erhält.^[99] Demnach liegt hier ein anderer Mechanismus vor als bei der Reaktion von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) mit Deuterium. Als möglicher Reaktionsweg wurde hier ein σ -Bindungs-Metathese-Prozeß in einem intermediär auftretenden H_2 - bzw. D_2 -Komplex vorgeschlagen.

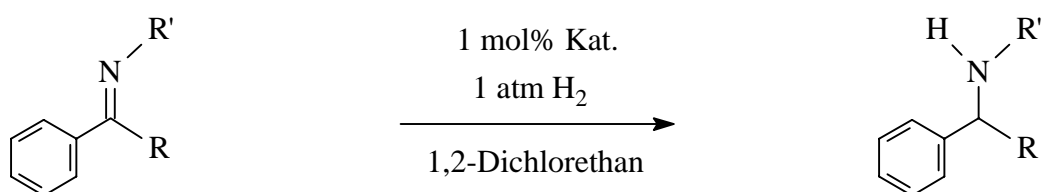
5.8 Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von Iminen mit den Arendi(hydrido)-Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**)

Die katalytische Hydrierung von Iminen mit Hilfe von Übergangsmetall-Komplexen ist bei weitem nicht so gut erforscht wie die Hydrierung von Olefinen.^[103] Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die Hydrierung einer C=N-Bindung wesentlich schwieriger ist als die einer C=C-Bindung. Zum einen ist, thermodynamisch betrachtet, der Energiegewinn bei der Iminhydrierung (ca. -60 kJ/mol) geringer als bei der Reduktion von Alkenen (ca. -130 kJ/mol).^[104] Zum anderen spielen aber auch die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Imins eine entscheidende Rolle. Während Olefine normalerweise *side-on* gebunden sind, bevorzugen Imine eher die η^1 -Koordination (*end-on*). Die η^2 -Bindung des Substrats an das Übergangsmetall wird aber als ein notwendiger Schritt im Katalysezyklus angesehen.^[105] Außerdem ist das Produkt der Hydrierung von Iminen, das Amin, im Gegensatz zu dem aus Olefinen entstehenden Alkanen in der Lage, an das Metall zu koordinieren und so mit dem Substrat um die freie Koordinationsstelle zu konkurrieren oder sogar den Katalysator zu deaktivieren (vergiften). Dies kann durch sterisch anspruchsvolle Reste an der C=N-Bindung (und damit dann auch am Amin) unter Umständen verhindert werden, allerdings erschwert das auch die Koordination des Imins an den Katalysator.

Dennoch ist in den letzten Jahrzehnten das Interesse an der Hydrierung von C=N-Bindungen, insbesondere an der asymmetrischen Hydrierung von Iminen, gewachsen, da auf diese Weise chirale Amine als nützliche Synthesebausteine für Naturstoffprodukte zugänglich sind. Dabei wurden zu Beginn hauptsächlich Rhodiumkomplexe als Katalysatoren eingesetzt, später dann auch Iridium- und neuerdings Ruthenium- und Titan-Verbindungen.^[103] Interessanterweise gehören die von *R. Noyori* et al. dargestellten Arenruthenium-Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Cymol})\text{RuCl}\{\text{ArSO}_2\text{NCH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{NH}_2\text{-}\kappa^2\text{-(N,N)}\}]$ zu den bis heute aktivsten und enantioselektivsten Katalysatoren in der Iminhydrierung.^[106] Als Wasserstoffquelle verwendet man allerdings Ameisensäure, weshalb man in diesem Fall auch von einer Übergangsmetall-katalysierten Wasserstoff-Transfer-Hydrierung spricht.

Wie bereits einleitend erwähnt, haben sich die Iridium-Halbsandwich-Verbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ ebenfalls als katalytisch aktiv bei der Hydrierung von C=N-Doppelbindungen erwiesen.^[22b] Nach der Darstellung der vergleichbaren Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**)

galt es nun zu überprüfen, ob diese eine vergleichbare Aktivität bei der Hydrierung von Iminen wie die offenen Systeme besitzen und welchen Einfluß die chelatartige Koordination des Phosphanliganden auf die Katalyse ausübt. Dazu wurden eine Reihe von Iminen $\text{Ph}(\text{R})\text{C}=\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Me}, t\text{Bu}$) in 1,2-Dichlorethan bei 294 K bzw. 333 K mit Wasserstoff (1 bar) in Gegenwart der Arenverbindungen **82** bzw. **83** umgesetzt (Schema 5-15). Anhand des Wasserstoffverbrauchs pro Zeiteinheit wurden die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 berechnet. Die Ausbeute an Amin wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse sowie die ermittelten Turn-Over-Numbers (TON's) und Turn-Over-Frequencies (TOF's) sind in Tabelle 5-7 zusammengefaßt.



	R	R'
A	H	Ph
B	H	CH ₂ Ph
C	H	<i>t</i> Bu
D	H	Me
E	Me	Ph
F	Me	CH ₂ Ph

Kat.	R	n	X
82	<i>i</i> Pr	1	CH ₂
83	<i>t</i> Bu	2	O

Schema 5-15 Katalytische Hydrierung von Iminen mit den Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**).

Die Untersuchungen haben ergeben, daß beide Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**) bei der Iminhydrierung katalytisch aktiv sind. Die Verbindung **82** ist erstaunlicherweise sogar aktiver als der Benzol-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ und katalysiert im Gegensatz zu letzterem die Reduktion von *N*-Benzylidenanilin [$\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{Ph}$ (**A**)] bereits bei Raumtemperatur. Die Di(hydrido)-Verbindung **83** weist hingegen eine niedrigere Umsatzrate als der $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Komplex auf. Diese Befunde stehen im Einklang mit den vorherigen Studien zur Reaktivität der Verbindungen **82** und **83** gegenüber

Olefinen (Abschnitt 5.3). Dabei konnte gezeigt werden, daß die Aren-Metall-Bindung in **83** aufgrund der höheren Donorqualität des Aromaten wesentlich stärker als in den Komplexen **82** und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ ist. Offensichtlich ist auch die katalytische Aktivität entscheidend von der Labilität des Ringliganden abhängig. Die gegenüber $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ nochmals erhöhte Aktivität von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) könnte darauf zurückzuführen sein, daß das Aren in **82** infolge der kurzen Ethylenbrücke abgekippt ist [siehe auch Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**)] und somit möglicherweise das für die Anlagerung des Substrats notwendige $\eta^6\text{-}\eta^4$ -slippage des Aromaten leichter erfolgt.

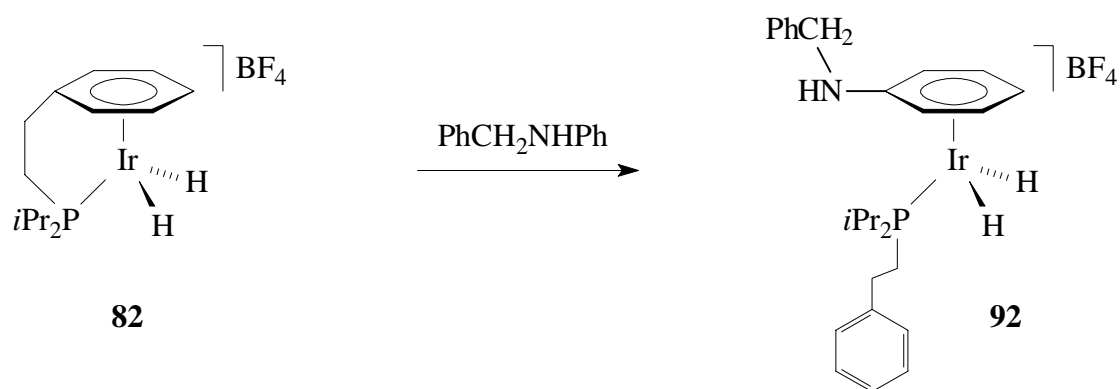
Tabelle 5-7.

Substrat	Kat.	Sub./Kat. ^{a)}	T (K)	v_0 (10^{-4} Ms ⁻¹)	Ausbeute	TON ^{b)}	TOF ^{c)} (s ⁻¹)
A	82	100	294	0.437	>95	>95	43.7
A	82	100 ^{d)}	294	0.059	>95	>95	5.9
A	82	100	333	- ^{e)}	>95	>95	-
A	83	100	333	0.049	>95	>95	4.9
B	82	100	294	2.263	12	12	226.3
B	82	100	333	- ^{e)}	31	31	-
C	82	100	294	0.017	12	12	1.7
C	82	100	333	0.062	12	12	6.2
D	82	100	333	0	0	0	0
E ^{f)}	82	100	294	0.141	1	1	14.1
F	82	100	294	0	0	0	0
F	82	100	333	0.054	18	18	5.4

Erläuterungen: ^{a)} Sub./Kat. = mmol Substrat pro mmol Katalysator; ^{b)} TON = Zyklenzahl = Stoffmenge an umgesetzten Substrat pro Stoffmenge an Katalysator; ^{c)} TOF = Zyklenzahl pro Sekunde; ^{d)} nach vollständiger Hydrierung von 0.1 mmol Substrat und Zugabe weiterer 0.1 mmol Substrat; ^{e)} aufgrund des sehr schnellen Umsatz konnten keine zuverlässigen Meßpunkte zur Berechnung von v_0 und damit auch der TOF erhalten werden; ^{f)} die Meßpunkte der Umsetzung bei 333 K lieferten keinen auswertbaren Kurvenverlauf.

Die Ausbeuten oder auch die TON-Werte sind allerdings nur im Falle von *N*-Benzylidenanilin als Substrat sehr gut. Bereits bei Substitution der Phenylgruppe am Stickstoffatom gegen eine Benzylgruppe [*N*-Benzylidenbenzylamin: R = H, R' = Ph (**B**)] erreicht man bei 294 K nur noch einen Umsatz von 12%, der sich bei 333 K bis auf 31% verbessert. Bei den Hydrierungen der restlichen verwendeten Iminen mit **82** werden sehr geringe oder gar keine Ausbeuten an Amin erzielt. Dafür verantwortlich könnte die Koordination des entstehendenamins an den Katalysator sein, was zu seiner Desaktivierung führen könnte. Allgemein läßt sich sagen, daß $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) zwar etwas aktiver als $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ ist, jedoch eine geringere Standzeit besitzt.

Zuletzt galt es noch eine Antwort auf die Frage zu finden, weshalb die Hydrierung von *N*-Benzylidenanilin wesentlich effektiver verläuft als die der anderen Imine, ohne daß es zu einer merklichen Vergiftung des Katalysators kommt [siehe Erläuterung d)]. Dazu wurde der Di(hydrido)-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit einer äquimolaren Menge *N*-Benzylidenanilin versetzt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Hoffnung war es, Zwischenstufen des Katalysezyklus wie zum Beispiel Insertionsprodukte des Imins in die Ir-H-Bindungen nachweisen zu können. Die Umsetzung von **82** mit *N*-Benzylidenanilin verläuft überraschenderweise sehr langsam. Nach etwa 10 Minuten ist erst ein Umsatz von ca. 10% erreicht, wobei eine Reihe nicht näher identifizierbarer Verbindungen entstanden ist. Nach 24 h hat das Ausgangsmaterial **82** vollständig abgereagert, und es liegt, wie zu erwarten war, immer noch ein Produktgemisch vor, dessen Hauptkomponente der Aminkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**92**) ist. Vermutlich entsteht aus **82** und *N*-Benzylidenanilin (nach der Hydrierung) zunächst die Aminverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\kappa\text{-N})]\text{BF}_4$, die aber nicht stabil ist und sich unter Abspaltung desamins zersetzt. Das freigewordene Amin substituiert dann den Arenliganden von noch unverbrauchtem Edukt **82** und liefert so **92**. Diese Annahme steht im Einklang mit der Tatsache, daß **92** auch gezielt aus **82** und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ dargestellt werden kann (Schema 5-16). Es handelt sich bei dem Aminkomplex **92** um einen hellgelben, luftstabilen Feststoff, der zwar nicht analysenrein isoliert werden konnte, dessen Zusammensetzung aber durch den Nachweis des Massenpeaks des Kations in einer FAB-Messung belegt ist.



Schema 5-16 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**92**).

Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten bestätigen die im obigen Schema vorgeschlagene Struktur und stimmen gut mit denen der $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ überein^[107]. Charakteristisch sind im IR-Spektrum die N-H- und die Ir-H-Schwingungsbande bei 3374 bzw. 2221 cm^{-1} sowie das Signal der Hydridoliganden im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -16.94$ [d, $J(\text{PH}) = 27.0$ Hz].

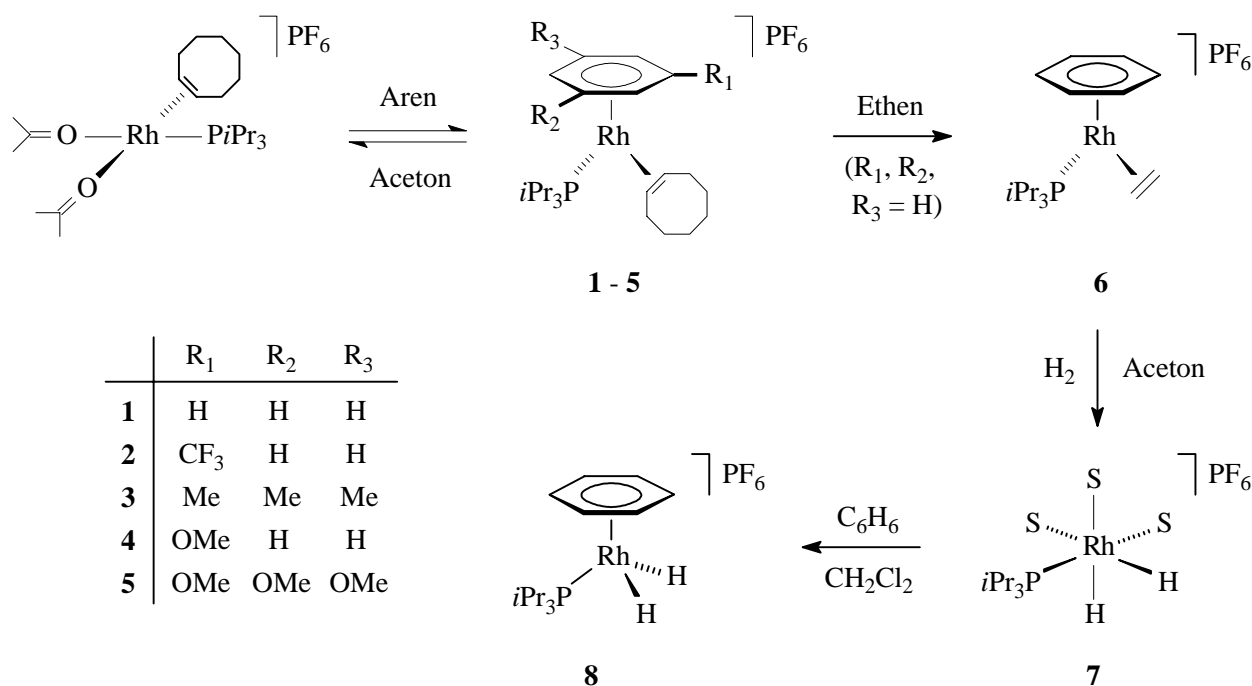
Das Ergebnis der Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit *N*-Benzylidenanilin macht es wahrscheinlich, daß der Aminkomplex **92** ein *Resting State* des Katalysators ist, der mit fortschreitender Reaktion und zunehmender Konzentration an Amin an Bedeutung gewinnt und die Desaktivierung der katalytisch aktiven Spezies verhindert. Es bedarf aber weiterer Studien, um genauere Erkenntnisse zum mechanistischen Verlauf dieser Hydrierungsreaktionen zu gewinnen. Dies ist eine Voraussetzung dafür, in Zukunft gezielt effektivere Katalysatoren darstellen zu können.

Zusammenfassung

Ein bisher weitestgehend unerforschtes Gebiet der metallorganischen Chemie sind die Halbsandwichkomplexe des Rhodiums und Iridiums mit C₆-Aromaten als Ringliganden. Obwohl diese 18-Elektronen-Verbindungen zumeist thermodynamisch sehr stabil sind, ist über ihr Reaktionsverhalten nur sehr wenig bekannt, zumal sie aufgrund ihrer relativ schwachen Aren-Metall-Bindung vor allem in Lösung kinetisch labil sind.

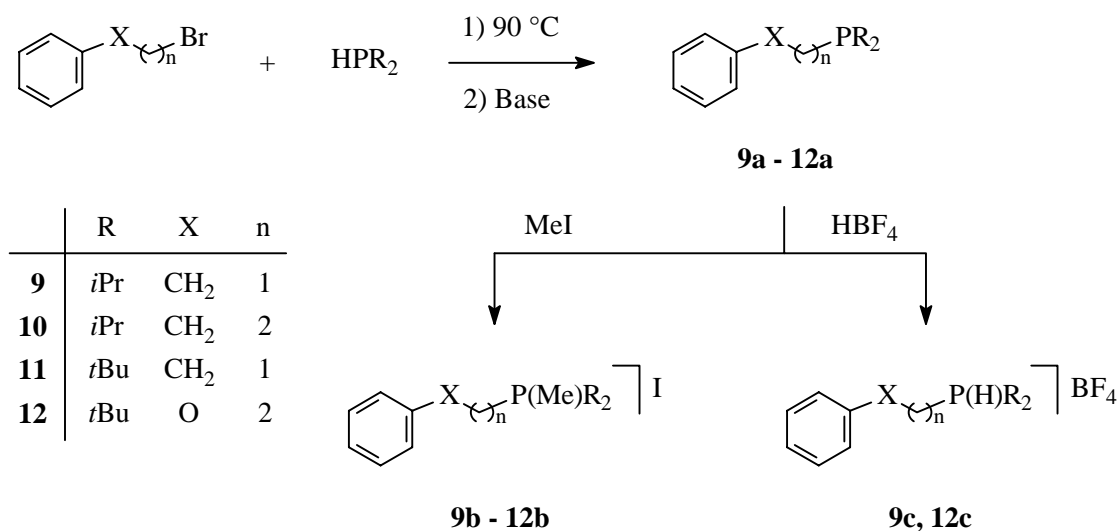
Nachdem vor einigen Jahren im eigenen Arbeitskreis ein Zugang zu Arenrhodium(I)-Komplexen gefunden werden konnte, war das Interesse daran geweckt worden, diese Verbindungsklasse näher zu untersuchen. Insbesondere sollte unter Zuhilfenahme des vorhandenen, fundierten Wissens über Cumulenkomplexe versucht werden, eine Rhodiumverbindung des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}\{(\text{=C})_n\text{=CR}'\text{R}''\}(\text{PR}_3)]\text{X}$ ($n = 0, 1, \dots$) darzustellen, die unter Umständen ein potentieller Katalysator für C-C-Knüpfungsreaktionen sein könnte.

Für die Synthese *kationischer* Arenverbindungen mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ als Ligand eignet sich der Bis(aceton)-Komplex $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ als Ausgangsmaterial. Dessen Umsetzungen mit C₆-Aromaten führen unter Verdrängung der beiden labil gebundenen Solvensmoleküle zur Bildung der Verbindungen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ [Aren = Benzol (**1**), C₆H₅CF₃ (**2**), Mesitylen (**3**), Anisol (**4**), 1.3.5-C₆H₃(OCH₃)₃ (**5**)]. Der Ringligand in diesen Komplexen kann durch Donorlösungsmittel wie Aceton oder THF substituiert werden, so daß die Solvens-Verbindungen $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)(\text{S})_n]\text{PF}_6$ entstehen. Dabei liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion mit zunehmender Donorqualität des Aromaten auf der Seite der Halbsandwichverbindungen. Der Cyclooctenligand von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) kann gegen Ethen ausgetauscht werden. Im Unterschied zu **1** reagiert der resultierende Ethylen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) in Aceton mit Wasserstoff zu der Tris(aceton)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**), deren Umsetzung mit Benzol die Darstellung des Arenkomplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) ermöglicht.

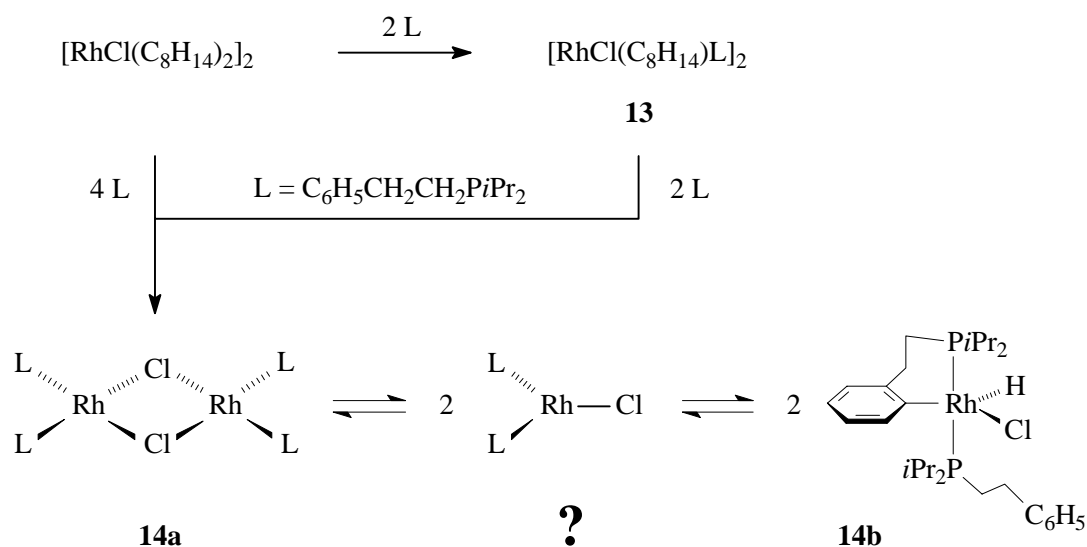


Die Umsetzungen der Verbindungen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**, **4** - **6**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) mit internen und terminalen Alkinen verlaufen sehr unselektiv, was vermutlich auf die Dissoziation des Aromaten und der Koordination von mehr als einem Alkin zurückzuführen ist.

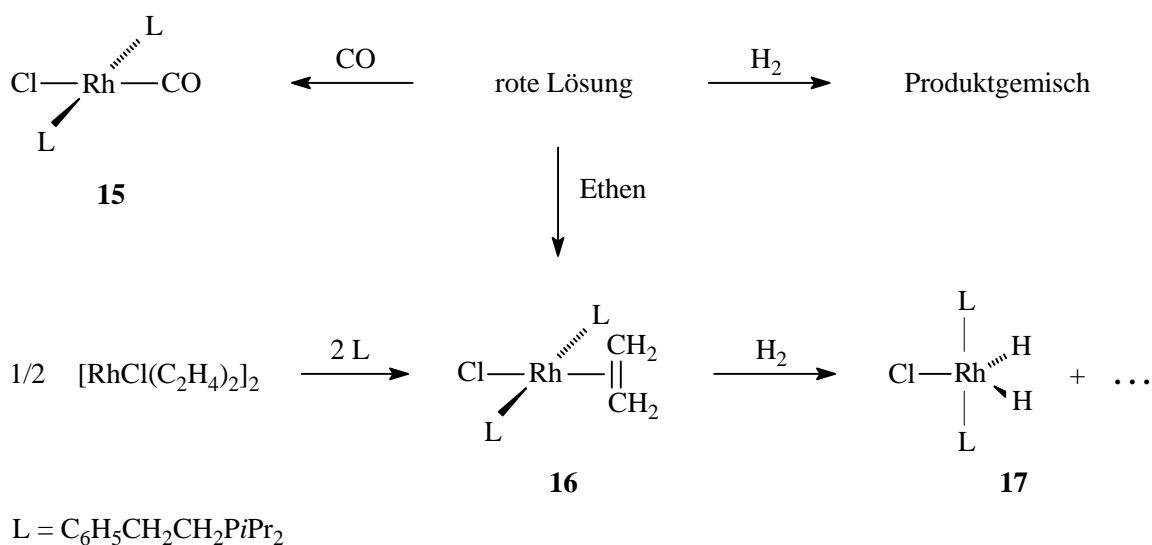
Um die Abspaltung des Ringliganden zu erschweren, erschien es sinnvoll, das Aren über eine Alkylbrücke mit der Phosphanfunktion zu verknüpfen und so durch den Chelateffekt eine Stabilisierung der Aren-Rhodium-Bindung zu erreichen. Die Darstellung derartiger Liganden $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ (**9a** - **12a**) erfolgt ausgehend von den Alkylbromiden $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($\text{X} = \text{CH}_2, \text{O}$; $n = 1, 2$) und den sekundären Phosphanen HPR_2 ($\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$). Das beim Erhitzen der beiden Komponenten entstehende Phosphoniumsalz kann mit KOH oder NH_3 dehydrobromiert werden, wodurch die Phosphane **9a** - **12a** entstehen. Diese wurden aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit für elementaranalytische Charakterisierungen in die luftstabilen Derivate **9b** - **12b** sowie für die Synthese von Areniridium-Halbsandwichkomplexen in die tertiären Phosphoniumsalze **9c** und **12c** überführt.



Neben dem bereits vorgestellten Darstellungsweg für Arenrhodium-Verbindungen wurde ein alternatives Synthesekonzept entwickelt, das ausgehend von den Zweikernkomplexen $[\text{RhCl}(\text{Olefin})_2]_2$ über quadratisch-planare Cumuleneverbindungen verlaufen sollte. Der Komplex $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ reagiert mit zwei Äquivalenten **9a** zu $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]_2$ (**13**). Weitere Zugabe des Phosphans führt zur Bildung der dinuklearen Verbindung $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]_2$ (**14a**), deren Struktur bestimmt werden konnte. In Lösung liegt sie im Gleichgewicht mit dem cyclometallierten Komplex $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]$ (**14b**) und einer Verbindung vor, bei der es sich vermutlich um die monomere 14-Elektronen-Spezies $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})_2]$ handelt.



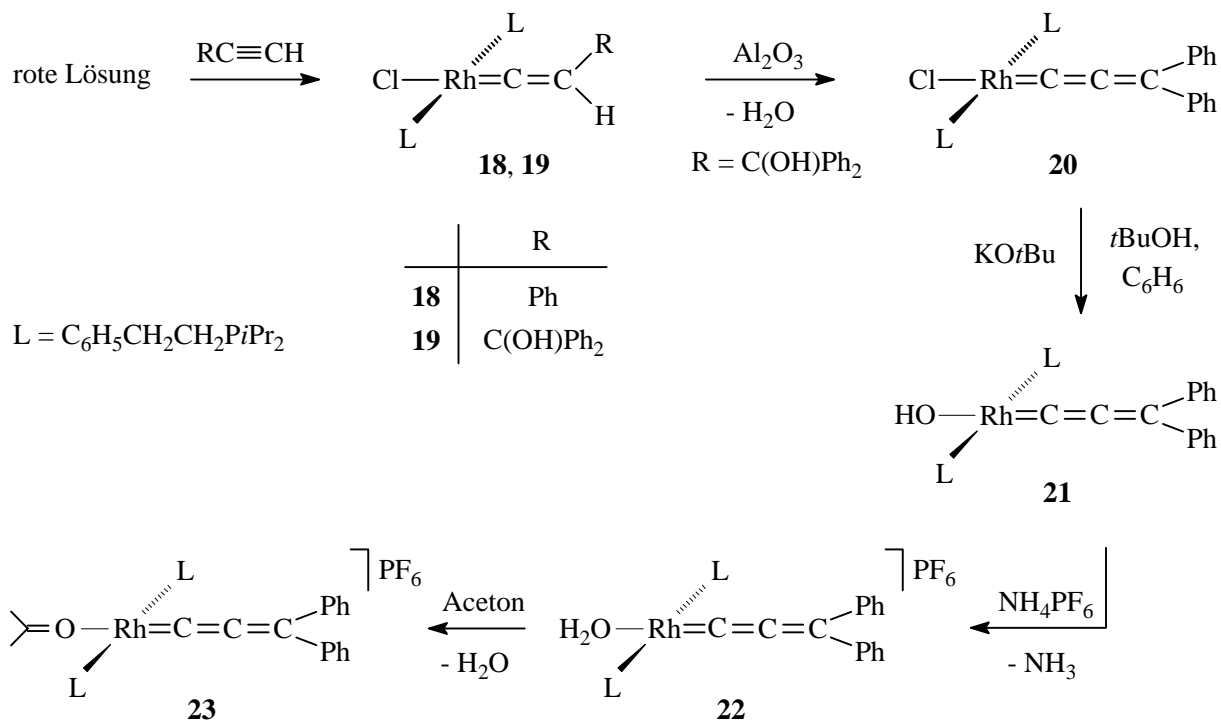
Die Umsetzungen der roten Lösung, bestehend aus **14a**, **14b** und dem dritten Isomer, mit CO bzw. Ethylen führen selektiv zur Bildung von *trans*-[RhCl(L')(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] [L' = CO (**15**), C₂H₄ (**16**)]. Dagegen entsteht mit H₂ ein Produktgemisch, das unter anderem die Di(hydrido)-Verbindung [Rh(H)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**17**) enthält. Komplex **17** ist das Hauptprodukt bei der Hydrierung von **16**, das auch durch Umsetzung von [RhCl(C₂H₄)₂]₂ mit **9a** dargestellt werden kann.



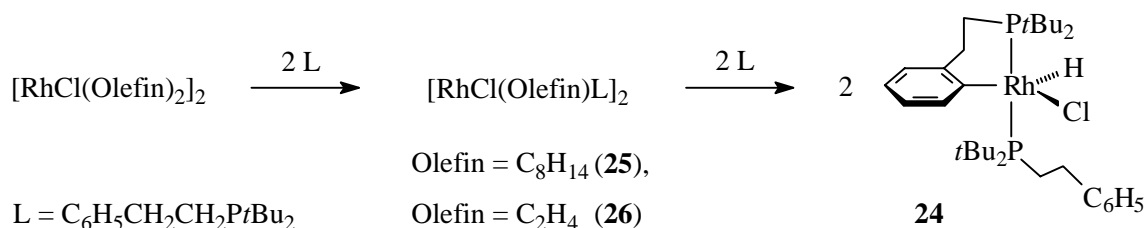
Bei den Umsetzungen der roten Lösung mit 1-Alkinen RC≡CH [R = Ph, C(OH)Ph₂] entstehen die Vinylidenverbindungen *trans*-[RhCl(=C=CHR)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] [R = Ph (**18**), C(OH)Ph₂ (**19**)]. Aus dem Komplex **19** kann mit Hilfe von Al₂O₃ Wasser eliminiert werden, wodurch die Allenylidenverbindung *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**20**) resultiert.

Während bei den Versuchen, den Chloroligand in **18** durch Umsetzung mit Hydroxidquellen gegen OH zu substituieren, lediglich Produktgemische erhalten wurden, führt die Reaktion von **20** mit KO^{*t*}Bu in *t*BuOH/C₆H₆ zur Bildung von *trans*-[Rh(OH)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**21**). Komplex **21** reagiert mit NH₄PF₆ in Aceton zunächst zu der Aqua-Verbindung *trans*-[Rh(OH₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (**22**), die jedoch nicht isoliert werden kann, da der H₂O-Ligand unter den gegebenen Bedingungen gegen Aceton austauscht, so daß man schließlich *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (**23**) erhält. Sämtliche Versuche, aus **23** durch die selektive Entfernung eines Phosphans mit verschiedenen Substraten bei gleichzeitiger η⁶-Koordination des Aromaten des verbleibenden

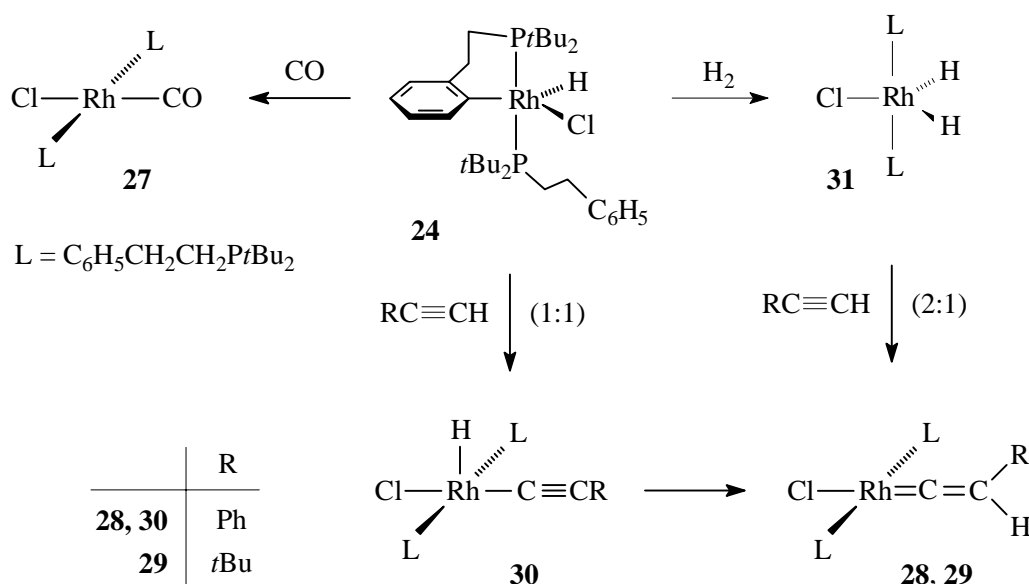
Phosphanliganden die Arenverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]\text{PF}_6$ darzustellen, hatten keinen Erfolg.



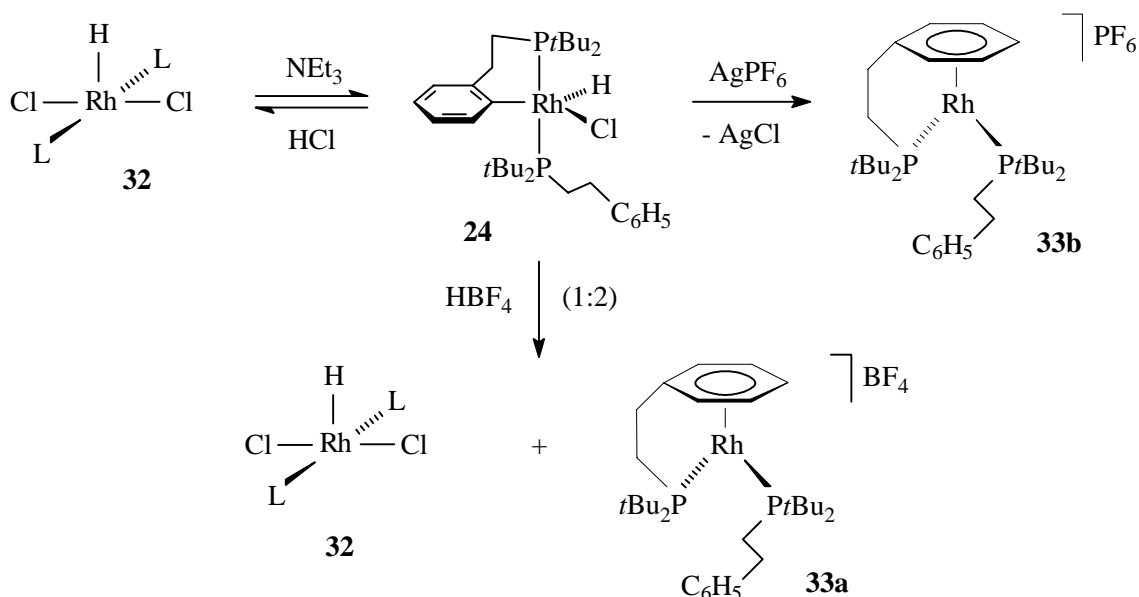
Die Olefinkomplexe $[\text{RhCl}(\text{Olefin})_2]_2$ (Olefin = C_8H_{14} , C_2H_4) reagieren mit vier Äquivalenten $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**11a**) zu der zu **14b** analogen Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**), die röntgenographisch untersucht werden konnte. Die Tatsache, daß bei Verwendung von nur zwei Äquivalenten **11a** die Zweikernkomplexe $[\text{RhCl}(\text{Olefin})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ [Olefin = C_8H_{14} (**25**), C_2H_4 (**26**)] entstehen, spricht dafür, daß die C-H-Aktivierung des Aromaten erst nach der Koordination des zweiten Phosphanliganden und Bildung der Zwischenstufe $[\text{RhCl}(\mathbf{11a})_2]_n$ ($n = 1$ oder 2) erfolgt. Die unter milden Bedingungen ablaufende Reaktion von **24** mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (Molverhältnis 2 : 1) zu **26** läßt bereits erkennen, daß die reduktive Eliminierung des Arens in **24** leicht erfolgt.



Die Umsetzungen von **24** mit CO bzw. den terminalen Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CH}$ führen zur Bildung der Verbindungen *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**27**) bzw. *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (**28**), *t*Bu (**29**)] mit wiederum zwei intakten Phosphanliganden. Die NMR-spektroskopische Verfolgung des Verlaufs der Reaktion von **24** mit Phenylacetylen ermöglichte den Nachweis der Zwischenstufe $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**30**). Komplex **24** wird unter reduktiver Eliminierung der Phenylgruppe des Phosphanliganden und oxidativer Addition von H_2 zu $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**) hydriert. Die Umsetzung von **31** mit zwei Äquivalenten $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ergibt ebenfalls die Vinylidenverbindung **28**.

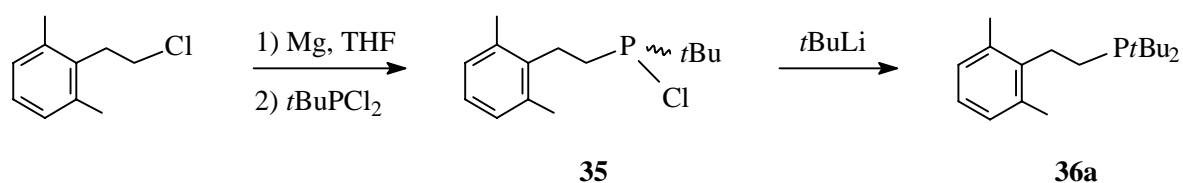


Bei der Reaktion von **24** mit HCl bildet sich die Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**), die mit NEt_3 wieder in **24** überführt werden kann. Dagegen entsteht nach Protonierung von **24** mit HBF_4 , Dehydrochlorierung und Koordination des reduktiv eliminierten Aromaten an das Metall der Arenkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**), dessen Struktur bestimmt werden konnte. Das freigewordene HCl reagiert dann mit noch nicht umgesetztem **24** zu **32**. Der Chloroligand in **24** kann auch auf direktem Wege mit AgPF_6 abstrahiert werden, wodurch sich die zu **33a** analoge PF_6^- -Verbindung **33b** bildet.

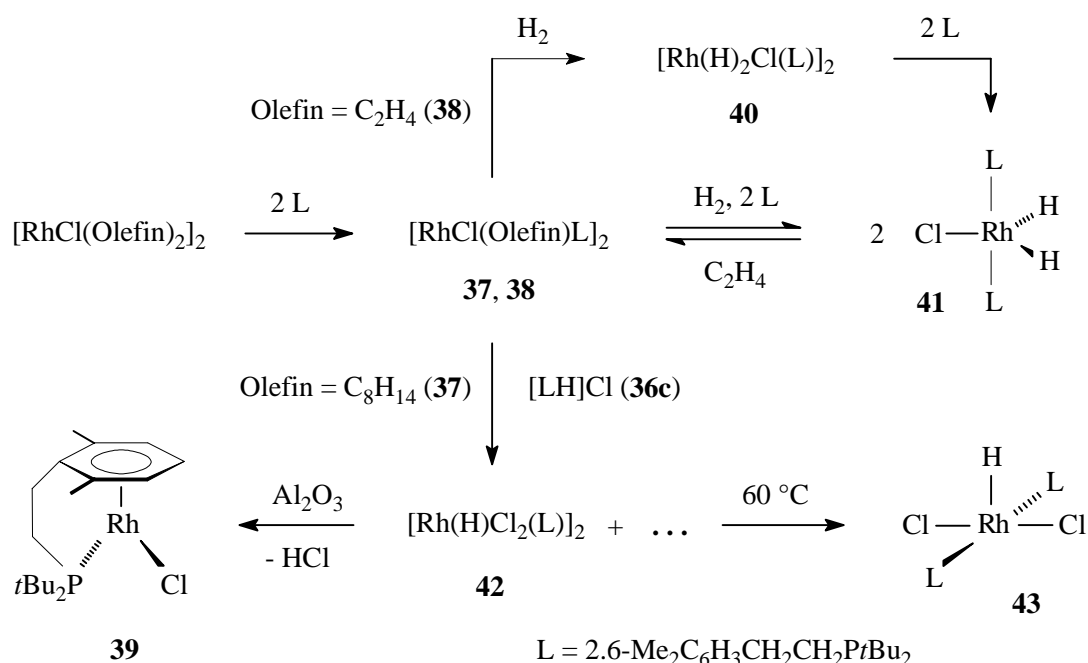


Um genauere Erkenntnisse über die Reaktionsweise von **24** zu gewinnen, wurde der Komplex mit D_2 , DCl und $\text{DC}\equiv\text{CPh}$ umgesetzt. Die dabei entstandenen Produkte $[\text{Rh}(\text{D})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**d-31**), $[\text{Rh}(\text{D})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**d-32**) und (vermutlich) *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=C=CDPh})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**d-28**) bestätigen, daß die oxidative Addition der Substrate an das Rhodium bzw. die Alkin-Vinyliden-Isomerisierung erst nach der reduktiven Eliminierung der Phenylgruppe und damit nach Rückbildung des ursprünglichen Phosphanliganden stattfindet.

Das Phosphan 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**) kann nicht auf üblichen Wegen, beispielsweise durch Umsetzung von tBu_2PCl mit dem *in situ* aus 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid (**34**) und tBuLi erzeugten Lithiumorganyl, dargestellt werden. Die Synthese von **36a** gelingt durch Reaktion von tBuPCl_2 mit 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ zu (2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) tBuPCl (**35**) und anschließender Umsetzung von **35** mit tBuLi . Für analytische Zwecke sowie für die Synthese von Rhodiumkomplexen wurde **36a** zu $[(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)\text{tBu}_2]\text{I}$ (**36b**) und $[(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{tBu}_2]\text{Cl}$ (**36c**) derivatisiert.



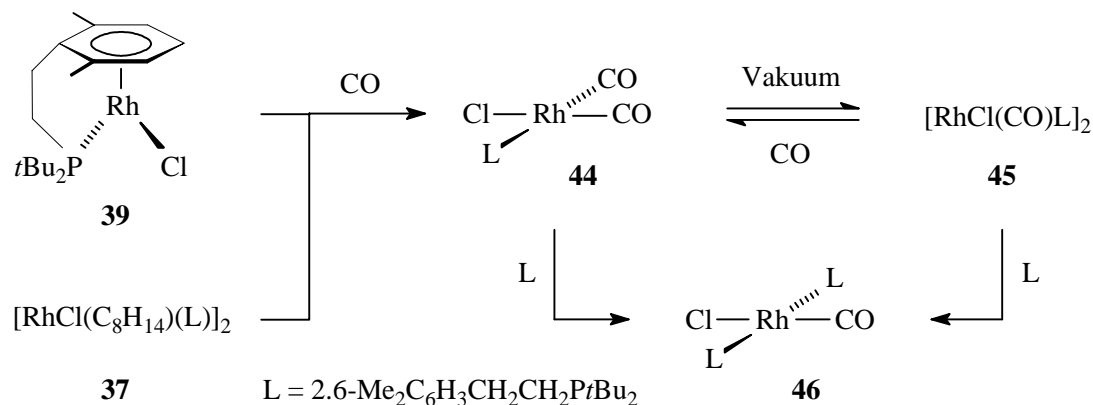
Die Olefinkomplexe $[\text{RhCl}(\text{Olefin})_2]_2$ (Olefin = C_8H_{14} , C_2H_4) reagieren mit dem Phosphan **36a** zu den Verbindungen $[\text{RhCl}(\text{Olefin})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ [Olefin = C_8H_{14} (**37**), C_2H_4 (**38**)], von denen **38** röntgenographisch untersucht werden konnte. Die Substitution des zweiten Alkens an den Metallatomen in **37** bzw. **38** durch **36a** ist jedoch nicht möglich. **37** spaltet in Lösung Cycloocten ab, wobei unter anderem der Arenkomplex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) entsteht. Die Hydrierung von **38** führt zur Bildung der nicht isolierbaren Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**40**), die in Gegenwart von **36a** zu $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**41**) weiterreagiert. Erstaunlicherweise erfolgt bei der Umsetzung von **41** mit Ethen unter Abspaltung von Ethan und **36a** die Rückbildung von **38**.



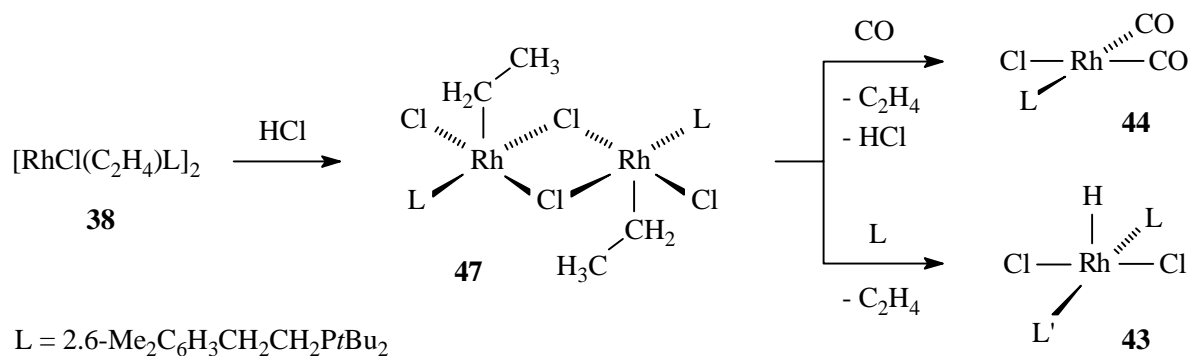
Bei der Umsetzung von **37** mit dem Phosphoniumsalz **36c** entsteht zunächst der Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**42**) als Hauptprodukt. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 60 °C erfolgt dann die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**43**). Die Dehydrochlorierung von **43** mit NEt_3 führt unter zusätzlicher Abspaltung von dem Phosphan **36a** zu der Verbindung **39**, die nach Reaktion von **42** mit Al_2O_3 analysenrein isoliert werden kann.

Sowohl **37** als auch **39** reagieren mit CO zu dem Bis(carbonyl)-Komplex *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**44**), der jedoch im Vakuum Kohlenmonoxid abspaltet, so daß

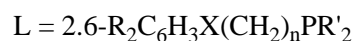
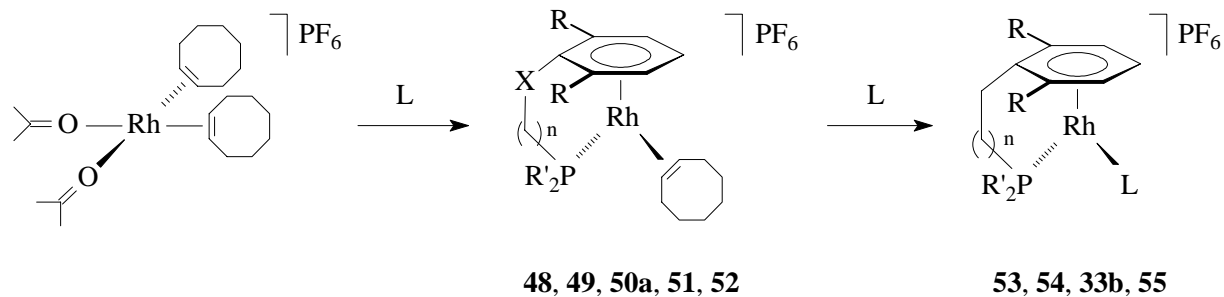
man letztlich das Dimer $[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**45**) erhält. Durch das Entfernen des Solvens im CO-Strom gelingt die Isolierung der Verbindung **44**, deren Aufbau anhand einer Kristallstrukturanalyse belegt ist. Die Umsetzungen von **44** bzw. **45** mit dem Phosphan **36a** führen zur Bildung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**46**).



Komplex **38** reagiert mit HCl zu der Ethylverbindung $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**), die röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Die Umsetzung von **47** mit CO führt unter Abspaltung von Ethen und HCl zur Bildung von **44**, während bei der Reaktion von **47** mit **36a** der Rhodium(III)-Komplex **43** entsteht.



Die Solvens-Verbindung *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ reagiert mit den Phosphanen **9a** - **12a** und **36a** (Molverhältnis 1 : 1) zu den Arenkomplexen $[\{\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{-Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**, **49**, **50a**, **51**, **52**). Die zu **50a** analoge CF₃SO₃-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**50b**) ist durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ mit **11a** zugänglich. Anhand der Kristallstrukturanalysen von **48** und **49** konnte der Einfluß der Kettenlänge des Phosphanliganden auf die Koordination des Aromaten bestimmt werden.

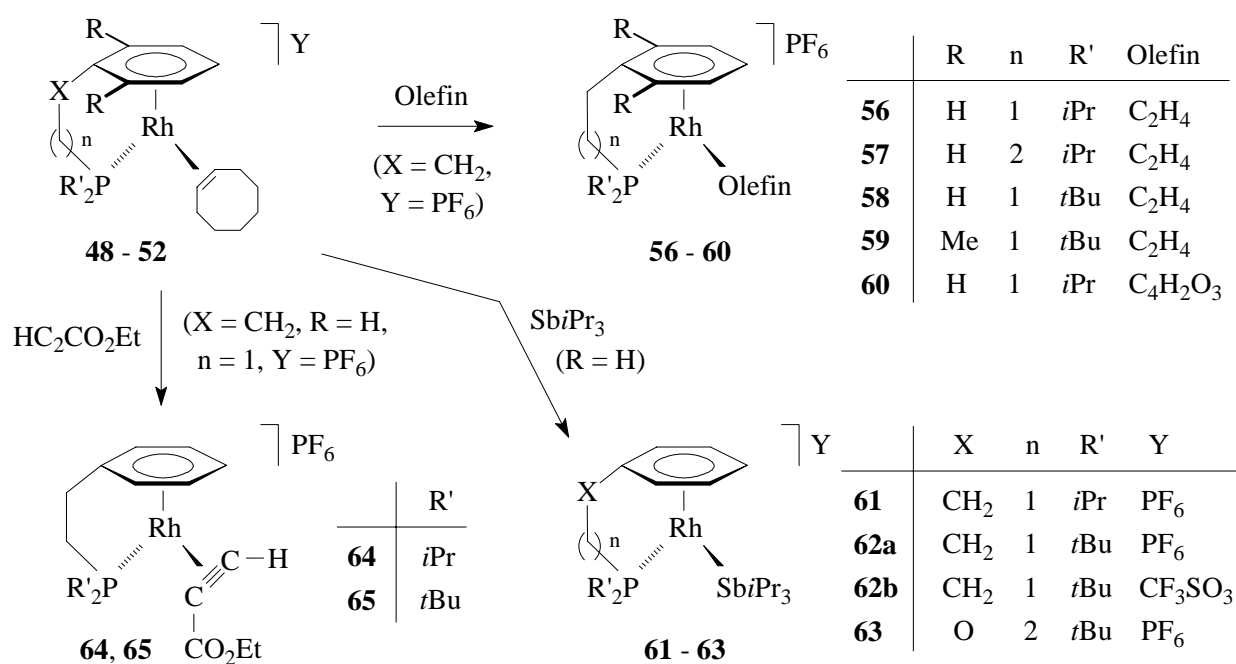


(9a, 10a, 11a, 12a, 36a)

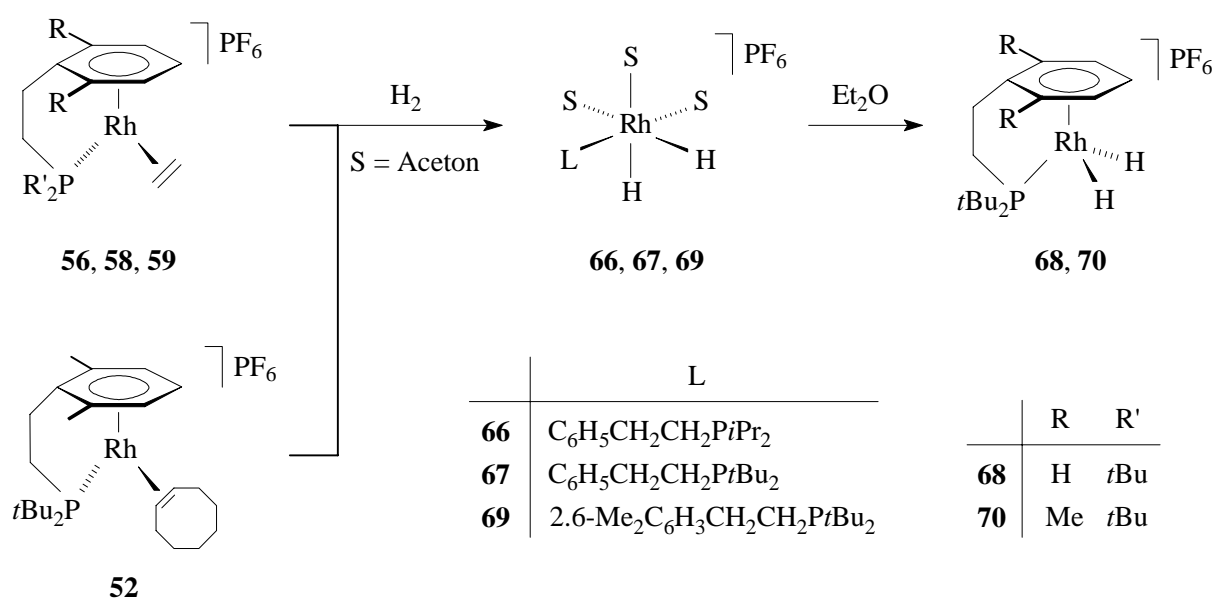
	R	X	n	R'		R	n	R'
48	H	CH ₂	1	<i>i</i> Pr	53	H	1	<i>i</i> Pr
49	H	CH ₂	2	<i>i</i> Pr	54	H	2	<i>i</i> Pr
50a	H	CH ₂	1	<i>t</i> Bu	33b	H	1	<i>t</i> Bu
51	H	O	2	<i>t</i> Bu	55	Me	1	<i>t</i> Bu
52	Me	CH ₂	1	<i>t</i> Bu				

Während die Komplexe **48** und **49** mit *i*Pr-Substituenten am Phosphoratom mit den Phosphanen **9a** bzw. **10a** zu $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{PF}_6$ [$n = 2$ (**53**), 3 (**54**)] reagieren, gelingt der vollständige Umsatz der *t*Bu-Verbindungen **50a** und **52** zu $[\{\eta^6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$ (**33b**), Me (**55**)] nicht.

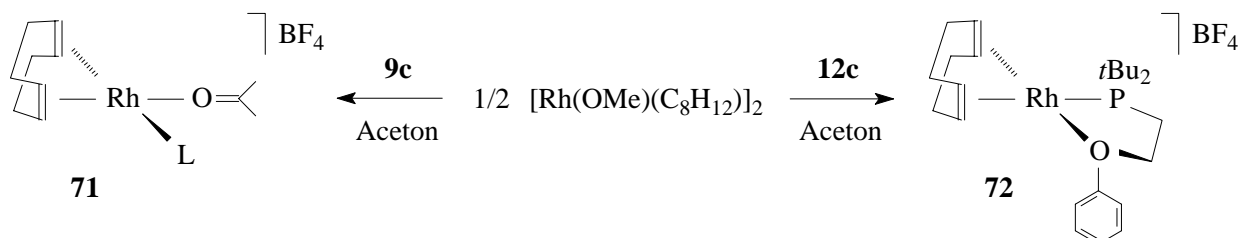
Der Cyclooctenligand in **48** - **52** kann auch gegen andere Olefine wie Ethen oder Maleinsäureanhydrid substituiert werden, wobei die Komplexe $[\{\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{-PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$: $n = 2$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**56**); $n = 3$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**57**); $n = 2$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**58**); $\text{R} = \text{Me}$: $n = 2$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**59**)] und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$ (**60**) entstehen. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigt den Aufbau von **57**. Die Umsetzungen von **48**, **50a**, **50b** und **51** mit SbiPr_3 führen zur Bildung von $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**61**); $\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**62a**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**63**)] und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**62b**). Dagegen verlaufen die Reaktionen von **48** - **51** mit 1-Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *t*Bu) unselektiv. Lediglich im Falle von $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$ ist die Isolierung der Alkinverbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**64**), *t*Bu (**65**)] möglich. **64** und **65** können jedoch weder thermisch noch photochemisch in die dazu isomeren Vinylidenkomplexe überführt werden.



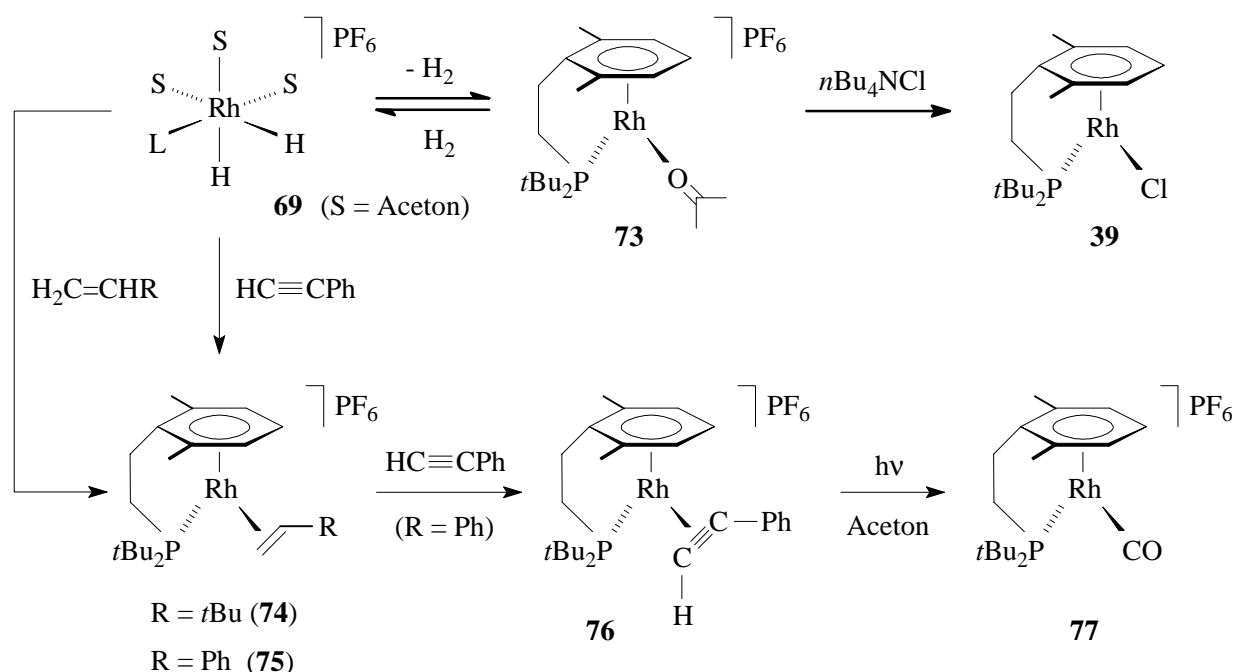
Die Hydrierungen von **56**, **58** und **59** in Aceton führen zur Bildung der nicht isolierbaren Solvens-Verbindungen $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ [**66**]; R = H, R' = *i*Pr (**66**); R = H, R' = *t*Bu (**67**); R = Me, R' = *t*Bu (**69**)]. Bei Zugabe von Ether zu den Lösungen von **66**, **67** und **69** erfolgt die Verdrängung der Acetonliganden durch den Aromaten des Phosphanliganden, so daß man aus **67** und **69** die Komplexe $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ [R = H (**68**), Me (**70**)] erhält. Dagegen ist das dazu analoge Produkt von **66** nicht stabil und zersetzt sich sehr rasch.



69 ist auch ausgehend von **52** und H_2 in Aceton erhältlich, wobei für die Hydrierung des Cycloocten- im Vergleich zum Ethenliganden wesentliche längere Reaktionszeiten erforderlich sind.



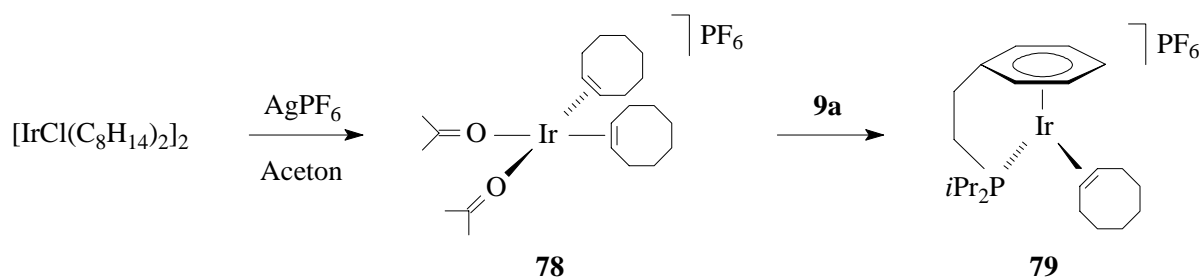
$[Rh(OMe)(C_8H_{12})]_2$ reagiert mit dem Phosphoniumsalz **9c** in Aceton zu dem Solvens-Komplex $[Rh(C_8H_{12})(O=CMe_2)(C_6H_5CH_2CH_2P^+iPr_2-\kappa-P)]BF_4$ (**71**) und Methanol. Dagegen entsteht bei der Umsetzung des Dimers mit **12c** die Verbindung $[Rh(C_8H_{12})\{C_6H_5OCH_2CH_2P^+tBu_2-\kappa^2-(O,P)\}]BF_4$ (**72**), deren Aufbau durch eine Kristallstrukturanalyse belegt ist. Bei den Reaktionen von **71** und **72** in Aceton mit Wasserstoff erfolgt nicht die Bildung eines Komplexes des Typs $[Rh(H)_2(O=CMe_2)_3(L)]PF_6$, sondern es kommt zur vollständigen Zersetzung der Edukte.



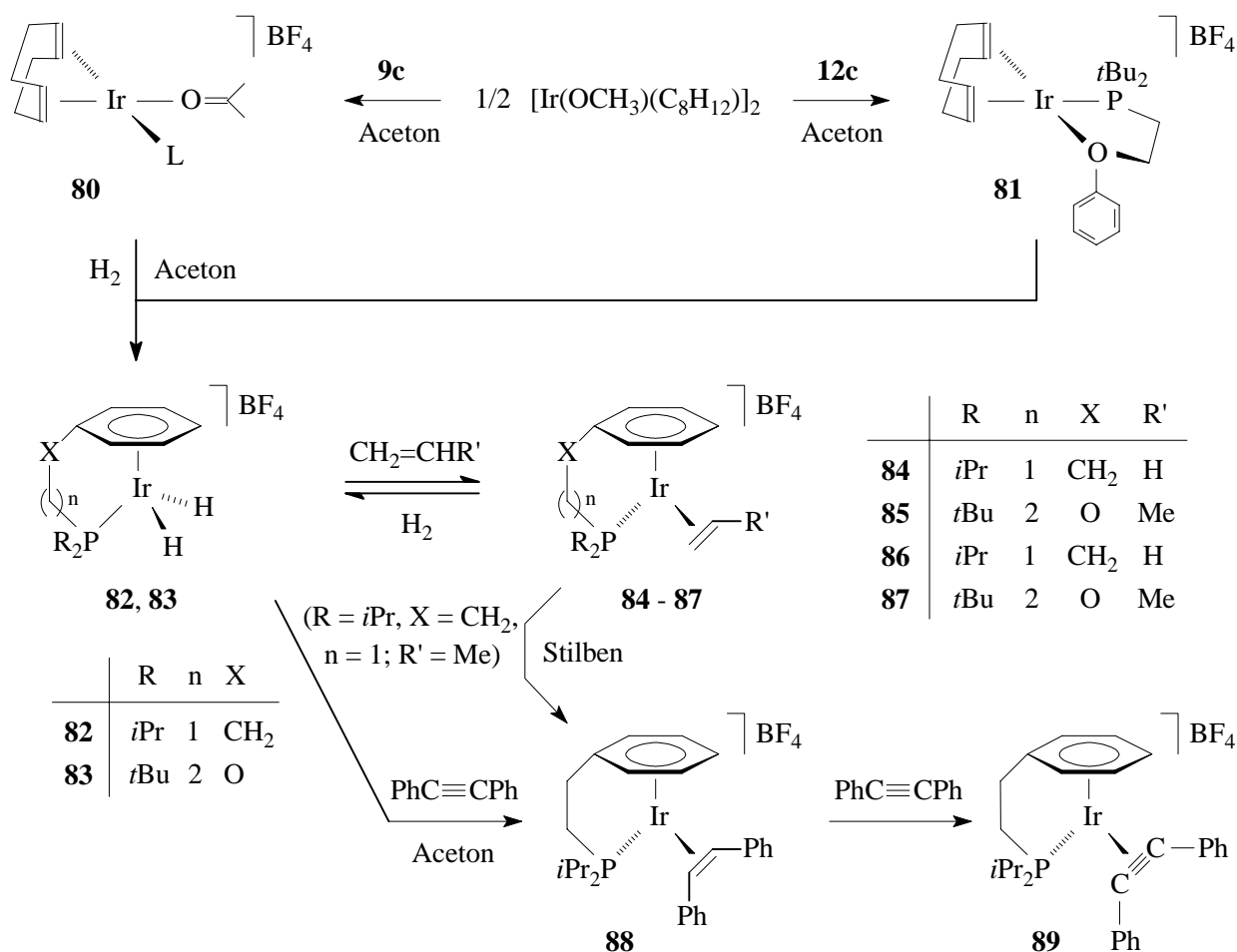
Der Komplex **69** spaltet in Aceton unter Argonatmosphäre H_2 ab und es entsteht die nicht isolierbare Verbindung $[(\eta^6-2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2P^+tBu_2-\kappa-P)Rh(O=CMe_2)]PF_6$ (**73**). Diese

reagiert mit Wasserstoff spontan wieder zurück zu **69**, während bei der Umsetzung von **73** mit $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ der neutrale Arenkomplex **39** resultiert. Die Reaktionen von **69** mit den Alkenen $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$) führen zur Bildung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{-Rh}(\text{CH}_2=\text{CHR})]\text{PF}_6$ [$\text{R} = t\text{Bu}$ (**74**), Ph (**75**)]. Verbindung **75** entsteht zunächst auch bei der Umsetzung von **69** mit Phenylacetylen, jedoch reagiert sie mit einem zweiten Äquivalent des Alkins direkt weiter zu $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{-Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**). Die Versuche, den Alkinliganden in **76** auf thermischem oder photochemischem Wege zu dem Vinylidenliganden $=\text{C}=\text{CHPh}$ zu isomerisieren, hatten keinen Erfolg. Beim Bestrahlen von **76** in Aceton entsteht der Komplex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{-Rh}(\text{CO})]\text{PF}_6$ (**77**), wobei das CO sehr wahrscheinlich durch die α -Spaltung von Aceton (Norrish Typ I Reaktion) gebildet wird.

Durch Umsetzung von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in Aceton mit AgPF_6 kann der Bis(aceton)-Komplex $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ (**78**) dargestellt werden. **78** reagiert mit dem Phosphan **9a** zu der Arenverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**79**), deren Cyclooctenligand weder durch Ethen substituiert noch hydriert werden konnte.



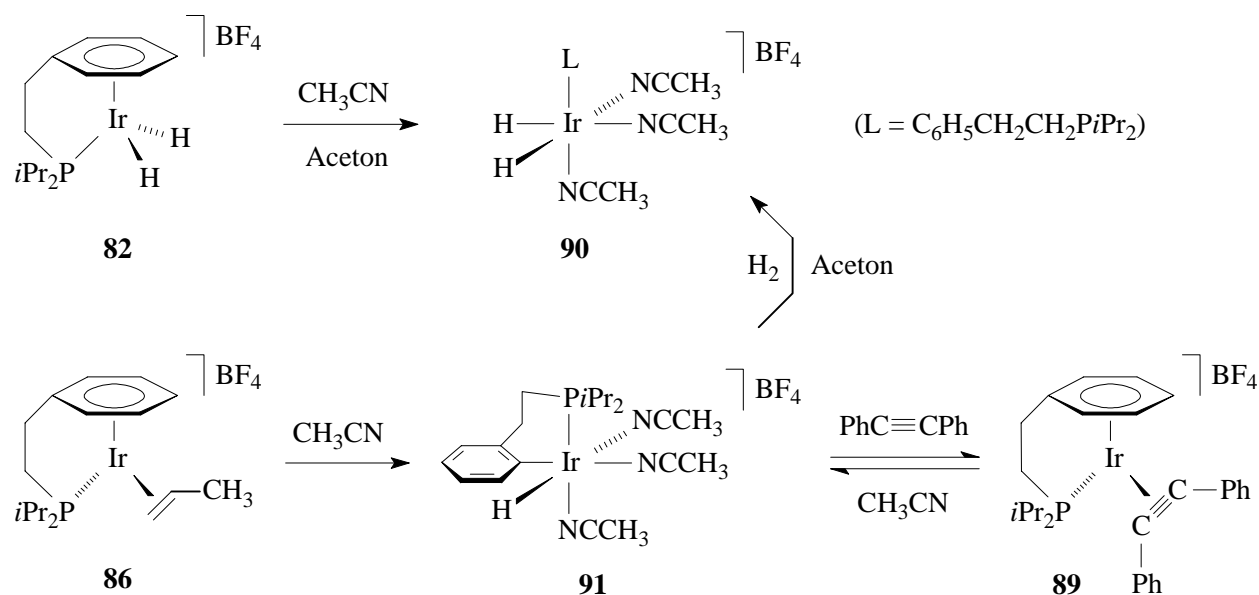
Die Synthese der Arendi(hydrido)-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = i\text{Pr}$ (**82**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**83**)] gelingt durch die Reaktion von $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**80**) bzw. $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**81**) in Aceton mit H_2 , wobei **80** und **81** ausgehend von dem Dimer $[\text{Ir}(\text{OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ durch Umsetzungen mit den Phosphoniumsalzen **9c** bzw. **12c** in Aceton zugänglich sind. Die Komplexe **82** und **83** reagieren mit Ethen und Propen zu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHR}')]\text{BF}_4$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = \text{H}$ (**84**), CH_3 (**86**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{H}$ (**85**), CH_3 (**87**)]. Bei der Hydrierung von **84** wird **82** nahezu quantitativ wieder zurückgebildet.



Komplex **82** reagiert mit Diphenylacetylen zu der Stilben-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**), die aber nicht isoliert werden kann, da sie mit noch nicht umgesetztem $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ zu dem Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) weiterreagiert. Die gezielte Darstellung von **88** ist durch Substitution des Propenliganden in **86** gegen $\text{PhCH}=\text{CHPh}$ möglich. Wie die Kristallstrukturanalyse von **88** zeigt, ist die Koordinationsweise des Sechsrings von **9a** nahezu identisch wie in dem Rhodiumkomplex **48**. Dies spricht dafür, daß die räumliche Anordnung des Phosphanliganden im Wesentlichen von der Länge der Alkylbrücke und nicht so sehr vom Metall oder den weiteren Substituenten am Phosphoratom beeinflusst wird.

Acetonitril als Donorligand ist in der Lage, den Aromaten in **82** vom Metall zu verdrängen, so daß der Komplex $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**90**) entsteht. Die kinetische Studie dieser Reaktion hat ergeben, daß sie einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung gehorcht. Damit vereinbar wären zum Beispiel ein $\eta^6\text{-}\eta^4$ -slippage des Ringliganden im Primärschritt

und die Anwesenheit der Aduktverbindung $[\{\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

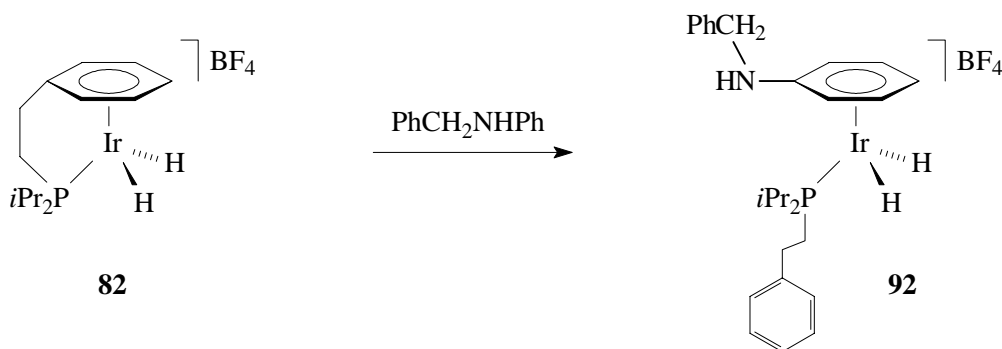


Die Umsetzung von **86** mit Acetonitril führt zwar auch zur Dissoziation des Sechsrings, jedoch erfolgt zusätzlich die Abspaltung des Olefins und die Insertion des Iridiums in eine *ortho*-ständige C-H-Bindung der Phenylgruppe. Der hierbei resultierende Iridium(III)-Komplex $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) entsteht zunächst auch ausgehend von **84** durch Umsetzung mit CH_3CN . Allerdings geht **91** Folgereaktionen mit dem abgespaltenen Ethen ein, wobei sich ein Produktgemisch bildet, dessen Hauptkomponente ein Ethylkomplex, vermutlich $[\text{Ir}(\text{Et})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$, ist. **89** reagiert mit Acetonitril ebenfalls zu **91**, jedoch erfolgt beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum teilweise die Rückbildung von **89**, die durch Zugabe eines Überschusses $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ vervollständigt wird. Die Zusammensetzung und Struktur von **91** wird durch die spektroskopischen Daten und die Kristallstrukturanalyse gestützt.

Die Hydrierung von **91** führt zur Bildung von **90**; bei Verwendung von D_2 entsteht nahezu quantitativ $[\text{Ir}(\text{D})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (***d*₂-90**), was darauf schließen lässt, daß die oxidative Addition von H_2 bzw. D_2 an das Iridium erst nach der reduktiven Eliminierung des Aromaten des Phosphanliganden stattfindet.

Die Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von Iminen des Typs $\text{Ph}(\text{R})\text{C}=\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Me}, t\text{Bu}$) mit den Arendi(hydrido)-Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-}$

P)Ir(H)₂]BF₄ (**82**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**) haben gezeigt, daß **83** etwas weniger aktiv als $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ ist. Der Komplex **82** ist dagegen aktiver als die $Pi\text{Pr}_3$ -Verbindung, besitzt jedoch eine geringere Standzeit. Auffällig ist dabei, daß die Hydrierung von *N*-Benzylidenanilin wesentlich effektiver verläuft als die der anderen Imine, ohne daß es zu einer merklichen Vergiftung des Katalysators kommt. Eine hierfür mögliche Erklärung könnte sein, daß der Aminokomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**92**) ein *Resting State* des Katalysators ist und die Desaktivierung der katalytisch aktiven Spezies verhindert. **92** ist das Hauptprodukt der Reaktion von **82** mit einer äquimolaren Menge *N*-Benzylidenanilin und kann gezielt aus **82** und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ dargestellt werden.

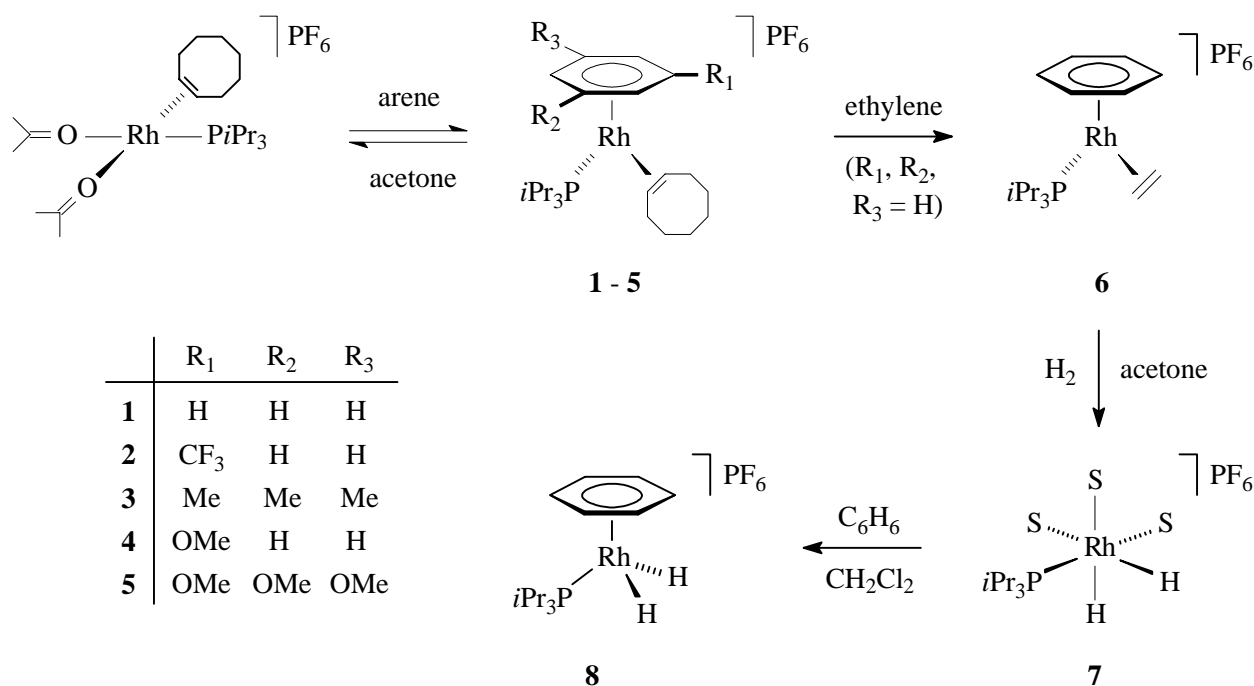


Summary

Half-sandwich-type complexes of rhodium and iridium bearing a C₆-arene as ring ligand are a known, though scarcely elaborated area in current organometallic chemistry. Despite the fact that these 18-electron compounds usually are thermodynamically very stable, nearly no systematic studies concerning their reactivity have been performed until now. This situation is, most likely, a consequence of the kinetic lability of arene complexes in solution with respect to the dissociation of the ring ligand.

Following the discovery of a suitable approach to prepare arenerhodium(I) complexes by our own research group some years ago, we were prompted to investigate somewhat closer the chemistry of this class of compounds. Taking advantage of the present knowledge of preparing cumulene metal complexes, we were particularly interested in synthesizing a rhodium compound of the type $[(\eta^6\text{-arene})\text{Rh}\{(\text{=C})_n\text{=CR}'\text{R}''\}(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{X}$ ($n = 0, 1, \dots$), since this could be a potential catalyst for C-C coupling reactions.

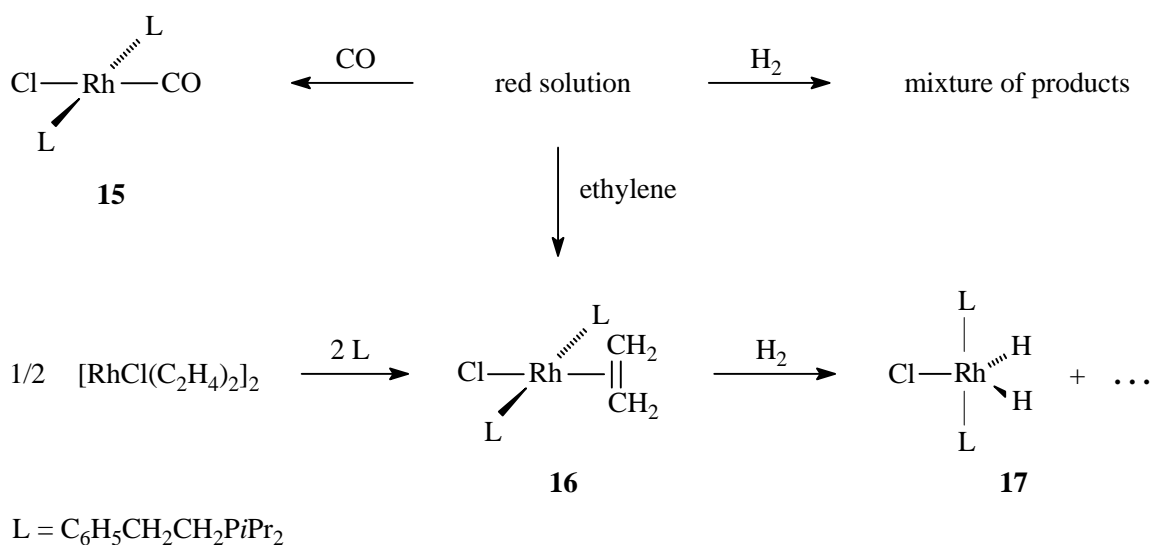
An appropriate starting material for the preparation of cationic arene compounds with $PiPr_3$ as ligand seems to be the bis(acetone) complex $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(P_i\text{Pr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$. Treatment of the latter with C₆-arenes leads to the displacement of the weakly coordinated solvent molecules and to the formation of $[(\eta^6\text{-arene})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(P_i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ [arene = benzene (**1**), C₆H₅CF₃ (**2**), mesitylene (**3**), anisole (**4**), 1,3,5-C₆H₃(OCH₃)₃ (**5**)]. The six-membered ring in **1** - **5** can be substituted by donor solvents like acetone or THF, the equilibrium of the reaction being shifted toward the resulting compounds $cis\text{-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(P_i\text{Pr}_3)(\text{S})_n]\text{PF}_6$ with decreasing donor capacity of the arene. In turn, the cyclooctene ligand in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(P_i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) can be readily displaced by ethylene. In contrast to **1**, the so-formed complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(P_i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) reacts in acetone solution with hydrogen to give the tris(acetone) compound $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(P_i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**), which affords upon treatment with benzene the arene complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(P_i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**).



The complexes $[(\eta^6\text{-arene})\text{Rh}(\text{olefin})(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**, **4** - **6**) and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) react very unselectively with internal and terminal alkynes, probably as a result of the dissociation of the arene and the coordination of more than one alkyne molecule to the metal.

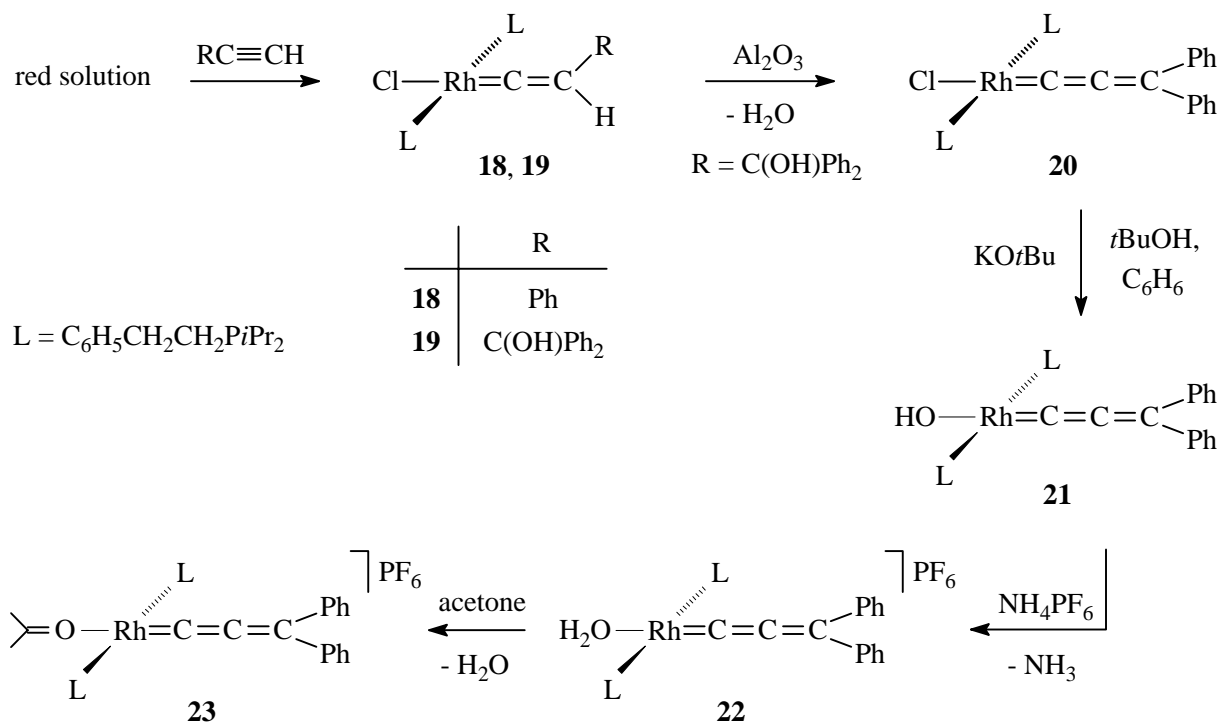
In order to prevent the complete elimination of the aromatic ring ligand, it seemed reasonable to link the arene via an alkyl chain with the phosphorus atom, thus stabilizing the arene-rhodium bond by generating a chelate system. The synthesis of such ligands $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ (**9a** - **12a**) starts with the alkyl bromides $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($\text{X} = \text{CH}_2, \text{O}$; $n = 1, 2$) and the secondary phosphines HPR_2 ($\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$). Heating a mixture of the two components affords the corresponding phosphonium salt, which can be dehydrobrominated by KOH or NH_3 to give the phosphines **9a** - **12a**. Due to their sensitivity towards oxygen, **9a** - **12a** were transformed into the air stable derivatives **9b** - **12b**, for which correct elemental analyses were obtained. The tertiary phosphonium salts **9c** and **12c** were also prepared and used as substrates for the synthesis of half-sandwich-type complexes of iridium.

Treatment of the red solution of **14a**, **14b** and the third isomer with CO and ethylene leads to the selective formation of *trans*-[RhCl(L')(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂] [L' = CO (**15**), C₂H₄ (**16**)]. However, when the solution is treated with H₂ a mixture of products is obtained, which contains the di(hydrido) complex [Rh(H)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂] (**17**) as the dominating species. Compound **17** is the main product of the hydrogenation of **16**, the latter being also accessible from the reaction of [RhCl(C₂H₄)₂]₂ with **9a**.

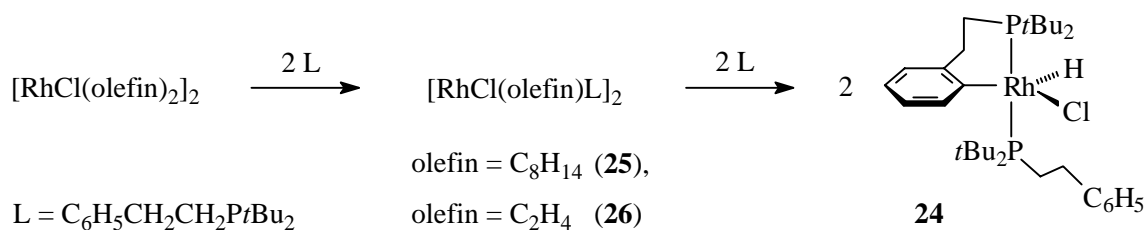


Upon treatment of the red solution with 1-alkynes RC≡CH [R = Ph, C(OH)Ph₂], the vinylidene complexes *trans*-[RhCl(=C=CHR)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂] [R = Ph (**18**), C(OH)Ph₂ (**19**)] are formed. Reaction of **19** with Al₂O₃ gives rise to the elimination of water and affords the allenylidene compound *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂] (**20**).

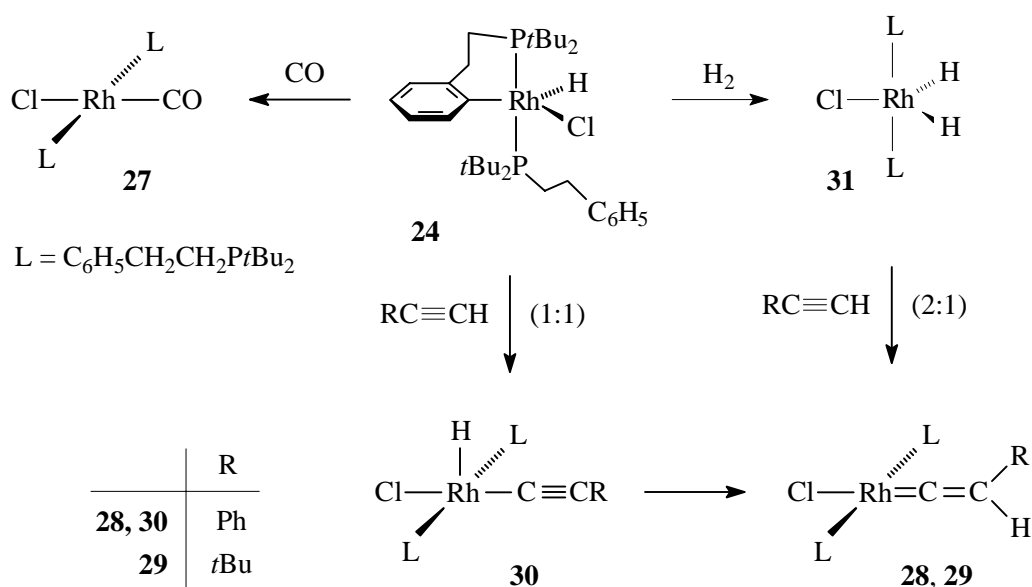
While all attempts to substitute the chloro ligand in **18** by hydroxide only led to mixtures of products, the reaction of **20** with KO*t*Bu in *t*BuOH/C₆H₆ gave *trans*-[Rh(OH)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂] (**21**) in good yields. Complex **21** is protonated by NH₄PF₆ in acetone to give the aqua compound *trans*-[Rh(OH₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**22**). However, **22** cannot be isolated, since the H₂O ligand is displaced under the given conditions by acetone, and thus *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**23**) is finally obtained. All the efforts to prepare the arene complex [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)-Rh(=C=C=CPh₂)]PF₆ by removing one phosphine from **23** and facilitating the arene of the remaining phosphine ligand to coordinate in a η⁶-fashion were unsuccessful.



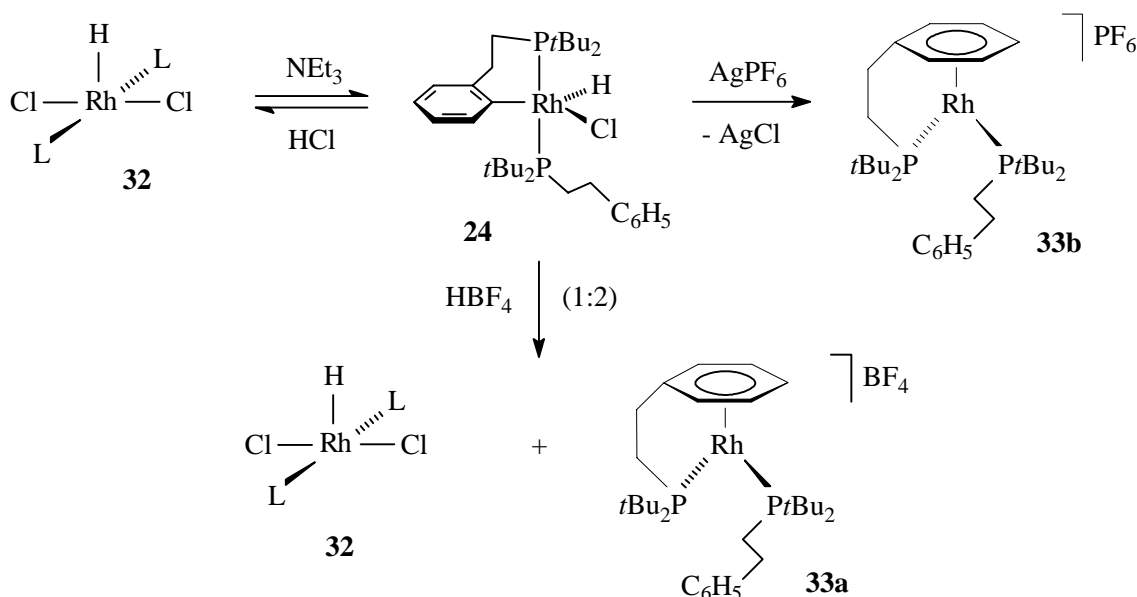
The olefin compounds $[\text{RhCl}(\text{olefin})_2]_2$ (olefin = C_8H_{14} , C_2H_4) react with a 4-fold excess of $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2$ (**11a**) to afford $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{C},\text{P})\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**). The structure of the rhodium(III) complex **24**, being the analogue of **14b**, was confirmed by a single crystal X-ray diffraction study. Due to the fact, that the reactions of the precursors $[\text{RhCl}(\text{olefin})_2]_2$ with two equivalents of **11a** lead to the formation of the dimers $[\text{RhCl}(\text{olefin})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ [olefin = C_8H_{14} (**25**), C_2H_4 (**26**)], it is reasonable to assume that the C-H activation of the arene occurs after the coordination of the second phosphine and therefore after the generation of the intermediate $[\text{RhCl}(\text{11a})_2]_n$ ($n = 1$ or 2). Moreover, the mild conditions under which **24** reacts with $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (molar ratio 2 : 1) to give **26** indicate that the reductive elimination of the aryl and hydrido ligand of **24** is a low-energy pathway.



Upon treatment of **24** with CO and terminal alkynes $\text{RC}\equiv\text{CH}$, the products *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**27**) and *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ [$\text{R} = \text{Ph}$ (**28**), *t*Bu (**29**)] are obtained. In these compounds once again two intact phosphine ligands are coordinated. Monitoring the reaction of **24** with phenyl acetylene by NMR suggests that the alkynyl(hydrido)rhodium(III) species $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**30**) is formed as an intermediate. Under a hydrogen atmosphere, complex **24** undergoes reductive elimination of the phenyl group of the phosphine ligand and subsequently oxidative addition of H_2 to give $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**). Treatment of **31** with a 2-fold excess of $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ also affords the vinylidene complex **28**.

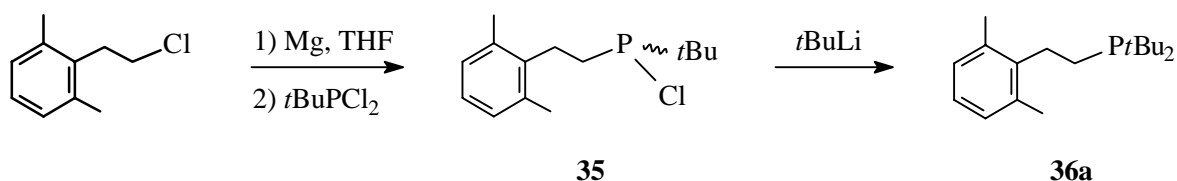


The reaction of **24** with HCl yields $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**), which can be retransformed into **24** by dehydrochlorination with NEt_3 . In contrast, when **24** is protonated with HBF_4 , elimination of HCl and η^6 -coordination of the former C-H activated six-membered ring takes place and the arene complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**) is formed. The structure of **33a** has been determined by X-ray crystallography. The eliminated HCl is subsequently trapped by unreacted **24** to give **32**. Likewise, the chloro ligand in **24** can be abstracted directly with AgPF_6 to give **33b**, the PF_6 analogue of **33a**.

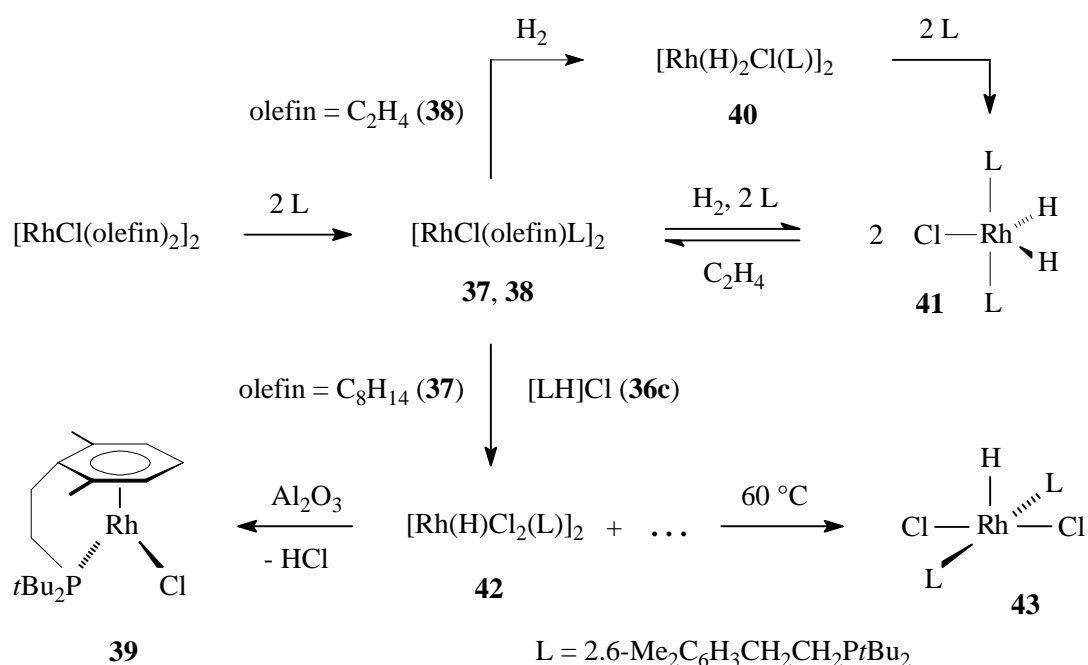


In order to get some more information about the chemical behaviour of **24**, the reactions of this compound with D_2 , DCl and $\text{DC}\equiv\text{CPh}$ were carried out. The generated products $[\text{Rh}(\text{D})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**d-31**), $[\text{Rh}(\text{D})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**d-32**) and *trans*- $[\text{RhCl}(\text{=C=CDPh})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**d-28**) indicate that the oxidative addition of the substrate to the metal or the alkyne-vinylidene isomerization, respectively, occurs after the reductive elimination of the phenyl group and thus after the formation of the intact phosphine ligand.

The functionalized phosphine 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**) can be prepared using $t\text{BuPCl}_2$ as the precursor. Its reaction with 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ gives (2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$)- $t\text{BuPCl}$ (**35**), which upon treatment with $t\text{BuLi}$ yields the target molecule. **36a** was transformed into $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)t\text{Bu}_2]\text{I}$ (**36b**) and $[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{-P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{Cl}$ (**36c**), primarily for analytical purposes but also for using these derivatives for the synthesis of rhodium complexes.



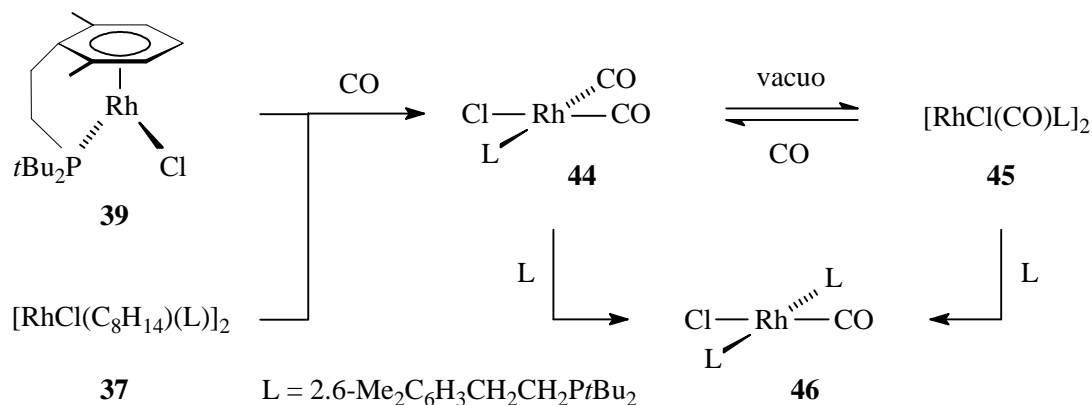
The reaction of $[\text{RhCl}(\text{olefin})_2]_2$ (olefin = C_8H_{14} , C_2H_4) with **36a** leads to the formation of the dimers $[\text{RhCl}(\text{olefin})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ [olefin = C_8H_{14} (**37**), C_2H_4 (**38**)]. The structure of **38** has been determined by X-ray crystallography. However, the substitution of the second alkene at each metal center in **37** and **38** could not be achieved. Compound **37** eliminates cyclooctene affording the arene complex $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) as the main product. Upon hydrogenation of **38**, the di(hydrido)rhodium(III) derivative $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**40**) is formed, which cannot be isolated and reacts in the presence of **36a** to give $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**41**). Treatment of **41** with ethylene leads to the elimination of ethane and **36a** and to the regeneration of **38**.



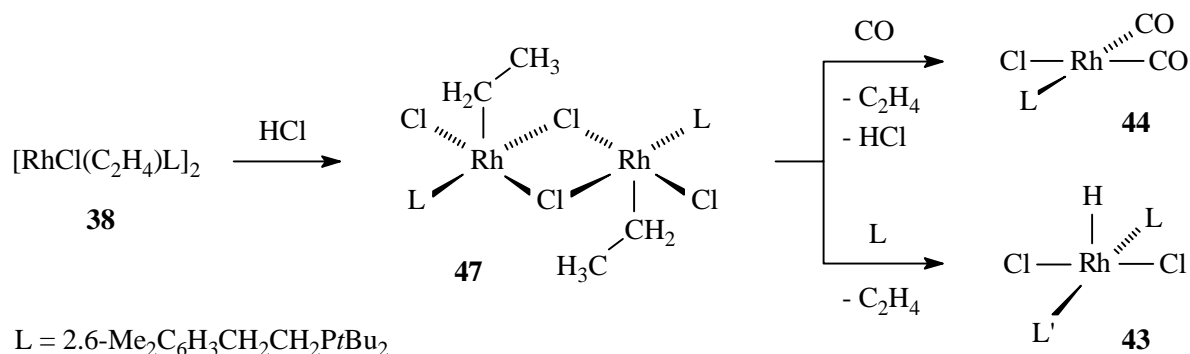
Compound **37** reacts with the phosphonium salt **36c** at room temperature to give $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**42**) as the main product. In contrast, heating the same starting materials at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ results in the formation of $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**43**). The latter undergoes, upon treatment with NEt_3 , dehydrochlorination and abstraction of one phosphine **36a** to yield **39**. This novel arenerhodium(I) complex can be isolated analytically pure from the reaction of **42** with Al_2O_3 .

Both, **37** and **39**, react with CO to afford the bis(carbonyl) complex *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**44**), which eliminates CO in vacuo and generates the dimer

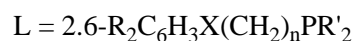
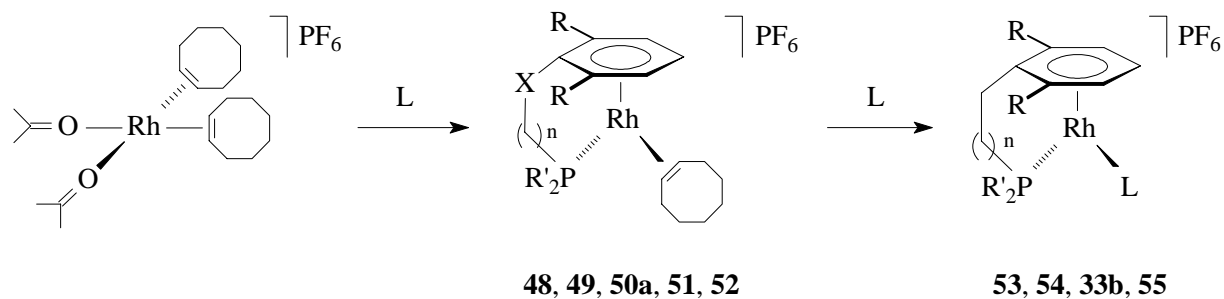
$[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**45**). Nevertheless, **44** can be isolated, if the solvent is removed using a stream of CO. The structure of **44** was confirmed by a single crystal X-ray diffraction study. The reactions of **44** and **45** with phosphine **36a** result in the formation of *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**46**).



Complex **38** reacts with HCl to yield the dimeric ethylrhodium(III) compound $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**47**), the structure of which has been determined by X-ray crystallography. Upon treatment with CO, **47** undergoes elimination of ethylene and HCl and affords **44**. Moreover, the reaction of **47** with **36a** generates **43**.



The reactions of *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ with the phosphines **9a** - **12a** and **36a** (molar ratio 1 : 1) give the arene complexes $[\{\eta^6\text{-}2.6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**, **49**, **50a**, **51**, **52**). $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**50b**), the CF₃SO₃ analogue of **50a**, is accessible from $[\text{Rh}(\text{O}_3\text{SCF}_3)(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ and **11a**. The comparison of the stereochemistry of **48** and **49**, the structures of which have been determined by single crystal X-ray diffraction studies, illustrates the influence of the chain length of the phosphine ligand on the coordination mode of the six-membered ring.

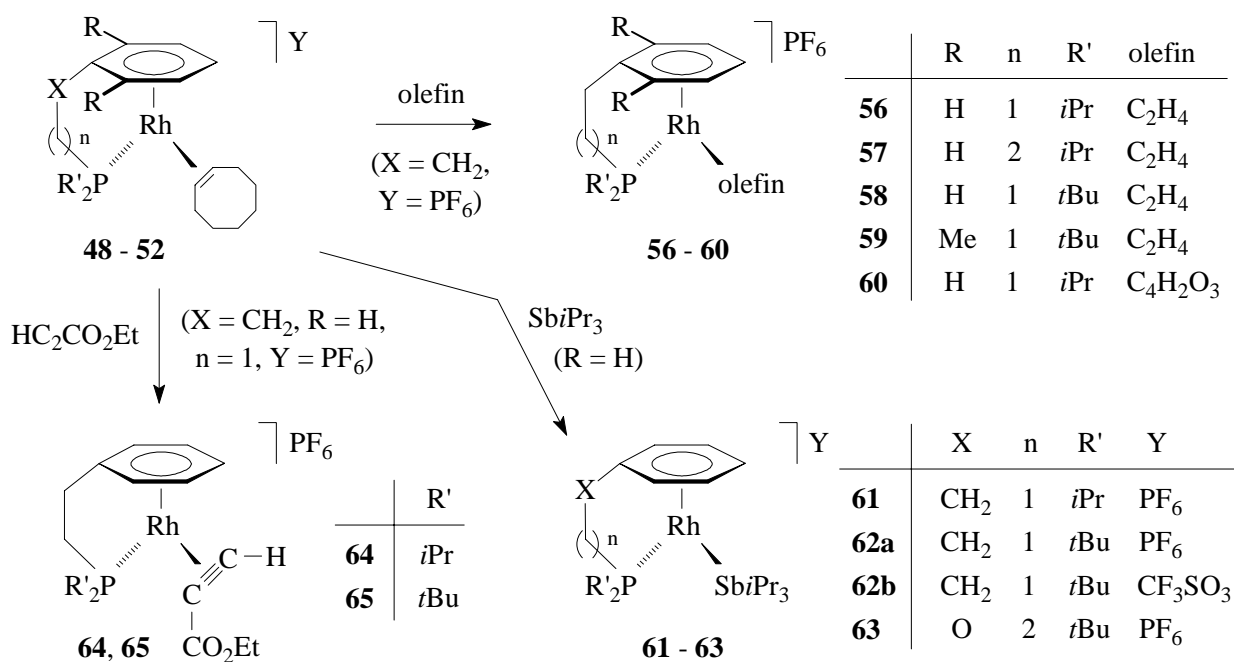


(9a, 10a, 11a, 12a, 36a)

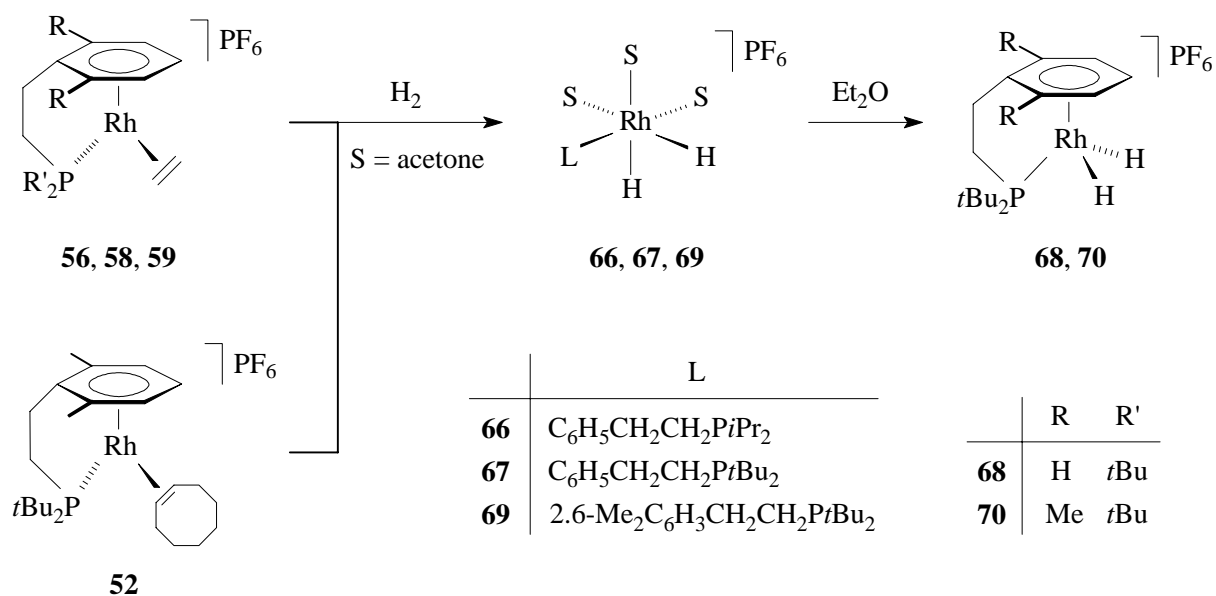
	R	X	n	R'		R	n	R'
48	H	CH ₂	1	<i>i</i> Pr	53	H	1	<i>i</i> Pr
49	H	CH ₂	2	<i>i</i> Pr	54	H	2	<i>i</i> Pr
50a	H	CH ₂	1	<i>t</i> Bu	33b	H	1	<i>t</i> Bu
51	H	O	2	<i>t</i> Bu	55	Me	1	<i>t</i> Bu
52	Me	CH ₂	1	<i>t</i> Bu				

While **48** and **49**, bearing *i*Pr substituents at the phosphorous atom, react with **9a** and **10a**, respectively, to yield $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{PF}_6$ [$n = 2$ (**53**), **3** (**54**)], it was not possible to achieve complete conversion of the *t*Bu compounds **50a** and **52** to $[\{\eta^6\text{-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}\{\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$ (**33b**), Me (**55**)].

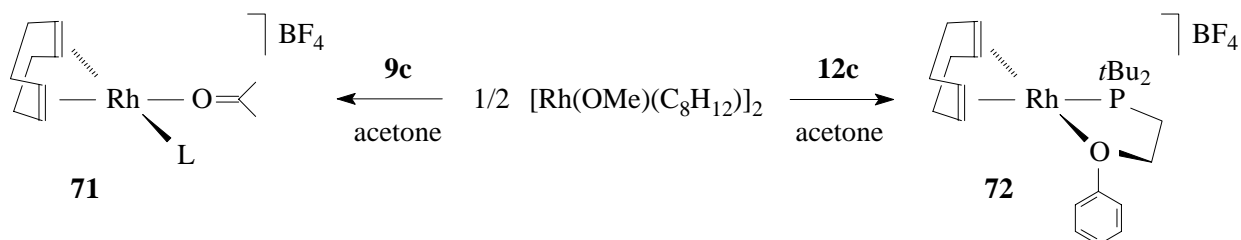
The cyclooctene ligand in **48** - **52** is also displaced by other olefins like ethylene or maleic acid anhydride to form the substitution products $[\{\eta^6\text{-2.6-R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_n\text{PR}'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ [$\text{R} = \text{H}$: $n = 2$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**56**); $n = 3$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**57**); $n = 2$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**58**); $\text{R} = \text{Me}$: $n = 2$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**59**)] and $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$ (**60**). A single crystal X-ray diffraction study confirms the structure of **57**. Treatment of **48**, **50a**, **50b** and **51** with SbiPr_3 affords $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{P}R'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{PF}_6$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R}' = i\text{Pr}$ (**61**); $\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**62a**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R}' = t\text{Bu}$ (**63**)] and $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**62b**). In contrast, no defined product was obtained in the reactions of **48** - **51** with 1-alkynes $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *t*Bu). The isolation of an alkyne complex was only possible in the case of $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}R'_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ [$\text{R} = i\text{Pr}$ (**64**), *t*Bu (**65**)]. However, the attempts to rearrange the alkyne compounds **64** and **65** either thermally or photochemically to the vinylidene isomers failed.



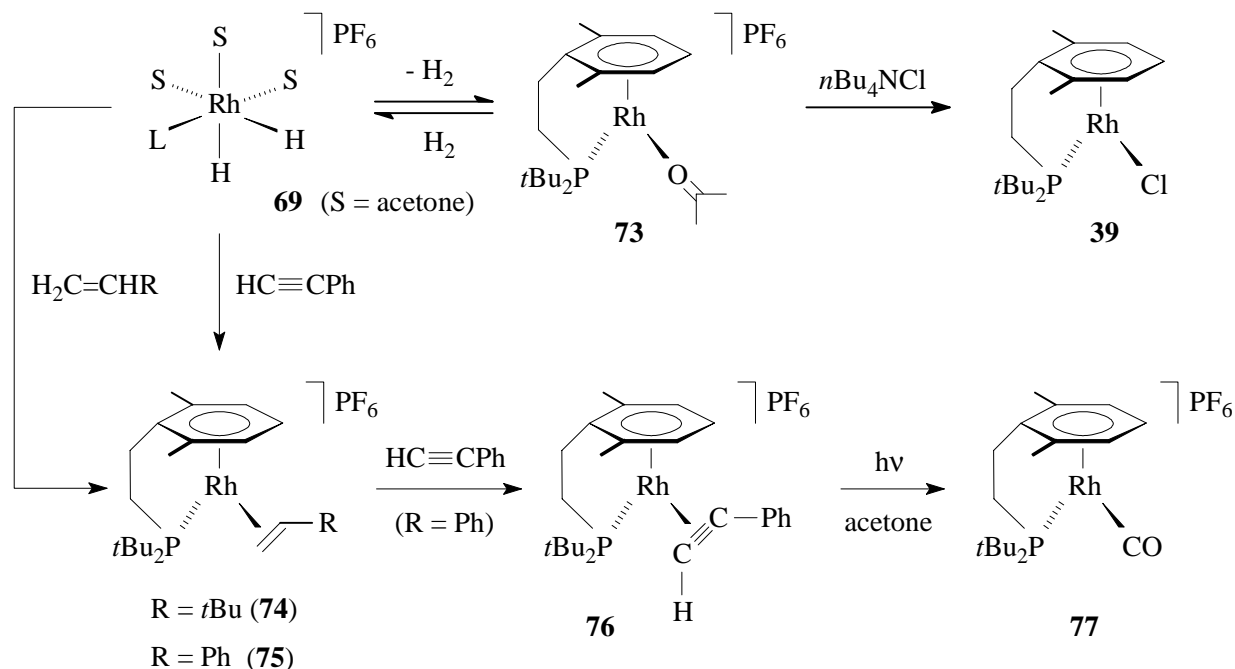
Hydrogenation of **56**, **58** and **59** in acetone gives rise to the formation of the solvent complexes [Rh(H)₂(O=CMe₂)₃(2.6-R₂C₆H₃CH₂CH₂PR'₂-κ-P)]PF₆ [R = H, R' = *i*Pr (**66**); R = H, R' = *t*Bu (**67**); R = Me, R' = *t*Bu (**69**)], which due to their lability cannot be isolated. In fact, addition of ether to the solutions of **67** and **69** leads to the precipitation of solid materials, that consist of the compounds [(η⁶-2.6-R₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-P)Rh(H)₂]PF₆ [R = H (**68**), Me (**70**)]. In the course of this reaction, the acetone molecules have been displaced by the arene attached to the phosphine ligand. The corresponding product generated from **66** is not stable enough and decomposes very rapidly.



Complex **69** is also obtained from **52** and H_2 in acetone, the hydrogenation of the cyclooctene ligand needed a longer time of reaction than that of the ethylene.



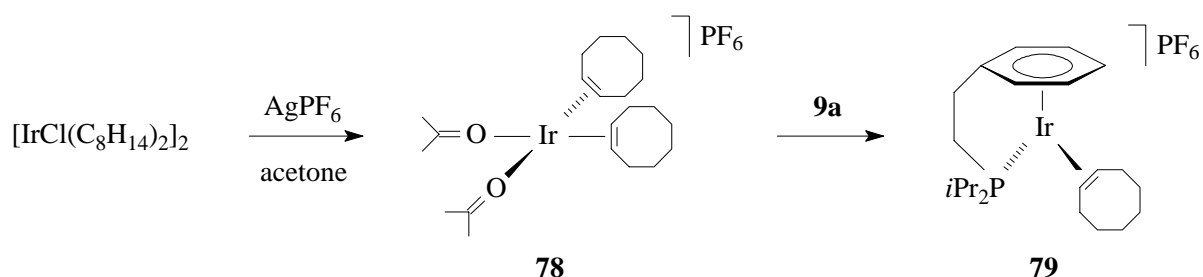
The rhodium dimer $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ reacts with the phosphonium salt **9c** in acetone to produce the solvent complex $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{tBu}_2)\text{-}\kappa\text{-P}]\text{BF}_4$ (**71**) and methanol. In contrast, treatment of $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ with **12c** yields $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{-}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{tBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**), the structure of which has been determined by X-ray crystallography. The reactions of both, **71** and **72**, with hydrogen in acetone do not lead to the formation of a compound of the type $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{L})]\text{PF}_6$, but to decomposition.



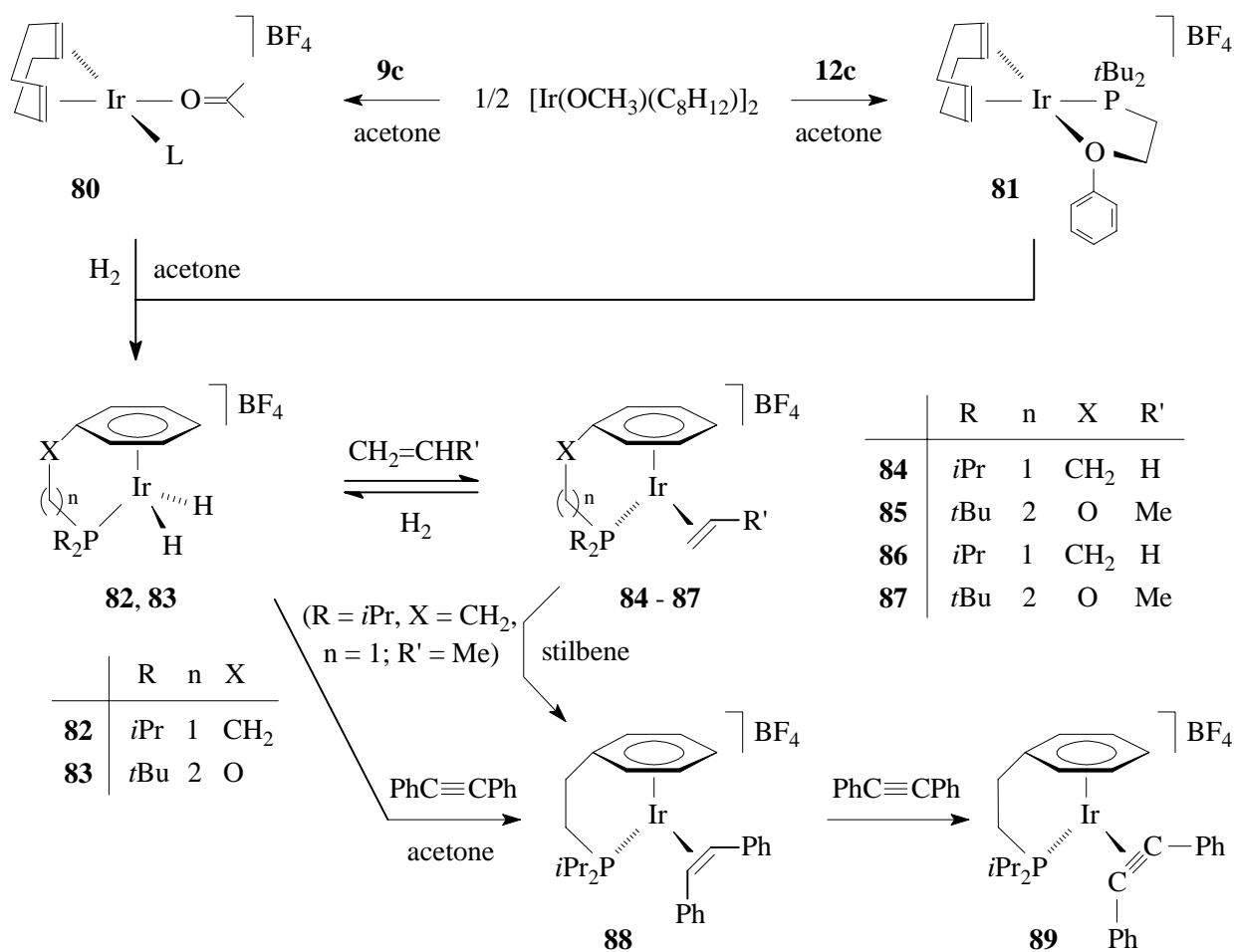
Complex **69** eliminates H_2 in acetone solution under argon atmosphere to afford the labile compound $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{tBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (**73**), which cannot be isolated. **73** spontaneously undergoes reaction with hydrogen to regenerate **69**, while treatment

of **73** with $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ gives the neutral arene complex **39**. Upon reaction of **69** with alkenes $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$), the olefin metal derivatives $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{-Rh}(\text{CH}_2=\text{CHR})]\text{PF}_6$ [$\text{R} = t\text{Bu}$ (**74**), Ph (**75**)] are formed. Although complex **75** is also the primary product of the reaction of **69** with phenyl acetylene, the olefin is readily displaced by a second equivalent of the alkyne to give $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**) as the final product. Attempts to isomerize the alkyne ligand of **76** either thermally or photochemically to the vinylidene unit $=\text{C}=\text{CHPh}$ were not successful. When **76** is irradiated in acetone, it results in the formation of $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CO})]\text{PF}_6$ (**77**), the CO being probably generated by the α -cleavage of acetone (Norrish type I reaction).

Treatment of $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in acetone with AgPF_6 affords the bis(acetone) compound $\text{cis}[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ (**78**), which reacts with phosphine **9a** to give the arene complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**79**). The cyclooctene ligand of the latter could neither be substituted by ethylene nor displaced by H_2 to give cyclooctane.



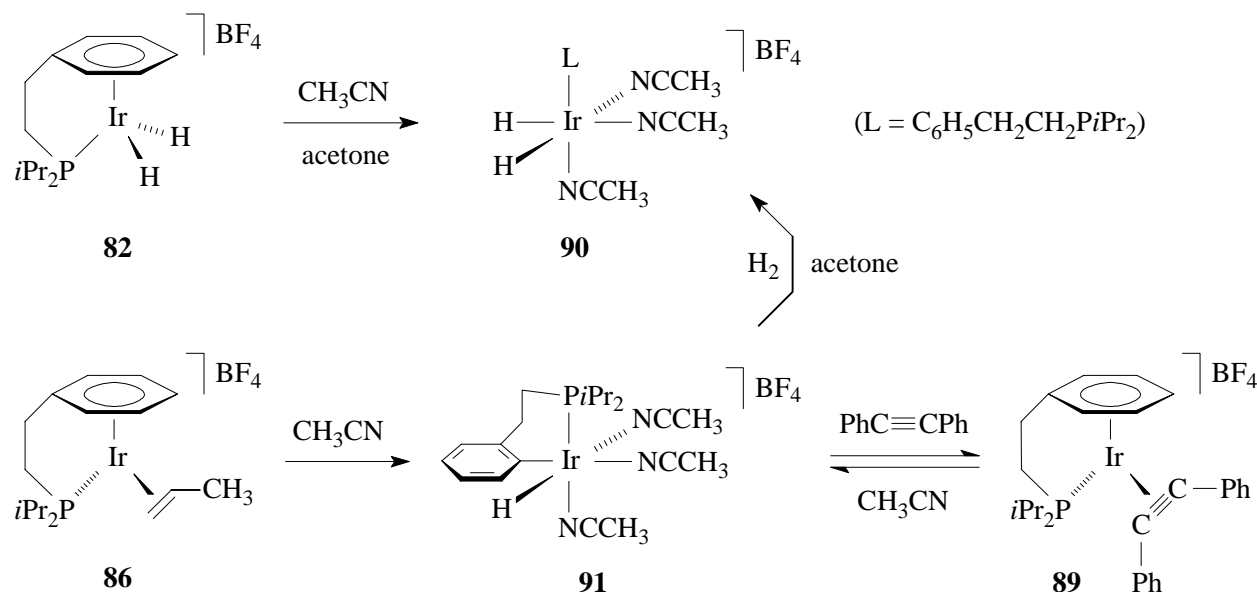
The arenedi(hydrido) compounds $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = i\text{Pr}$ (**82**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R} = t\text{Bu}$ (**83**)] are accessible by hydrogenation of $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**80**) and $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{O},\text{P})\}]\text{BF}_4$ (**81**), respectively. **80** and **81** were obtained upon treatment of $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ with the phosphonium salts **9c** and **12c** in acetone. The complexes **82** and **83** react with ethylene and propene to yield $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHR}')]\text{BF}_4$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, $n = 1$, $\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = \text{H}$ (**84**), CH_3 (**86**); $\text{X} = \text{O}$, $n = 2$, $\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{H}$ (**85**), CH_3 (**87**)]. Treatment of **84** with H_2 regenerates the di(hydrido) compound **82**.



The reaction of **82** with $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ leads to the hydrogenation of the alkyne to form the stilbene compound $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**). The latter cannot be isolated, because it reacts with a second molecule of $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ to finally give the alkyne complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**). Compound **88** can be prepared from **86** by replacing the propene ligand for $\text{PhCH}=\text{CHPh}$. The single crystal X-ray diffraction study of **88** shows that the stereochemistry of the six-membered ring is nearly identical to that of the rhodium compound **48**. According to this it seems likely, that the coordination mode of the chelating ligand mainly depends from the length of the alkyl bridge, while the influences of the metal as well as of the other substituents at the phosphorous atom on the binding situation of the arene are of minor importance.

Acetonitrile, being a good donor ligand, is able to displace the arene in **82** from the metal core affording the complex $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**90**). A kinetic study reveals that the overall reaction rate is of 2nd order, which would be in agreement with a

η^6 - η^4 -slippage of the ring ligand in the initial step and the formation of the adduct $[(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ in the rate determining step.

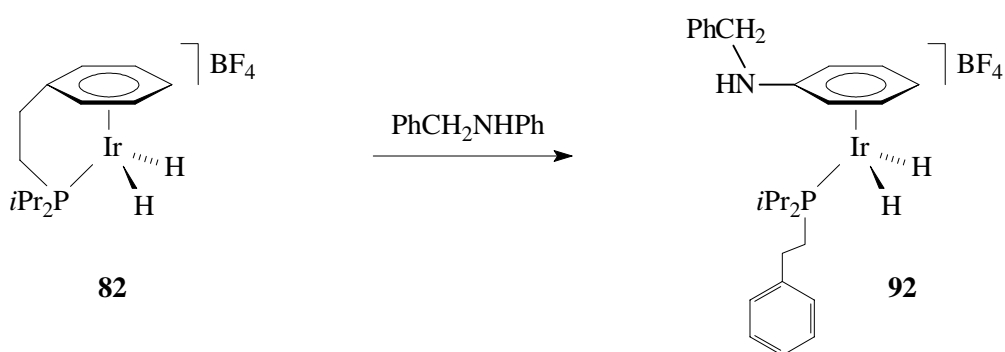


Treatment of **86** with acetonitrile does not only lead to the dissociation of the six-membered ring, but also to the elimination of the olefin and the insertion of the iridium into a C-H bond of the phenyl group. The resulting iridium(III) complex $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) is formed likewise from **84** and CH_3CN . However, the hydrido compound **91** reacts further with free ethylene to afford a mixture of products, that mainly contains the ethyl complex $[\text{Ir}(\text{Et})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$. Even the reaction of **89** with acetonitrile leads to the formation of **91**, which, after the solvent is removed, partly regenerates the alkyne complex **89**. The complete conversion of **91** to **89** is achieved by adding an excess of $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$. The molecular structure of **91** was confirmed by a single crystal X-ray diffraction analysis.

While the hydrogenation of **91** gives **90**, the analogous reaction with D_2 leads to the di(deuterio) complex $[\text{Ir}(\text{D})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**d₂-90**). The exclusive formation of **d₂-90** means, that the oxidative addition of H_2 and D_2 , respectively, to the metal takes place after the reductive elimination of the arene moiety.

The investigations on the catalytic hydrogenation of imines $\text{Ph}(\text{R})\text{C}=\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Me}, t\text{Bu}$) with the arenedi(hydrido) compounds $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**) have shown, that **83** is somewhat less

active than $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$. In contrast, **82** is more active than the $\text{P}i\text{Pr}_3$ complex, though the catalyst lifetime is shorter. The most remarkable result is that the iridium compounds catalyze the hydrogenation of *N*-benzylidene aniline much more effectively than that of the other imines, without significant poisoning of the catalyst. A reasonable explanation for this discrepancy is that the amine complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**92**) represents a *resting state* in the catalytic cycle, thus preventing the deactivation of the catalytically active species. **92** is formed as the main product by treatment of **82** with equimolar amounts of *N*-benzylidene aniline and is obtained selectively from **82** and $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.



Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik

Sämtliche Arbeitsvorgänge wurden in Schlenkrohrtechnik^[108] unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P_4O_{10}) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgasatmosphäre getrocknet, gereinigt und aufbewahrt.^[109]

Bestrahlungen wurden mit einer fokussierenden Quecksilberdampfampe Osram HBO 500 W (Oriol Lampenhaus, Quarzkondensator, 10 cm Wasserfilter) durchgeführt.

Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durch Verbrennungsanalyse (C, H, S) an einem Gerät der Firma Carlo Erba Instrumentation (Elemental Analyzer 1106) bzw. durch Atomabsorptionsspektroskopie (Rh), am Institut für Anorganische Chemie der Universität Zaragoza durch Verbrennungsanalyse (C, H, N) an einem Perkin-Elmer 2400 CHNS/O Analysator sowie in den Analytischen Laboratorien der Prof. Dr. H. Malissa und G. Reuter GmbH im Industriepark Kaiserau bestimmt. Die analytischen Daten der Elemente einer Verbindung werden in Gewichtsprozent angegeben.

Die Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte erfolgte durch Differential-Thermoanalyse mit dem Thermoanalyzer TA 9000 der Firma Du Pont.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an einem Schott Konduktometer CG 851 mit der Leitfähigkeitsmeßzelle LF 1051 (Zellkonstante 1.0 cm^{-1}) und an einem Philips PW 9501/01 Konduktometer durchgeführt.

Spektroskopische Methoden

Die Kernresonanzspektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

- Bruker AMX 400 (^1H : 400 MHz; ^{19}F : 376.6 MHz; ^{31}P : 162.0 MHz; ^{13}C : 100.6 MHz)
- Bruker AC 200 (^1H : 200 MHz; ^{19}F : 188.3 MHz; ^{31}P : 81.0 MHz; ^{13}C : 50.3 MHz)
- Bruker DRX 300 (^1H : 300 MHz; ^{19}F : 282.4 MHz; ^{31}P : 121.5 MHz; ^{13}C : 75.5 MHz)
- Bruker DMX 600 (^1H : 600 MHz; ^{13}C : 150.9 MHz)
- Bruker ARX 300 (^1H : 300 MHz; ^{19}F : 282.3 MHz; ^{31}P : 121.5 MHz; ^{13}C : 75.5 MHz)
- Varian Gemini 2000 (^1H : 300 MHz; ^{19}F : 282.3 MHz; ^{31}P : 121.5 MHz; ^{13}C : 75.5 MHz)

Die Meßtemperatur betrug, wenn keine gesonderte Angabe von Bedingungen erfolgt, 298 K. Alle im Folgenden aufgeführten ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten sind Breitband-entkoppelt. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ erfolgen in ppm und beziehen sich auf TMS (^1H , ^{13}C), 85%-ige H_3PO_4 (^{31}P) bzw. CFCl_3 (^{19}F) als externen Standard. Als Referenzsignale dienen bei ^1H -NMR-Spektren die Restprotonensignale von CDCl_3 (7.24 ppm), C_6D_6 (7.15 ppm), CD_2Cl_2 (5.32 ppm), CD_3NO_2 (4.30 ppm), D_8 -Toluol (2.1 ppm) und D_6 -Aceton (2.05 ppm) sowie bei ^{13}C -NMR-Spektren die Signale von C_6D_6 (128.0 ppm), CDCl_3 (77.0 ppm), CD_3NO_2 (62.8 ppm), CD_2Cl_2 (53.7 ppm), D_6 -Aceton (29.8 ppm) und D_8 -Toluol (20.4 ppm). Resonanzsignale für Kohlenstoffatome von Methylengruppen sowie für quartäre Kohlenstoffatome wurden mit Hilfe von DEPT-Messungen zugeordnet.

Zur Beschreibung der Signalmultiplizität werden folgende Abkürzungen verwendet:

s	Singulett	d	Dublett
t	Triplet	q	Quartett
sept	Septett	m	Multipllett
br	verbreitertes Signal	v	virtuelles Signal

Infrarot-Spektren wurden mit einem Bruker IFS 25 FT-IR sowie mit einem Nicolet 550 Spektrometer vermessen.

Massenspektroskopische Untersuchungen (CI-MS, EI-MS, FAB-MS) wurden an einem Varian CH7 MAT oder einem Finnigan 90 MAT Spektrometer (CI-MS, EI-MS: Elektronenenergie 70

eV; FAB-MS: Fab-Gas Xenon) am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg sowie an einem VG Autospec doppelt fokussierenden Massenspektrometer (FAB-MS: pos. Modus, Ionisierung erfolgte durch eine Cs⁺-Gun bei ca. 30 eV) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Zaragoza durchgeführt. Die angegebenen *m/z*-Werte beziehen sich auf die Isotope größter natürlicher Häufigkeit. Die relative Intensität (*I_r*) der Molekülfragment-Ionen wird in Prozent angegeben.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **14a**, **44**, **47** wurden an einem Bruker Smart Apex mit D8-Goniometer, die von Verbindungen **24**, **33a**, **38**, **48**, **49**, **72** an einem IPDS der Firma Stoe, von der Verbindung **57** an einem Enraf-Nonius CAD 4 Vierkreisdiffraktometer und der Verbindungen **88**, **91** an einem Bruker Smart Apex mit CCD Flächendetektor, jeweils mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (Wellenlänge 71.073 pm) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Hilfe des Programmpakets „SHELXS-97, Program for Structure Determination“ gelöst,^[110] und mit „SHELXL-97, Program for Structure Refinement“ verfeinert.^[111]

Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Reagenzien waren zum Teil Handelsprodukte der Firmen Aldrich, ABCR, Fluka und Merck oder wurden freundlicherweise von Mitgliedern der Arbeitsgruppen Werner und Oro zur Verfügung gestellt.

Die Verbindungen HC≡CC(OH)Ph₂,^[112] 1.3-Me₂C₆H₃CH₂CH₂OH,^[113] 1.3-Me₂C₆H₃-CH₂CH₂Cl,^[114] 1.3-Me₂C₆H₃CH=CH₂,^[115] HP*i*Pr₂,^[31] HP*t*Bu₂,^[32] *t*BuPCl₂,^[116] *t*Bu₂PCl,^[116] [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)₂]₂,^[117] [Rh(μ-O₃SCF₃)(C₈H₁₄)₂]₂,^[18a] [Rh(μ-Cl)(C₂H₄)₂]₂,^[118] [Rh(μ-OCH₃)(C₈H₁₂)₂]₂,^[119] *cis*-[Rh(C₈H₁₄)₂(O=CMe₂)₂]PF₆^[20,47], *cis*-[Rh(C₈H₁₄)(PiPr₃)(O=CMe₂)₂]PF₆^[19], [Ir(μ-Cl)(C₈H₁₄)₂]₂,^[117,120] [Ir(μ-OCH₃)(C₈H₁₂)₂]₂,^[121] wurden entsprechend den Literaturvorschriften synthetisiert. Die Darstellung von PiPr₃ erfolgte nach einem Verfahren, das in Anlehnung an eine Patentvorschrift^[122] im eigenen Arbeitskreis entwickelt wurde. Die genaue Synthesevorschrift ist der Dissertation von A. Höhn zu entnehmen.^[123] Die Synthese von SbiPr₃ erfolgte in Analogie zur Synthese des *n*-Propyl-Vertreters.^[124]

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (1)

Eine Lösung von 651 mg (1.03 mmol) *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ in 3 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 3 ml Benzol versetzt und 5 min gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in 1 ml Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von 7 ml Ether ein gelber Feststoff ausgefällt. Dieser wird abfiltriert, mit 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Obige Aufarbeitungsschritte werden noch zweimal wiederholt. Abschließend wird das Produkt zweimal mit jeweils 7 ml Ether und zweimal mit jeweils 7 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 546 mg (89%)

Schmelzpunkt: 89 °C (Zers.)

$\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (596.4)

Ber. C 46.32 H 6.93

Gef. C 45.95 H 6.70

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 73 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.67$ (s, 6 H, C_6H_6), 3.05 (m, 2 H, =CH von C_8H_{14}), 2.38 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.88 (m, 3 H, PCHCH_3), 1.74 - 1.65, 1.58 - 1.31 (jeweils m, 10 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.26 [dd, $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 18 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 105.1$ (s, C_6H_6), 68.0 [d, $J(\text{RhC}) = 13.4$ Hz, =CH von C_8H_{14}], 34.1, 32.3, 26.3 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{14}), 25.5 [d, $J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, PCHCH_3], 19.8 (s, PCHCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.6$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 63.4 [d, J(RhP) = 183.1 Hz, PiPr₃], -144.3 [sept, J(FP) = 710.6 Hz, PF₆].

2. Darstellung von [(η⁶-C₆H₅CF₃)Rh(C₈H₁₄)(PiPr₃)]PF₆ (2)

103 mg (0.16 mmol) *cis*-[Rh(C₈H₁₄)(PiPr₃)(O=CMe₂)₂]PF₆ werden bei Raumtemperatur mit 2 ml Trifluormethylbenzol versetzt, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildet und innerhalb von wenigen Sekunden ein gelber Niederschlag ausfällt. Durch Zugabe von 4 ml Pentan wird die Fällung vervollständigt, anschließend die überstehende Lösung abdekantiert und der verbleibende Feststoff dreimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum isoliert man [(η⁶-C₆H₅CF₃)Rh(C₈H₁₄)(PiPr₃)]PF₆ (2) in Form eines gelben Pulvers.

Ausbeute: 106 mg (98%)

Schmelzpunkt: 60 °C (Zers.)

C₂₄H₄₀F₉P₂Rh (664.4)

Ber. C 43.39 H 6.07

Gef. C 42.40 H 6.03

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.77 (m, 1 H, *p*-H von C₆H₅), 6.60 (m, 2 H, *o*-H von C₆H₅), 6.50 (m, 2 H, *m*-H von C₆H₅), 3.26 (m, 2 H, =CH von C₈H₁₄), 2.40 (m, 2 H, CH₂ von C₈H₁₄), 1.92 (m, 3 H, PCHCH₃), 1.73 - 1.62, 1.55 - 1.30 (jeweils m, 10 H, CH₂ von C₈H₁₄), 1.27 [dd, J(PH) = 14.1, J(HH) = 7.3 Hz, 18 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 122.8 [q, J(FC) = 271.8 Hz, CF₃], 115.1 [q, J(FC) = 38.2 Hz, *i*-C von C₆H₅], 107.4, 103.9, 100.9 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 71.2 [d, J(RhC) = 14.3 Hz, =CH von C₈H₁₄], 33.9, 32.2, 26.2 (jeweils s, CH₂ von C₈H₁₄), 25.9 [d, J(PC) = 24.8 Hz, PCHCH₃], 19.7 (s, PCHCH₃).

¹⁹F-NMR (376.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -60.2 (s, CF₃), -73.1 [d, J(PF) = 710.6 Hz, PF₆].

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 63.8 [d, J(RhP) = 180.9 Hz, PiPr₃], -144.3 [sept, J(FP) = 710.6 Hz, PF₆].

3. Darstellung von [{η⁶-1.3.5-C₆H₃(CH₃)₃}Rh(C₈H₁₄)(PiPr₃)]PF₆ (3)

Eine Suspension von 135 mg (0.21 mmol) *cis*-[Rh(C₈H₁₄)(PiPr₃)(O=CMe₂)₂]PF₆ in 5 ml Mesitylen wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Pentan wird die

überstehende Lösung vom entstandenen gelben Feststoff abdekantiert und dieser noch dreimal mit jeweils 7 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Laut der NMR-Spektren enthält das Produktgemisch neben **3** noch circa 10% nicht identifizierbarer phosphanhaltiger Nebenprodukte sowie Spuren von freiem Mesitylen. Eine weitere Reinigung des Produkts durch fraktionierende Kristallisation oder Chromatographie war nicht möglich.

Spektroskopische Daten von Verbindung **3**:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.16 [s, 3 H, C₆H₃(CH₃)₃], 2.79 (m, 2 H, =CH von C₈H₁₄), 2.34 [s, 9 H, C₆H₃(CH₃)₃], 2.17 (m, 2 H, CH₂ von C₈H₁₄), 1.82 (m, 3 H, PCHCH₃), 1.89 - 1.72, 1.55 - 1.31 (jeweils m, 10 H, CH₂ von C₈H₁₄), 1.24 [dd, $J(\text{PH}) = 13.8$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 18 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 124.2 (s, C^{1,3,5} von C₆H₃), 104.4 (s, C^{2,4,6} von C₆H₃), 60.3 [d, $J(\text{RhC}) = 15.3$ Hz, =CH von C₈H₁₄], 31.8, 31.2, 26.3 (jeweils s, CH₂ von C₈H₁₄), 23.7 [d, $J(\text{PC}) = 22.9$ Hz, PCHCH₃], 20.8 [s, C₆H₃(CH₃)₃], 19.9 (s, PCHCH₃).

¹⁹F-NMR (376.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -73.1 [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 59.0 [d, $J(\text{RhP}) = 180.9$ Hz, PiPr₃], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF₆].

4. Darstellung von [(η^6 -C₆H₅OCH₃)Rh(C₈H₁₄)(PiPr₃)]PF₆ (**4**)

111 mg (0.17 mmol) *cis*-[Rh(C₈H₁₄)(PiPr₃)(O=CMe₂)₂]PF₆ werden bei Raumtemperatur mit 3 ml Anisol versetzt, wobei eine orangegelbe Lösung entsteht. Diese wird noch 5 min gerührt. Nach Zugabe von 7 ml Pentan fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, dreimal mit jeweils 6 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 103 mg (97%)

Schmelzpunkt: 97 °C (Zers.)

C₂₄H₄₃F₆OP₂Rh (626.5)

Ber. C 46.02 H 6.92

Gef. C 45.76 H 6.80

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 79 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.65$ (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 6.48 (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.16 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 3.97 (s, 3 H, OCH_3), 3.03 (m, 2 H, =CH von C_8H_{14}), 2.18 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.91 (m, 3 H, PCHCH_3), 1.76 - 1.37 (jeweils m, 10 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.26 [dd, $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 18 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 150.6$ (s, *i*-C von C_6H_5), 104.4 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 98.4 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 90.0 (m, *p*-C von C_6H_5), 66.1 [d, $J(\text{RhC}) = 14.3$ Hz, =CH von C_8H_{14}], 56.9 (s, OCH_3), 32.1, 32.0, 26.3 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{14}), 25.3 [d, $J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, PCHCH_3], 19.8 (s, PCHCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.5$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 63.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 183.1$ Hz, PiPr_3], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

5. Darstellung von $[\{\eta^6\text{-1.3.5-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (5)

Eine Suspension von 119 mg (0.19 mmol) *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ in 5 ml Ether wird mit 96 mg (0.57 mmol) 1.3.5-Trimethoxybenzol versetzt und bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Ether wird die überstehende Lösung vom entstandenen gelben Feststoff abdekantiert und dieser noch zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 122 mg (93%)

Schmelzpunkt: 72 °C (Zers.)

$\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (686.5)

Ber. C 45.49 H 6.90

Gef. C 45.44 H 6.63

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 79 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.76$ [s, 3 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$], 3.95 (s, 9 H, OCH_3), 2.87 (m, 2 H, =CH von C_8H_{14}), 1.95 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.88 (m, 3 H, PCHCH_3), 1.72 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.55 - 1.30 (m, 8 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.27 [dd, $J(\text{PH}) = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 18 H, PCHCH_3].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.1$ [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, $\text{C}^{1,3,5}$ von C_6H_3], 75.4 (s, $\text{C}^{2,4,6}$ von C_6H_3), 60.9 [d, $J(\text{RhC}) = 17.2$ Hz, $=\text{CH}$ von C_8H_{14}], 57.5 (s, OCH_3), 31.5, 29.7, 26.4 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{14}), 22.8 [d, $J(\text{PC}) = 22.9$ Hz, PCHCH_3], 19.9 (s, PCHCH_3).

^{19}F -NMR (376.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.2$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 56.6$ [d, $J(\text{RhP}) = 180.9$ Hz, PiPr_3], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

6. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (6)

Eine entgaste Lösung von 103 mg (0.17 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (1) in 2 ml Dichlormethan wird bei -20 °C unter Ethenatmosphäre gebracht und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 8 ml Ether fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Diese Synthesesequenz wird dreimal wiederholt. Anschließend wird das Produkt zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 79 mg (89%)

Schmelzpunkt: 112 °C (Zers.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (514.3)

Ber. C 39.70 H 6.08

Gef. C 39.71 H 6.11

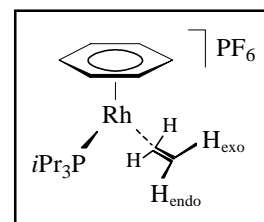
Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 73 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.73$ (s, 6 H, C_6H_6), 3.33 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{exo}}$), 2.27 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{endo}}$), 1.83 (m, 3 H, PCHCH_3), 1.22 [dd, $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 18 H, PCHCH_3].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 104.4$ (s, C_6H_6), 40.8 [d, $J(\text{RhC}) = 14.3$ Hz, $=\text{CH}_2$], 25.3 [d, $J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, PCHCH_3], 19.6 (s, PCHCH_3).

^{19}F -NMR (376.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.0$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 65.9$ [d, $J(\text{RhP}) = 176.6$ Hz, PiPr_3], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].



7. Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) bzw. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) in Dichlormethan mit Wasserstoff

Lösungen von 52 mg (0.09 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) und 46 mg (0.09 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) in jeweils 2 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Es erfolgt eine langsame Farbänderung der Lösungen von Gelb nach Braun und die Bildung eines metallischen Niederschlages. In den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen beobachtet man lediglich das allmähliche Verschwinden der Eduktsignale und die Entstehung von nicht koordiniertem $\text{P}i\text{Pr}_3$, was auf eine vollständige Zersetzung der metallorganischen Komponenten hinweist.

8. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**7**)

Eine Lösung von 120 mg (0.23 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) in 5 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 5 min unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Dabei beobachtet man eine Farbaufhellung der Lösung von Gelb nach Hellgelb. Die Lösung wird im Vakuum auf etwa 1 ml eingengt, und es werden 10 ml Ether zugegeben, wodurch ein hellbrauner Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 117 mg (87%)

Schmelzpunkt: 22 °C (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (584.4)

Ber. C 37.00 H 7.07

Gef. C 34.94 H 6.53

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 94 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2134$ (br, RhH), 1712 und 1673 cm^{-1} (C=O).

^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 2.31$ [s, 18 H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.13 (m, 3 H, PCHCH_3), 1.18 [dd, $J(\text{PH}) = 15.3$, $J(\text{HH}) = 6.6$ Hz, 18 H, PCHCH_3], -23.30 [dd, $J(\text{RhH}) = 31.2$, $J(\text{PH}) = 25.5$ Hz, 2 H, RhH].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): $\delta = 215.6$ (s, br, C=O), 31.7 [s, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 24.8 [d, $J(\text{PC}) = 29.6$ Hz, PCHCH_3], 19.1 (s, PCHCH_3).

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): $\delta = -73.6$ [d, $J(\text{PF}) = 712.1$ Hz].

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): $\delta = 87.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 157.7$ Hz, PiPr_3], -144.0 [sept, $J(\text{FP}) = 712.1$ Hz, PF_6].

9. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (8)

Eine Lösung von 103 mg (0.18 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (7) in 3 ml Dichlormethan wird mit 5 ml Benzol versetzt und für 5 min gerührt. Die gelbe Lösung wird im Vakuum auf etwa 2 ml eingengt und mit 12 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein hellbrauner Feststoff, der abfiltriert, mit 5 ml Ether sowie mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 68 mg (79%)

Schmelzpunkt: 71 °C (Zers.)

C₁₅H₂₉F₆P₂Rh (488.2)

Ber. C 36.90 H 5.99

Gef. C 36.29 H 5.60

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 78 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 2103$ (br) cm⁻¹ (RhH).

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.99$ (s, 6 H, C₆H₆), 2.09 (m, 3 H, PCHCH₃), 1.14 [dd, $J(\text{PH}) = 15.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 18 H, PCHCH₃], -14.54 [dd, $J(\text{RhH}) = 28.1$, $J(\text{PH}) = 24.1$ Hz, 2 H, RhH].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 107.7$ (s, C₆H₆), 28.2 [dd, $J(\text{PC}) = 29.9$, $J(\text{RhC}) = 1.3$ Hz, PCHCH₃], 20.0 (s, PCHCH₃).

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -73.2$ [d, $J(\text{PF}) = 712.1$ Hz].

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 96.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 142.4$ Hz, PiPr_3], -143.9 [sept, $J(\text{FP}) = 712.1$ Hz, PF_6].

10. Umsetzungen der Verbindungen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**, **4** - **6**) mit internen und terminalen Alkinen

Lösungen von $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{Olefin})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**, **4** - **6**) in 2 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur bzw. bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit äquimolaren Mengen an Alkin versetzt. Man beobachtet jeweils eine Farbänderung der Lösung. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen die Bildung komplexer Produktgemische an. Auch die Zugabe eines Überschusses des Alkins führt nicht zur Bildung eines einheitlichen Produkts. Eine Trennung bzw. Isolierung der einzelnen Komponenten der Gemische durch Kristallisation bzw. Chromatographie war nicht möglich.

- Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) mit Diphenylacetylen: Farbumschlag von Gelb nach Orangerot.
- Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) mit 1-Trimethylsilylpropin: Farbumschlag von Gelb nach Orangerot.
- Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) mit 1-Trimethylsilylpropin: Farbumschlag von Gelb nach Orangerot.
- Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) mit Phenylacetylen: Farbumschlag von Gelb nach Orangerot.
- Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) mit Propiolsäureethylester: Farbumschlag von Gelb nach Orangerot; hierbei beobachtet man lediglich die Zersetzung von **1**.
- Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**4**) mit Phenylacetylen: Farbumschlag von Gelb nach Rotbraun.
- Umsetzung von $[\{\eta^6\text{-1.3.5-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3\}\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**5**) mit Phenylacetylen: Farbumschlag von Gelb nach Rotbraun.

11. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) mit Phenylacetylen

- Eine Lösung von 44 mg (0.09 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) in 1 ml Dichlormethan wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 10 μl (0.09 mmol) Phenylacetylen versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Man beobachtet einen Farbumschlag der Lösung von Hellgelb nach Rotbraun. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt die Bildung mehrerer Produkte an.

b) Eine Lösung von 52 mg (0.11 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**8**) in 1 ml Aceton wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 12 μl (0.11 mmol) Phenylacetylen versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Der Reaktionsverlauf ist auch hier wie unter a) beschrieben.

12. Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**)

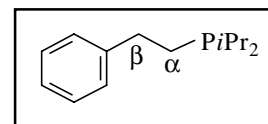
Eine Mischung aus 12.3 g (0.10 mol) $\text{HP}i\text{Pr}_2$ und 12.0 ml (0.09 mol) 2-Phenylethylbromid wird für 24 h unter Rühren auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei wird das farblose Reaktionsgemisch allmählich viskoser und erstarrt nach Abkühlen auf Raumtemperatur zu einem farblosen Feststoff. Dieser wird in 40 ml siedendem Aceton gelöst. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man einen kristallinen Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit jeweils 60 ml Ether gewaschen, im Vakuum getrocknet und in 25 ml entgastem Wasser gelöst wird. Die Lösung wird mit 75 ml Ether überschichtet und unter Rühren solange konz. Ammoniak zugetropft, bis die wäßrige Phase alkalisch reagiert. Nach Trennung der Phasen wird die etherische noch zweimal mit jeweils 25 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert, wobei man die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) als farblose, ölige Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 17.3 g (89%)

Siedepunkt: $68 - 72\text{ }^\circ\text{C}$ (0.05 mbar)

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{P}$ (222.3)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20 - 7.05$ (m, 5 H, C_6H_5), 2.76 (m, 2 H, H_β), 1.61 - 1.50 (m, 4 H, H_α und PCHCH_3), 1.02 [dd, $J(\text{PH}) = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 0.97 [dd, $J(\text{PH}) = 10.9$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3].



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.8$ [d, $J(\text{PC}) = 12.4$ Hz, $i\text{-C}$ von C_6H_5], 128.7, 128.5, 126.1 (jeweils s, $o\text{-}$, $m\text{-}$ und $p\text{-C}$ von C_6H_5), 35.2 [d, $J(\text{PC}) = 21.9$ Hz, C_β], 24.8 [d, $J(\text{PC}) = 21.0$ Hz, C_α], 23.7 [d, $J(\text{PC}) = 14.3$ Hz, PCHCH_3], 20.3 [d, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz, PCHCH_3], 19.0 [d, $J(\text{PC}) = 9.5$ Hz, PCHCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.8$ (s).

MS (EI): m/z (I_r) = 222 [34.6, M^+], 221 [100, $M^+ - H$], 131 [32.9, $CH_2PiPr_2^+$], 118 [32.5, $HPiPr_2^+$], 105 [55.6, $C_6H_5CH_2CH_2^+$], 91 [57.4, $C_7H_7^+$], 43 [92.3, iPr^+].

13. Darstellung von $[(C_6H_5CH_2CH_2)P(CH_3)iPr_2]I$ (**9b**)

Eine Lösung von 1.33 g (5.98 mmol) $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ (**9a**) in 20 ml Hexan wird bei Raumtemperatur mit 377 μ l (6.00 mmol) Methyljodid versetzt und 3 h gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Danach wird das Lösungsmittel abdekantiert, der Niederschlag dreimal mit jeweils 10 ml Ether und zweimal mit jeweils 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.97 g (90%)

Schmelzpunkt: 154 °C

$C_{15}H_{26}IP$ (364.3)

Ber. C 49.46 H 7.19

Gef. C 49.26 H 6.79

1H -NMR (400 MHz, CD_3NO_2): δ = 7.36 - 7.23 (m, 5 H, C_6H_5), 3.03 (m, 2 H, H_β), 2.76 (m, 2 H, $PCHCH_3$), 2.58 (m, 2 H, H_α), 1.87 [d, $J(PH)$ = 12.6 Hz, 3 H, PCH_3], 1.41 [dd, $J(PH)$ = 17.0, $J(HH)$ = 7.3 Hz, 6 H, $PCHCH_3$], 1.40 [dd, $J(PH)$ = 17.0, $J(HH)$ = 7.0 Hz, 6 H, $PCHCH_3$].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_3NO_2): δ = 140.9 [d, $J(PC)$ = 14.2 Hz, i -C von C_6H_5], 130.2, 129.5, 128.4 (jeweils s, o -, m - und p -C von C_6H_5), 28.8 [d, $J(PC)$ = 4.1 Hz, C_β], 22.5 [d, $J(PC)$ = 46.8 Hz, $PCHCH_3$], 19.9 [d, $J(PC)$ = 43.8 Hz, C_α], 16.3 [d, $J(PC)$ = 3.1 Hz, $PCHCH_3$], 16.3 [d, $J(PC)$ = 3.1 Hz, $PCHCH_3$], 0.8 [d, $J(PC)$ = 50.9 Hz, PCH_3].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_3NO_2): δ = 42.0 (s).

14. Darstellung von $[(C_6H_5CH_2CH_2)P(H)iPr_2]BF_4$ (**9c**)

850 μ l (6.17 mmol) einer 1.6 M Lösung von HBf_4 in Ether werden bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 1.37 g (6.16 mmol) $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ (**9a**) in 20 ml Ether getropft. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension noch 12 h gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Feststoff zweimal mit jeweils 15 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.76 g (92%)

Schmelzpunkt: 56 °C

 $C_{14}H_{24}BF_4P$ (310.1)

Ber. C 54.22 H 7.80

Gef. C 53.94 H 7.72

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.24 (m, 5 H, C_6H_5), 5.81 [dm, $J(PH)$ = 472.9 Hz, 1 H, PH], 3.01 (m, 2 H, H_β), 2.70 (m, 2 H, PCHCH₃), 2.50 (m, 2 H, H_α), 1.32 [dd, $J(PH)$ = 18.6, $J(HH)$ = 6.9 Hz, 12 H, PCHCH₃].

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 138.5 [d, $J(PC)$ = 11.6 Hz, *i*-C von C_6H_5], 129.1, 128.4, 127.4 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 29.4 [d, $J(PC)$ = 4.6 Hz, C_β], 19.2 [d, $J(PC)$ = 42.3 Hz, PCHCH₃], 17.1 [d, $J(PC)$ = 2.3 Hz, PCHCH₃], 16.5 [d, $J(PC)$ = 2.7 Hz, PCHCH₃], 15.5 [d, $J(PC)$ = 41.9 Hz, C_α].

^{31}P -NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.7 (s).

^{19}F -NMR (282.3 MHz, $CDCl_3$): δ = -152.9 (s).

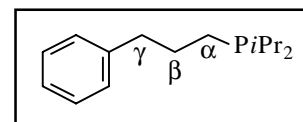
15. Darstellung von $C_6H_5CH_2CH_2CH_2PiPr_2$ (**10a**)

Durchführung wie für **9a** beschrieben (ohne fraktionierende Destillation), ausgehend von 5.82 g (49.3 mmol) $HPiPr_2$ und 6.74 ml (44.4 mmol) 3-Phenylpropylbromid. Man isoliert $C_6H_5CH_2CH_2CH_2PiPr_2$ (**10a**) in Form einer farblosen, öligen Flüssigkeit.

Ausbeute: 8.20 g (78%)

 $C_{15}H_{25}P$ (236.3)

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.30 - 7.15 (m, 5 H, C_6H_5), 2.71 (m, 2 H, H_γ), 1.90 (m, 2 H, H_β), 1.64 (m, 2 H, PCHCH₃), 1.37 (m, 2 H, H_α), 1.11 [dd, $J(PH)$ = 13.5, $J(HH)$ = 7.0 Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.06 [dd, $J(PH)$ = 10.9, $J(HH)$ = 6.9 Hz, 6 H, PCHCH₃].



^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 142.4 (s, *i*-C von C_6H_5), 128.8, 128.6, 126.1 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 37.8 [d, $J(PC)$ = 11.5 Hz, C_γ], 30.4 [d, $J(PC)$ = 20.0 Hz, $C_{\alpha\beta}$], 23.7 [d,

$J(\text{PC}) = 14.3 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 21.7 [d, $J(\text{PC}) = 19.1 \text{ Hz}$, C_{α/β}], 20.3 [d, $J(\text{PC}) = 16.2 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 19.0 [d, $J(\text{PC}) = 10.5 \text{ Hz}$, PCHCH₃].

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 2.1 (s).

MS (EI): m/z (I_r) = 236 [9.3, M⁺].

16. Darstellung von [(C₆H₅CH₂CH₂CH₂)P(CH₃)iPr₂]I (10b)

Durchführung wie für **9b** beschrieben, ausgehend von 1.35 g (5.72 mmol) C₆H₅CH₂CH₂CH₂PiPr₂ (**10a**) und 365 µl (5.80 mmol) Methyljodid. Man isoliert [(C₆H₅CH₂CH₂CH₂)P(CH₃)iPr₂]I (**10b**) in Form eines farblosen Feststoffs.

Ausbeute: 2.01 g (93%)

Schmelzpunkt: 109 °C

C₁₆H₂₈IP (378.3)

Ber. C 50.80 H 7.46

Gef. C 50.51 H 7.20

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ = 7.33 - 7.16 (m, 5 H, C₆H₅), 2.79 (m, 2 H, H_γ), 2.65 (m, 2 H, PCHCH₃), 2.27 (m, 2 H, H_α), 1.97 (m, 2 H, H_β), 1.77 [d, $J(\text{PH}) = 12.6 \text{ Hz}$, 3 H, PCH₃], 1.32 [dd, $J(\text{PH}) = 17.0$, $J(\text{HH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 6 H, PCHCH₃], 1.31 [dd, $J(\text{PH}) = 17.0$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$, 6 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃NO₂): δ = 142.0 (s, *i*-C von C₆H₅), 129.9, 129.8, 127.7 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 37.4 [d, $J(\text{PC}) = 15.3 \text{ Hz}$, C_γ], 25.0 [d, $J(\text{PC}) = 5.0 \text{ Hz}$, C_β], 22.3 [d, $J(\text{PC}) = 46.8 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 17.6 [d, $J(\text{PC}) = 46.8 \text{ Hz}$, C_α], 16.2 [d, $J(\text{PC}) = 3.0 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 16.1 [d, $J(\text{PC}) = 3.1 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 0.52 [d, $J(\text{PC}) = 50.9 \text{ Hz}$, PCH₃].

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₃NO₂): δ = 42.3 (s).

17. Darstellung von C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂ (11a)

a) Eine Mischung aus 7.4 g (50.7 mmol) HPtBu₂ und 6.2 ml (45.7 mmol) 2-Phenylethylbromid wird für 4 d unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Dabei entsteht eine farblose, ölige Flüssigkeit, die nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in 30 ml entgastem Wasser gelöst wird. Die Lösung

wird fünfmal mit jeweils 20 ml Ether gewaschen, anschließend mit 80 ml Ether überschichtet und unter Rühren mit 3.1 g (54.8 mmol) Kaliumhydroxid versetzt. Nach Trennung der Phasen wird die etherische Phase noch dreimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert, wobei man die Verbindung $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ (**11a**) als farblose, ölige Flüssigkeit isoliert.

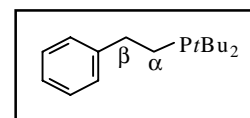
Ausbeute: 9.7 g (85%)

b) Eine Lösung von 120 mg (0.52 mmol) $C_6H_5CH_2CH_2I$ in 2 ml Ether wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 650 μl (1.04 mmol) einer 1.6 M Lösung von $tBuLi$ in Pentan versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei man die Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet, der sich nach kurzer Zeit wieder auflöst. Die Lösung wird auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit einer Lösung von 93 mg (0.51 mmol) tBu_2PCl in 2 ml Ether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Hydrolyse mit 2 ml entgastem Wasser wird die organische Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein farbloses Öl, das laut NMR-Spektren zu etwa 55% aus $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ (**11a**) und zu etwa 30% aus tBu_2PCl besteht, sowie zwei weiteren, nicht identifizierten Verbindungen. Versuche, das Gemisch destillativ zu trennen, hatten keinen Erfolg.

$C_{16}H_{27}P$ (250.4)

Siedepunkt: $77 - 78\text{ }^\circ\text{C}$ (0.04 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.33 - 7.15$ (m, 5 H, C_6H_5), 2.82 (m, 2 H, H_β), 1.67 (m, 2 H, H_α), 1.15 [d, $J(\text{PH}) = 10.6$ Hz, 18 H, $PCCH_3$].



$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 143.7$ [d, $J(\text{PC}) = 14.8$ Hz, $i\text{-C}$ von

C_6H_5], 128.4, 128.1, 125.9 (jeweils s, $o\text{-}$, $m\text{-}$ und $p\text{-C}$ von C_6H_5), 36.7 [d, $J(\text{PC}) = 24.0$ Hz, C_β], 31.4 [d, $J(\text{PC}) = 20.3$ Hz, $PCCH_3$], 29.7 [d, $J(\text{PC}) = 13.9$ Hz, $PCCH_3$], 23.8 [d, $J(\text{PC}) = 21.3$ Hz, C_α].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 30.4$ (s).

MS (CI): m/z (I_r) = 251 [20.8, $M^+ + H$].

18. Darstellung von [(C₆H₅CH₂CH₂)P(CH₃)tBu₂]I (11b)

Durchführung wie für **9b** beschrieben, ausgehend von 1.38 g (5.52 mmol) C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂ (**11a**) und 350 µl (5.60 mmol) Methyljodid. Man isoliert [(C₆H₅CH₂CH₂)P(CH₃)tBu₂]I (**11b**) in Form eines farblosen Feststoffs.

Ausbeute: 1.99 g (92%)

Schmelzpunkt: 174 °C

C₁₇H₃₀IP (392.3)

Ber. C 52.05 H 7.71

Gef. C 51.83 H 7.56

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 - 7.22 (m, 5 H, C₆H₅), 3.19 (m, 2 H, H_β), 2.52 (m, 2 H, H_α), 2.20 [d, *J*(PH) = 11.7 Hz, 3 H, PCH₃], 1.53 [d, *J*(PH) = 15.0 Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 138.9 [d, *J*(PC) = 12.0 Hz, *i*-C von C₆H₅], 129.0, 128.5, 127.2 (jeweils *s*, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 33.9 [d, *J*(PC) = 38.8 Hz, PCCH₃], 29.6 [d, *J*(PC) = 4.6 Hz, C_β], 27.2 (*s*, PCCH₃), 18.9 [d, *J*(PC) = 39.8 Hz, C_α], 1.8 [d, *J*(PC) = 45.3 Hz, PCH₃].

³¹P-NMR (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 47.8 (*s*).

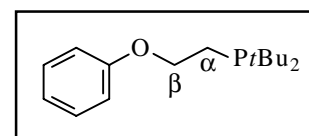
19. Darstellung von C₆H₅OCH₂CH₂PtBu₂ (12a)

Durchführung wie für **11a** beschrieben, ohne fraktionierende Destillation und einer Reaktionszeit von 5 d bei 80 °C, ausgehend von 4.49 g (30.7 mmol) HPtBu₂ und 5.56 g (27.6 mmol) *o*-Bromphenetol. Man isoliert C₆H₅OCH₂CH₂PtBu₂ (**12a**) in Form einer farblosen, öligen Flüssigkeit.

Ausbeute: 8.20 g (81%)

C₁₆H₂₇OP (266.4)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.13 (m, 2 H, *m*-H von C₆H₅), 6.91 (m, 2 H, *o*-H von C₆H₅), 6.84 (m, 1 H, *p*-H von C₆H₅), 4.07 (m, 2 H, H_β), 1.85 (m, 2 H, H_α), 1.01 [d, *J*(PH) = 11.2 Hz, 18 H, PCCH₃].



^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.4$ (s, *i*-C von C_6H_5), 129.8, 120.8, 114.9 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 69.0 [d, $J(\text{PC}) = 45.8$ Hz, C_β], 31.1 [d, $J(\text{PC}) = 21.0$ Hz, PCCH_3], 29.6 [d, $J(\text{PC}) = 14.3$ Hz, PCCH_3], 22.2 [d, $J(\text{PC}) = 21.9$ Hz, C_α].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.4$ (s).

MS (CI): m/z (I_r) = 267 [7.2, $\text{M}^+ + \text{H}$].

20. Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)t\text{Bu}_2]\text{I}$ (**12b**)

Durchführung wie für **9b** beschrieben, ausgehend von 400 mg (1.50 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**12a**) und 95 μl (1.52 mmol) Methyljodid. Man isoliert $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{CH}_3)t\text{Bu}_2]\text{I}$ (**12b**) in Form eines farblosen Feststoffs.

Ausbeute: 541 mg (88%)

Schmelzpunkt: 138 °C

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{IOP}$ (408.3)

Ber. C 50.01 H 7.41

Gef. C 49.67 H 7.28

^1H -NMR (200 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 7.32$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 7.00 (m, 3 H, *o*- und *p*-H von C_6H_5), 4.45 (m, 2 H, H_β), 2.82 (m, 2 H, H_α), 1.96 [d, $J(\text{PH}) = 12.1$ Hz, 3 H, PCH_3], 1.51 [d, $J(\text{PH}) = 15.7$ Hz, 18 H, PCCH_3].

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 158.8$ (s, *i*-C von C_6H_5), 131.0, 123.1, 115.7 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 63.3 [d, $J(\text{PC}) = 5.9$ Hz, C_β], 34.8 [d, $J(\text{PC}) = 38.3$ Hz, PCCH_3], 26.8 (s, PCCH_3), 18.5 [d, $J(\text{PC}) = 44.8$ Hz, C_α], 0.31 [d, $J(\text{PC}) = 47.4$ Hz, PCH_3].

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 49.3$ (s).

21. Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{BF}_4$ (**12c**)

Durchführung wie für **9c** beschrieben, ausgehend von 3.78 g (14.2 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**12a**) und 1.95 ml (14.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von HBF_4 in Ether. Man isoliert $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{BF}_4$ (**12c**) in Form eines farblosen Feststoffs.

Ausbeute: 4.60 g (91%)

Schmelzpunkt: 94 °C

 $C_{16}H_{28}BF_4OP$ (354.2)

Ber. C 54.26 H 7.97

Gef. C 54.00 H 7.94

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.26 (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.97 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 6.91 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 5.89 [dm, $J(PH) = 468.7$ Hz, 1 H, PH], 4.37 [dt, $J(PH) = 17.1$, $J(HH) = 6.9$ Hz, 2 H, H_β], 2.82 [dt, $J(PH) = 14.7$, $J(HH) = 6.3$ Hz, 2 H, H_α], 1.50 [d, $J(PH) = 16.8$ Hz, 18 H, $PCCH_3$].

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 157.2 (s, *i*-C von C_6H_5), 129.8 (s, *o*-C von C_6H_5), 122.1 (s, *p*-C von C_6H_5), 114.6 (s, *m*-C von C_6H_5), 62.2 [d, $J(PC) = 6.9$ Hz, C_β], 32.8 [d, $J(PC) = 34.9$ Hz, $PCCH_3$], 27.1 (s, $PCCH_3$), 16.0 [d, $J(PC) = 42.9$ Hz, C_α].

^{31}P -NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.3 (s).

^{19}F -NMR (282.3 MHz, $CDCl_3$): δ = -152.8 (s).

22. Darstellung von $[Rh(\mu-Cl)(C_8H_{14})(C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)]_2$ (13)

Eine Suspension von 941 mg (1.31 mmol) $[Rh(\mu-Cl)(C_8H_{14})_2]_2$ in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 583 mg (2.62 mmol) $C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2$ (**9a**) in 5 ml Pentan versetzt. Es entsteht eine rote Lösung, die filtriert wird. Nach dem Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile im Vakuum erhält man einen gelben Feststoff, der viermal mit jeweils 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 966 mg (78%)

Schmelzpunkt: 30 °C (Zers.)

 $C_{44}H_{74}P_2Cl_2Rh_2$ (941.7)

Ber. C 56.12 H 7.92

Gef. C 55.61 H 7.42

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.17 - 7.05 (m, 10 H, C_6H_5), 3.21 (m, 4 H, =CH von C_8H_{14}), 2.81 (m, 4 H, H_β), 2.57 (m, 8 H, H_α und CH_2 von C_8H_{14}), 1.94 (m, 4 H, $PCHCH_3$), 1.75 - 1.34 (m, 20 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.40 [dd, $J(PH) = 14.7$, $J(HH) = 7.0$ Hz, 12 H, $PCHCH_3$], 1.06 [dd, $J(PH) = 12.9$, $J(HH) = 7.1$ Hz, 12 H, $PCHCH_3$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.2$ [d, $J(\text{PC}) = 11.4$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 128.9, 128.1, 126.5 (jeweils *s*, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 61.1 [d, $J(\text{RhC}) = 15.3$ Hz, =CH von C_8H_{14}], 32.4 (*s*, C_β), 30.9, 30.7, 27.0 (jeweils *s*, CH_2 von C_8H_{14}), 24.5 [d, $J(\text{PC}) = 25.8$ Hz, PCHCH₃], 20.5 [d, $J(\text{PC}) = 20.0$ Hz, C_α], 20.4, 18.7 (jeweils *s*, PCHCH₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 53.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 184.8$ Hz].

23. Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (9a**) - Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**) und $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{C},\text{P})\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**14b**)**

Eine Suspension von 130 mg (0.18 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 5 ml Pentan wird mit einer Lösung von 161 mg (0.72 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) in 3 ml Pentan versetzt und 5 min gerührt, wobei eine rote Lösung entsteht. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen roten, öligen Rückstand, bei dem es sich laut NMR-Spektren um ein komplexes Produktgemisch handelt, dessen Hauptprodukt (ca. 80%) die Verbindung $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**) ist. Der Rückstand wird in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung über Nacht bei -60 °C stehen gelassen. Man erhält **14a** in Form eines roten, kristallinen Feststoffs. Löst man diesen wieder in Benzol, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen **14a**, $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{C},\text{P})\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**14b**) sowie einer weiteren nicht identifizierten Verbindung ein.

Charakterisierung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (**14a**):

Ausbeute: 142 mg (67%)

Schmelzpunkt: 40 °C (Zers.)

$\text{C}_{56}\text{H}_{92}\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ (1166.0)

Ber. C 57.69 H 7.95

Gef. C 57.96 H 8.11

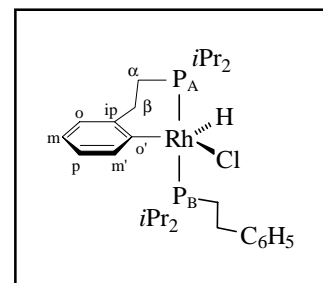
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.33 - 6.86$ (m, 20 H, C_6H_5), 3.01 (m, 8 H, H_β), 2.25 - 2.00 (m, 16 H, H_α und PCHCH₃), 1.56 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, 24 H, PCHCH₃], 1.21 [dvt, $N = 11.9$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 24 H, PCHCH₃].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 51.2$ [d, $J(\text{RhP}) = 198.4$ Hz].

Spektroskopische Daten von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2-(\text{C},\text{P})\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa-\text{P})]$ (**14b**):

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.25$ (m, 1 H, m' - H_A), -19.89 [ddd, $J(\text{RhH}) = 27.6$, $J(\text{P}_A\text{H}) = 11.6$, $J(\text{P}_B\text{H}) = 14.5$ Hz, 1 H, RhH]; alle anderen Resonanzen konnten nicht zugeordnet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 48.9$ [dd, $J(\text{P}_A\text{P}_B) = 396.4$, $J(\text{RhP}_A) = 117.0$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_A$], 26.9 [dd, $J(\text{P}_A\text{P}_B) = 396.4$, $J(\text{RhP}_B) = 109.4$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_B$].



24. Darstellung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa-\text{P})_2]$ (**15**)

Eine Suspension von 105 mg (0.15 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 6 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 130 mg (0.59 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) versetzt. Dabei bildet sich spontan eine rote Lösung. Nach 5 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der ölige, rote Rückstand wird in 4 ml Pentan gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur unter eine CO-Atmosphäre gebracht. Man beobachtet einen Farbumschlag der Reaktionslösung von Rot nach Hellgelb. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf etwa 2 ml eingengt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, in der Kälte zweimal mit jeweils 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 158 mg (86%)

Schmelzpunkt: 57 °C

$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{OP}_2\text{ClRh}$ (611.0)

Ber. C 57.01 H 7.59

Gef. C 56.63 H 7.48

IR (KBr): $\nu = 1942 \text{ cm}^{-1}$ (CO).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.35$ (m, 4 H, *o*-H von C_6H_5), 7.17 (m, 4 H, *m*-H von C_6H_5), 7.07 (m, 2 H, *p*-H von C_6H_5), 3.14 (m, 4 H, H_β), 2.21 (m, 4 H, H_α), 2.17 (m, 4 H, PCHCH_3), 1.30 [dvt, $N = 15.2$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 12 H, PCHCH_3], 1.13 [dvt, $N = 14.0$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 12 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 189.1$ [dt, $J(\text{RhC}) = 73.4$, $J(\text{PC}) = 15.8$ Hz, CO], 143.5 (vt, $N = 13.4$ Hz, *i*-C von C_6H_5), 128.8, 128.6, 126.4 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 33.1 (s, C_β), 25.6 (vt, $N = 23.4$ Hz, PCHCH₃), 25.5 (vt, $N = 20.3$ Hz, C_α), 20.1, 18.7 (jeweils s, PCHCH₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 41.2$ [d, $J(\text{RhP}) = 118.7$ Hz].

25. Darstellung von *trans*-[RhCl(C₂H₄)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (16)

a) Eine Suspension von 111 mg (0.15 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)₂]₂ in 6 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 138 mg (0.62 mmol) C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂ (**9a**) versetzt. Dabei bildet sich spontan eine rote Lösung. Nach 5 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der ölige, rote Rückstand wird in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur unter eine Ethenatmosphäre gebracht. Man beobachtet einen Farbumschlag der Reaktionslösung von Rot nach Orangerot sowie nach einigen Minuten das Ausfallen eines gelben Feststoffs. Das Reaktionsgemisch wird noch für 15 min gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Feststoff dreimal mit jeweils 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 143 mg (78%)

b) Eine Suspension von 89 mg (0.23 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₂H₄)₂]₂ in 4 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 203 mg (0.92 mmol) C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂ (**9a**) versetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in der Kälte dreimal mit jeweils 4 ml Pentan gewaschen. Man erhält einen gelben Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 210 mg (75%)

Schmelzpunkt: 46 °C (Zers.)

C₃₀H₅₀P₂ClRh (611.0)

Ber. C 58.97 H 8.25

Gef. C 58.66 H 7.79

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.20 - 7.14$ (m, 8 H, *o*- und *m*-H von C_6H_5), 7.07 (m, 2 H, *p*-H von C_6H_5), 2.85 (m, 4 H, H_β), 2.61 (m, 4 H, C₂H₄), 2.39 (m, 4 H, PCHCH₃), 1.76 (m, 4 H, H_α),

1.38 [dvt, $N = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 12 H, PCHCH₃], 1.14 [dvt, $N = 13.1$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 12 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 143.5$ (vt, $N = 11.2$ Hz, *i*-C von C₆H₅), 128.9, 128.3, 126.4 (jeweils *s*, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 38.1 [d, br, $J(\text{RhC}) = 15.3$ Hz, C₂H₄], 32.3 (*s*, C_β), 23.2 (vt, $N = 20.3$ Hz, PCHCH₃), 20.3, 19.3 (jeweils *s*, PCHCH₃), 19.9 (vt, $N = 13.2$ Hz, C_α).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 27.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 120.4$ Hz].

26. Umsetzung von [Rh(μ-Cl)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]₂ (14a) mit Wasserstoff

Eine Suspension von 77 mg (0.11 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)₂]₂ in 5 ml Pentan wird mit einer Lösung von 95 mg (0.43 mmol) C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂ (**9a**) in 3 ml Pentan versetzt und 5 min gerührt. Die entstehende rote Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein rotes, öliges Produkt, das in 5 ml Pentan gelöst wird. Die Lösung wird entgast, unter eine Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gebracht und 5 min gerührt. Man beobachtet einen Farbumschlag der Lösung von Rot nach Orangerot. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es ist ein Produktgemisch entstanden, das mindestens drei Hydridokomplexe enthält, von denen einer die erwartete Verbindung [Rh(H)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**17**) ist (ca. 25%). Die Trennung der Produkte durch Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

27. Darstellung von [Rh(H)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (17)

a) Eine Suspension von 136 mg (0.22 mmol) *trans*-[RhCl(C₂H₄)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**16**) in 5 ml Pentan wird bei Raumtemperatur unter eine Wasserstoffatmosphäre gebracht. Nach wenigen Sekunden bildet sich eine hellgelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der orangefarbene, ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Er besteht zu etwa 90% aus [Rh(H)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**17**). Eine Reinigung durch Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht. Ebenso führt eine längere Umsetzung mit Wasserstoff zu einer allmählichen Dunkelfärbung der Lösung und zur Bildung eines komplexen Produktgemisches.

b) Eine Lösung von 45 mg (0.07 mmol) *trans*-[RhCl(C₂H₄)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**16**) in 0.5 ml C₆D₆ wird unter eine Wasserstoffatmosphäre gebracht und für 5 min gerührt. Man beobachtet einen Farbumschlag von Orangerot nach Gelb. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung belegt die Bildung eines Produktgemisches wie unter a) beschrieben.

Spektroskopische Daten von [Rh(H)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**17**):

IR (Pentan): $\nu = 2124$ (br) cm⁻¹ (RhH).

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.37 - 7.05$ (m, 10 H, C₆H₅), 3.10 (m, 4 H, H_β), 2.10 (m, 8 H, H_α und PCHCH₃), 1.18 [dvt, $N = 14.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 12 H, PCHCH₃], 1.12 [dvt, $N = 13.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 12 H, PCHCH₃], -21.62 [dt, $J(\text{RhH}) = 25.6$, $J(\text{PH}) = 14.8$ Hz, 2 H, RhH].

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 143.7$ (vt, $N = 13.6$ Hz, *i*-C von C₆H₅), 128.8, 128.3, 126.3 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 33.4 (s, C_β), 26.8 (vt, $N = 20.1$ Hz, C_α), 25.3 (vt, $N = 23.7$ Hz, PCHCH₃), 19.8, 19.5 (jeweils s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 52.1$ [d, $J(\text{RhP}) = 111.9$ Hz].

28. Darstellung von *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**18**)

Eine Suspension von 145 mg (0.20 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)₂]₂ in 9 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 180 mg (0.81 mmol) C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂ (**9a**) versetzt. Dabei bildet sich spontan eine rote Lösung. Nach 5 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der ölige, rote Rückstand wird in 5 ml Toluol gelöst und die Lösung bei -78°C mit 44 μl (0.40 mmol) Phenylacetylen versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließendem 8 h Rühren beobachtet man eine Farbänderung der Reaktionslösung von Gelb über Rotbraun nach Blauviolett. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in 1 ml Hexan gelöst. Die Lösung wird an Al₂O₃ (neutral, Aktiv. Stufe III, Säulenhöhe 10 cm) zunächst mit 20 ml Hexan chromatographiert, um freies Phosphan sowie Phosphanoxid abzutrennen. Danach eluiert man mit Benzol eine blaue Fraktion, von der das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der ölige, blaue Rückstand wird in 2 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -60 °C abgekühlt. Dabei fällt ein blauvioletter Feststoff aus, der abfiltriert, in der Kälte zweimal mit jeweils 1 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 191 mg (69%)

Schmelzpunkt: 66 °C (Zers.)

 $C_{36}H_{52}P_2ClRh$ (685.1)

Ber. C 63.11 H 7.65

Gef. C 62.58 H 7.23

IR (Pentan): $\nu = 1647, 1625$ und 1599 cm^{-1} (C=C). **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.25 - 7.04$ (m, 14 H, C_6H_5), 6.87 (m, 1 H, *p*-H von $=CHC_6H_5$), 3.11 (m, 4 H, H_β), 2.41 (m, 4 H, $PCHCH_3$), 2.33 (m, 4 H, H_α), 1.66 [t, $J(\text{PH}) = 3.2$ Hz, 1 H, $\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}$], 1.35 [dvt, $N = 15.0$, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 12 H, $PCHCH_3$], 1.17 [dvt, $N = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 12 H, $PCHCH_3$]. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 296.5$ [dt, $J(\text{RhC}) = 58.5$, $J(\text{PC}) = 16.5$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}$], 143.4 (vt, $N = 14.0$ Hz, *i*-C von $CH_2C_6H_5$), 128.8, 128.7, 128.5 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von $CH_2C_6H_5$), 126.3, 125.5, 125.3 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von $=CHC_6H_5$), 125.4 [t, $J(\text{PC}) = 2.5$ Hz, *i*-C von $=CHC_6H_5$], 112.2 [dt, $J(\text{RhC}) = 15.3$, $J(\text{PC}) = 6.4$ Hz, $\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}$], 32.7 (s, C_β), 24.4 (vt, $N = 22.9$ Hz, $PCHCH_3$), 23.8 (vt, $N = 19.1$ Hz, C_α), 20.6 (vt, $N = 2.5$ Hz, $PCHCH_3$), 19.0 (s, $PCHCH_3$). **$^{31}\text{P-NMR}$** (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.1$ [d, $J(\text{RhP}) = 133.9$ Hz].

29. Darstellung von *trans*- $[\text{RhCl}\{\text{C}=\text{CHC}(\text{OH})\text{Ph}_2\}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (19)

Eine Suspension von 735 mg (1.03 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 20 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 911 mg (4.10 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) versetzt. Dabei bildet sich spontan eine rote Lösung. Nach 5 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in 8 ml Toluol gelöst und bei -78 °C mit einer Lösung von 427 mg (2.05 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$ in 4 ml Toluol versetzt. Die Lösung wird nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur für 12 h gerührt, wobei ein Farbumschlag von Rot nach Braun erfolgt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige, braune Rückstand zweimal mit jeweils 20 ml Pentan extrahiert. Die Extrakte werden vereint, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei ein grüner Feststoff ausfällt. Dieser wird fünfmal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.21 g (75%)

Schmelzpunkt: 97 °C (Zers.)

$C_{43}H_{58}OP_2ClRh$ (791.2)

Ber. C 65.27 H 7.39

Gef. C 64.97 H 7.05

IR (Benzol): $\nu = 3567$ (OH) und 1648 cm^{-1} (C=C).

1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.41 - 7.37$ (m, 4 H, C_6H_5), $7.30 - 6.92$ (m, 16 H, C_6H_5), 3.10 (m, 4 H, H_β), 2.84 (s, 1 H, OH), $2.41 - 2.23$ (m, 8 H, H_α und PCHCH₃), 1.40 [dt, $J(PH) = 3.3$, $J(RhH) = 0.7$ Hz, 1 H, Rh=C=CH], 1.26 [dvt, $N = 14.6$, $J(HH) = 7.3$ Hz, 12 H, PCHCH₃], 1.14 [dvt, $N = 13.5$, $J(HH) = 6.9$ Hz, 12 H, PCHCH₃].

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 286.4$ [dt, $J(RhC) = 60.1$, $J(PC) = 16.2$ Hz, Rh=C=CH], 149.3 [s, *i*-C von $C(OH)(C_6H_5)_2$], 143.5 (vt, $N = 13.4$ Hz, *i*-C von $CH_2C_6H_5$), 128.9 , 128.7 , 128.3 , 127.1 , 126.4 , 125.9 (jeweils s, C_6H_5), 118.6 [dt, $J(RhC) = 15.3$, $J(PC) = 6.7$ Hz, Rh=C=CH], 67.9 [s, $C(OH)(C_6H_5)_2$], 32.8 (s, C_β), 24.4 (vt, $N = 22.9$ Hz, PCHCH₃), 23.4 (vt, $N = 19.1$ Hz, C_α), 20.5 , 19.0 (jeweils s, PCHCH₃).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.0$ [d, $J(RhP) = 132.2$ Hz].

30. Darstellung von *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)]₂ (**20**)

Ausgehend von 518 mg (0.72 mmol) $[Rh(\mu-Cl)(C_8H_{14})_2]_2$, 642 mg (2.89 mmol) $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ (**9a**) und 301 mg (1.44 mmol) $HC\equiv CC(OH)Ph_2$ wird wie unter 29 beschrieben *trans*-[RhCl{=C=CHC(OH)Ph₂}(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)]₂ (**19**) dargestellt, jedoch nicht isoliert. Der grünbraune Rückstand wird in 3 ml Benzol gelöst und die Lösung auf Al₂O₃ (sauer, Aktiv. Stufe III, Säulenhöhe 15 cm) aufgetragen. Man beobachtet eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Grün nach Orangerot. Nach 72 h wird die orangefarbene Fraktion mit Benzol eluiert und vom Eluat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in der Kälte dreimal mit jeweils 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)]₂ (**20**) in Form eines orangefarbenen Feststoffs.

Ausbeute: 926 mg (83%)

Schmelzpunkt: 97 °C (Zers.)

$C_{43}H_{56}P_2ClRh$ (773.2)

Ber. C 66.80 H 7.30

Gef. C 66.51 H 7.35

IR (Benzol): $\nu = 1963$ und 1879 cm^{-1} (C=C=C). **1H -NMR** (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.88$ [m, 4 H, *o*-H von $=C(C_6H_5)_2$], 7.46 [m, 2 H, *p*-H von $=C(C_6H_5)_2$], 7.27 - 6.97 (m, 10 H, $CH_2C_6H_5$), 6.76 [m, 4 H, *m*-H von $=C(C_6H_5)_2$], 3.15 (m, 4 H, H_β), 2.56 (m, 4 H, H_α), 2.47 (m, 4 H, PCHCH₃), 1.33 [dvt, $N = 14.9$, $J(HH) = 7.4$ Hz, 12 H, PCHCH₃], 1.25 [dvt, $N = 13.9$, $J(HH) = 6.9$ Hz, 12 H, PCHCH₃]. **^{13}C -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 245.6$ [dt, $J(RhC) = 15.3$, $J(PC) = 7.3$ Hz, Rh=C=C=C], 223.3 [dt, $J(RhC) = 64.3$, $J(PC) = 8.0$ Hz, Rh=C=C=C], 154.3 [t, $J(PC) = 2.6$ Hz, Rh=C=C=C], 143.9 (vt, $N = 13.4$ Hz, *i*-C von $CH_2C_6H_5$), 142.5 [s, br, *i*-C von $=C(C_6H_5)_2$], 130.0, 128.6, 128.5, 127.2, 126.0, 123.9 (jeweils s, C_6H_5), 33.2 (s, C_β), 24.7 (vt, $N = 21.7$ Hz, PCHCH₃), 24.1 (vt, $N = 18.0$ Hz, C_α), 20.8 (vt, $N = 4.6$ Hz, PCHCH₃), 18.9 (s, PCHCH₃). **^{31}P -NMR** (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.1$ [d, $J(RhP) = 129.7$ Hz].

31. Umsetzungen von *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] (18) mit Hydroxidquellen

a) Eine Lösung von 61 mg (0.09 mmol) *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] (18) in 2 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 10 mg (0.09 mmol) KO t Bu in 3 ml eines Lösungsmittelgemisches Benzol/ t BuOH (1:1) versetzt. Man beobachtet einen spontanen Farbumschlag der Lösung von Blau nach Rot. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und die vereinten Extrakte im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des erhaltenen Rückstandes zeigt das Vorliegen eines komplexen Produktgemisches, dessen Hauptkomponente eine chemische Verschiebung von $\delta = 36.4$ [$J(RhP) = 147.5$ Hz] aufweist, die dem Hydroxo-Komplex *trans*-[Rh(OH)(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂- κ -P)₂] zugeordnet werden kann. Eine Isolierung des Hauptproduktes durch Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht. Längere Reaktionszeiten bzw. die Verwendung eines Überschusses KO t Bu führen zur vollständigen Zersetzung.

b) Eine Lösung von 67 mg (0.10 mmol) *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**18**) in 2 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung von 5 mg (0.02 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) in 4 ml 40%-iger NaOH versetzt und 15 min kräftig gerührt. Es findet eine allmähliche Farbänderung der organischen Phase von Blau nach Rot statt. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt, daß die benzolische Lösung geringe Mengen des Hydroxo-Komplexes (s. oben) neben nicht umgesetztem Edukt und Phosphanoxid enthält. Längere Reaktionszeiten führen zur Bildung eines komplexen Produktgemisches, vor allem aber zur Zersetzung der metallorganischen Verbindungen.

32. Darstellung von *trans*-[Rh(OH)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**21**)

Eine Lösung von 615 mg (0.80 mmol) *trans*-[RhCl(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂] (**20**) in 7 ml Benzol und 5 ml *tert*-Butanol wird bei Raumtemperatur mit 179 mg (1.60 mmol) KO^tBu versetzt und 2 h gerührt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag der Lösung von Orangerot nach Braun. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 25 ml Pentan extrahiert. Anschließend wird vom Extrakt das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein brauner Feststoff zurückbleibt. Dieser wird in der Kälte zweimal mit jeweils 4 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 353 mg (59%)

Schmelzpunkt: 28 °C (Zers.)

C₄₃H₅₇OP₂Rh (754.8)

Ber. C 68.43 H 7.61

Gef. C 67.77 H 7.30

IR (Benzol): ν = 3642 (OH) und 1859 cm⁻¹ (C=C=C).

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 7.96 [m, 4 H, *o*-H von =C(C₆H₅)₂], 7.47 [m, 2 H, *p*-H von =C(C₆H₅)₂], 7.24 - 7.01 (m, 10 H, CH₂C₆H₅), 6.80 [m, 4 H, *m*-H von =C(C₆H₅)₂], 3.15 (m, 4 H, H_β), 2.49 - 2.25 (m, 8 H, H_α und PCHCH₃), 1.57 [t, *J*(PH) = 5.5 Hz, 1 H, Rh-OH], 1.33 [dvt, *N* = 15.0, *J*(HH) = 7.3 Hz, 12 H, PCHCH₃], 1.24 [dvt, *N* = 13.2, *J*(HH) = 6.6 Hz, 12 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 245.2 [dt, *J*(RhC) = 12.7, *J*(PC) = 6.4 Hz, Rh=C=C=C], 221.5 [dt, *J*(RhC) = 50.9, *J*(PC) = 19.1 Hz, Rh=C=C=C], 154.4 (s, Rh=C=C=C), 154.3 [s, *i*-C von =C(C₆H₅)₂], 144.0 (vt, *N* = 12.7 Hz, *i*-C von CH₂C₆H₅), 129.8, 128.7, 128.6, 126.2, 126.0, 123.8

(jeweils s, C₆H₅), 33.4 (s, C_β), 24.0 (vt, *N* = 21.6 Hz, PCHCH₃), 22.8 (vt, *N* = 15.3 Hz, C_α), 20.6, 18.6 (jeweils s, PCHCH₃).

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 34.1 [d, *J*(RhP) = 145.0 Hz].

33. Bildung von *trans*-[Rh(OH₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**22**) und Darstellung von *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**23**)

Eine Lösung von 129 mg (0.17 mmol) *trans*-[Rh(OH)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂] (**21**) in 3 ml Aceton wird bei -78 °C mit 28 mg (0.17 mmol) NH₄PF₆ versetzt. Man beobachtet einen spontanen Farbumschlag der Lösung von Braungelb nach Rot. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und NMR-spektroskopisch untersucht. Es ist zunächst der Aqua-Komplex *trans*-[Rh(OH₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**22**) entstanden, der jedoch nicht isoliert werden kann, sondern innerhalb von 8 h vollständig zu *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**23**) weiterreagiert. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man ein rotes Öl, das in der Kälte zweimal mit jeweils 5 ml Ether und mit 5 ml Pentan gewaschen wird. Dabei entsteht ein roter Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 114 mg (71%)

Schmelzpunkt: 34 °C (Zers.)

C₄₆H₆₂O₆F₆P₃Rh (940.8)

Ber. C 58.73 H 6.64

Gef. C 56.77 H 6.48

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): Λ_M = 102.7 cm² · Ω⁻¹ · mol⁻¹

IR (CH₂Cl₂): ν = 1924 cm⁻¹ (C=C=C).

¹H-NMR (400 MHz, D₆-Aceton): δ = 7.88 [m, 4 H, *o*-H von =C(C₆H₅)₂], 7.31 - 7.12 (m, 16 H, C₆H₅), 3.01 (m, 4 H, H_β), 2.48 (m, 4 H, PCHCH₃), 2.29 (m, 4 H, H_α), 1.30 [dvt, *N* = 14.2, *J*(HH) = 7.2 Hz, 24 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton): δ = 257.7 [dt, *J*(RhC) = 55.6, *J*(PC) = 19.1 Hz, Rh=C=C=C], 227.7 [dt, *J*(RhC) = 15.3, *J*(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C], 151.7 (s, Rh=C=C=C), 150.9 [s, *i*-C von =C(C₆H₅)₂], 143.0 (vt, *N* = 13.1 Hz, *i*-C von CH₂C₆H₅), 130.8, 130.4, 129.3,

128.5, 126.9, 126.7 (jeweils s, C₆H₅), 32.3 (s, C_β), 25.5 (vt, *N* = 22.9 Hz, PCHCH₃), 24.5 (vt, *N* = 18.5 Hz, C_α), 20.1, 19.4 (jeweils s, PCHCH₃).

¹⁹F-NMR (376.6 MHz, D₆-Aceton): δ = -72.2 [d, *J*(PF) = 708.5 Hz].

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton): δ = 30.7 [d, *J*(RhP) = 133.0 Hz, *i*Pr₂P], -144.1 [sept, *J*(FP) = 708.5 Hz, PF₆].

Spektroskopische Daten von *trans*-[Rh(OH₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**22**):

¹H-NMR (200 MHz, D₆-Aceton): δ = 7.86 [m, 4 H, *o*-H von =C(C₆H₅)₂], 7.31 - 7.08 (m, 16 H, C₆H₅), 2.99 (m, 4 H, H_β), 2.56 (m, 4 H, PCHCH₃), 2.41 (m, 4 H, H_α), 1.35 [dvt, *N* = 13.4, *J*(HH) = 6.7 Hz, 12 H, PCHCH₃], 1.31 [dvt, *N* = 14.0, *J*(HH) = 7.3 Hz, 12 H, PCHCH₃].

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, D₆-Aceton): δ = -71.3 [d, *J*(PF) = 707.0 Hz].

³¹P-NMR (81.0 MHz, D₆-Aceton): δ = 33.7 [d, *J*(RhP) = 132.3 Hz, *i*Pr₂P], -142.7 [sept, *J*(FP) = 707.0 Hz, PF₆].

34. Umsetzung von *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**23**) mit Wasser

a) Eine Lösung von 45 mg (0.05 mmol) *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**23**) in 0.5 ml Aceton wird mit 200 µl entgastem Wasser versetzt und 2 h gerührt. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung der roten Lösung zeigt neben noch nicht ungesetztem Edukt die Bildung des Aqua-Komplexes *trans*-[Rh(OH₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**22**; ca. 10%). Längere Reaktionszeiten bzw. die weitere Zugabe von Wasser führen nicht zu einem vollständigen Umsatz, sondern zur Zersetzung der beiden Verbindungen.

b) Eine Suspension von 83 mg (0.09 mmol) *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-*P*)₂]PF₆ (**23**) in 10 ml entgastem Wasser wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Wasser abdekantiert und der rote Feststoff im Vakuum getrocknet. Die NMR-Spektren zeigen, daß es sich dabei um das Edukt **23** handelt.

35. Umsetzungen von $trans$ -[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (23**) mit Luft bzw. N₂O**

Eine Lösung von 36 mg (0.04 mmol) $trans$ -[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (**23**) in 1 ml Aceton wird bei Raumtemperatur unter Luftatmosphäre gerührt. Laut NMR-Spektren der Lösung hat nach einer Stunde keine Reaktion stattgefunden. Beim Erwärmen auf 40 °C kommt es zur Zersetzung des Edukts. Ein ähnliches Ergebnis findet man auch bei der Umsetzung von **23** mit N₂O.

36. Umsetzung von $trans$ -[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (23**) mit CuCl**

Eine Lösung von 56 mg (0.06 mmol) $trans$ -[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (**23**) in 2 ml Dichlormethan wird bei -30 °C mit 6 mg (0.06 mmol) CuCl versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 10 min wird die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Neben dem Signal für das Edukt findet man die Resonanzen für den Bis(phosphan)-Komplex [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)Rh(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)]PF₆ (**53**) sowie diejenigen eines weiteren nicht näher definierbaren Produktes. Bei Zugabe eines Überschusses CuCl und einer Reaktionszeit von 1 h kommt es zur vollständigen Zersetzung.

37. Umsetzung von $trans$ -[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (23**) mit [PdCl₂(PhCN)₂]**

Eine Lösung von 39 mg (0.04 mmol) $trans$ -[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (**23**) in 2 ml Dichlormethan wird bei -30 °C mit 16 mg (0.04 mmol) [PdCl₂(PhCN)₂] versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag der Lösung von Rot nach Rotbraun. Das ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt, daß kein definiertes Produkt entstanden ist.

38. Umsetzung von *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (23) mit [Rh(μ-Cl)(C₂H₄)₂]₂

Eine Lösung von 75 mg (0.08 mmol) *trans*-[Rh(O=CMe₂)(=C=C=CPh₂)(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]PF₆ (23) in 4 ml Aceton wird bei -30 °C mit 15.5 mg (0.04 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₂H₄)₂]₂ versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag der Lösung von Rot nach Rotbraun. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung eines komplexen Produktgemisches. Längere Reaktionszeiten (3 h) führen neben der Zersetzung der Produkte zur Bildung eines Hauptproduktes (ca. 60%), bei dem es sich um den Ethen-Komplex [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)Rh(C₂H₄)]PF₆ (56) handelt.

39. Darstellung von [Rh(H)Cl{C₆H₄CH₂CH₂PtBu₂-κ²-(C,P)}(C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)] (24)

a) Eine Suspension von 1.51 g (2.11 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)₂]₂ in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 2.11 g (8.43 mmol) C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂ (11a) versetzt, wobei innerhalb von Sekunden eine gelbe Lösung entsteht. Nach 15 min Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der ölige Rückstand wird mit 10 ml Pentan überschichtet. Innerhalb von 8 h kommt es zur Bildung eines gelben Niederschlags. Dieser wird von der überstehenden Lösung abgetrennt, fünfmal mit jeweils 4 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Pentanphasen werden vereinigt, auf etwa 3 ml im Vakuum eingeengt und für ca. 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt wiederum ein gelber Feststoff aus, der wie oben beschrieben isoliert wird. Diese Aufarbeitungssequenz wird zur möglichst vollständigen Isolierung des Produkts noch dreimal wiederholt.

Ausbeute: 2.29 g (85%)

b) Durchführung wie unter a) beschrieben, ausgehend von 303 mg (0.78 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₂H₄)₂]₂ und 780 mg (3.12 mmol) C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂ (11a).

Ausbeute: 808 mg (81%)

Schmelzpunkt: 97 °C (Zers.)

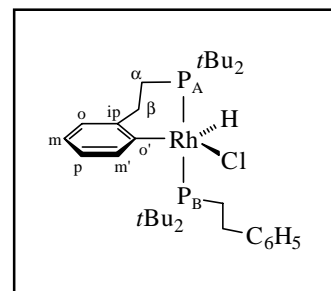
C₃₂H₅₄P₂ClRh (639.1)

Ber. C 60.14 H 8.52 Rh 16.10

Gef. C 59.70 H 8.35 Rh 16.58

IR (KBr): $\nu = 2170 \text{ cm}^{-1}$ (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.34$ (m, 1 H, m' -H von C_6H_4), 7.37 (m, 2 H, o -H von C_6H_5), 7.20 (m, 2 H, m -H von C_6H_5), 7.08 (m, 1 H, p -H von C_6H_5), 6.82 - 6.79 (m, 2 H, o - und m -H von C_6H_4), 6.66 (m, 1 H, p -H von C_6H_4), 3.74, 3.20 (jeweils m, jeweils 1 H, $\text{H}_{\beta,\text{B}}$), 2.77, 2.70 (jeweils m, jeweils 1 H, $\text{H}_{\beta,\text{A}}$), 2.27, 2.10 (jeweils m, jeweils 1 H, $\text{H}_{\alpha,\text{B}}$), 1.41, 0.83 (jeweils m, jeweils 1 H, $\text{H}_{\alpha,\text{A}}$), 1.31 [d,



$J(\text{P}_\text{A}\text{H}) = 12.3 \text{ Hz}$, 9 H, $\text{P}_\text{A}\text{CCH}_3$], 1.22 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{H}) = 12.1 \text{ Hz}$, 9 H, $\text{P}_\text{B}\text{CCH}_3$], 1.15 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{H}) = 13.0 \text{ Hz}$, 9 H, $\text{P}_\text{A}\text{CCH}_3$], 1.04 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{H}) = 12.1 \text{ Hz}$, 9 H, $\text{P}_\text{B}\text{CCH}_3$], -18.11 [ddd, $J(\text{RhH}) = 22.9$, $J(\text{P}_\text{A}\text{H}) = 9.5$, $J(\text{P}_\text{B}\text{H}) = 15.9 \text{ Hz}$, 1 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 146.9$ [ddd, $J(\text{RhC}) = 34.2$, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 12.0$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 5.8 \text{ Hz}$, o' -C von C_6H_4], 144.4 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 12.6 \text{ Hz}$, i -C von C_6H_5], 144.3 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 8.6 \text{ Hz}$, i -C von C_6H_4], 136.6 [dd, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 6.9$, $J(\text{RhC}) = 2.8 \text{ Hz}$, m' -C von C_6H_4], 128.8 (s, m -C von C_6H_5), 128.7 (s, o -C von C_6H_5), 126.3 (s, o -C von C_6H_4), 126.2 (s, p -C von C_6H_5), 123.4 (s, p -C von C_6H_4), 122.9 (s, m -C von C_6H_4), 42.2 [dd, $J(\text{RhC}) = 5.7$, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 5.2 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\beta,\text{A}}$], 37.5 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 10.3$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 6.9 \text{ Hz}$, $\text{P}_\text{A}\text{CCH}_3$], 37.0 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 2.9$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 11.5 \text{ Hz}$, $\text{P}_\text{B}\text{CCH}_3$], 36.1 [ddd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 2.3$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 12.1$, $J(\text{RhC}) = 1.9 \text{ Hz}$, $\text{P}_\text{B}\text{CCH}_3$], 35.8 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 16.1 \text{ Hz}$, $\text{P}_\text{A}\text{CCH}_3$], 33.0 (s, $\text{C}_{\beta,\text{B}}$), 31.0 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 4.0 \text{ Hz}$, $\text{P}_\text{B}\text{CCH}_3$], 30.4 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 2.9 \text{ Hz}$, $\text{P}_\text{A}\text{CCH}_3$], 30.3 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 3.4 \text{ Hz}$, $\text{P}_\text{B}\text{CCH}_3$], 29.5 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 1.9 \text{ Hz}$, $\text{P}_\text{A}\text{CCH}_3$], 25.7 [dd, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 6.9$, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 2.3 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\alpha,\text{B}}$], 19.1 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 29.3 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\alpha,\text{A}}$].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 65.7$ [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 366.2$, $J(\text{RhP}_\text{A}) = 120.4 \text{ Hz}$, $t\text{Bu}_2\text{P}_\text{A}$], 43.0 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 366.2$, $J(\text{RhP}_\text{B}) = 110.2 \text{ Hz}$, $t\text{Bu}_2\text{P}_\text{B}$].

40. Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ (25)

Eine Suspension von 716 mg (1.00 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 500 mg (2.00 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ (**11a**) in 5 ml Pentan versetzt. Es entsteht eine rote Lösung, die filtriert wird. Nach dem Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile im Vakuum erhält man einen gelben Feststoff, der in der Kälte fünfmal mit jeweils 6 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 729 mg (73%)

Schmelzpunkt: 70 °C (Zers.)

$C_{48}H_{82}P_2Cl_2Rh_2$ (997.8)

Ber. C 57.78 H 8.28 Rh 20.62

Gef. C 58.25 H 8.26 Rh 20.70

1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 7.18 - 6.98 (m, 10 H, C_6H_5), 3.65 (m, 4 H, =CH von C_8H_{14}), 2.93 (m, 4 H, H_β), 2.53, 2.05 (jeweils m, jeweils 4 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.81 - 1.33 (m, 20 H, H_α und CH_2 von C_8H_{14}), 1.43 [d, $J(PH)$ = 12.4 Hz, 36 H, $PCCH_3$].

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 143.4 [d, $J(PC)$ = 10.4 Hz, *i*-C von C_6H_5], 130.3, 129.0, 126.6 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 59.6 [d, $J(RhC)$ = 16.2 Hz, =CH von C_8H_{14}], 36.9 [d, $J(PC)$ = 16.9 Hz, $PCCH_3$], 33.2 (s, C_β), 31.3 [d, $J(PC)$ = 3.2 Hz, $PCCH_3$], 30.9, 30.8, 27.2 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{14}), 21.9 [d, $J(PC)$ = 13.0 Hz, C_α].

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 63.3 [d, $J(RhP)$ = 190.7 Hz].

41. Darstellung von $[Rh(\mu-Cl)(C_2H_4)(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (**26**)

a) Eine Suspension von 73 mg (0.19 mmol) $[Rh(\mu-Cl)(C_2H_4)_2]_2$ in 5 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 94 mg (0.38 mmol) $C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2$ (**11a**) in 2 ml Pentan versetzt. Dabei entsteht eine gelbe Lösung, aus der nach einigen Sekunden ein gelber Feststoff ausfällt. Zur vollständigen Ausfällung wird die Lösung im Vakuum auf etwa 3 ml eingeeengt. Der Feststoff wird abfiltriert, in der Kälte dreimal mit jeweils 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 131 mg (83%)

b) 66 mg (0.17 mmol) $[Rh(\mu-Cl)(C_2H_4)_2]_2$ und 217 mg (0.34 mmol) $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (**24**) werden bei Raumtemperatur in 5 ml Pentan suspendiert. Dabei bildet sich nach einigen Sekunden eine gelbe Lösung, aus der nach wenigen Sekunden ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird wie unter a) beschrieben isoliert und gereinigt.

Ausbeute: 122 (86%)

Schmelzpunkt: 52 °C (Zers.)

C₃₆H₆₂P₂Cl₂Rh₂ (833.6)

Ber. C 51.87 H 7.50

Gef. C 51.53 H 7.54

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 7.17 - 6.98 (m, 10 H, C₆H₅), 3.56 (m, 4 H, C₂H₄), 3.06 (m, 4 H, C₂H₄), 2.84 (m, 4 H, H_β), 1.56 (m, 4 H, H_α), 1.35 [d, *J*(PH) = 12.4 Hz, 36 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 143.1 [d, *J*(RhC) = 10.4 Hz, *i*-C von C₆H₅], 128.9, 128.3, 126.6 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 44.7 [d, *J*(RhC) = 14.9 Hz, C₂H₄], 36.8 [d, *J*(PC) = 18.2 Hz, PCCH₃], 32.9 (s, C_β), 31.0 [d, *J*(PC) = 3.3 Hz, PCCH₃], 22.4 [d, *J*(PC) = 15.6 Hz, C_α].

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 65.8 [d, *J*(RhP) = 185.7 Hz].

42. Darstellung von *trans*-[RhCl(CO)(C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂-κ-*P*)₂] (27)

Eine Suspension von 97 mg (0.15 mmol) [Rh(H)Cl{C₆H₄CH₂CH₂PtBu₂-κ²-(*C,P*)}(C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂-κ-*P*)] (24) in 6 ml Pentan wird bei Raumtemperatur unter CO gerührt. Dabei bildet sich spontan eine hellgelbe Lösung, aus der innerhalb von Sekunden ein hellgelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 93 mg (93%)

Schmelzpunkt: 192 °C (Zers.)

C₃₃H₅₄OP₂ClRh (667.1)

Ber. C 59.42 H 8.16 Rh 15.42

Gef. C 59.10 H 7.86 Rh 15.33

IR (KBr): ν = 1937 cm⁻¹ (CO).

¹H-NMR (400 MHz, D₈-Toluol, 343 K): δ = 7.44 (m, 4 H, *o*-H von C₆H₅), 7.16 (m, 4 H, *m*-H von C₆H₅), 7.05 (m, 2 H, *p*-H von C₆H₅), 3.20 (m, 4 H, H_β), 2.49 (m, 4 H, H_α), 1.42 (vt, *N* = 12.6 Hz, 36 H, PCCH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₈-Toluol, 343 K): δ = 190.2 [dt, *J*(RhC) = 73.4, *J*(PC) = 15.3 Hz, CO], 144.0 (vt, *N* = 13.4 Hz, *i*-C von C₆H₅), 128.9, 128.8, 126.5 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 36.0 (vt, *N* = 15.3 Hz, PCCH₃), 33.8 (s, C_β), 30.9 (vt, *N* = 4.8 Hz, PCCH₃), 24.3 (vt, *N* = 15.2 Hz, C_α).

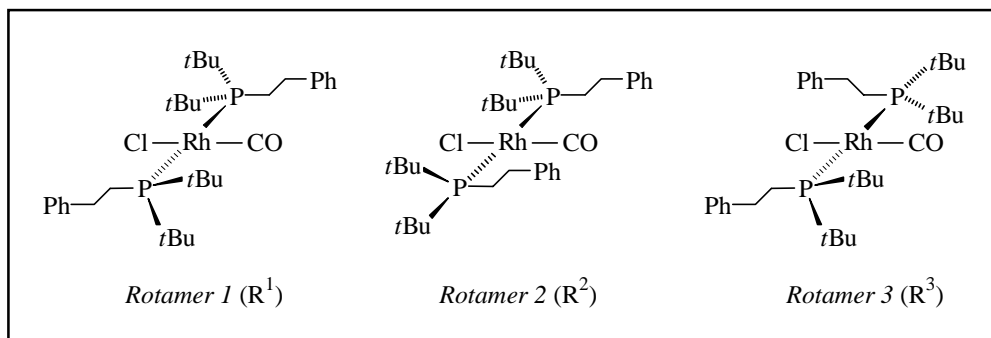
³¹P-NMR (162.0 MHz, D₈-Toluol, 343 K): δ = 57.8 [d, *J*(RhP) = 125.5 Hz].

^{31}P -NMR

(162.0 MHz,
 C_6D_6 , 293 K): δ
 = 54.2 (s, br).

 ^{31}P -NMR

(162.0 MHz, D_8 -
 Toluol, 223 K):



δ = 58.9 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 312.0$, $J(\text{RhP}_\text{A}) = 118.7$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}_\text{A}$ von R^1], 58.1 [d, $J(\text{RhP}) = 120.4$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$ von R^2], 47.4 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 312.0$, $J(\text{RhP}_\text{B}) = 123.8$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}_\text{B}$ von R^1], 46.6 [d, $J(\text{RhP}) = 120.4$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$ von R^3].

43. Darstellung von *trans*-[RhCl(=C=CHPh)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂- κ -P)₂] (28)

a) Eine Lösung von 146 mg (0.23 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{t}\text{Bu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{t}\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (**24**) in 5 ml Toluol wird bei -78 °C mit 25 μl (0.23 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung 8 h gerührt. Dabei beobachtet man eine Farbänderung von Gelb über Rotbraun nach Blauviolett. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in 1 ml Hexan gelöst. Die Lösung wird an Al_2O_3 (sauer, Aktiv. Stufe III, Säulenhöhe 10 cm) zunächst mit 20 ml Hexan chromatographiert, um freies Phosphan sowie Phosphanoxid abzutrennen. Mit Benzol wird danach eine blaue Fraktion eluiert, von der das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der ölige, blaue Rückstand wird in 2 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -60 °C abgekühlt. Es fällt ein blauvioletter Feststoff aus, der abfiltriert, in der Kälte zweimal mit jeweils 1 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 133 mg (78%)

b) Durchführung wie unter a) beschrieben, ausgehend von 120 mg (0.19 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{t}\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**) und 39 μl (0.38 mmol) Phenylacetylen bei einer Reaktionszeit von 12 h.

Ausbeute: 100 mg (72%)

Schmelzpunkt: 77 °C (Zers.)

C₄₀H₆₀P₂ClRh (741.2)

Ber. C 64.82 H 8.16

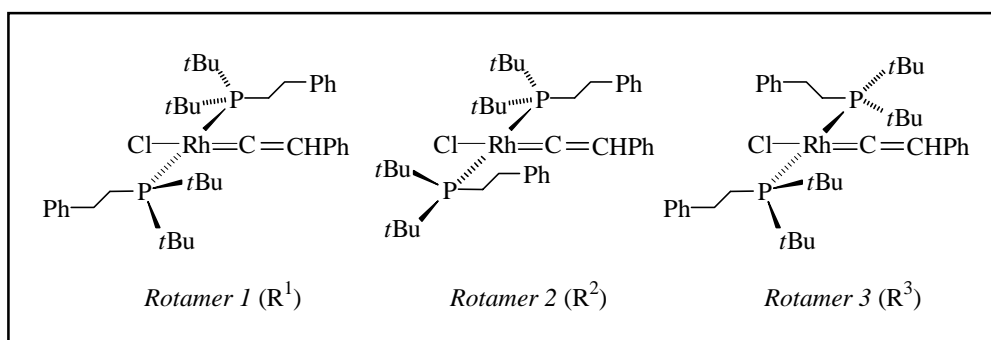
Gef. C 64.74 H 8.04

IR (Hexan): $\nu = 1646, 1624$ und 1598 cm^{-1} (C=C).

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 313 K): $\delta = 7.35$ (m, 4 H, C₆H₅), 7.21 - 7.05 (m, 10 H, C₆H₅), 6.86 (m, 1 H, *p*-H =CHC₆H₅), 3.23 (m, 4 H, H_β) 2.53 (m, 4 H, H_α), 1.45 (vt, $N = 12.5$ Hz, 36 H, PCCH₃), 1.36 [dt, $J(\text{PH}) = 3.2$, $J(\text{RhH}) = 1.1$ Hz, 1 H, Rh=C=CH].

¹³C-NMR (75.4 MHz, C₆D₆, 313 K): $\delta = 290.6$ (m, Rh=C=CH), 143.6 (vt, $N = 13.4$ Hz, *i*-C von CH₂C₆H₅), 128.7, 128.6, 126.4 (jeweils *s*, *o*-, *m*- und *p*-C von CH₂C₆H₅), 127.3, 126.3, 125.3 (jeweils *s*, *o*-, *m*- und *p*-C von =CHC₆H₅), 124.8 [t, $J(\text{PC}) = 2.3$ Hz, *i*-C von =CHC₆H₅], 116.2 (m, Rh=C=CH), 35.9 (vt, $N = 14.3$ Hz, PCCH₃), 33.3 (*s*, C_β), 31.2 (vt, $N = 4.6$ Hz, PCCH₃), 23.1 (vt, $N = 15.3$ Hz, C_α).

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆, 308 K): $\delta = 52.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 137.3$ Hz].



³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 293 K): $\delta = 45.7$ (*s*, *br*).

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₈-Toluol, 233 K): $\delta = 47.7$ [dd, $J(\text{P}_A\text{P}_B) = 345.9$, $J(\text{RhP}_A) = 133.9$ Hz, *t*Bu₂P_A von R¹], 46.2 [d, $J(\text{RhP}) = 135.6$ Hz, *t*Bu₂P von R²], 41.8 [d, $J(\text{RhP}) = 140.7$ Hz, *t*Bu₂P von R³], 41.6 [dd, $J(\text{P}_A\text{P}_B) = 345.9$, $J(\text{RhP}_B) = 137.3$ Hz, *t*Bu₂P_B von R¹].

44. Darstellung von *trans*-[RhCl(=C=CH*t*Bu)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂] (29)

Durchführung wie für **28** beschrieben und einer Reaktionszeit von 4 d, ausgehend von 135 mg (0.21 mmol) [Rh(H)Cl{C₆H₄CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ²-(*C,P*)}(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)] (**24**) und 39 μl (0.32 mmol) 3.3-Dimethyl-1-butan. Man isoliert *trans*-[RhCl(=C=CH*t*Bu)-(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)₂] (**29**) in Form eines blauen Feststoffs.

Ausbeute: 125 mg (82%)

Schmelzpunkt: 91 °C (Zers.)

$C_{38}H_{64}P_2ClRh$ (721.2)

Ber. C 63.28 H 8.94

Gef. C 63.14 H 8.99

IR (KBr): $\nu = 1668, 1641$ und 1602 cm^{-1} (C=C).

1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 7.45 - 7.03$ (m, 10 H, C_6H_5), 3.20 (m, 4 H, H_β) 2.54 (m, 4 H, H_α), 1.50 (vt, $N = 12.1$ Hz, 36 H, $PCCH_3$), 0.90 [s, 9 H, $=CHC(CH_3)_3$], -0.30 [dt, $J(PH) = 3.3$, $J(RhH) = 1.5$ Hz, 1 H, $Rh=C=CH$].

^{13}C -NMR (75.4 MHz, C_6D_6 , 323 K): $\delta = 286.2$ (m, $Rh=C=CH$), 143.6 (vt, $N = 13.2$ Hz, i -C von C_6H_5), 128.7, 128.5, 126.3 (jeweils s, o -, m - und p -C von C_6H_5), 120.4 (m, $Rh=C=CH$), 36.3 [dvt, $N = 13.6$, $J(RhH) = 0.8$ Hz, $PCCH_3$], 33.0 (s, C_β), 32.5 [t, $J(PC) = 1.1$ Hz, $=CHC(CH_3)_3$], 31.5 (vt, $N = 5.1$ Hz, $PCCH_3$), 25.3 [t, $J(PC) = 1.5$ Hz, $=CHC(CH_3)_3$], 22.4 (m, C_α).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6 , 313 K): $\delta = 45.8$ [d, $J(RhP) = 142.4$ Hz].

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 44.7$ (d, br).

45. Umsetzung von $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24) mit $HC\equiv CC(OH)Ph_2$

Eine Lösung von 57 mg (0.09 mmol) $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24) in 2 ml Toluol wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 19 mg (0.09 mmol) $HC\equiv CC(OH)Ph_2$ versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Es erfolgt eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Gelb nach Rotbraun. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß sich ein Produktgemisch gebildet hat. Auch längere Reaktionszeiten und Zugabe von überschüssigem Alkinol führen nicht zu einem einheitlichen Produkt, sondern zur Zersetzung (Signale für freies Phosphan und Phosphanoxid).

46. NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von 24 mit Phenylacetylen - Nachweis von $[Rh(H)Cl(C\equiv CC_6H_5)(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (30)

Eine Lösung von 22 mg (0.03 mmol) $[Rh(H)Cl\{C_6H_4CH_2CH_2PtBu_2-\kappa^2-(C,P)\}(C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (24) in 0.5 ml D_8 -Toluol wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 4 μl (0.03 mmol) Phenylacetylen versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{D}_8\text{-Toluol}$): $\delta = -27.72$ [dt, br, $J(\text{RhH}) = 42.2$, $J(\text{PH}) = 11.6$ Hz, 1 H, RhH], eine Zuordnung der restlichen Signale des Reaktionsgemisches ist nicht möglich.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, $\text{D}_8\text{-Toluol}$): $\delta = 40.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 119.5$ Hz].

47. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**)

Eine Suspension von 103 mg (0.16 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) in 7 ml Pentan wird bei Raumtemperatur unter Wasserstoff (1 bar) 1 h gerührt. Dabei entsteht allmählich eine hellgelbe Lösung. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man isoliert $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**) in Form eines hellgelben Feststoffs.

Ausbeute: 95 mg (93%)

Schmelzpunkt: 105 °C (Zers.)

$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{ClRh}$ (641.1)

Ber. C 59.95 H 8.80

Gef. C 60.40 H 8.66

IR (KBr): $\nu = 2138$ (br) cm^{-1} (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.51$ (m, 4 H, *o*-H von C_6H_5), 7.20 (m, 4 H, *m*-H von C_6H_5), 7.08 (m, 2 H, *p*-H von C_6H_5), 3.25 (m, 4 H, H_β), 2.31 (m, 4 H, H_α), 1.28 (vt, $N = 12.6$ Hz, 36 H, PCCH_3), -22.63 [dt, $J(\text{RhH}) = 26.3$, $J(\text{PH}) = 14.7$ Hz, 2 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.2$ (vt, $N = 13.4$ Hz, *i*-C von C_6H_5), 128.9, 128.8, 126.4 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 35.0 (vt, $N = 17.2$ Hz, PCCH_3), 34.4 (s, C_β), 30.5 (vt, $N = 5.7$ Hz, PCCH_3), 26.2 (vt, $N = 15.3$ Hz, C_α).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 65.6$ [d, $J(\text{RhP}) = 115.3$ Hz].

48. Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**) mit $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$

Eine Lösung von 83 mg (0.13 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**31**) in 2 ml Toluol wird bei -78 °C mit 54 mg (0.26 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{Ph}_2$ versetzt und auf Raumtemperatur

erwärmt. Es erfolgt eine langsame Farbänderung von Gelb nach Rotbraun. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß noch nicht umgesetztes Edukt vorliegt und ein neues Produkt sowie freies Phosphan und Phosphanoxid entstanden sind. Bei Zugabe eines Überschusses Alkinol erhöht sich zwar der Umsatz an Edukt, jedoch nimmt auch der Anteil an Zersetzungsprodukten zu. Beim Erwärmen auf 60 °C tritt vollständige Zersetzung ein.

49. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (32)

Durch eine Suspension von 124 mg (0.19 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{C},\text{P})\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (24) in 6 ml Pentan wird bei Raumtemperatur für 10 Sekunden HCl-Gas geleitet. Dabei bildet sich spontan ein öliger, orangefarbener Niederschlag. Nach dem Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile im Vakuum wird der verbliebene, ölige Rückstand zweimal mit jeweils 7 ml Ether extrahiert, und die Etherphasen werden vereint. Beim Einengen der Lösung im Vakuum bildet sich ein orangefarbener Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 6 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 116 mg (90%)

Schmelzpunkt: 134 °C (Zers.)

$\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Rh}$ (675.6)

Ber. C 56.89 H 8.21 Rh 15.23

Gef. C 56.72 H 7.97 Rh 15.02

IR (Nujol): $\nu = 2361$ und 2341 cm^{-1} (RhH).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 7.53$ (m, 4 H, *o*-H von C_6H_5), 7.20 (m, 4 H, *m*-H von C_6H_5), 7.09 (m, 2 H, *p*-H von C_6H_5), 3.10 (s, br, 8 H, H_α und H_β), 1.43 (s, br, 36 H, PCCH_3), -30.84 [dt, $J(\text{RhH}) = 32.1$, $J(\text{PH}) = 12.9$ Hz, 1 H, RhH].

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 333 K): $\delta = 7.49$ (m, 4 H, *o*-H von C_6H_5), 7.20 (m, 4 H, *m*-H von C_6H_5), 7.08 (m, 2 H, *p*-H von C_6H_5), 3.13 (m, 4 H, H_β) 2.47 (m, 4 H, H_α), 1.46 (vt, $N = 12.8$ Hz, 36 H, PCCH_3), -30.77 [dt, $J(\text{RhH}) = 32.5$, $J(\text{PH}) = 12.4$ Hz, 1 H, RhH].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 143.9$ (vt, $N = 14.2$ Hz, *i*-C von C_6H_5), 128.9, 128.8, 126.5 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 36.2 (m, PCCH_3), 33.5 (s, C_β), 31.4 (s, br, PCCH_3), 22.6 (m, C_α).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6 , 333 K): $\delta = 143.9$ (vt, $N = 13.5$ Hz, *i*-C von C_6H_5), 128.9, 128.8, 126.4 (jeweils *s*, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 36.3 (vt, $N = 15.6$ Hz, PCCH_3), 33.5 (*s*, C_β), 31.5 (vt, $N = 4.4$ Hz, PCCH_3), 22.6 (vt, $N = 17.8$ Hz, C_α).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 293 K): $\delta = 47.9$ [d, $J(\text{RhP}) = 96.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, D_8 -Toluol, 243 K): $\delta = 47.3$ [d, $J(\text{RhP}) = 96.6$ Hz, *t*Bu₂P von *Isomer*¹], 46.6 [d, $J(\text{RhP}) = 96.6$ Hz, *t*Bu₂P von *Isomer*²].*

[* Anmerkung: Bei den beiden Isomeren von **32** handelt es sich vermutlich um Rotamere bezüglich der Bindungsachsen Rhodium-Phosphanliganden.]

50. Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**) mit NEt_3

Eine Lösung von 34 mg (0.05 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**) in 0.5 ml C_6D_6 wird mit 140 μl (1.00 mmol) NEt_3 versetzt. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Lösung zeigt, daß eine vollständige Reaktion des Edukts zu $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) stattgefunden hat.

51. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**33a**)

Eine Lösung von 262 mg (0.41 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) in 5 ml Toluol wird bei -60 °C mit 29 μl einer 54%-igen Lösung von HBF_4 (0.21 mmol) in Ether versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man eine Farbänderung von Gelb nach Orangerot. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbliebene, ölige Rückstand dreimal mit jeweils 7 ml Ether extrahiert. Die vereinten, orangefarbenen Etherphasen werden bis zur Trockne im Vakuum eingengt. Dabei erhält man $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**32**) in Form eines orangefarbenen Feststoffs, der zweimal mit jeweils 6 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute an **32**: 126 mg (46%)

Der bei der Extraktion mit Ether verbliebene Rückstand wird in 2 ml Aceton gelöst und unter Rühren mit 7 ml Ether versetzt. Dabei bildet sich ein grünlich brauner Feststoff, der isoliert und zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute an **33a**: 122 mg (43%)

Schmelzpunkt: 105 °C (Zers.)

C₃₂H₅₄BF₄P₂Rh (690.4)

Ber. C 55.67 H 7.88

Gef. C 55.91 H 7.61

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 65 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

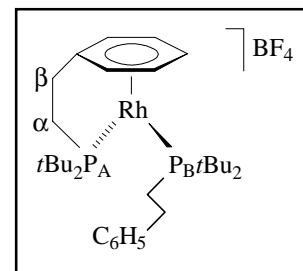
¹H-NMR (400 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 7.29 - 7.12$ (m, 9 H, C₆H₅), 6.14 (m, 1 H, *p*-H von η^6 -C₆H₅), 3.21 (m, 2 H, H_β), 2.73 (m, 2 H, H_α), 2.54 (m, 2 H, H_β), 2.34 (m, 2 H, H_α), 1.52 [d, $J(\text{PH}) = 13.2$ Hz, 18 H, PCCH₃], 1.22 [d, $J(\text{PH}) = 13.2$ Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 142.5$ [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 8.6$ Hz, *i*-C von C₆H₅], 129.4, 129.0, 127.3 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅),

111.5 [ddd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 4.8$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 8.6$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, im ¹³C{³¹P} d, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, im ¹³C{³¹P_A} dd, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 8.6$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von η^6 -C₆H₅], 105.8, 105.6 (jeweils s, br, *o*- und *m*-C von η^6 -C₆H₅), 88.8 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 9.5$ Hz, *p*-C von η^6 -C₆H₅], 40.9 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 24.8$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 1.9$ Hz, C_{α,A}], 39.8 (m, C_{αβ,B}), 38.9 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 15.3$ Hz, P_BCCH₃], 36.4 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 10.5$, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, P_ACCH₃], 34.7 (m, C_{αβ,B}), 31.7 [d, $J(\text{PC}) = 4.8$ Hz, PCCH₃], 31.4 [d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, PCCH₃], 30.6 (s, C_{β,A}).

¹⁹F-NMR (376.6 MHz, D₆-Aceton): $\delta = -151.2$ (s).

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 80.1$ [dd, $J(\text{RhP}_\text{A}) = 211.9$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 15.3$ Hz, *t*Bu₂P_A], 67.2 [dd, $J(\text{RhP}_\text{B}) = 205.1$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 15.3$ Hz, *t*Bu₂P_B].



52. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**33b**)

Eine Lösung von 136 mg (0.21 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**24**) in 6 ml Toluol wird bei -60 °C mit 54 mg (0.21 mmol) AgPF₆ in

2 ml Ether versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur beobachtet man die Bildung eines farblosen Niederschlages sowie eine Farbänderung der Reaktionslösung von Gelb nach Braun. Die Lösung wird vom Feststoff abfiltriert, und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit jeweils 4 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die CH₂Cl₂-Phasen werden vereint, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 ml Aceton gelöst und die rotbraune Lösung unter Rühren mit 6 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein hellbrauner Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 138 mg (88%)

Schmelzpunkt: 107 °C (Zers.)

C₃₂H₅₄F₆P₃Rh (748.6)

Ber. C 51.34 H 7.27

Gef. C 51.37 H 7.34

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 64 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

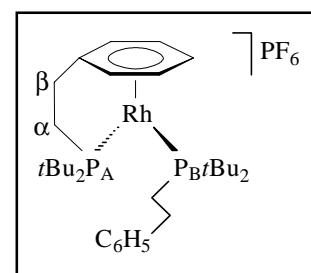
¹H-NMR (200 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 7.37 - 7.05$ (m, 9 H, C₆H₅), 6.12 (m, 1 H, *p*-H von η^6 -C₆H₅), 3.20 (m, 2 H, H _{β}), 2.71 (m, 2 H, H _{α}), 2.53 (m, 2 H, H _{β}), 2.33 (m, 2 H, H _{α}), 1.51 [d, $J(\text{PH}) = 12.8$ Hz, 18 H, PCCH₃], 1.21 [d, $J(\text{PH}) = 13.5$ Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (50.3 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 142.5$ [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 9.3$ Hz, *i*-C von C₆H₅], 129.4, 129.1, 127.2 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅),

111.5 [ddd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 4.7$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 9.2$, $J(\text{RhC}) = 3.7$ Hz, *i*-C von η^6 -C₆H₅], 105.7 (s, br, *o*- und *m*-C von η^6 -C₆H₅), 88.7 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 10.2$ Hz, *p*-C von η^6 -C₆H₅], 40.8 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 25.0$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 2.0$ Hz, C _{α ,A}], 39.8 (m, C _{α , β ,B}), 38.9 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 15.7$ Hz, P_BCCH₃], 36.4 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 10.2$, $J(\text{RhC}) = 2.8$ Hz, P_ACCH₃], 34.7 (m, C _{α , β ,B}), 31.7 [d, $J(\text{PC}) = 4.6$ Hz, PCCH₃], 31.4 [d, $J(\text{PC}) = 4.6$ Hz, PCCH₃], 30.6 (s, C _{β ,A}).

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, D₆-Aceton): $\delta = -71.3$ [d, $J(\text{PF}) = 707.0$ Hz].

³¹P-NMR (81.0 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 81.5$ [dd, $J(\text{RhP}_\text{A}) = 211.1$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 15.3$ Hz, *t*Bu₂P_A], 68.6 [dd, $J(\text{RhP}_\text{B}) = 203.4$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 15.3$ Hz, *t*Bu₂P_B], -142.7 [sept, $J(\text{FP}) = 707.0$ Hz, PF₆].



53. Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (24**) mit *n*BuLi**

Eine Lösung von 33 mg (0.05 mmol) **24** in 2 ml Toluol wird bei -78 °C mit 37 µl (0.05 mmol) einer 1.4 M Lösung von *n*BuLi in Hexan versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein komplexes Produktgemisch entstanden, welches sich weder bei längerer Reaktionszeit, noch bei Zugabe eines Überschusses *n*BuLi vereinfacht.

54. Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (24**) mit Hydroxidquellen**

a) Eine Lösung von 57 mg (0.09 mmol) **24** in 3 ml Toluol wird bei -78 °C mit einer Lösung von 10 mg (0.09 mmol) KO*t*Bu in 2 ml eines Lösungsmittelgemisches Benzol/*t*BuOH (1:1) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur findet man im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lediglich die Signale des Edukts **24** sowie von freiem Phosphan. Bei Zugabe eines Überschusses KO*t*Bu beobachtet man eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Gelb nach Rot und die Zersetzung von **24** (Bildung von freiem Phosphan) in den NMR-Spektren.

b) Eine Lösung von 65 mg (0.10 mmol) **24** in 2 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung von 5 mg (0.02 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) in 4 ml 40%-iger NaOH versetzt und 15 min kräftig gerührt. Die NMR-Spektren der organischen Phase zeigen, daß keine Reaktion stattgefunden hat. Längere Reaktionszeiten führen zur Zersetzung des Edukts **24**.

55. Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (24**) mit Basen unter Stickstoffatmosphäre**

a) Eine Lösung von 59 mg (0.09 mmol) **24** in 2 ml Toluol wird unter Stickstoffatmosphäre bei -78 °C mit 103 µl (0.09 mmol) einer 0.9 M Lösung von NaBEt₃H in Toluol versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag der Lösung von Gelb nach Rotbraun. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet man jedoch lediglich die Signale für freies Phosphan und Phosphanoxid.

b) Eine Lösung von 52 mg (0.08 mmol) **24** in 1 ml Benzol wird auf -30 °C gekühlt, mit 9 mg (0.08 mmol) KOtBu versetzt und entgast. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter eine Stickstoffatmosphäre gebracht und auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag der Lösung von Gelb nach Rotbraun. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet man lediglich die Signale von freiem Phosphan und Phosphanoxid.

56. Umsetzung von [Rh(H)Cl{C₆H₄CH₂CH₂PtBu₂-κ²-(C,P)}(C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)] (24**) mit D₂ - Darstellung von [Rh(D)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)] (**d₂-31**)**

Eine Suspension von 84 mg (0.13 mmol) **24** in 15 ml Pentan wird 2 h bei Raumtemperatur unter Deuteriumatmosphäre gerührt, wobei eine hellgelbe Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der hellgelbe Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Dieser besteht aus der Di(deuterio)-Verbindung [Rh(D)₂Cl(C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)] (**d₂-31**) und geringen Mengen von freiem Phosphan. Der Rückstand wird zweimal mit jeweils 4 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (85%)

Schmelzpunkt: 92 °C (Zers.)

C₃₂H₅₄D₂P₂ClRh (641.1)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.51 (m, 4 H, *o*-H von C₆H₅), 7.20 (m, 4 H, *m*-H von C₆H₅), 7.08 (m, 2 H, *p*-H von C₆H₅), 3.25 (m, 4 H, H_β), 2.31 (m, 4 H, H_α), 1.27 (vt, *N* = 13.1 Hz, 36 H, PCCH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 144.2 (vt, *N* = 13.4 Hz, *i*-C von C₆H₅), 128.9, 128.8, 126.4 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 35.0 (vt, *N* = 17.2 Hz, PCCH₃), 34.4 (s, C_β), 30.5 (vt, *N* = 4.8 Hz, PCCH₃), 26.2 (vt, *N* = 15.3 Hz, C_α).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 65.7 [d, *J*(RhP) = 115.3 Hz].

57. Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (24**)
mit DCl - Darstellung von $[\text{Rh}(\text{D})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**d-32**)**

Durch eine Suspension von 86 mg (0.13 mmol) **24** in 6 ml Pentan wird bei Raumtemperatur für 30 Sekunden DCl-Gas geleitet. Die Lösung färbt sich Orangerot, und es entsteht ein orangefarbener Feststoff. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden ist, wird der erhaltene Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht. Er besteht fast ausschließlich aus $[\text{Rh}(\text{D})\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**d-32**). Der Feststoff wird zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 72 mg (85%)

Schmelzpunkt: 101 °C (Zers.)

$\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{DP}_2\text{Cl}_2\text{Rh}$ (676.6)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.52$ (m, 4 H, *o*-H von C_6H_5), 7.20 (m, 4 H, *m*-H von C_6H_5), 7.09 (m, 2 H, *p*-H von C_6H_5), 3.10 (s, br, 8 H, H_α und H_β), 1.43 (s, br, 36 H, PCCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.9$ (vt, $N = 13.2$ Hz, *i*-C von C_6H_5), 128.8 (s, *o*- und *m*-C von C_6H_5), 126.5 (s, *p*-C von C_6H_5), 36.1 (s, br, PCCH_3), 33.5 (s, C_β), 31.3 (s, br, PCCH_3), 22.6 (s, br, C_α).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 47.8$ [d, $J(\text{RhP}) = 96.6$ Hz].

58. Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$ (24**)
mit $\text{DC}\equiv\text{CPh}$**

Eine Lösung von 78 mg (0.12 mmol) **24** in 3 ml Toluol wird bei -78 °C mit einer Lösung von 13 mg (0.12 mmol) $\text{DC}\equiv\text{CPh}$ in 2 ml Hexan versetzt und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur 8 h gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es ist ein deuteriertes Derivat des Vinylidenkomplexes \textit{trans} - $[\text{RhCl}(\text{=C=CHPh})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**28**) entstanden. Die NMR-Spektren lassen jedoch keine Entscheidung zu, ob das Deuterium am Vinylidenliganden oder am Phosphan gebunden ist.

$^2\text{H-NMR}$ (61.42 MHz, C_6H_6): $\delta = 1.40$ (s, $\text{Rh}=\text{C}=\text{CD}$); das Spektrum enthält noch weitere Signale, die nicht zugeordnet werden konnten.

59. Darstellung von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylbromid

Eine Lösung von 71.2 g (215 mmol) CBr_4 in 600 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur portionsweise mit 56.3 g (215 mmol) PPh_3 versetzt. Zu der orangefarbenen Lösung wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 10.8 g (71.9 mmol) 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethanol in 30 ml Dichlormethan getropft, wobei eine allmähliche Entfärbung der Lösung beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der hellgelbe, ölige Rückstand wird siebenmal mit jeweils 200 ml Pentan extrahiert, die Pentanphasen werden vereint, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Schließlich wird das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert, wobei man 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylbromid als farblose Flüssigkeit erhält, welche nach einiger Zeit zu einem farblosen Feststoff erstarrt.

Ausbeute: 13.1 g (86%)

Siedepunkt: 66 °C (0.002 bar)

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$ (213.1)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.96 - 6.77$ (m, 3 H, C_6H_3), 2.98 (m, 4 H, CH_2Br und $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3$), 1.95 (s, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 136.4$ (s, *o*-C von C_6H_3), 135.8 (s, *i*-C von C_6H_3), 128.6 (s, *m*-C von C_6H_3), 127.0 (s, *p*-C von C_6H_3), 34.0 (s, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3$), 29.6 (s, CH_2Br), 19.6 (s, CH_3).

60. Umsetzungen von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylbromid mit HPtBu_2

a) Eine Mischung aus 321 mg (2.20 mmol) HPtBu_2 und 421 mg (1.96 mmol) 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylbromid wird für 4 d unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine Probe entnommen, mit 0.5 ml C_6D_6 sowie mit 0.1 ml konzentrierter Ammoniaklösung versetzt und geschüttelt. Die NMR-Spektren zeigen, daß ein

Produktgemisch vorliegt, welches neben noch nicht umgesetztem HP*t*Bu₂ (Hauptkomponente) das gewünschte Phosphan 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**; <10%) enthält.

b) Wie unter a) beschrieben und einer Reaktionszeit von 2 d bei 180 °C. Man erhält ein komplexes Produktgemisch, welches zu <10% das Phosphan 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) enthält.

c) Wie unter a) beschrieben, unter Zusatz von katalytischen Mengen (10 mg) NaI und Methylisobutylketon als Lösungsmittel sowie einer Reaktionszeit von 4 d bei 140 °C. Man erhält ein Produktgemisch ähnlicher Zusammensetzung wie bei Durchführung a).

61. Umsetzung von 2.6-Dimethylstyrol mit HP*t*Bu₂

Eine Mischung aus 281 mg (1.92 mmol) HP*t*Bu₂ und 301 mg (2.26 mmol) 2.6-Dimethylstyrol wird mit 20 mg (CH₃)₂(CN)C-N=N-C(CN)(CH₃)₂ (AIBN) versetzt und für 4 d auf 130 °C erhitzt. Mehrmals wird auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut der Radikalstarter AIBN (jeweils 20 mg) zugegeben. Schließlich erhält man ein Produktgemisch, welches 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) zu etwa 10-15% enthält. Weitere Zugabe von AIBN oder längere Reaktionszeiten verbessern den Umsatz zu **36a** nicht.

62. Darstellung von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid (**34**)

Eine Lösung von 4.2 g (27.9 mmol) 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethanol, 9.5 g (36.3 mmol) PPh₃ und 2.7 g (40.0 mmol) Imidazol in 23 ml Acetonitril und 37 ml Ether wird bei 0 °C portionsweise mit 9.8 g (38.9 mmol) Iod versetzt und 1 h gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur werden zu dem Reaktionsgemisch 400 ml Ether gegeben, die Lösung wird nacheinander mit jeweils 100 ml gesättigter, wäßriger Lösungen von Na₂S₂O₃, CuSO₄ und NaCl gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Nach dem Filtrieren der Lösung und dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in 5 ml Hexan gelöst und an Kieselgel 60 (Säulenhöhe 20 cm) mit Hexan chromatographiert. Das Lösungsmittel des Eluats wird im Vakuum entfernt und man erhält 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid (**34**) als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.1 g (29%)

Schmelzpunkt: 8 °C

 $C_{10}H_{13}I$ (260.1)

Ber. C 46.17 H 5.04

Gef. C 46.43 H 5.17

1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 6.97 - 6.76 (m, 3 H, C_6H_3), 3.03 - 2.68 (m, 4 H, CH_2I und $CH_2C_6H_3$), 1.93 (s, 6 H, CH_3).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 138.0 (s, *i*-C von C_6H_3), 136.0 (s, *o*-C von C_6H_3), 128.7 (s, *m*-C von C_6H_3), 126.9 (s, *p*-C von C_6H_3), 35.2 (s, $CH_2C_6H_3$), 19.5 (s, CH_3), 1.3 (s, CH_2I).

MS (EI): m/z (I_r) = 260 [2.1, M^+], 133 [65.0, $M^+ - I$], 119 [100, $M^+ - CH_2I$], 105 [15.7, $M^+ - CH_2CH_2I$].

63. Umsetzung von 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid (34) mit *t*BuLi und *t*Bu₂PCl

Die Umsetzung erfolgt wie unter 17 b) beschrieben, ausgehend von 145 mg (0.56 mmol) 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethyliodid (**34**), 700 μ l (1.12 mmol) einer 1.6 M Lösung von *t*BuLi in Pentan und 99 mg (0.55 mmol) *t*Bu₂PCl. Man erhält ein farbloses Öl, das laut NMR-Spektren zu etwa 15% aus 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) besteht. Daneben setzt sich das Öl zu etwa 65% aus *t*Bu₂PCl zusammen sowie aus zwei weiteren, nicht identifizierten Verbindungen. Versuche, das Gemisch destillativ zu trennen, hatten keinen Erfolg.

64. Darstellung von (2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)*t*BuPCl (35)

Eine Lösung von 19.7 g (0.12 mol) 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylchlorid in 40 ml THF wird bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min zu einer Suspension von 2.8 g (0.12 mol) Magnesium in 10 ml THF getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 30 min auf Rückfluß erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Die entstandene Lösung wird bei 0 °C zu einer Lösung von 18.6 g (0.12 mol) *t*BuPCl₂ in 60 ml THF getropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand sechsmal mit jeweils 80 ml Ether extrahiert. Die vereinten Extrakte werden bei Normaldruck vom Lösungsmittel befreit, und das Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend

destilliert. Man erhält **35** als farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einem farblosen Feststoff erstarrt.

Ausbeute: 13.5 g (45%)

Siedepunkt: 106 - 108 °C (0.002 bar)

$C_{14}H_{22}PCl$ (256.8)

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.01 - 6.90 (m, 3 H, C_6H_3), 2.97, 2.84 (je m, je 1 H, H_β), 2.19 [s, 6 H, $C_6H_3(CH_3)_2$], 1.85, 1.57 (je m, je 1 H, H_α), 0.90 [d, $J(PH) = 12.9$ Hz, 9 H, $PCCH_3$].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 139.1 [d, $J(PC) = 12.2$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 135.9 (s, *o*-C von C_6H_3), 128.7 (s, *m*-C von C_6H_3), 126.4 (s, *p*-C von C_6H_3), 32.4 [d, $J(PC) = 28.5$ Hz, $PCCH_3$], 30.0 [d, $J(PC) = 38.7$ Hz, C_α], 25.8 [d, $J(PC) = 17.3$ Hz, C_β], 25.2 [d, $J(PC) = 17.3$ Hz, $PCCH_3$], 19.9 [s, $C_6H_3(CH_3)_2$].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 128.7 (s).

65. Darstellung von 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**)

Eine Lösung von 13.0 g (50.7 mmol) (2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)*t*BuPCl (**35**) in 40 ml Benzol wird bei 0 °C innerhalb von 30 min mit 44 ml (70.4 mmol) einer 1.6 M Lösung von *t*BuLi in Pentan versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 8 h gerührt und anschließend mit 20 ml entgasten Wasser hydrolysiert. Anschließend werden 40 ml Ether zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt wird fraktionierend destilliert. Man erhält 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) als farblose, ölige Flüssigkeit.

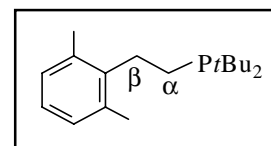
Ausbeute: 11.5 g (81%)

Siedepunkt: 105 °C (0.002 bar)

$C_{18}H_{31}P$ (278.4)

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.02 - 6.96 (m, 3 H, C_6H_3), 2.88 (m, 2 H, H_β), 2.28 [s, 6 H, $C_6H_3(CH_3)_2$], 1.48 (m, 2 H, H_α), 1.09 [d, $J(PH) = 10.6$ Hz, 18 H, $PCCH_3$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 141.0$ [d, $J(\text{PC}) = 15.3$ Hz, $i\text{-C}$ von C_6H_3], 135.6 (s, $o\text{-C}$ von C_6H_3), 126.7 (s, $m\text{-C}$ von C_6H_3), 126.1 (s, $p\text{-C}$ von C_6H_3), 31.3 [d, $J(\text{PC}) = 30.5$ Hz, C_β], 31.2 [d, $J(\text{PC}) = 22.4$ Hz, PCCH_3], 29.9 [d, $J(\text{PC}) = 14.3$ Hz, PCCH_3], 21.3 [d, $J(\text{PC}) = 25.4$ Hz, C_α], 20.4 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].



$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.3$ (s).

MS (CI): m/z (I_r) = 279 [15.7, $\text{M}^+ + \text{H}$], 278 [1.1, M^+].

66. Darstellung von [(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)P(CH₃)*t*Bu₂]I (**36b**)

Durchführung wie für **9b** beschrieben, ausgehend von 560 mg (2.01 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) und 144 μl (2.30 mmol) Methyljodid. Man isoliert [(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)P(CH₃)*t*Bu₂]I (**36b**) in Form eines farblosen Feststoffs.

Ausbeute: 763 mg (90%)

Schmelzpunkt: 258 °C

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{IP}$ (420.4)

Ber. C 54.29 H 8.15

Gef. C 53.98 H 8.10

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 7.06$ (s, 3 H, C_6H_3), 3.05 (m, 2 H, H_β), 2.35 [s, 6 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 2.31 (m, 2 H, H_α), 1.99 [d, $J(\text{PH}) = 11.7$ Hz, 3 H, PCH_3], 1.53 [d, $J(\text{PH}) = 15.7$ Hz, 18 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 137.6$ (s, $o\text{-C}$ von C_6H_3), 137.5 [d, $J(\text{PC}) = 13.6$ Hz, $i\text{-C}$ von C_6H_3], 130.0 (s, $m\text{-C}$ von C_6H_3), 128.5 (s, $p\text{-C}$ von C_6H_3), 34.9 [d, $J(\text{PC}) = 38.3$ Hz, PCCH_3], 27.0 (s, PCCH_3), 25.0 [d, $J(\text{PC}) = 5.2$ Hz, C_β], 20.2 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 16.9 [d, $J(\text{PC}) = 37.7$ Hz, C_α], -0.1 [d, $J(\text{PC}) = 48.1$ Hz, PCH_3].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 48.9$ (s).

67. Darstellung von [(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂)P(H)*t*Bu₂]Cl (36c)

Durch eine Lösung von 432 mg (1.55 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) in 10 ml Hexan wird bei Raumtemperatur für 60 s HCl-Gas geleitet. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 454 mg (93%)

Schmelzpunkt: 118 °C

C₁₈H₃₂PCl (314.9)

¹H-NMR (200 MHz, CD₃NO₂): δ = 7.06 (s, 3 H, C₆H₃), 6.13 [dm, *J*(PH) = 457.0 Hz, 1 H, PH], 3.20 (m, 2 H, H_β), 2.40 (m, 2 H, H_α), 2.37 [s, 6 H, C₆H₃(CH₃)₂], 1.60 [d, *J*(PH) = 16.8 Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₃NO₂): δ = 137.7 [d, *J*(PC) = 13.9 Hz, *i*-C von C₆H₃], 137.6 (s, *o*-C von C₆H₃), 130.0 (s, *m*-C von C₆H₃), 128.6 (s, *p*-C von C₆H₃), 34.3 [d, *J*(PC) = 34.2 Hz, PCCH₃], 28.2 [d, *J*(PC) = 5.6 Hz, C_β], 27.6 (s, PCCH₃), 20.3 [s, C₆H₃(CH₃)₂], 14.9 [d, *J*(PC) = 36.1 Hz, C_α].

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₃NO₂): δ = 49.3 (s).

68. Darstellung von [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]₂ (37)

Eine Suspension von 307 mg (0.43 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₈H₁₄)₂]₂ in 3 ml Benzol wird mit einer Lösung von 238 mg (0.86 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**) in 7 ml Benzol versetzt. Innerhalb von wenigen Minuten entsteht eine orangefarbene Lösung. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in 6 ml Pentan gelöst. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 365 mg (81%)

Schmelzpunkt: 64 °C (Zers.)

C₅₂H₉₀P₂Cl₂Rh₂ (1054.0)

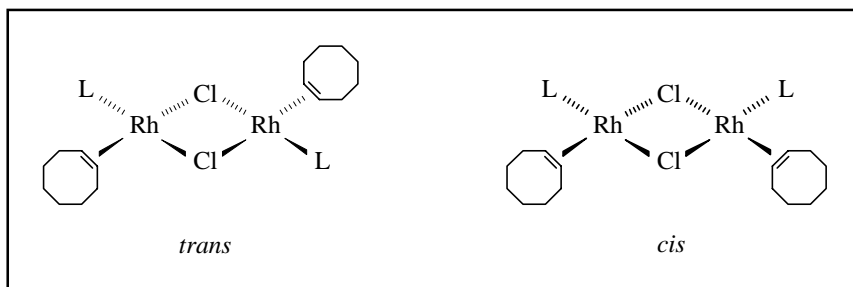
Ber. C 59.26 H 8.61

Gef. C 57.27 H 8.46

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.93$ (m, 6 H, C_6H_3), 3.54 (m, 4 H, $=\text{CH}$ von C_8H_{14}), 2.85 (m, 4 H, H_β), 2.52 (m, 4 H, CH_2 von C_8H_{14}), 2.56 [s, 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.68 - 1.17 (m, 24 H, H_α und CH_2 von C_8H_{14}), 1.53 [d, $J(\text{PH}) = 12.4$ Hz, 36 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.0$ [d, $J(\text{PC}) = 8.4$ Hz, $i\text{-C}$ von C_6H_3], 135.8 (s, $o\text{-C}$ von C_6H_3), 129.1 (s, $m\text{-C}$ von C_6H_3), 126.5 (s, $p\text{-C}$ von C_6H_3), 59.2 [d, $J(\text{RhC}) = 17.5$ Hz, $=\text{CH}$ von C_8H_{14}], 37.4 [d, $J(\text{PC}) =$

17.5 Hz, PCCH_3], 31.3 [d, $J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, PCCH_3], 21.2 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 18.8 [d, $J(\text{PC}) = 22.7$ Hz, C_α]; die Signale von C_β und der



olefinischen CH_2 -Gruppen konnten nicht genau lokalisiert werden, aufgrund bereits abgespaltenen Olefins und dadurch entstandener Folgeprodukte.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 65.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 185.7$ Hz, $cis\text{-Dimer}$], 64.8 [d, $J(\text{RhP}) = 188.2$ Hz, $trans\text{-Dimer}$].

69. Darstellung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**)

Eine Suspension von 94 mg (0.24 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ in 6 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 135 mg (0.48 mmol) 2.6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**) in 2 ml Benzol versetzt und gerührt. Dabei entsteht zunächst eine orangefarbene Lösung, aus der nach wenigen Sekunden ein gelber Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit jeweils 6 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 199 mg (93%)

Schmelzpunkt: 77 °C (Zers.)

$\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ (889.7)

Ber. C 54.00 H 7.93

Gef. C 53.97 H 7.87

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.99$ (s, 6 H, C_6H_3), 2.95 (m, 8 H, C_2H_4 und H_β), 2.73 (m, 4 H, C_2H_4), 2.34 [s, 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.55 [d, $J(\text{PH}) = 12.8$ Hz, 36 H, PCCH_3], 1.36 (m, 4 H, H_α).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 67.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 180.6$ Hz].

70. Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2$ (37) mit 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (36a)

Eine Lösung von 101 mg (0.10 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2$ (37) in 3 ml Toluol wird mit einer Lösung von 55 mg (0.20 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (36a) in 2 ml Toluol versetzt und 2 h gerührt, wobei ein Farbumschlag der Lösung von Orangerot nach Rotbraun erfolgt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß sie Edukt, freies Phosphan und $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (39) enthält. Erhitzt man das Gemisch für 3 d auf 100 °C, entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum und wäscht den Rückstand mit 10 ml Pentan, so erhält man einen dunkelgelben Feststoff. Dabei handelt es sich um ein Produktgemisch aus $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (43) und einer nicht identifizierbaren Hydridverbindung.

71. Umsetzung von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2$ (38) mit 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (36a)

Eine Suspension von 65 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2$ (38) in 3 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 41 mg (0.15 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (36a) in 2 ml Benzol versetzt und mehrere Stunden gerührt. Anhand NMR-spektroskopischer Reaktionskontrollen wird keinerlei Umsetzung der Edukte beobachtet. Die Suspension wird anschließend für 3 h auf 75 °C erhitzt. Dabei entsteht eine dunkelgelbe Lösung, die ein komplexes Produktgemisch enthält, das weder durch fraktionierende Kristallisation noch durch Chromatographie getrennt werden konnte.

72. Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (39)

a) Eine Lösung von 67 mg (0.64 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2$ (37) in 2 ml Dichlormethan wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich

dabei allmählich von Orangerot nach Rotbraun. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der braune Rückstand wird dreimal mit jeweils 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR-Spektren des Feststoffs zeigen, daß ein komplexes Produktgemisch entstanden ist, dessen Hauptkomponente die Verbindung $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) ist. Die Trennung der Produkte durch fraktionierende Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

b) Eine Suspension von 225 mg (0.71 mmol) $[(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{Cl}$ (**36c**) in 7 ml Ether wird mit einer Lösung von 377 mg (0.36 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**37**) in 25 ml Ether versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit jeweils 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird dieser in 2 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (sauer, Aktiv. Stufe III, Säulenhöhe 4 cm) mit Dichlormethan chromatographiert. Man eluiert eine gelbgrüne Fraktion, entfernt davon das Lösungsmittel im Vakuum und wäscht den öligen Rückstand dreimal mit jeweils 6 ml Pentan. Der so erhaltene grüne Feststoff wird schließlich im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 169 mg (57%)

Schmelzpunkt: 58 °C (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{ClPRh}$ (416.8)

Ber. C 51.87 H 7.50

Gef. C 51.84 H 7.64

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 2.5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Äquivalentleitfähigkeit (CH_2Cl_2): $\Lambda_M = 0.6 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.59$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_3), 5.13 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_3), 2.17 [s, 6 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 2.15 - 1.94 (m, 4 H, H_α und H_β), 1.36 [d, $J(\text{PH}) = 13.5$ Hz, 18 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 113.0$ [d, $J(\text{PC}) = 4.6$ Hz, *o*-C von C_6H_3], 109.3 (s, *m*-C von C_6H_3), 94.1 [dd, $J(\text{PC}) = 12.0$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *p*-C von C_6H_3], 85.6 [dd, $J(\text{PC}) = 9.3$, $J(\text{RhC}) = 2.8$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 37.2 [dd, $J(\text{PC}) = 17.6$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCCH_3], 32.7 [d, $J(\text{PC}) = 21.3$ Hz, C_α], 29.6 [d, $J(\text{PC}) = 3.7$ Hz, PCCH_3], 27.6 [d, $J(\text{PC}) = 4.6$ Hz, C_β], 19.3 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 108.7$ [d, $J(\text{RhP}) = 203.5$ Hz].

73. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**40**)

Eine Suspension von 23 mg (0.03 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**) in 0.5 ml CD_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Innerhalb weniger Minuten entsteht eine gelbe Lösung, die laut NMR-Spektren ausschließlich die Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**40**) enthält. Sämtliche Versuche, diese Substanz zu isolieren, führen zur teilweisen Zersetzung durch Abspaltung von Phosphan und damit zur Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**41**).

Spektroskopische Daten von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\mu\text{-Cl})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**40**):

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2149$ und 2125 cm^{-1} (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 6.97$ (m, 6 H, C_6H_3), 3.05 [dt, $J(\text{PH}) = 12.8$, $J(\text{HH}) = 3.9$ Hz, 4 H, H_β], 2.38 [s, 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.86 (m, 4 H, H_α), 1.43 [d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 36 H, PCCH_3], -21.50 (s, br, 4 H, RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 313 K): $\delta = 6.98$ (s, 6 H, C_6H_3), 3.11 [dt, $J(\text{PH}) = 12.8$, $J(\text{HH}) = 3.9$ Hz, 4 H, H_β], 2.41 [s, 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.92 (m, 4 H, H_α), 1.47 [d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 36 H, PCCH_3], -21.48 [dd, $J(\text{RhH}) = 26.5$, $J(\text{PH}) = 21.7$ Hz, 4 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 140.1$ [d, $J(\text{PC}) = 13.4$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 136.6 (s, *o*-C von C_6H_3), 128.4 (s, *m*-C von C_6H_3), 126.0 (s, *p*-C von C_6H_3), 36.6 [d, $J(\text{PC}) = 21.0$ Hz, PCCH_3], 30.5 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PCCH_3], 28.9 (s, C_β), 25.7 [d, $J(\text{PC}) = 25.7$ Hz, C_α], 20.8 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 96.4$ (s, br).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, CD_2Cl_2 , 313 K): $\delta = 97.8$ [d, $J(\text{RhP}) = 162.8$ Hz].

74. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**41**)

a) Eine Suspension von 46 mg (0.12 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ in 3 ml Benzol wird mit einer Lösung von 132 mg (0.47 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**) in 6 ml Benzol versetzt und

unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Nach 8 h ist eine hellgelbe Lösung entstanden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 6 ml Pentan versetzt. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 150 mg (90%)

b) Durchführung wie unter a) beschrieben, ausgehend von 77 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**) und 48 mg (0.17 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**).

Ausbeute: 111 mg (94%)

Schmelzpunkt: 104 °C (Zers.)

C₃₆H₆₄P₂ClRh (697.2)

Ber. C 62.02 H 9.25

Gef. C 61.96 H 9.01

IR (KBr): $\nu = 2122 \text{ cm}^{-1}$ (RhH).

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.07 - 6.83$ (m, 6 H, C₆H₃), 3.16 (m, 4 H, H_β), 2.44 [s, 12 H, C₆H₃(CH₃)₂], 2.01 (m, 4 H, H_α), 1.36 (vt, $N = 13.1$ Hz, 36 H, PCCH₃), -23.03 [dt, $J(\text{RhH}) = 26.2$, $J(\text{PH}) = 14.5$ Hz, 2 H, RhH].

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 140.3$ (vt, $N = 13.0$ Hz, *i*-C von C₆H₃), 136.3 (s, *o*-C von C₆H₃), 128.9 (s, *m*-C von C₆H₃), 126.4 (s, *p*-C von C₆H₃), 35.7 (vt, $N = 16.2$ Hz, PCCH₃), 30.7 (s, br, PCCH₃), 28.7 (s, C_β), 23.2 (vt, $N = 13.6$ Hz, C_α), 21.1 [s, C₆H₃(CH₃)₂].

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 64.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 114.4$ Hz].

75. Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**41**) mit Ethen

Eine Lösung von 77 mg (0.11 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**41**) in 5 ml Pentan wird unter eine Ethenatmosphäre (1 bar) gebracht und 3 d gerührt. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und NMR-spektroskopisch untersucht wird. Es handelt sich dabei um den Ethen-Komplex $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**38**). Das NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß sie freies Phosphan **36a** sowie noch nicht umgesetztes Edukt **41**

enthält. Vereinigt man Feststoff und Lösung wieder und bringt das Gemisch unter eine Wasserstoffatmosphäre (1 bar), so entsteht nach einer Stunde Rühren quantitativ die Ausgangsverbindung **41**.

76. Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (41**) mit Cycloocten bzw. mit 3.3-Dimethyl-1-buten**

a) Eine Lösung von 36 mg (0.05 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**41**) in 2 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 7 μl (0.05 mmol) Cycloocten versetzt. Wie ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigen, hat auch nach 24 h keine Reaktion stattgefunden. Auch beim Erhitzen auf 75 °C für 8 h erfolgt keine Umsetzung. Bei Zugabe eines Überschusses Olefin und Erhitzen auf 75 °C kommt es zur Zersetzung des Ausgangsmaterials.

b) Eine Lösung von 21 mg (0.03 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**41**) in 0.5 ml C_6D_6 wird bei Raumtemperatur mit 4 μl (0.05 mmol) 3.3-Dimethyl-1-buten versetzt. Wie ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigen, hat nach 8 h keine Reaktion stattgefunden. Auch nach Zugabe von weiteren 12 μl (0.20 mmol) Olefin und Erhitzen auf 60 °C für 2 d erfolgt keine Umsetzung.

77. Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (41**) mit Phenylacetylen**

Eine Lösung von 36 mg (0.05 mmol) $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})_2]$ (**41**) in 0.5 ml CD_2Cl_2 wird bei -78 °C mit 6 μl (0.05 mmol) Phenylacetylen versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 8 h Reaktionszeit aufgenommene NMR-Spektren zeigen, daß die Lösung freies Phosphan, Phosphanoxid sowie Edukt enthält. Zugabe eines Überschusses Alkin bzw. Erhitzen auf 50 °C für 3 h führen zur Zersetzung von **41**.

78. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (42)

Eine Suspension von 144 mg (0.46 mmol) $[(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{Cl}$ (**36c**) in 5 ml Ether wird mit einer Lösung von 241 mg (0.23 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**37**) in 15 ml Ether versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird dreimal mit jeweils 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Laut NMR-Spektren besteht der Feststoff zu etwa gleichen Anteilen aus $[(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{Cl}$ (**36c**) und der Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**42**).

Spektroskopische Daten von $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**42**):

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2146 \text{ cm}^{-1}$ (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.93$ (m, 6 H, C_6H_3), 3.05 (m, 4 H, H_β), 2.43 [s, 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 2.16 (m, 4 H, H_α), 1.47 [d, $J(\text{PH}) = 13.8 \text{ Hz}$, 36 H, PCCH_3], -22.48 [dd, $J(\text{RhH}) = 21.7$, $J(\text{PH}) = 11.8 \text{ Hz}$, 2 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 139.9$ [d, $J(\text{PC}) = 12.3 \text{ Hz}$, *i*-C von C_6H_3], 137.2 (s, *o*-C von C_6H_3), 128.6 (s, *m*-C von C_6H_3), 125.8 (s, *p*-C von C_6H_3), 37.6 [d, $J(\text{PC}) = 20.1 \text{ Hz}$, PCCH_3], 30.9 (s, br, PCCH_3), 26.4 (s, C_β), 21.8 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 14.3 [d, $J(\text{PC}) = 21.4 \text{ Hz}$, C_α].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 77.5$ [d, br, $J(\text{RhP}) = 142.4 \text{ Hz}$].

79. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (43)

67 mg (0.21 mol) $[(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{Cl}$ (**36c**) werden mit einer Lösung von 112 mg (0.11 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**37**) in 6 ml Benzol versetzt. Dabei entsteht eine orangefarbene Lösung, die für 2 h auf 60 °C erhitzt wird. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 115 mg (71%)

Schmelzpunkt: 103 °C (Zers.)

$C_{36}H_{63}P_2Cl_2Rh$ (731.7)

Ber. C 59.10 H 8.68

Gef. C 59.53 H 8.50

1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): δ = 7.00 (s, 6 H, C_6H_3), 3.15 (m, 4 H, H_β), 2.55 [s, 12 H, $C_6H_3(CH_3)_2$], 2.39 (m, 4 H, H_α), 1.47 (vt, N = 13.1 Hz, 36 H, $PCCH_3$), -31.03 [dt, $J(RhH)$ = 32.0, $J(PH)$ = 13.1 Hz, 1 H, RhH].

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 139.9 (vt, N = 12.3 Hz, i -C von C_6H_3), 136.9 (s, o -C von C_6H_3), 129.1 (s, m -C von C_6H_3), 126.4 (s, p -C von C_6H_3), 36.6 (vt, N = 14.3 Hz, $PCCH_3$), 31.9 (s, C_β), 31.6 (s, br, $PCCH_3$), 21.8 [s, $C_6H_3(CH_3)_2$], 18.8 (vt, N = 14.9 Hz, C_α).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 50.0 [d, $J(RhP)$ = 96.6 Hz].

80. Umsetzung von $[Rh(H)Cl_2(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (**43**) mit NEt_3

Eine Lösung von 29 mg (0.04 mmol) $[Rh(H)Cl_2(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)_2]$ (**43**) in 0.5 ml Benzol wird mit 70 μ l (0.50 mmol) NEt_3 versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, und zugleich erfolgt ein Farbumschlag der Lösung von Orangerot nach Hellbraun. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß **43** unter Freisetzung von Phosphan **36a** zu $[(\eta^6-2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)RhCl]$ (**39**) reagiert hat.

81. Darstellung von $[Rh(\mu-Cl)(CO)(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (**45**)

a) Eine Suspension von 114 mg (0.11 mmol) $[Rh(\mu-Cl)(C_8H_{14})(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (**37**) in 8 ml Pentan wird bei Raumtemperatur unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Es entsteht innerhalb von Sekunden eine hellgelbe Lösung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß der Komplex cis - $[RhCl(CO)_2(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]$ (**44**) entstanden ist. Beim Einengen der Lösung im Vakuum fällt ein hellgelber Feststoff aus, der laut NMR-Spektren aus dem cis - [δ_p = 79.4, $J(RhP)$ = 172.9 Hz; ca. 10%] und $trans$ -Isomer [δ_p = 78.6, $J(RhP)$ = 174.6 Hz; ca. 90%] von $[Rh(\mu-Cl)(CO)(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (**45**) besteht. Der Feststoff wird mit 10 ml Pentan versetzt, wobei sich ein Teil (vor allem das cis -Isomer) wieder löst. Erneut werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der verbleibende Feststoff

(bestehend nur noch aus *trans*-Dimer) wird zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 85 mg (87%)

b) Eine Lösung von 54 mg (0.13 mmol) $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) in 2 ml Dichlormethan wird unter einer CO-Atmosphäre (1 bar) gerührt. Innerhalb von Sekunden erfolgt ein Farbumschlag der Lösung von Rotbraun nach Hellgelb. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigt dasselbe Ergebnis wie bei a). Nach Aufarbeitung wie unter a) beschrieben isoliert man $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**45**) in Form eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 47 mg (81%)

Schmelzpunkt: 195 °C (Zers.)

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ (889.6)

Ber. C 51.31 H 7.02

Gef. C 51.61 H 7.09

IR (KBr): $\nu = 1962\text{ cm}^{-1}$ (CO).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.99$ (s, 6 H, C_6H_3), 3.15 (m, 4 H, H_β), 2.43 [s, 12 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 2.15 (m, 4 H, H_α), 1.52 [d, $J(\text{PH}) = 13.2$ Hz, 36 H, PCCH_3].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 186.8$ [dd, $J(\text{RhC}) = 80.2$, $J(\text{PC}) = 17.2$ Hz, CO], 139.2 [d, $J(\text{PC}) = 13.4$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 136.8 (s, *o*-C von C_6H_3), 128.8 (s, *m*-C von C_6H_3), 126.3 (s, *p*-C von C_6H_3), 37.1 [d, $J(\text{PC}) = 20.0$ Hz, PCCH_3], 30.6 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PCCH_3], 26.9 (s, C_β), 23.7 [d, $J(\text{PC}) = 18.1$ Hz, C_α], 21.3 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 78.6$ [d, $J(\text{RhP}) = 174.6$ Hz].

82. Darstellung von *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**44**)

Eine Suspension von 67 mg (0.08 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**45**) in 7 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 1 h unter einer CO-Atmosphäre (1 bar) gerührt. Dabei entsteht eine hellgelbe Lösung, die im CO-Strom bis zur Trockne eingengt wird. Man erhält *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**44**) in Form eines hellgelben Feststoffs.

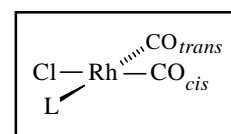
Ausbeute: 68 mg (95%)

Schmelzpunkt: 94 °C (Zers.)

 $C_{20}H_{31}O_2PClRh$ (472.8)

Ber. C 50.81 H 6.61

Gef. C 50.83 H 6.68

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2090$ und 1999 cm^{-1} (CO).**IR** (KBr): $\nu = 2086$ und 1999 cm^{-1} (CO). **1H -NMR** (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.00$ (s, 3 H, C_6H_3), 3.02 (m, 2 H, H_β), 2.44 [s, 6 H, $C_6H_3(CH_3)_2$], 2.31 (m, 2 H, H_α), 1.48 [d, $J(PH) = 13.2$ Hz, 18 H, $PCCH_3$]. **^{13}C -NMR** (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 184.8$ [dd, $J(RhC) = 71.5$, $J(PC) = 16.2$ Hz, *cis*-CO], 181.1 [dd, $J(PC) = 112.5$, $J(RhC) = 58.2$ Hz, *trans*-CO], 139.1 [d, $J(PC) = 12.4$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 136.9 (s, *o*-C von C_6H_3), 128.8 (s, *m*-C von C_6H_3), 126.4 (s, *p*-C von C_6H_3), 36.0 [d, $J(PC) = 17.2$ Hz, $PCCH_3$], 30.6 [d, $J(PC) = 3.8$ Hz, $PCCH_3$], 26.6 (s, C_β), 21.3 [s, $C_6H_3(CH_3)_2$], 19.5 [d, $J(PC) = 15.3$ Hz, C_α]. **^{31}P -NMR** (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 57.8$ [d, $J(RhP) = 122.1$ Hz].**83. Darstellung von *trans*-[RhCl(CO)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)₂] (46)**

a) Eine Suspension von 56 mg (0.06 mmol) $[Rh(\mu-Cl)(CO)(2.6-Me_2C_6H_3CH_2CH_2PtBu_2-\kappa-P)]_2$ (**45**) in 5 ml Pentan wird mit einer Lösung von 36 mg (0.13 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (**36a**) in 4 ml Pentan versetzt. Innerhalb weniger Sekunden entsteht eine hellgelbe Lösung, die im Vakuum auf etwa 1 ml eingeeengt wird. Die Lösung wird an Al₂O₃ (neutral, Aktiv. Stufe III, Säulenhöhe 10 cm) zunächst mit 15 ml Hexan chromatographiert, um freies Phosphan sowie Phosphanoxid abzutrennen, und anschließend mit Benzol. Man eluiert eine hellgelbe Fraktion und entfernt vom Eluat das Solvens im Vakuum. Es verbleibt ein gelber Feststoff, der zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 83 mg (91%)

b) Durchführung wie unter a) beschrieben, ausgehend von 92 mg (0.19 mmol) *cis*-[RhCl(CO)₂(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)] (**44**) und 54 mg (0.19 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**).

Ausbeute: 122 mg (87%)

Schmelzpunkt: 188 °C (Zers.)

C₃₇H₆₂OP₂ClRh (723.2)

Ber. C 61.45 H 8.64

Gef. C 61.06 H 8.71

IR (CH₂Cl₂): ν = 1937 cm⁻¹ (CO).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.01 (s, 6 H, C₆H₃), 3.23 (m, 4 H, H_β), 2.55 [s, 12 H, C₆H₃(CH₃)₂], 2.45 (m, 4 H, H_α), 1.42 (vt, *N* = 12.9 Hz, 36 H, PCCH₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 190.8 [dt, *J*(RhC) = 73.4, *J*(PC) = 15.3 Hz, CO], 140.1 (vt, *N* = 12.4 Hz, *i*-C von C₆H₃), 136.9 (s, *o*-C von C₆H₃), 129.1 (s, *m*-C von C₆H₃), 126.4 (s, *p*-C von C₆H₃), 36.1 (vt, *N* = 15.3 Hz, PCCH₃), 30.9 (m, PCCH₃), 27.1 (s, C_β), 21.8 [s, C₆H₃(CH₃)₂], 20.4 (vt, *N* = 13.4 Hz, C_α).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 55.9 [d, *J*(RhP) = 120.4 Hz].

84. Darstellung von [Rh(μ-Cl)Cl(C₂H₅)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]₂ (**47**)

Durch eine Suspension von 123 mg (0.14 mmol) [Rh(μ-Cl)(C₂H₄)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]₂ (**38**) in 3 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur zehn Sekunden HCl-Gas geleitet, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene, orangefarbene Feststoff dreimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 112 mg (83%)

Schmelzpunkt: 102 °C (Zers.)

C₄₀H₇₂P₂Cl₄Rh₂ (962.6)

Ber. C 49.91 H 7.54 Rh 21.38

Gef. C 49.88 H 7.29 Rh 21.62

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ = 7.01 (m, 6 H, C₆H₃), 4.60 (br, 4 H, CH₂CH₃), 3.05 (br,

4 H, H_β), 2.42 [s, 6 H, C₆H₃(CH₃)₂], 2.15 (br, 4 H, H_α), 1.60 [d, *J*(PH) = 13.2 Hz, 36 H, PCCH₃], 1.14 [t, *J*(HH) = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃].

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 313 K): δ = 7.02 (m, 6 H, C₆H₃), 4.63 [ddq, *J*(HH) = 7.1, *J*(PH) = *J*(RhH) = 2.2 Hz, 4 H, CH₂CH₃], 3.11 (m, 4 H, H_β), 2.45 [s, 6 H, C₆H₃(CH₃)₂], 2.20 (m, 4 H, H_α), 1.63 [d, *J*(PH) = 13.2 Hz, 36 H, PCCH₃], 1.15 [t, *J*(HH) = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃].

¹³C-NMR (75.4 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ = 138.9 [d, *J*(PC) = 12.0 Hz, *i*-C von C₆H₃], 136.7 (s, *o*-C von C₆H₃), 128.8 (s, *m*-C von C₆H₃), 126.5 (s, *p*-C von C₆H₃), 39.4 [d, *J*(PC) = 20.7 Hz, PCCH₃], 31.0 (s, PCCH₃), 26.1 [d, *J*(PC) = 2.6 Hz, C_β], 24.6 [d, *J*(RhC) = 2.9 Hz, CH₂CH₃], 23.7 (br, CH₂CH₃), 21.4 [d, *J*(PC) = 14.9 Hz, C_α], 21.2 [s, C₆H₃(CH₃)₂].

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ = 60.2 [d, *J*(RhP) = 152.6 Hz].

85. Umsetzung von [Rh(μ-Cl)Cl(C₂H₅)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)]₂ (47) mit CO

Eine Lösung von 46 mg (0.05 mmol) [Rh(μ-Cl)Cl(C₂H₅)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)]₂ (47) in 4 ml Dichlormethan wird 1 h unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Dabei erfolgt eine Farbänderung der Lösung von Orangerot nach Hellgelb. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt, daß die Di(carbonyl)-Verbindung *cis*-[RhCl(CO)₂(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)] (44) entstanden ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene, gelbe Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht. Er besteht aus den Carbonylkomplexen *cis*- und *trans*-[Rh(μ-Cl)(CO)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)]₂ (45).

86. Umsetzung von [Rh(μ-Cl)Cl(C₂H₅)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)]₂ (47) mit 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (36a)

Eine Suspension von 52 mg (0.05 mmol) [Rh(μ-Cl)(Cl)(C₂H₅)(2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)]₂ (47) in 2 ml Dichlormethan wird mit einer Lösung von 30 mg (0.11 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂ (36a) versetzt und 2 h gerührt, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff, der sich hauptsächlich aus dem Hydridokomplex [Rh(H)Cl₂(2.6-

$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}]_2$ (**43**) sowie geringen Mengen (<10%) nicht näher identifizierbarer Nebenprodukte zusammensetzt.

87. Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (39**) mit HBF_4 bzw. NH_4PF_6**

a) Eine Lösung von 74 mg (0.18 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) in 4 ml Dichlormethan wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 24 μl (0.18 mmol) einer 1.6 M Lösung von HBF_4 in Ether versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Er besteht aus einem komplexen Produktgemisch, das auch noch **39** enthält. Bei Zugabe eines Überschusses HBF_4 vereinfacht sich die Zusammensetzung des Gemisches nicht, sondern es kommt teilweise zur Zersetzung von **39**. Versuche, die Komponenten des Produktgemisches zu trennen, hatten keinen Erfolg.

b) Eine Lösung von 71 mg (0.17 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) in 4 ml Dichlormethan wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 26 mg (0.17 mmol) NH_4PF_6 versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, daß ein komplexes Produktgemisch entstanden ist. Längere Reaktionszeiten führen nicht zu einer Vereinfachung der Zusammensetzung des Gemisches, sondern zur Zersetzung.

88. Umsetzungen von $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (37**) mit HBF_4 bzw. NH_4PF_6**

a) Eine Lösung von 70 mg (0.07 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ (**37**) in 3 ml CH_2Cl_2 wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 9 μl (0.07 mmol) einer 1.6 M Lösung von HBF_4 in Ether versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag der Lösung von Orangerot nach Rotbraun. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen, daß ein komplexes Produktgemisch entstanden ist. Weitere Zugabe von HBF_4 bzw. längere Reaktionszeiten führen zur vollständigen Zersetzung.

b) Eine Lösung von 66 mg (0.06 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]_2$ (**37**) in 3 ml CH_2Cl_2 wird mit 20 mg (0.13 mmol) NH_4PF_6 versetzt und 12 h gerührt. Man beobachtet eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Orangerot nach Rotbraun. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen, daß ein Produktgemisch entstanden ist, das aus $[(\eta^6\text{-}2\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**52**; ca. 80%) und zwei nicht identifizierbaren Verbindungen (jeweils ca. 10%) besteht. Versuche, die Produkte durch fraktionierende Kristallisation oder Chromatographie voneinander zu trennen, hatten keinen Erfolg.

89. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**)

Zu einer auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 194 mg (0.33 mmol) $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ in 3 ml Aceton wird innerhalb von 15 min eine auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 74 mg (0.33 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**9a**) in 20 ml Aceton getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 ml Aceton gelöst, und es werden 7 ml Ether zugegeben, wobei $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) in Form eines gelben Feststoffs ausfällt. Dieser wird abfiltriert, dreimal mit jeweils 6 ml Ether, zweimal mit jeweils 6 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (94%)

Schmelzpunkt: $182\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (580.4)

Ber. C 45.53 H 6.43 Rh 17.73

Gef. C 45.18 H 6.25 Rh 17.54

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 75\text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.98$ (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 6.89 (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 5.87 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.43 (m, 2 H, =CH von C_8H_{14}), 2.62 - 2.49 (m, 4 H, H_α und H_β), 2.32 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 2.00 (m, 2 H, PCHCH_3), 1.85 - 1.29 (m, 10 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.23 [dd, $J(\text{PH}) = 15.6$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.20 [dd, $J(\text{PH}) = 16.4$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 119.3$ [dd, $J(\text{PC}) = 5.4$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 112.0, 102.0 (jeweils s, *o*- und *m*-C von C_6H_5), 97.7 [d, $J(\text{PC}) = 9.2$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 68.0 [d,

$J(\text{RhC}) = 13.3$ Hz, =CH von C_8H_{14}], 38.6 [d, $J(\text{PC}) = 28.5$ Hz, C_α], 34.3, 32.3, 31.0, 26.3 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{14} und C_β], 25.2 [dd, $J(\text{PC}) = 25.4$, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, PCHCH_3], 18.9, 17.8 (jeweils s, PCHCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.5$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 92.4$ [d, $J(\text{RhP}) = 185.3$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

MS (FAB, 2-Nitrophenyl-octylether): m/z (I_r) = 435 [100, M^+], 325 [54.6, $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{14}$].

90. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**)

Durchführung wie für **48** beschrieben, ausgehend von 340 mg (0.59 mmol) *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ und 138 mg (0.59 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**10a**). Man isoliert $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**) in Form eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 307 mg (88%)

Schmelzpunkt: 187 °C (Zers.)

$\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (594.4)

Ber. C 46.48 H 6.61 Rh 17.31

Gef. C 46.22 H 6.67 Rh 17.06

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 80 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.85$ (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 6.77 (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 5.84 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.18 (m, 2 H, =CH von C_8H_{14}), 2.45 (m, 2 H, H_γ), 2.33 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.96 - 1.83 (m, 4 H, H_α und PCHCH_3), 1.72 - 1.61 (m, 4 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.54 - 1.44 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.42 - 1.30 (m, 6 H, CH_2 von C_8H_{14} und H_β), 1.20 [dd, $J(\text{PH}) = 15.8$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.18 [dd, $J(\text{PH}) = 14.4$, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 111.6$ [s, br, im $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 110.5 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 103.4 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 98.7 [dd, $J(\text{PC}) = 8.6$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 67.1 [d, $J(\text{RhC}) = 13.4$ Hz, =CH von C_8H_{14}], 34.1, 32.3, 26.2 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{14}), 32.1, 25.6 (jeweils s, C_β und C_γ), 25.1 [d,

$J(\text{PC}) = 27.7 \text{ Hz}$, PCHCH_3], 20.2 (s, PCHCH_3), 17.8 [d, $J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$, PCHCH_3], 15.8 [d, $J(\text{PC}) = 27.7 \text{ Hz}$, C_α].

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.4$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6 \text{ Hz}$].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 54.8$ [d, $J(\text{RhP}) = 178.7 \text{ Hz}$, $i\text{Pr}_2\text{P}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6 \text{ Hz}$, PF_6].

91. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**50a**)

Zu einer Lösung von 1.00 g (1.73 mmol) *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ in 3 ml Aceton wird eine Lösung von 474 mg (1.73 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**11a**) in 10 ml Aceton getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf etwa 3 ml eingengt, und es werden 12 ml Ether zugegeben. Dabei fällt $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**50a**) in Form eines gelben Feststoffs aus. Dieser wird abfiltriert, dreimal mit jeweils 7 ml Ether und zweimal mit jeweils 7 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 983 mg (93%)

Schmelzpunkt: 144 °C (Zers.)

$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (608.4)

Ber. C 47.38 H 6.79 Rh 16.91

Gef. C 47.44 H 6.54 Rh 16.86

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 93 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.01$ (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 6.86 (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 5.69 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.91 (m, 2 H, =CH von C_8H_{14}), 2.66 (m, 2 H, $\text{H}_{\alpha\beta}$), 2.55 (m, 2 H, $\text{H}_{\alpha\beta}$), 2.33 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.71 - 1.33 (m, 10 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.31 [d, $J(\text{PH}) = 13.8 \text{ Hz}$, 18 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 118.4$ [dd, $J(\text{PC}) = 4.8$, $J(\text{RhC}) = 3.8 \text{ Hz}$, *i*-C von C_6H_5], 111.6 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 103.6 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9 \text{ Hz}$, *o/m*-C von C_6H_5], 95.0 [dd, $J(\text{PC}) = 9.5$, $J(\text{RhC}) = 1.9 \text{ Hz}$, *p*-C von C_6H_5], 69.2 [d, $J(\text{RhC}) = 13.4 \text{ Hz}$, =CH von C_8H_{14}], 40.1 [d, $J(\text{PC}) = 24.8 \text{ Hz}$, C_α], 37.2 [dd, $J(\text{PC}) = 15.3$, $J(\text{RhC}) = 1.9 \text{ Hz}$, PCCH_3], 34.0, 32.3, 31.2, 26.3 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{14} und C_β), 30.4 [d, $J(\text{PC}) = 2.9 \text{ Hz}$, PCCH_3].

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.0$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6 \text{ Hz}$].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 96.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 189.6$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

92. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**)

Durchführung wie für **50a** beschrieben, ausgehend von 197 mg (0.34 mmol) *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ und 91 mg (0.34 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**12a**). Man isoliert $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**) in Form eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 192 mg (90%)

Schmelzpunkt: 122 °C (Zers.)

$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{OP}_2\text{Rh}$ (624.4)

Ber. C 46.16 H 6.62

Gef. C 46.07 H 6.38

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 102 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.90$ (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 6.79 (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 5.51 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 4.43 (m, 2 H, H_β), 4.01 (m, 2 H, =CH von C_8H_{14}), 2.34 (m, 2 H, CH_2 von C_8H_{14}), 1.76 - 1.36 (m, 12 H, CH_2 von C_8H_{14} und H_α), 1.32 [d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 18 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 129.2$ [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 112.2, 97.6 (jeweils s, *o*- und *m*-C von C_6H_5), 91.9 [dd, $J(\text{PC}) = 8.6$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 69.4 (s, C_β), 66.4 [d, $J(\text{RhC}) = 14.3$ Hz, =CH von C_8H_{14}], 37.8 [dd, $J(\text{PC}) = 16.2$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCCH_3], 33.6, 32.3, 26.3 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{14}), 31.1 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PCCH_3], 15.2 [d, $J(\text{PC}) = 21.9$ Hz, C_α].

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.1$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 47.1$ [d, $J(\text{RhP}) = 185.3$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

93. Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**52**)

Durchführung wie für **50a** beschrieben, ausgehend von 505 mg (0.86 mmol) *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ und 241 mg (0.86 mmol) 2.6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**36a**). Man isoliert $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**52**) in Form eines orangefarbenen Feststoffs.

Ausbeute: 516 mg (94%)

Schmelzpunkt: 58 °C (Zers.)

C₂₆H₄₅F₆P₂Rh (636.5)

Ber. C 49.06 H 7.13

Gef. C 49.50 H 6.91

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 101 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

¹H-NMR (400 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 6.86$ (m, 2 H, *m*-H von C₆H₃), 5.77 (m, 1 H, *p*-H von C₆H₃), 4.03 (m, 2 H, =CH von C₈H₁₄), 2.81 (m, 4 H, H_α und H_β), 2.60 [s, 6 H, C₆H₃(CH₃)₂], 2.34, 1.80 (je m, je 2 H, CH₂ von C₈H₁₄), 1.66 - 1.35 (m, 8 H, CH₂ von C₈H₁₄), 1.36 [d, *J*(PH) = 13.5 Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 120.5$ (s, *o*-C von C₆H₃), 117.9 [dd, *J*(PC) = 5.1, *J*(RhC) = 4.1 Hz, *i*-C von C₆H₃], 112.2 (s, *m*-C von C₆H₃), 91.6 [dd, *J*(PC) = 10.2, *J*(RhC) = 3.1 Hz, *p*-C von C₆H₃], 68.3 [d, *J*(RhC) = 13.2 Hz, =CH von C₈H₁₄], 39.2 [dd, *J*(PC) = 16.3, *J*(RhC) = 2.0 Hz, PCCH₃], 38.7 [d, *J*(PC) = 23.4 Hz, C_α], 33.5, 32.7, 26.6 (jeweils s, CH₂ von C₈H₁₄), 30.5 (s, C_β), 30.2 [d, *J*(PC) = 3.0 Hz, PCCH₃], 19.2 [s, C₆H₃(CH₃)₂].

¹⁹F-NMR (376.6 MHz, D₆-Aceton): $\delta = -72.4$ [d, *J*(PF) = 708.5 Hz].

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 92.7$ [d, *J*(RhP) = 191.8 Hz, *t*Bu₂P], -144.1 [sept, *J*(FP) = 708.5 Hz, PF₆].

94. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**50b**)

Zu einer auf -70 °C gekühlten Lösung von 230 mg (0.24 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 10 ml Ether wird eine auf -20 °C gekühlte Lösung von 134 mg (0.54 mmol) C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂ (**11a**) in 3 ml Ether getropft. Dabei fällt spontan ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und

dreimal mit jeweils 5 ml Ether sowie dreimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 280 mg (94%)

Schmelzpunkt: 117 °C (Zers.)

C₂₄H₄₁F₃O₃PSRh (612.5)

Ber. C 49.02 H 6.75 S 5.23

Gef. C 48.81 H 6.46 S 5.29

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 73 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1242$ und 1031 (O₃S), 1158 (CF₃) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.08$ (m, 2 H, *o*-H von C₆H₅), 6.87 (m, 2 H, *m*-H von C₆H₅), 5.70 (m, 1 H, *p*-H von C₆H₅), 3.90 (m, 2 H, =CH von C₈H₁₄), 2.69 (m, 2 H, H_α), 2.57 (m, 2 H, H_β), 2.33 (m, 2 H, CH₂ von C₈H₁₄), $1.70 - 1.30$ (m, 10 H, CH₂ von C₈H₁₄), 1.32 [d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 121.3$ [q, $J(\text{FC}) = 321.4$ Hz, CF₃], 118.7 [dd, $J(\text{PC}) = 4.8$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von C₆H₅], 111.6 , 103.6 (jeweils s, *o*- und *m*-C von C₆H₅), 95.0 [dd, $J(\text{PC}) = 9.5$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *p*-C von C₆H₅], 69.0 [d, $J(\text{RhC}) = 12.4$ Hz, =CH von C₈H₁₄], 40.1 [d, $J(\text{PC}) = 24.8$ Hz, C_α], 37.2 [d, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz, PCCH₃], 34.0 , 32.3 , 31.2 , 26.2 (jeweils s, CH₂ von C₈H₁₄ und C_β), 30.4 [d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, PCCH₃].

¹⁹F-NMR (376.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -78.7$ (s).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 96.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 189.9$ Hz].

95. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (53)

a) Eine Lösung von 172 mg (0.30 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) in 2 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 77.8 mg (0.35 mmol) C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂ (**9a**) versetzt und 6 h gerührt, wobei ein Farbumschlag von Gelb nach Orangerot erfolgt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der rotbraune Rückstand in 2 ml Aceton gelöst. Die Lösung wird unter Rühren mit 8 ml Ether versetzt, wobei ein orangefarbener Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 189 mg (91%)

b) Durchführung wie unter a) beschrieben, ausgehend von 85 mg (0.15 mmol) *cis*-[Rh(C₈H₁₄)₂(O=CMe₂)₂]PF₆ und 88.9 mg (0.40 mmol) C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂ (**9a**).

Ausbeute: 94 mg (90%)

Schmelzpunkt: 146 °C (Zers.)

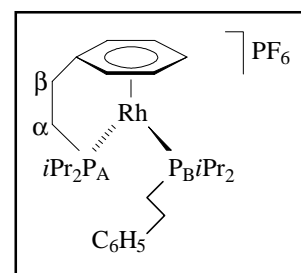
C₂₈H₄₆F₆P₃Rh (692.5)

Ber. C 48.57 H 6.70

Gef. C 48.60 H 6.55

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 73 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): $\delta = 7.30$ (m, 2 H, C₆H₅), 7.21 (m, 1 H, C₆H₅), 7.09 (m, 2 H, C₆H₅), 6.92 - 6.90 (m, 4 H, C₆H₅), 5.69 (m, 1 H, *p*-H von η^6 -C₆H₅), 2.75 (m, 2 H, H_β), 2.52 (m, 2 H, H_α), 2.33 (m, 2 H, H_β), 2.04 - 1.78 (m, 6 H, P_ACHCH₃, P_BCHCH₃ und H_α), 1.24 [dd, $J(\text{PH}) = 16.1$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.21 [dd, $J(\text{PH}) = 14.4$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.14 [dd, $J(\text{PH}) = 16.3$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.13 [dd, $J(\text{PH}) = 15.1$, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 6 H, PCHCH₃].



¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, 368 K): $\delta = 7.29$ (m, 2 H, C₆H₅), 7.23 - 7.17 (m, 3 H, C₆H₅), 7.05 - 6.99 (m, 4 H, C₆H₅), 5.87 (m, 1 H, *p*-H von η^6 -C₆H₅), 2.88 (m, 2 H, H_β), 2.64 (m, 2 H, H_α), 2.40 (m, 2 H, H_β), 2.17 - 1.95 (m, 6 H, P_ACHCH₃, P_BCHCH₃ und H_α), 1.31 [dd, $J(\text{PH}) = 15.8$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.28 [dd, $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.25 [dd, $J(\text{PH}) = 15.9$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.21 [dd, $J(\text{PH}) = 14.7$, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 6 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): $\delta = 141.5$ [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 9.5$ Hz, *i*-C von C₆H₅], 129.1, 127.7, 126.8 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 113.2 [m, im ¹³C{³¹P} d, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, im ¹³C{³¹P_A} dd, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 7.6$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von η^6 -C₆H₅], 103.4, 103.2 [jeweils s, br, im ¹³C{³¹P} d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *o*- und *m*-C von η^6 -C₆H₅], 91.1 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 8.6$ Hz, *p*-C von η^6 -C₆H₅], 40.8 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 27.7$, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 2.9$ Hz, C_{α,A}], 31.3 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 6.7$ Hz, C_{β,B}], 30.6 (s, br, C_{β,A}), 30.0 [m, im ¹³C{³¹P} d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, C_{α,B}], 28.1 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 24.8$ Hz, P_BCHCH₃],

26.5 [dd, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 22.9$, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CHCH}_3$], 20.1 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 3.8$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CHCH}_3$], 19.8 (s, PCHCH_3), 19.2 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 2.9$ Hz, $\text{P}_\text{B}\text{CHCH}_3$], 18.2 (s, PCHCH_3).

^{19}F -NMR (188.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = -73.6$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 83.6$ [dd, $J(\text{RhP}_\text{A}) = 202.7$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 30.5$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_\text{A}$], 48.7 [dd, $J(\text{RhP}_\text{B}) = 202.7$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 30.5$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_\text{B}$], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_3NO_2 , 368 K): $\delta = 84.4$ [dd, $J(\text{RhP}_\text{A}) = 204.9$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 30.5$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_\text{A}$], 49.6 [dd, $J(\text{RhP}_\text{B}) = 204.9$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 30.5$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_\text{B}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 706.3$ Hz, PF_6].

MS (FAB, 2-Nitrophenyl-octylether): m/z (I_r) = 547 [100, M^+].

96. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (54)

a) Durchführung wie für **53** beschrieben, ausgehend von 111 mg (0.19 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**) und 47 mg (0.20 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**10a**). Man isoliert $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**54**) in Form eines orangefarbenen Feststoffs.

Ausbeute: 126 mg (92%)

b) Durchführung wie für **53** beschrieben, ausgehend von 103 mg (0.18 mmol) *cis*- $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_2]\text{PF}_6$ und 90 mg (0.38 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ (**10a**).

Ausbeute: 115 mg (89%)

Schmelzpunkt: 134 °C (Zers.)

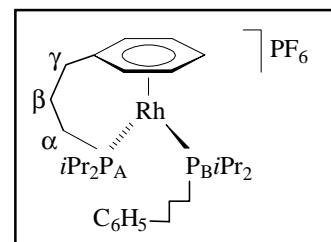
$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}$ (720.5)

Ber. C 50.01 H 6.99

Gef. C 49.56 H 6.86

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_\text{M} = 76 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 7.29$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 7.22 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 7.12 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 6.80 (m, 2 H, *m*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$), 6.71 (m, 2 H, *o*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$), 5.58 (m, 1 H, *p*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$), 2.65 (m, 2 H, $\text{H}_{\gamma,\text{B}}$), 2.31 (m, 2 H, $\text{H}_{\gamma,\text{A}}$), 2.10 - 1.83 (m, 4 H, $\text{P}_\text{A}\text{CHCH}_3$ und $\text{H}_{\alpha,\text{A}}$), 1.72 (m, 2 H, $\text{H}_{\beta,\text{B}}$),



1.54 - 1.38 (m, 4 H, $\text{P}_\text{B}\text{CHCH}_3$ und $\text{H}_{\alpha,\text{B}}$), 1.25 (m, 2 H, $\text{H}_{\beta,\text{A}}$), 1.17 [dd, $J(\text{PH}) = 16.3$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.13 [dd, $J(\text{PH}) = 17.3$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.05 [dd, $J(\text{PH}) = 13.0$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.04 [dd, $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 , 363 K): $\delta = 7.31$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 7.25 - 7.18 (m, 3 H, *o*- und *p*-H von C_6H_5), 6.92 (m, 2 H, *m*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$), 6.85 (m, 2 H, *o*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$), 5.78 (m, 1 H, *p*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$), 2.71 (m, 2 H, $\text{H}_{\gamma,\text{B}}$), 2.37 (m, 2 H, $\text{H}_{\gamma,\text{A}}$), 2.10 (m, 2 H, $\text{P}_\text{A}\text{CHCH}_3$), 1.97 (m, 2 H, $\text{H}_{\alpha,\text{A}}$), 1.87 - 1.69 (m, 4 H, $\text{H}_{\beta,\text{B}}$ und $\text{P}_\text{B}\text{CHCH}_3$), 1.62 (m, 2 H, $\text{H}_{\alpha,\text{B}}$), 1.37 (m, 2 H, $\text{H}_{\beta,\text{A}}$), 1.25 [dd, $J(\text{PH}) = 15.9$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.23 [dd, $J(\text{PH}) = 17.0$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.16 [dd, $J(\text{PH}) = 12.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.15 [dd, $J(\text{PH}) = 13.8$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 140.6$ (s, *i*-C von C_6H_5), 129.0, 128.7, 126.8 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 104.7, 103.3 [jeweils s br, im $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *o*- und *m*-C von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$], 104.6 (m, *i*-C von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$), 90.5 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 12.6$ Hz, *p*-C von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$], 37.1 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 9.5$ Hz, $\text{C}_{\gamma,\text{B}}$], 33.1 (s, $\text{C}_{\gamma,\text{A}}$), 28.8 [d, $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 25.8$ Hz, $\text{P}_\text{B}\text{CHCH}_3$], 27.9 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 24.8$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CHCH}_3$], 26.2 [m, im $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, $\text{C}_{\beta,\text{B}}$], 24.8 [m, im $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, $\text{C}_{\alpha,\text{B}}$], 24.3 (s, $\text{C}_{\beta,\text{A}}$), 23.0 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 4.8$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CHCH}_3$], 19.1, 19.0 (jeweils s, $\text{P}_\text{B}\text{CHCH}_3$), 18.2 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 5.7$ Hz, $\text{P}_\text{A}\text{CHCH}_3$], 14.0 [d, $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 24.8$ Hz, $\text{C}_{\alpha,\text{A}}$].

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = -73.7$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 51.6$ [dd, $J(\text{RhP}_\text{A}) = 200.5$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 32.7$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_\text{A}$], 46.6 [dd, $J(\text{RhP}_\text{B}) = 207.1$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 32.7$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_\text{B}$], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_3NO_2 , 363 K): $\delta = 51.6$ [dd, $J(\text{RhP}_\text{A}) = 200.5$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 32.7$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_\text{A}$], 47.3 [dd, $J(\text{RhP}_\text{B}) = 207.1$, $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}) = 32.7$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}_\text{B}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 706.3$ Hz, PF_6].

97. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (50a**) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**11a**)**

Eine Lösung von 54 mg (0.09 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**50a**) in 2 ml CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von 222 mg (0.89 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**11a**) in 2 ml CH_2Cl_2 versetzt und 12 h gerührt. Man beobachtet eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Gelb nach Rotbraun. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß sie noch die Edukte **50a** und **11a** enthält und eine neue Verbindung entstanden ist, deren Anteil ca. 40% beträgt. Längere Reaktionszeiten, weitere Zugabe von Phosphan oder Erhitzen auf 50 °C für 24 h führen zu keinem höheren Umsatz. Die Trennung des Produkts von den Ausgangsmaterialien durch Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

98. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (52**) mit $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**)**

Eine Lösung von 78 mg (0.12 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**52**) in 2 ml Aceton wird mit einer Lösung von 341 mg (1.23 mmol) $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$ (**36a**) in 2 ml Aceton versetzt und 3 d auf 60 °C erhitzt. Man beobachtet eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Orangerot nach Rotbraun. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß sie noch die Edukte **52** und **36a** enthält und eine neue Verbindung entstanden ist, deren Anteil ca. 50% beträgt. Längere Reaktionszeiten sowie weitere Zugabe von Phosphan führen zu keinem höheren Umsatz. Die Trennung des Produkts von den Ausgangsmaterialien durch Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**55**):

^{31}P -NMR (81.0 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 144.4$ [dd, $J(\text{RhP}_A) = 234.0$, $J(\text{P}_A\text{P}_B) = 21.6$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}_A$], 93.3 [dd, $J(\text{RhP}_B) = 211.1$, $J(\text{P}_A\text{P}_B) = 21.6$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}_B$], -144.7 [sept, $J(\text{FP}) = 707.0$ Hz, PF_6].

99. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**56**)

Eine Lösung von 197 mg (0.34 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) in 3 ml Dichlormethan wird unter Ethenatmosphäre (1 bar) auf 75°C erhitzt und 1.5 h gerührt. Anschließend wird das Ölbad entfernt, und ohne abzukühlen werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Diese Synthesesequenz wird noch viermal wiederholt. Der dann erhaltene Feststoff wird in 4 ml Aceton gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat auf etwa 2 ml im Vakuum eingengt. Nach Zugabe von 10 ml Ether fällt ein hellgelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 156 mg (92%)

Schmelzpunkt: 104 °C (Zers.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (498.2)

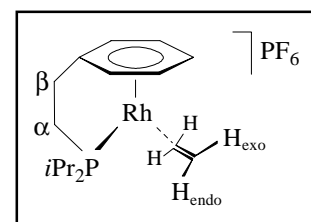
Ber. C 38.57 H 5.46

Gef. C 38.22 H 4.97

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 81 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 7.12$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 7.02 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 5.58 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 2.94 (s, br, 4 H, $=\text{CH}_2$), 2.68 - 2.56 (m, 4 H, H_α und H_β), 1.96 (m, 2 H, PCHCH_3), 1.21 [dd, $J(\text{PH}) = 15.8$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.15 [dd, $J(\text{PH}) = 17.0$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 220 K): $\delta = 7.07$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.93 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 5.52 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.16 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{exo}}$), 2.64 - 2.39 (m, 6 H, H_α , H_β und $=\text{CH}_{2,\text{endo}}$), 1.89 (m, 2 H, PCHCH_3), 1.10 [dd, $J(\text{PH}) = 15.7$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.04 [dd, $J(\text{PH}) = 16.9$, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 6 H, PCHCH_3].



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 122.0$ [dd, $J(\text{RhC}) = 4.8$, $J(\text{PC}) = 4.7$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 108.9 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 102.8 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 95.4 [dd, $J(\text{PC}) = 10.5$, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 41.8 [dd, $J(\text{RhC}) = 13.4$, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, $=\text{CH}_2$], 40.1 [d, $J(\text{PC}) = 27.7$ Hz, C_α], 31.3 (s, C_β), 24.9 [dd, $J(\text{PC}) = 25.7$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCHCH_3], 18.7, 17.6 (jeweils s, PCHCH_3).

^{19}F -NMR (188.3 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = -73.4$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 93.7$ [d, $J(\text{RhP}) = 178.7$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

100. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**57**)

Durchführung wie für **56** beschrieben und einer Reaktionstemperatur von $85\text{ }^\circ\text{C}$, ausgehend von 143 mg (0.24 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**). Man isoliert $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**57**) in Form eines hellgelben Feststoffs.

Ausbeute: 97 mg (79%)

Schmelzpunkt: $180\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (512.3)

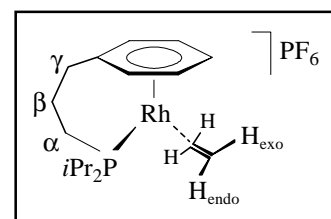
Ber. C 39.86 H 5.71

Gef. C 39.58 H 5.43

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 73\text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 7.05$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.90 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 5.45 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.28 (s, br, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{exo}}$), 2.52 (m, 2 H, H_γ), 2.45 (s, br, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{endo}}$), $2.01 - 1.76$ (m, 4 H, H_α und PCHCH_3), 1.32 (m, 2 H, H_β), 1.15 [dd, $J(\text{PH}) = 14.6$, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.13 [dd, $J(\text{PH}) = 16.2$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 7.01$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.84 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 5.44 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.21 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{exo}}$), 2.46 (m, 2 H, H_γ), 2.33 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{endo}}$), $1.94 - 1.68$ (m, 4 H, H_α und PCHCH_3), 1.25 (m, 2 H, H_β), 1.08 [dd, $J(\text{PH}) = 14.9$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.06 [dd, $J(\text{PH}) = 16.4$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 6 H, PCHCH_3].



^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 112.3$ [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 108.7 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 104.3 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 96.3 [dd, $J(\text{PC}) = 10.5$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 39.9 [dd, $J(\text{RhC}) = 13.3$, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, $=\text{CH}_2$], 31.9 , 26.2 (jeweils s, C_β und C_γ), 25.0 [d, $J(\text{PC}) = 27.7$ Hz, PCHCH_3], 19.7 , 17.6 (jeweils s, PCHCH_3), 15.4 [d, $J(\text{PC}) = 27.6$ Hz, C_α].

^{19}F -NMR (376.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = -73.0$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 56.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 172.2$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

101. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**58**)

Durchführung wie für **56** beschrieben, ausgehend von 245 mg (0.40 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**50a**). Man isoliert $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**58**) in Form eines orangefarbenen Feststoffs.

Ausbeute: 181 mg (86%)

Schmelzpunkt: 178 °C (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (526.3)

Ber. C 41.08 H 5.94 Rh 19.55

Gef. C 40.99 H 5.92 Rh 19.29

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 119 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

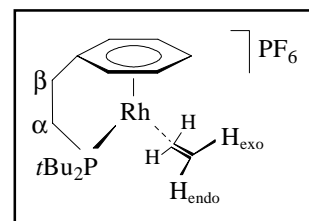
^1H -NMR (200 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.47 - 7.30$ (m, 4 H, *o*- und *m*-H von C_6H_5), 5.52 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.22 (s, br, 4 H, $=\text{CH}_2$), 2.99 - 2.63 (m, 4 H, H_α und H_β), 1.31 [d, $J(\text{PH}) = 13.9$ Hz, 18 H, PCCH_3].

^{13}C -NMR (50.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 123.1$ [dd, $J(\text{PC}) = J(\text{RhC}) = 4.6$ Hz, *i*-C], 109.5 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 105.2 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz,

o/m-C von C_6H_5], 93.5 [dd, $J(\text{PC}) = 11.1$, $J(\text{RhC}) = 2.8$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 42.2 [d, $J(\text{RhC}) = 13.9$ Hz, $=\text{CH}_2$], 41.0 [d, $J(\text{PC}) = 25.0$ Hz, C_α], 37.1 [dd, $J(\text{PC}) = 16.7$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCCH_3], 31.8 (s, C_β), 30.1 (s, PCCH_3).

^{19}F -NMR (188.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -71.2$ [d, $J(\text{PF}) = 707.0$ Hz].

^{31}P -NMR (81.0 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 98.7$ [d, $J(\text{RhP}) = 183.1$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 707.0$ Hz, PF_6].



102. Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (59**)**

Durchführung wie für **56** beschrieben, ausgehend von 202 mg (0.32 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**52**). Man isoliert $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**59**) in Form eines orangefarbenen Feststoffs.

Ausbeute: 156 mg (88%)

Schmelzpunkt: 175 °C (Zers.)

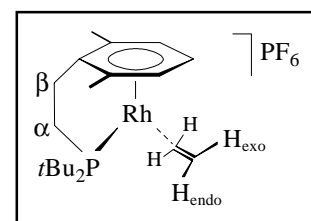
$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (554.3)

Ber. C 43.33 H 6.36

Gef. C 42.86 H 6.05

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 92 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.08$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_3), 5.16 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_3), 3.25 (s, br, 4 H, = CH_2), 2.90 - 2.84 (m, 4 H, H_α und H_β), 2.63 [s, 6 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.30 [d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 18 H, PCCH_3].



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 121.6$ [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz,

o-C von C_6H_3], 120.5 [dd, $J(\text{RhC}) = 4.8$, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 109.1 (s, *m*-C von C_6H_3), 89.4 [dd, $J(\text{PC}) = 11.0$, $J(\text{RhC}) = 3.3$ Hz, *p*-C von C_6H_3], 42.4 [d, $J(\text{RhC}) = 14.3$ Hz, = CH_2], 39.1 [d, $J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, C_α], 38.7 [dd, $J(\text{PC}) = 17.2$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCCH_3], 30.3 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PCCH_3], 27.0 (s, C_β), 19.1 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -72.3$ [d, $J(\text{PF}) = 708.4$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 96.0$ [d, $J(\text{RhP}) = 185.3$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$], -144.1 [sept, $J(\text{FP}) = 708.4$ Hz, PF_6].

103. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)]\text{PF}_6$ (60**)**

Eine Lösung von 103 mg (0.18 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) und 33.2 mg (0.36 mmol) Maleinsäureanhydrid in 3 ml Dichlormethan wird 1 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 9 ml Ether zugegeben, wobei ein gelber Feststoff ausfällt, der abfiltriert, mit 6 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Diese

Synthesesequenz wird noch zweimal wiederholt. Der dann erhaltene hellgelbe Feststoff wird zweimal mit jeweils 4 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 4 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 85 mg (83%)

Schmelzpunkt: 186 °C (Zers.)

$C_{18}H_{25}F_6O_3P_2Rh$ (568.2)

Ber. C 38.05 H 4.43

Gef. C 37.91 H 4.63

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 74 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

1H -NMR (400 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.64$ (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 7.36 (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 5.80 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 4.24 [dd, $J(PH) = 4.1$, $J(RhH) = 2.6$ Hz, 2 H, =CH von $C_4H_2O_3$], 3.19 (m, 2 H, H_α), 2.98 (m, 2 H, H_β), 2.44 (m, 2 H, PCHCH₃), 1.36 [dd, $J(PH) = 16.4$, $J(HH) = 6.8$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.32 [dd, $J(PH) = 17.2$, $J(HH) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH₃].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 172.2$ (s, C=O von $C_4H_2O_3$), 130.6 [dd, $J(PC) = 5.7$, $J(RhC) = 4.8$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 115.3 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 106.9 [d, $J(PC) = 8.6$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 102.8 [d, $J(RhC) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 46.2 [dd, $J(RhC) = 15.3$, $J(PC) = 2.9$ Hz, =CH von $C_4H_2O_3$], 39.9 [d, $J(PC) = 29.6$ Hz, C_α], 31.7 (s, C_β), 26.1 [d, $J(PC) = 25.8$ Hz, PCHCH₃], 19.0 (s, PCHCH₃), 17.7 [d, $J(PC) = 1.9$ Hz, PCHCH₃].

^{19}F -NMR (188.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -71.4$ [d, $J(PF) = 708.4$ Hz].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 102.5$ [d, $J(RhP) = 150.4$ Hz, *iPr*₂P], -144.2 [sept, $J(FP) = 708.4$ Hz, PF₆].

104. Darstellung von $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)Rh(SbiPr_3)]PF_6$ (61)

Eine Lösung von 150 mg (0.26 mmol) $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)Rh(C_8H_{14})]PF_6$ (48) in 3 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 107 μ l (0.52 mmol) $SbiPr_3$ versetzt und 8 h gerührt, wobei eine Farbänderung von Gelb nach Rot erfolgt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der ölige Rückstand zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und in 3 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 7 ml Ether fällt ein hellroter Feststoff aus, der

abfiltriert, mit 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 152 mg (81%)

Schmelzpunkt: 114 °C (Zers.)

$C_{23}H_{44}F_6P_2RhSb$ (721.2)

Ber. C 38.31 H 6.15

Gef. C 38.19 H 6.39

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 71 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.88$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.81 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 5.74 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 2.58 (m, 2 H, H_α), 2.39 (m, 2 H, H_β), 2.15 [sept, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 3 H, $SbCHCH_3$], 1.81 (m, 2 H, $PCHCH_3$), 1.30 [d, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 18 H, $SbCHCH_3$], 1.16 [dd, $J(\text{PH}) = 15.0$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, $PCHCH_3$], 1.14 [dd, $J(\text{PH}) = 17.3$, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 6 H, $PCHCH_3$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 110.8$ [dd, $J(\text{PC}) = 5.4$, $J(\text{RhC}) = 4.8$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 101.6 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 100.5 [d, $J(\text{RhC}) = 3.1$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 88.4 [dd, $J(\text{PC}) = 9.2$, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 39.9 [d, $J(\text{PC}) = 26.5$ Hz, C_α], 31.0 (s, C_β), 27.2 [dd, $J(\text{PC}) = 26.4$, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, $PCHCH_3$], 21.6 (s, $SbCHCH_3$), 21.0 [d, $J(\text{RhC}) = 3.0$ Hz, $PCHCH_3$], 20.3 [d, $J(\text{PC}) = 4.1$ Hz, $PCHCH_3$], 18.2 (s, $SbCHCH_3$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.3$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 99.8$ [d, $J(\text{RhP}) = 180.9$ Hz, *iPr*₂P], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

105. Darstellung von $[(\eta^6\text{-}C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2\text{-}\kappa\text{-}P)Rh(SbiPr_3)]PF_6$ (62a)

Eine Lösung von 103 mg (0.17 mmol) $[(\eta^6\text{-}C_6H_5CH_2CH_2PtBu_2\text{-}\kappa\text{-}P)Rh(C_8H_{14})]PF_6$ (50a) in 3 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 282 μl (1.36 mmol) $SbiPr_3$ versetzt und 8 h gerührt, wobei eine Farbänderung der Reaktionslösung von Gelb nach Rotbraun erfolgt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der ölige Rückstand zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und in 3 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Ether

fällt ein hellbrauner Feststoff aus, der abfiltriert, mit 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 107 mg (84%)

Schmelzpunkt: 123 °C (Zers.)

C₂₅H₄₈F₆P₂RhSb (749.3)

Ber. C 40.08 H 6.46 Rh 13.74

Gef. C 39.67 H 6.19 Rh 13.91

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 69 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.91 - 6.78$ (m, 4 H, *o*- und *m*-H von C₆H₅), 5.58 (m, 1 H, *p*-H von C₆H₅), 2.64 (m, 2 H, H _{α}), 2.42 (m, 2 H, H _{β}), 2.21 [sept, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 3 H, SbCHCH₃], 1.34 [d, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 18 H, SbCHCH₃], 1.25 [d, $J(\text{PH}) = 14.3$ Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (50.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 109.2$ [dd, $J(\text{PC}) = 5.2$, $J(\text{RhC}) = 4.5$ Hz, *i*-C von C₆H₅], 101.6 (s, br, *o/m*-C von C₆H₅), 101.4 [d, $J(\text{RhC}) = 3.2$ Hz, *o/m*-C von C₆H₅], 86.4 [dd, $J(\text{PC}) = 9.7$, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, *p*-C von C₆H₅], 40.1 [d, $J(\text{PC}) = 24.7$ Hz, C _{α}], 34.7 [dd, $J(\text{PC}) = 17.5$, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, PCCH₃], 31.5 (s, C _{β}), 29.9 [d, $J(\text{PC}) = 4.6$ Hz, PCCH₃], 22.3 [d, $J(\text{RhC}) = 3.2$ Hz, SbCHCH₃], 21.6 (s, SbCHCH₃).

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -73.6$ [d, $J(\text{PF}) = 711.3$ Hz].

³¹P-NMR (81.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 116.9$ [d, $J(\text{RhP}) = 188.2$ Hz, *t*Bu₂P], -144.0 [sept, $J(\text{FP}) = 711.3$ Hz, PF₆].

106. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**62b**)

Durchführung wie für **62a** beschrieben, ausgehend von 102 mg (0.17 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**50b**) und 276 μl (1.33 mol) SbiPr₃. Man isoliert $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{SbiPr}_3)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**62b**) in Form eines hellbraunen Feststoffs.

Ausbeute: 106 mg (83%)

Schmelzpunkt: 118 °C (Zers.)

C₂₆H₄₈F₃O₃PSRhSb (753.4)

Ber. C 41.45 H 6.42 S 4.26

Gef. C 41.29 H 6.52 S 4.30

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 64 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 1240$ und 1032 (O₃S), 1155 (CF₃) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.88 - 6.75$ (m, 4 H, *o*- und *m*-H von C₆H₅), 5.59 (m, 1 H, *p*-H von C₆H₅), 2.67 (m, 2 H, H_α), 2.43 (m, 2 H, H_β), 2.21 [sept, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 3 H, SbCHCH₃], 1.34 [d, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 18 H, SbCHCH₃], 1.25 [d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 124.2$ [q, $J(\text{FC}) = 321.4$ Hz, CF₃], 109.3 [dd, $J(\text{PC}) = 5.7$, $J(\text{RhC}) = 4.8$ Hz, *i*-C von C₆H₅], 101.6 (s, br, *o/m*-C von C₆H₅), 101.6 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von C₆H₅], 86.5 [dd, $J(\text{PC}) = 9.5$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *p*-C von C₆H₅], 40.2 [d, $J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, C_α], 34.6 [dd, $J(\text{PC}) = 17.2$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCCH₃], 31.5 (s, C_β), 29.3 [d, $J(\text{PC}) = 4.8$ Hz, PCCH₃], 22.3 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, SbCHCH₃], 21.6 (s, SbCHCH₃).

¹⁹F-NMR (376.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -78.7$ (s).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 116.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 188.2$ Hz].

107. Darstellung von [(η⁶-C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(S*b*iPr₃)]PF₆ (**63**)

Eine Lösung von 97 mg (0.16 mmol) [(η⁶-C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)Rh(C₈H₁₄)]PF₆ (**51**) in 3 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 39 µl (0.19 mmol) S*b*iPr₃ versetzt und 10 min gerührt, wobei eine Farbänderung der Reaktionslösung von Gelb nach Grüngelb erfolgt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der ölige Rückstand in 3 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Ether fällt ein grüngelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 105 mg (86%)

Schmelzpunkt: 117 °C (Zers.)

C₂₅H₄₈F₆OP₂RhS*b* (765.3)

Ber. C 39.24 H 6.32

Gef. C 38.72 H 6.23

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 76 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.90$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.79 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 5.41 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 4.38 (m, 2 H, H_β), 2.33 [sept, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 3 H, SbCHCH_3], 1.47 (m, 2 H, H_α), 1.38 [d, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 18 H, SbCHCH_3], 1.21 [d, $J(\text{PH}) = 14.1$ Hz, 18 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 119.7$ [d, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 102.3 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 95.4 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 82.8 [dd, $J(\text{PC}) = 9.5$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 69.2 (s, C_β), 34.8 [d, $J(\text{PC}) = 19.1$ Hz, PCCH_3], 29.8 [d, $J(\text{PC}) = 4.8$ Hz, PCCH_3], 23.7 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, SbCHCH_3], 21.8 (s, SbCHCH_3), 14.0 [d, $J(\text{PC}) = 21.9$ Hz, C_α].

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.2$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 68.7$ [d, $J(\text{RhP}) = 189.6$ Hz, *t* Bu_2P], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

108. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) mit Phenylacetylen

Eine Lösung von 56 mg (0.10 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) in 2 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 1 ml (9.11 mmol) Phenylacetylen versetzt. Dabei fällt spontan Polyphenylacetylen in Form eines orangefarbenen Feststoffs aus, der von der gelben Lösung abgetrennt.^[87] Zu der Lösung werden 6 ml Ether gegeben, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit 4 ml Ether sowie mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR-Daten $\{^1\text{H-NMR: } \delta = 5.50$ [d, $J(\text{RhH}) = 3.7$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$]; $^{31}\text{P-NMR: } \delta = 103.3$ [d, $J(\text{RhP}) = 178.0$ Hz, $\text{P}i\text{Pr}_2\}$ des Feststoffs deuten darauf hin, daß es sich hierbei neben Polyphenylacetylen um den Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ handelt. Eine weitere Reinigung des metallorganischen Produkts durch fraktionierende Kristallisation war nicht möglich.

109. Umsetzungen der Verbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (48**, **49**, **50a** und **51**) mit 3.3-Dimethyl-1-butin bzw. mit Propiolsäureethylester**

Lösungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**, **49**, **50a** und **51**) in 2 ml Dichlormethan werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit äquimolaren Mengen bzw. mit einem Überschuss an Alkin versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Man beobachtet jeweils eine Farbänderung der Lösung. Anschließende ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen zeigen, daß komplexe Produktgemische entstanden sind. Längere Reaktionszeiten bzw. Erhitzen über mehrere Stunden führen nicht zu einer Vereinfachung der Produktgemische. Eine Trennung der Komponenten der Gemische durch Kristallisation oder Chromatographie gelang nicht.

a) Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) mit 3.3-Dimethyl-1-butin: keine Reaktion bei äquimolarer Umsetzung; bei Zugabe eines Überschusses erfolgt eine Farbänderung von Gelb nach Orangerot, und es entsteht ein Produktgemisch; Reaktionszeit 48 h.

b) Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**50a**) mit 3.3-Dimethyl-1-butin: keine Reaktion bei äquimolarer Umsetzung; bei Zugabe eines Überschusses erfolgt eine Farbänderung von Gelb nach Orangerot, und man erhält ein Produktgemisch; Reaktionszeit 96 h.

c) Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**) mit 3.3-Dimethyl-1-butin: bei äquimolarer Umsetzung erfolgt eine Farbänderung von Gelb nach Orangerot; die Reaktionslösung enthält neben **51** vermutlich den Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{C}t\text{Bu})]\text{PF}_6$ [ca. 30%; $\delta_{\text{P}} = 62.2$, $J(\text{RhP}) = 165.3\text{ Hz}$] und eine weitere nicht identifizierbare Verbindung; bei Zugabe eines Überschusses kommt es zur vollständigen Zersetzung.

d) Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**49**) mit Propiolsäureethylester: keine Reaktion bei äquimolarer Umsetzung; bei Zugabe eines Überschusses erfolgt innerhalb von 3 d eine allmähliche Farbänderung von Gelb nach Orangerot; die Reaktionslösung enthält neben **49** vermutlich den Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ [ca. 15%; $\delta_{\text{P}} = 54.7$, $J(\text{RhP}) = 186.7\text{ Hz}$] und freies Phosphan; längere Reaktionszeiten bzw. das Erhitzen auf $35\text{ }^\circ\text{C}$ führen zur Zersetzung.

e) Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**51**) mit Propiolsäureethylester: bei äquimolarer Umsetzung erfolgt eine Farbänderung von Gelb nach Rot; die Reaktionslösung enthält neben **51** eine nicht identifizierbare Verbindung; bei Zugabe eines Überschusses kommt es zur vollständigen Zersetzung.

110. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ (**64**)

Eine Lösung von 126 mg (0.22 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) in 3 ml Dichlormethan wird bei -20°C mit 111 μl (1.10 mmol) Propiolsäureethylester versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt, wobei eine allmähliche Farbänderung von Gelb nach Rot erfolgt. Nach Zugabe von 7 ml Ether fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 102 mg (83%)

Schmelzpunkt: 125°C (Zers.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (568.3)

Ber. C 40.16 H 5.14

Gef. C 39.85 H 4.88

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 63 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (CD_2Cl_2): $\nu = 3079$ ($\equiv\text{CH}$), 1808 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 7.37$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 7.13, 7.03 (jeweils m, jeweils 1 H, *o*-H von C_6H_5), 5.97 [d, $J(\text{RhH}) = 3.5$ Hz, 1 H, $\equiv\text{CH}$], 5.86 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 4.30 [dq, $J(\text{HH}) = 7.0$, $J(\text{PH}) = 2.6$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3], 2.83 - 2.71 (m, 4 H, H_α und H_β), 1.92 (m, 2 H, PCHCH_3), 1.36 [t, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3], 1.22 (m, 6 H, PCHCH_3), 1.13 [dd, $J(\text{PH}) = 17.0$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 158.6$ [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, $\text{C}=\text{O}$], 125.4 [dd, $J(\text{PC}) = 5.7$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 113.2, 112.3 (jeweils s, *o/m*-C von C_6H_5), 101.8 [d, $J(\text{PC}) = 11.5$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 100.8, 99.7 [jeweils d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 82.0 [dd, $J(\text{RhC}) = 15.3$, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$], 73.5 [dd, $J(\text{RhC}) = 17.2$, $J(\text{PC}) = 4.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$], 62.4 (s, OCH_2CH_3), 37.6 [d, $J(\text{PC}) = 28.6$ Hz, C_α], 31.3 (s, C_β), 24.8 [d, $J(\text{PC}) = 26.7$ Hz, PCHCH_3], 24.7 [d, $J(\text{PC}) = 27.7$ Hz, PCHCH_3], 17.5, 17.3, 17.1, 17.0 (jeweils s, PCHCH_3), 13.8 (s, OCH_2CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = -72.7$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 95.9$ [d, $J(\text{RhP}) = 170.0$ Hz, *iPr*₂P], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

111. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})\text{PF}_6$ (65**)**

Durchführung wie für **64** beschrieben, ausgehend von 110 mg (0.18 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})\text{PF}_6$ (**50a**) und 92 μl (0.90 mmol) Propiolsäureethylester. Man isoliert $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})\text{PF}_6$ (**65**) in Form eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 98 mg (91%)

Schmelzpunkt: 136 °C (Zers.)

 $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (596.3)

Ber. C 42.30 H 5.58

Gef. C 42.48 H 5.26

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 81 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ **IR** (CH_2Cl_2): $\nu = 3042$ ($\equiv\text{CH}$), 1811 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 7.41, 7.30$ (jeweils m, jeweils 1 H, *m*-H von C_6H_5), 7.13, 7.03 (jeweils m, jeweils 1 H, *o*-H von C_6H_5), 6.07 [d, $J(\text{RhH}) = 3.5$ Hz, 1 H, $\equiv\text{CH}$], 5.61 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 4.30 [dq, $J(\text{HH}) = 7.0$, $J(\text{PH}) = 1.6$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3], 2.88 - 2.70 (m, 4 H, H_α und H_β), 1.35 [t, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3], 1.26, 1.23 [jeweils d, $J(\text{PH}) = 14.6$ Hz, jeweils 9 H, PCCH_3]. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): $\delta = 158.8$ [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, $\text{C}=\text{O}$], 125.9 [dd, $J(\text{PC}) = 5.7$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 113.5 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 112.7 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 103.2, 102.1 [jeweils d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 100.7 [d, $J(\text{PC}) = 11.4$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 81.1 [dd, $J(\text{RhC}) = 15.3$, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$], 72.5 [dd, $J(\text{RhC}) = 17.2$, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CH}$], 62.9 (s, OCH_2CH_3), 39.9 [d, $J(\text{PC}) = 25.8$ Hz, C_α], 37.2 [d, $J(\text{PC}) = 17.2$ Hz, PCCH_3], 37.1 [d, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz, PCCH_3], 32.2 (s, C_β), 29.5 [d, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, PCCH_3], 29.3 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PCCH_3], 14.3 (s, OCH_2CH_3). **$^{19}\text{F-NMR}$** (376.6 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = -72.8$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz]. **$^{31}\text{P-NMR}$** (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): $\delta = 109.5$ [d, $J(\text{RhP}) = 176.6$ Hz, *t* Bu_2P], -144.3 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

112. Versuche zur Isomerisierung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ [R = *i*Pr (64), *t*Bu (65)]

a) Lösungen von 45 mg (0.08 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ (64) bzw. 53 mg (0.09 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ (65) in 2 ml Dichlormethan werden 1 h auf ca. 60°C erhitzt. Dabei beobachtet man jeweils eine Farbänderung von Gelb nach Orangerot. Das anschließend aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, daß in beiden Fällen ein komplexes Produktgemisch entstanden ist. Bei weiterem Erhitzen beobachtet man eine erneute Farbvertiefung nach Rot. Es kommt jedoch nicht zur Bildung eines einheitlichen Produkts, sondern es findet eine allmähliche Zersetzung statt.

b) Lösungen von 37 mg (0.07) mmol $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ (64) bzw. 42 mg (0.07 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})]\text{PF}_6$ (65) in 2 ml Dichlormethan werden 1 h bestrahlt. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum findet dabei keine Reaktion statt.

113. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (56) mit Wasserstoff - Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (66)

a) Eine Lösung von 102 mg (0.20 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (56) in 5 ml Aceton wird 12 h unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Dabei beobachtet man eine Farbänderung der Lösung von Gelb nach Hellbraun. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung $\{\delta_p = 80.8$ [d, $J(\text{RhP}) = 162.8$ Hz] $\}$ zeigt, daß ausschließlich der Komplex $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (66) entstanden ist. Versuche, 66 durch Fällung mit unpolaren Solventien wie Pentan oder Ether zu isolieren, führten zur vollständigen Zersetzung.

b) Wie unter a) beschrieben wird eine Lösung von 45 mg (0.09 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (56) in 0.5 ml D_6 -Aceton mit Wasserstoff umgesetzt. Die NMR- und IR-Spektren der Lösung zeigen, daß als metallorganisches Produkt allein der Solvens-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{O}=\text{C}(\text{CD}_3)_2\}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (66) entstanden ist.

Spektroskopische Daten von $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{O}=\text{C}(\text{CD}_3)_2\}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**66**):

IR (Aceton): $\nu = 2125$ (br) cm^{-1} (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.34 - 7.11$ (m, 5 H, C_6H_5), 2.90 (m, 2 H, H_β), 2.28 - 1.97 (m, 4 H, PCHCH_3 und H_α), 1.18 [dd, $J(\text{PH}) = 15.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.16 [dd, $J(\text{PH}) = 14.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH_3], -23.0 [dd, $J(\text{RhH}) = J(\text{PH}) = 28.6$ Hz, 2 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 210.4$ (br, C=O), 143.1 [d, $J(\text{PC}) = 13.0$ Hz, i -C von C_6H_5], 129.3, 128.7, 126.9 (jeweils s, o -, m - und p -C von C_6H_5), 31.7 (s, C_β), 26.7 [d, $J(\text{PC}) = 25.9$ Hz, C_α], 25.8 [dd, $J(\text{PC}) = 33.3$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCHCH_3], 18.9, 18.7 (jeweils s, PCHCH_3); das Signal der CD_3 -Gruppe konnte nicht beobachtet werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -71.4$ [d, $J(\text{PF}) = 707.0$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 80.8$ [d, $J(\text{RhP}) = 162.8$ Hz, $i\text{Pr}_2\text{P}$], -142.7 [sept, $J(\text{FP}) = 707.0$ Hz, PF_6].

114. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**68**)

Eine Lösung von 125 mg (0.24 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**58**) in 6 ml Aceton wird 12 h unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Dabei erfolgt eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Orangerot nach Gelbbraun. Die Lösung wird im Vakuum auf etwa 2 ml eingengt und mit 12 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein hellbrauner Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 100 mg (83%)

Schmelzpunkt: 55 °C (Zers.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (500.3)

Ber. C 38.42 H 5.84

Gef. C 37.99 H 5.47

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 88 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 2111$ und 2073 cm^{-1} (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.15$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.87 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 6.42 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.16 - 2.81 (m, 4 H, H_α und H_β), 1.26 [d, $J(\text{PH}) = 14.8$ Hz, 18 H, PCCH_3], -12.15 [dd, $J(\text{RhH}) = 26.6$, $J(\text{PH}) = 19.7$ Hz, 2 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 136.2$ [dd, $J(\text{PC}) = 6.5$, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 110.7, 105.8 (jeweils s, *o*- und *m*-C von C_6H_5), 96.9 [d, $J(\text{PC}) = 7.8$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 41.8 [d, $J(\text{PC}) = 22.7$ Hz, C_α], 36.5 [dd, $J(\text{PC}) = 23.4$, $J(\text{RhC}) = 2.0$ Hz, PCCH_3], 32.5 (s, C_β), 29.1 [d, $J(\text{PC}) = 3.3$ Hz, PCCH_3].

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.3$ [d, $J(\text{PF}) = 712.1$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 133.1$ [d, $J(\text{RhP}) = 155.1$ Hz, *t* Bu_2P], -143.9 [sept, $J(\text{FP}) = 712.1$ Hz, PF_6].

115. Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{O}=\text{C}(\text{CD}_3)_2\}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (67)

Eine Lösung von 39 mg (0.07 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**58**) in 0.5 ml D_6 -Aceton wird 12 h unter Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gerührt, wobei eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Orangerot nach Gelbbraun erfolgt. Anschließend wird die Lösung NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.

$\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (674.5)

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_{\text{M}} = 120 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (Aceton): $\nu = 2143$ (br) cm^{-1} (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_6 -Aceton, 293 K): $\delta = 7.40 - 6.95$ (m, 5 H, C_6H_5), 3.07 (m, 2 H, H_β), 2.51 (s, br, 2 H, H_α), 1.32 [d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 18 H, PCCH_3], -23.24 (s, br, 2 H, RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_6 -Aceton, 263 K): $\delta = 7.32 - 7.16$ (m, 5 H, C_6H_5), 3.05 (m, 2 H, H_β), 2.19 (m, 2 H, H_α), 1.29 [d, $J(\text{PH}) = 13.7$ Hz, 18 H, PCCH_3], -23.25 [dd, $J(\text{RhH}) = J(\text{PH}) = 27.9$ Hz, 2 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_6 -Aceton, 263 K): $\delta = 210.2$ (s, $\text{C}=\text{O}$), 143.5 [d, $J(\text{PC}) = 14.3$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 129.2, 128.7, 126.8 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 35.8 [d, $J(\text{PC}) = 26.7$ Hz, PCCH_3], 32.9 (s, C_β), 29.7 (s, PCCH_3), 26.0 [d, $J(\text{PC}) = 21.9$ Hz, C_α]; das Signal der CD_3 -Gruppe konnte nicht beobachtet werden.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, D_6 -Aceton, 293 K): $\delta = -71.4$ [d, $J(\text{PF}) = 707.0$ Hz].

^{31}P -NMR (81.0 MHz, D_6 -Aceton, 293 K): $\delta = 96.2$ [d, br, $J(\text{RhP}) = 165.3$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$], -142.7 [sept, $J(\text{FP}) = 707.0$ Hz, PF_6].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, D_6 -Aceton, 263 K): $\delta = 94.4$ [d, br, $J(\text{RhP}) = 165.7$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$], -144.2 [sept, $J(\text{FP}) = 708.4$ Hz, PF_6].

116. Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**)

a) Durchführung wie für **68** beschrieben, ausgehend von 263 mg (0.47 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**59**). Man isoliert $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) in Form eines hellbraunen Feststoffs.

Ausbeute: 224 mg (90%)

b) Eine Lösung von 101 mg (0.16 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**52**) in 3 ml Aceton wird bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) 14 d gerührt. Dabei erfolgt eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Orangerot nach Gelbbraun, und es scheidet sich ein metallisch glänzender Feststoff ab. Die Lösung wird filtriert, im Vakuum auf etwa 1 ml eingeeengt, und es werden 10 ml Ether zugegeben. Es fällt ein hellbrauner Feststoff aus, der abfiltriert, mit 5 ml Ether sowie mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 51 mg (61%)

Schmelzpunkt: 67 °C (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (528.3)

Ber. C 40.92 H 6.30

Gef. C 40.59 H 6.13

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 99 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 2127$ und 2067 cm^{-1} (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.85$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_3), 6.21 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_3), 3.13 - 2.96 (m, 4 H, H_α und H_β), 2.52 [s, 6 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.25 [d, $J(\text{PH}) = 15.3$ Hz, 18 H, PCCH_3], -12.51 [dd, $J(\text{RhH}) = 25.9$, $J(\text{PH}) = 19.9$ Hz, 2 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 132.0$ [dd, $J(\text{PC}) = 5.7$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 121.3 (s, *o*-C von C_6H_3), 109.4 (s, *m*-C von C_6H_3), 93.4 [dd, $J(\text{PC}) = 6.7$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *p*-C von C_6H_3], 40.2 [d, $J(\text{PC}) = 21.0$ Hz, C_α], 37.9 [dd, $J(\text{PC}) = 23.9$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCCH_3], 28.9 [d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, PCCH_3], 27.3 (s, C_β), 19.3 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -73.1$ [d, $J(\text{PF}) = 710.6$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 130.6$ [d, $J(\text{RhP}) = 152.6$ Hz, *t* Bu_2P], -144.4 [sept, $J(\text{FP}) = 710.6$ Hz, PF_6].

117. Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{O}=\text{C}(\text{CD}_3)_2\}_3(2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{PF}_6$ (**69**)

Durchführung wie für **67** beschrieben, ausgehend von 41 mg (0.07 mmol) $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (**59**).

$\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (702.5)

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_{\text{M}} = 133 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (Aceton): $\nu = 2127$ (br) und 2067 (br) cm^{-1} (RhH).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 6.99$ (s, 3 H, C_6H_3), 3.02 (m, 2 H, H_β), 2.35 [s, 6 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.91 (m, 2 H, H_α), 1.35 [d, $J(\text{PH}) = 12.6$ Hz, 18 H, PCCH_3], -23.40 [dd, $J(\text{RhH}) = J(\text{PH}) = 27.9$ Hz, 2 H, RhH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 211.5$ (s, br, C=O), 140.0 [d, $J(\text{PC}) = 13.4$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 136.5 (s, *o*-C von C_6H_3), 129.1 (s, *m*-C von C_6H_3), 126.8 (s, *p*-C von C_6H_3), 36.5 [d, $J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, PCCH_3], 30.1 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PCCH_3], 28.6 (s, C_β), 25.0 [d, $J(\text{PC}) = 24.8$ Hz, C_α], 20.5 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$]; das Signal der CD_3 -Gruppe konnte nicht beobachtet werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = -72.3$ [d, $J(\text{PF}) = 708.4$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 92.1$ [d, br, $J(\text{RhP}) = 165.7$ Hz, *t* Bu_2P], -144.2 [sept, $J(\text{FP}) = 708.4$ Hz, PF_6].

118. Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ [R = *i*Pr (48**), *t*Bu (**50a**)] mit Wasserstoff**

Lösungen von 87 mg (0.15 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**48**) bzw. von 81 mg (0.13 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**50a**) in 3 ml Aceton werden bei Raumtemperatur 8 h unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Dabei scheidet sich allmählich ein metallisch glänzender Feststoff ab. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen zeigen nur die Signale für **48** bzw. **50a**. Nach einer Reaktionszeit von 24 h ist vollständige Zersetzung der Ausgangsmaterialien eingetreten.

119. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (71**)**

Eine Suspension von 103 mg (0.21 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ in 6 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 132 mg (0.43 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})i\text{Pr}_2]\text{BF}_4$ (**9c**) in 2 ml Aceton versetzt. Innerhalb von 5 min entsteht eine gelbe Lösung. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein orangefarbener, öliges Rückstand, der in der Kälte sechsmal mit 20 ml Ether gewaschen wird. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 174 mg (71%)

Schmelzpunkt: 107 °C (Zers.)

 $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{BF}_4\text{OPRh}$ (578.3)

Ber. C 51.93 H 7.15

Gef. C 51.75 H 7.37

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 103 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1653 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.32 - 7.17$ (m, 5 H, C_6H_5), 5.05 (s, br, 2 H, =CH von C_8H_{12}), 3.97 (m, 2 H, =CH von C_8H_{12}), 2.92 (m, 2 H, H_β), 2.58 - 2.37 (m, 4 H, CH_2 von C_8H_{12}), 2.24 (m, 2 H, PCHCH_3), 2.05 (m, 4 H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.88 (m, 2 H, H_α), 1.41 [dd, $J(\text{PH}) = 15.7$, $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$, 6 H, PCHCH_3], 1.39 [dd, $J(\text{PH}) = 13.7$, $J(\text{HH}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H, PCHCH_3].

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 210.2$ (s, C=O), 142.8 [d, $J(\text{PC}) = 10.5$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 129.4, 128.7, 127.1 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 105.0 [dd, $J(\text{PC}) = 8.6$, $J(\text{RhC}) = 7.6$ Hz, =CH von C_8H_{12}], 70.2 [d, $J(\text{RhC}) = 14.3$ Hz, =CH von C_8H_{12}], 33.7 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, CH_2 von C_8H_{12}], 31.3 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, C_β], 28.3 (s, CH_2 von C_8H_{12}), 23.9 [d, $J(\text{PC}) = 21.0$ Hz, PCHCH₃], 20.0 [d, $J(\text{PC}) = 17.2$ Hz, C_α], 19.7 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PCHCH₃], 19.2 (s, PCHCH₃); das Signal der CH_3 -Gruppe des koordinierten Acetons konnte nicht beobachtet werden.

^{19}F -NMR (188.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -151.2$ (s).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.4$ [d, $J(\text{RhP}) = 144.1$ Hz].

120. Darstellung von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (72)

Eine Suspension von 134 mg (0.28 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ in 6 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 196 mg (0.55 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{BF}_4$ (**12c**) in 4 ml Aceton versetzt, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Die Lösung wird im Vakuum auf etwa 2 ml eingengt und mit 10 ml Ether versetzt, wodurch ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 243 mg (78%)

Schmelzpunkt: 176 °C (Zers.)

$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{OPRh}$ (564.3)

Ber. C 51.09 H 6.97

Gef. C 51.37 H 6.67

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_{\text{M}} = 132 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.45$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 7.31 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 7.22 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 4.48 (m, 4 H, =CH von C_8H_{12}), 4.45 [dt, $J(\text{PH}) = 15.6$, $J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, 2 H, H_β], 2.47, 2.30 (jeweils m, jeweils 2 H, CH_2 von C_8H_{12}), 2.14 [dt, $J(\text{PH}) = 8.5$, $J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, 2 H, H_α], 2.02, 1.83 (jeweils m, jeweils 2 H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.47 [d, $J(\text{PH}) = 13.5$ Hz, 18 H, PCCH₃].

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 157.8$ (s, *i*-C von C_6H_5), 130.7 (s, *o*-C von C_6H_5), 127.7 (s, *p*-C von C_6H_5), 120.9 (s, *m*-C von C_6H_5), 104.9 [dd, $J(\text{PC}) = 9.5$, $J(\text{RhC}) = 7.6$ Hz, =CH von C_8H_{12}], 82.8 (s, C_β), 68.0 [d, $J(\text{RhC}) = 15.3$ Hz, =CH von C_8H_{12}], 36.6 [dd, $J(\text{PC}) = 13.4$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCCH_3], 33.1 [d, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, CH_2 von C_8H_{12}], 29.9 [d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, PCCH_3], 27.2 (s, CH_2 von C_8H_{12}), 21.3 [d, $J(\text{PC}) = 16.2$ Hz, C_α].

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -152.8$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 64.2$ [d, $J(\text{RhP}) = 141.7$ Hz].

121. Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**71**) bzw. $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**) mit Wasserstoff

Lösungen von 46 mg (0.08 mmol) $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**71**) bzw. von 52 mg (0.09 mmol) $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**72**) in 2 ml Aceton werden bei Raumtemperatur 12 h unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Dabei scheidet sich allmählich ein metallisch glänzender Feststoff ab. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Lösungen zeigen ausschließlich die Signale für **71** bzw. **72**. Nach einer Reaktionszeit von 24 h ist in beiden Fällen vollständige Zersetzung eingetreten.

122. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) mit Aceton - Bildung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (**73**)

a) 43 mg (0.08 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) werden in 2 ml Aceton gelöst, und die Lösung wird für 3 - 4 Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dabei erfolgt eine allmähliche Farbänderung der Lösung von Hellgelb nach Braun. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein neues Signal bei $\delta = 108.3$ [d, $J(\text{RhP}) = 198.4$ Hz], während das Signal von **70** völlig verschwunden ist. Sämtliche Versuche, den entstandenen Komplex zu isolieren, führten zur Zersetzung.

b) Eine Lösung von 49 mg (0.09 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) in 0.5 ml D_6 -Aceton wird nach 4 Wochen NMR-spektroskopisch untersucht.

Spektroskopische Daten von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}\{\text{O}=\text{C}(\text{CD}_3)_2\}]\text{PF}_6$ (**73**):

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 6.87$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_3), 5.46 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_3), 2.42 - 2.28 (m, 4 H, H_α und H_β), 2.38 [s, 6 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.36 [d, $J(\text{PH}) = 12.8$ Hz, 18 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 114.9$ [d, $J(\text{PC}) = 6.5$ Hz, *o*-C von C_6H_3], 109.2 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *m*-C von C_6H_3], 90.8 [dd, $J(\text{PC}) = 10.6$, $J(\text{RhC}) = 3.3$ Hz, *p*-C von C_6H_3], 85.5 [dd, $J(\text{PC}) = 8.3$, $J(\text{RhC}) = 4.6$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 37.3 [d, $J(\text{PC}) = 17.6$ Hz, PCCH_3], 33.0 [d, $J(\text{PC}) = 24.0$ Hz, C_α], 29.2 [d, $J(\text{PC}) = 4.6$ Hz, PCCH_3], 27.6 (s, C_β), 19.3 [s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = -71.2$ [d, $J(\text{PF}) = 707.0$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 108.3$ [d, $J(\text{RhP}) = 198.4$ Hz, *t* Bu_2P], -142.7 [sept, $J(\text{FP}) = 707.0$ Hz, PF_6].

123. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{O}=\text{CMe}_2)]\text{PF}_6$ (**73**) mit $n\text{Bu}_4\text{NCl}$

Eine Lösung von 56 mg (0.11 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) in 2 ml Aceton wird bei Raumtemperatur für 4 Wochen stehen gelassen und anschließend bei -78 °C mit 29 mg (0.10 mmol) $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur zeigt das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung, daß ein komplexes Produktgemisch entstanden ist, welches zu etwa 50% aus der Verbindung $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) besteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in Dichlormethan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (sauer, Aktiv. Stufe III, Säulenhöhe 4 cm) mit Dichlormethan chromatographiert. Man eluiert eine gelbgrüne Fraktion, von der das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der gelbgrüne Rückstand ist ein Gemisch aus $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{RhCl}]$ (**39**) und $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, das nicht weiter aufgetrennt werden konnte.

124. Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (**74**)

Eine Lösung von 95 mg (0.18 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) in 2 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 93 μl (0.72 mmol) 3.3-Dimethyl-1-buten versetzt und 15 min gerührt. Dabei beobachtet man eine graduelle Farbänderung der Lösung von Hellgelb nach Gelb. Nach Zugabe von 15 ml Ether fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 86 mg (78%)

Schmelzpunkt: 110 °C (Zers.)

$\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (610.5)

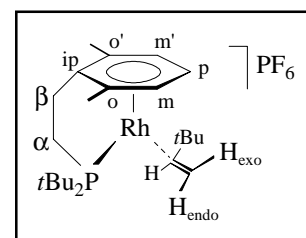
Ber. C 47.22 H 7.10

Gef. C 47.00 H 7.00

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 93 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.04$ (m, 1 H, *m*-H von C_6H_3), 6.44 (m, 1 H, *m'*-H von C_6H_3), 5.27 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_3), 4.51 [dddd, $J(\text{HH}) = 13.6, 8.9, J(\text{PH}) = 4.7, J(\text{RhH}) = 2.7$ Hz, 1 H, =CHC(CH₃)₃], 3.18 [ddd, $J(\text{HH}) = 13.6, 1.0, J(\text{RhH}) = 2.1$ Hz, 1 H, =CH_{2,exo}], 2.93 [dddd, $J(\text{HH}) = 8.9, 1.0, J(\text{PH}) = 2.6, J(\text{RhH}) = 1.0$ Hz, 1 H, =CH_{2,endo}], 2.77 - 2.58 (m, 4 H, H _{α} und H _{β}), 2.53, 2.52 [jeweils s, jeweils 3 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.41 [d, $J(\text{PH}) = 13.6$ Hz, 9 H, PCCH₃], 1.20 [d, $J(\text{PH}) = 13.4$ Hz, 9 H, PCCH₃], 1.02 [s, 9 H, =CHC(CH₃)₃].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 122.3$ [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o*-C von C_6H_3], 119.5 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o'*-C von C_6H_3], 118.2 [dd, $J(\text{PC}) = 4.9, J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 108.9 (s, *m*-C von C_6H_3), 108.0 [dd, $J(\text{PC}) = 3.2, J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *m'*-C von C_6H_3], 89.3 [dd, $J(\text{PC}) = 10.6, J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *p*-C von C_6H_3], 79.2 [d, $J(\text{RhC}) =$



= 12.4 Hz, =CHC(CH₃)₃], 40.2 [dd, $J(\text{PC}) = 13.8, J(\text{RhC}) = 2.2$ Hz, PCCH₃], 40.0 [d, $J(\text{RhC}) = 12.7$ Hz, =CH₂], 38.0 [dd, $J(\text{PC}) = 16.4, J(\text{RhC}) = 2.2$ Hz, PCCH₃], 37.6 [d, $J(\text{PC}) = 23.6$ Hz, C _{α}], 35.2 [s, =CHC(CH₃)₃], 30.8 (s, PCCH₃), 30.7 [s, =CHC(CH₃)₃], 29.3 [d, $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PCCH₃], 26.7 (s, C _{β}), 19.4, 18.9 [jeweils s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.3 MHz, D₆-Aceton): $\delta = -71.1$ [d, $J(\text{PF}) = 707.0$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 93.7$ [d, $J(\text{RhP}) = 188.2$ Hz, *t*Bu₂P], -142.7 [sept, $J(\text{FP}) = 707.0$ Hz, PF₆].

125. Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CHPh})]\text{PF}_6$ (75)

Eine Lösung von 67 mg (0.13 mmol) $[(\eta^6\text{-}2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (70) in 2 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 73 μl (0.63 mmol) Styrol versetzt. Dabei beobachtet man einen spontanen Farbumschlag der Lösung von Hellgelb nach Orangerot. Die Lösung wird im Vakuum auf etwa 0.5 ml eingengt, und nach Zugabe von 10 ml Ether fällt ein orangefarbener Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 76 mg (95%)

Schmelzpunkt: 156 °C (Zers.)

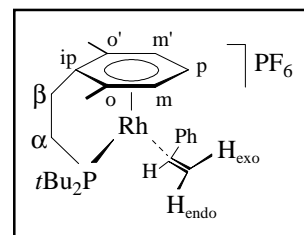
$\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (630.4)

Ber. C 49.53 H 6.24

Gef. C 49.24 H 6.18

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 77 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 7.41$ (m, 2 H, *o*-H von $=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 7.35 (m, 1 H, *m*-H von C_6H_3), 7.32 (m, 2 H, *m*-H von $=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 7.21 (m, 1 H, *p*-H von $=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 5.39 [dddd, $J(\text{HH}) = 12.8, 8.2, J(\text{PH}) = 3.3, J(\text{RhH}) = 2.7$ Hz, 1 H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$], 5.03 (m, 1 H, *m'*-H von C_6H_3), 4.91 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_3), 4.27 [ddd, $J(\text{HH}) = 12.8, 1.8, J(\text{RhH}) = 2.1$ Hz, 1 H, $=\text{CH}_{2,\text{exo}}$], 3.00 [dddd, $J(\text{HH}) = 8.2, 1.8, J(\text{PH}) = 3.7, J(\text{RhH}) = 2.1$ Hz, 1 H, $=\text{CH}_{2,\text{endo}}$], 2.96 - 2.68 (m, 4 H, H_α und H_β), 2.52, 2.46 [jeweils s, jeweils 3 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.56, 1.32 [jeweils d, $J(\text{PH}) = 13.5$ Hz, jeweils 9 H, PCCH_3].



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 145.1$ (s, *i*-C von $=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 129.5, 127.6, 126.8 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von $=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 121.6 [d, $J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, *o*-C von C_6H_3], 120.1 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *o'*-C von C_6H_3], 119.1 [dd, $J(\text{PC}) = 5.7, J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, *i*-C von C_6H_3], 114.3 [dd, $J(\text{PC}) = 2.9, J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, *m'*-C von C_6H_3], 111.1 (s, *m*-C von C_6H_3), 93.3 [dd, $J(\text{PC}) = 10.5, J(\text{RhC}) = 3.9$ Hz, *p*-C von C_6H_3], 63.1 [d, $J(\text{RhC}) = 12.4$ Hz, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$], 40.0 [dd, $J(\text{PC}) = 15.3, J(\text{RhC}) = 2.9$ Hz, PCCH_3], 38.7 [d, $J(\text{PC}) = 23.8$ Hz, C_α], 38.2 [dd, $J(\text{PC}) = 16.2, J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, PCCH_3], 37.3 [d, $J(\text{RhC}) = 13.4$ Hz, $=\text{CH}_2$], 30.6 [d, $J(\text{PC}) = 3.8$ Hz, PCCH_3], 29.8 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, PCCH_3], 26.9 (s, C_β), 19.1, 18.8 [jeweils s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = -72.1$ [d, $J(\text{PF}) = 708.4$ Hz].

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 94.2$ [d, $J(\text{RhP}) = 185.3$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$], -144.1 [sept, $J(\text{FP}) = 708.4$ Hz, PF_6].

126. Darstellung von $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**)

Eine Lösung von 93 mg (0.18 mmol) $[(\eta^6\text{-2.6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (**70**) in 3 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 0.5 ml (4.90 mmol) Phenylacetylen versetzt, wobei man einen spontanen Farbumschlag der Lösung von Hellgelb nach Orangerot beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird noch 4 h gerührt. Die Lösung verfärbt sich allmählich Rot, und es fällt ein orangefarbener Feststoff (vermutlich Polyphenylacetylen) aus. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf etwa 1 ml eingengt. Nach Zugabe von 10 ml Ether fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether sowie zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 106 mg (96%)

Schmelzpunkt: 162 °C (Zers.)

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{P}_2\text{Rh}$ (628.4)

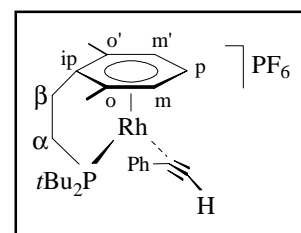
Ber. C 49.69 H 5.93

Gef. C 49.59 H 5.84

Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): $\Lambda_M = 117 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 3163$ ($\equiv\text{CH}$), 1827 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 7.72$ (m, 2 H, $o\text{-H}$ von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 7.56 (m, br, 1 H, $m\text{-H}$ von C_6H_3), $7.45 - 7.36$ (m, 3 H, $m\text{-}$ und $p\text{-H}$ von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 7.25 (m, br, 1 H, $m'\text{-H}$ von C_6H_3), 5.81 [d, $J(\text{RhH}) = 3.8$ Hz, 1 H, $\equiv\text{CH}$], 5.34 (m, 1 H, $p\text{-H}$ von C_6H_3), $3.04 - 2.92$ (m, 4 H, H_α und H_β), 2.85 , 2.71 [jeweils s, jeweils 3 H, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$], 1.37 , 1.10 [jeweils d, br, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, jeweils 9 H, PCCH_3].



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 133.2$, 129.5 , 129.2 (jeweils s, $o\text{-}$, $m\text{-}$ und $p\text{-C}$ von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 127.7 [d, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, $i\text{-C}$ von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$], 122.5 [dd, $J(\text{PC}) = 4.8$, $J(\text{RhC}) = 3.8$ Hz, $i\text{-C}$ von C_6H_3], 120.1 , 119.4 (jeweils s, $o\text{-}$ und $o'\text{-C}$ von C_6H_3), 112.9 , 110.5 (jeweils s, $m\text{-}$ und $m'\text{-C}$ von C_6H_3), 96.8 [dd, $J(\text{PC}) = 12.4$, $J(\text{RhC}) = 1.9$ Hz, $p\text{-C}$ von C_6H_3], 79.8 [dd, $J(\text{RhC}) =$

16.2, $J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$, $\text{C}\equiv\text{CH}$], 67.1 [dd, $J(\text{RhC}) = 14.3$, $J(\text{PC}) = 4.8 \text{ Hz}$, $\text{C}\equiv\text{CH}$], 38.9 (m, br, PCCH_3), 38.8 [d, $J(\text{PC}) = 24.8 \text{ Hz}$, C_α], 29.7, 29.2 (jeweils s, br, PCCH_3), 27.6 (s, C_β), 19.6, 19.5 [jeweils s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$].

^{19}F -NMR (376.6 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -72.4$ [d, $J(\text{PF}) = 708.4 \text{ Hz}$].

^{31}P -NMR (162.0 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 103.2$ [d, $J(\text{RhP}) = 187.5 \text{ Hz}$, $t\text{Bu}_2\text{P}$], -144.1 [sept, $J(\text{FP}) = 708.4 \text{ Hz}$, PF_6].

127. Versuche zur Isomerisierung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**)

a) Eine Lösung von 17 mg (0.03 mmol) $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**) in 0.5 ml D_6 -Aceton wird 4 h auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Man beobachtet eine Farbänderung von Gelb nach Rotbraun. Die NMR-Spektren der Lösung zeigen, daß sich das Edukt vollständig zersetzt hat.

b) 22 mg (0.04 mmol) **76** werden in Substanz 8 h auf $155 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei eine allmähliche Farbänderung von Gelb nach Braun erfolgt. In den anschließend aufgenommenen NMR-Spektren einer Lösung des Feststoffs in D_6 -Aceton findet man lediglich die Phosphanresonanz der Ausgangsverbindung. Längere Reaktionszeiten führen zur vollständigen Zersetzung von **76**.

c) Eine Lösung von 19 mg (0.03 mmol) **76** in 0.5 ml CD_2Cl_2 wird 12 h bei Raumtemperatur bestrahlt, wobei eine Farbänderung von Gelb nach Orangerot erfolgt. Die NMR-Spektren der Lösung zeigen, daß sich das Edukt vollständig zersetzt hat.

128. Darstellung von $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{CO})]\text{PF}_6$ (**77**)

Eine Lösung von 108 mg (0.17 mmol) $[(\eta^6\text{-}2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{HC}\equiv\text{CPh})]\text{PF}_6$ (**76**) in 120 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 72 h bestrahlt und danach im Vakuum auf etwa 3 ml eingengt. Nach Zugabe von 15 ml Ether fällt ein hellgelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit 10 ml Ether sowie mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 87 mg (91%)

Schmelzpunkt: 154 °C (Zers.)

C₁₉H₃₁F₆OP₂Rh (554.3)

Ber. C 41.17 H 5.64

Gef. C 41.20 H 5.41

Äquivalentleitfähigkeit (CH₃NO₂): $\Lambda_M = 119 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 2001$ und 1968 cm^{-1} (CO).

¹H-NMR (300 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 7.27$ (m, 2 H, *m*-H von C₆H₃), 6.33 (m, 1 H, *p*-H von C₆H₃), 3.20 (m, 2 H, H_α), 2.95 (m, 2 H, H_β), 2.61 [s, 6 H, C₆H₃(CH₃)₂], 1.37 [d, *J*(PH) = 15.0 Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (75.5 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 185.9$ [dd, *J*(RhC) = 91.1, *J*(PC) = 15.7 Hz, CO], 126.5 [d, *J*(RhC) = 2.8 Hz, *o*-C von C₆H₃], 121.8 [dd, *J*(PC) = 5.8, *J*(RhC) = 3.0 Hz, *i*-C von C₆H₃], 109.9 [dd, *J*(PC) = *J*(RhC) = 1.9 Hz, *m*-C von C₆H₃], 92.4 [dd, *J*(PC) = 6.9, *J*(RhC) = 3.2 Hz, *p*-C von C₆H₃], 39.6 [d, *J*(PC) = 21.7 Hz, C_α], 38.9 [dd, *J*(PC) = 21.5, *J*(RhC) = 1.6 Hz, PCCH₃], 29.1 [d, *J*(PC) = 3.7 Hz, PCCH₃], 27.7 (s, C_β), 19.4 [s, C₆H₃(CH₃)₂].

¹⁹F-NMR (188.3 MHz, D₆-Aceton): $\delta = -71.2$ [d, *J*(PF) = 707.0 Hz].

³¹P-NMR (81.0 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 120.9$ [d, *J*(RhP) = 167.9 Hz, *t*Bu₂P], -142.7 [sept, *J*(FP) = 707.0 Hz, PF₆].

129. Darstellung von *cis*-[Ir(C₈H₁₄)₂(O=CMe₂)₂]PF₆ (78)

Zu einer Suspension von 1.05 g (1.17 mmol) [Ir(μ-Cl)(C₈H₁₄)₂]₂ in 15 ml Aceton wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 593 mg (2.34 mmol) AgPF₆ in 5 ml Aceton getropft. Es bildet sich spontan ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wird. Das orangefarbene Filtrat wird im Vakuum auf etwa 3 ml eingeeengt und mit 40 ml Ether versetzt. Dabei fällt ein orangefarbener Feststoff aus, der abfiltriert, dreimal mit jeweils 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1.41 g (89%)

C₂₂H₄₀F₆O₂PIr (673.7)

¹H-NMR (300 MHz, D₆-Aceton): δ = 2.75 (m, 4 H, =CH von C₈H₁₄), 2.21 [s, 12 H, O=C(CH₃)₂], 1.75, 1.58, 1.38 (jeweils m, 24 H, CH₂ von C₈H₁₄).

¹³C-NMR (75.5 MHz, D₆-Aceton): δ = 28.1 (s, =CH von C₈H₁₄), 27.3, 26.1, 24.3 (jeweils s, CH₂ von C₈H₁₄); die Signale des koordinierten Acetons konnten nicht detektiert werden.

¹⁹F-NMR (282.3 MHz, D₆-Aceton): δ = -73.2 [d, $J(\text{PF}) = 711.0$ Hz].

³¹P-NMR (121.5 MHz, D₆-Aceton): δ = -144.9 [sept, $J(\text{FP}) = 711.0$ Hz].

130. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**79**)

Zu einer Lösung von 124 mg (0.18 mmol) *cis*-[Ir(C₈H₁₄)₂(O=CMe₂)₂]**PF**₆ (**78**) in 3 ml Aceton wird bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min eine Lösung von 41 mg (0.18 mmol) C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂ (**9a**) in 5 ml Aceton getropft. Es erfolgt ein allmählicher Farbwechsel der Lösung von Orangerot nach Hellgelb. Die Lösung wird auf etwa 2 ml eingeeengt, und es werden 10 ml Ether zugegeben. Der ausgefallene, hellgelbe Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit jeweils 3 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 109 mg (90%)

C₂₂H₃₇F₆P₂Ir (669.7)

Ber. C 39.46 H 5.57

Gef. C 39.45 H 5.48

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 100 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

¹H-NMR (300 MHz, D₆-Aceton): δ = 7.15 (m, 2 H, *o*-H von C₆H₅), 6.99 (m, 2 H, *m*-H von C₆H₅), 6.10 (m, 1 H, *p*-H von C₆H₅), 3.06 (m, 2 H, =CH von C₈H₁₄), 3.04 [dt, $J(\text{PH}) = 9.3$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H, H _{α}], 2.55 [dt, $J(\text{PH}) = 18.6$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H, H _{β}], 2.42 - 2.24 (m, 4 H, CH₂ von C₈H₁₄ und PCHCH₃), 1.71 - 1.26 (m, 10 H, CH₂ von C₈H₁₄), 1.24 [dd, $J(\text{PH}) = 15.6$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.23 [dd, $J(\text{PH}) = 16.5$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH₃].

¹³C-NMR (75.5 MHz, D₆-Aceton): δ = 114.9 [d, $J(\text{PC}) = 6.4$ Hz, *i*-C von C₆H₅], 104.3, 93.9 (jeweils s, *o*- und *m*-C von C₆H₅), 87.3 [d, $J(\text{PC}) = 10.1$ Hz, *p*-C von C₆H₅], 46.8 (s, =CH von C₈H₁₄), 41.8 [d, $J(\text{PC}) = 35.9$ Hz, C _{α}], 34.3, 33.3, 26.1 (jeweils s, CH₂ von C₈H₁₄), 29.8 (s, C _{β}), 23.6 [d, $J(\text{PC}) = 32.2$ Hz, PCHCH₃], 18.6, 17.3 (jeweils s, PCHCH₃).

^{19}F -NMR (282.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -68.0$ [d, $J(\text{PF}) = 712.1$ Hz].

^{31}P -NMR (121.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 52.6$ (s, PiPr_2), -139.7 [sept, $J(\text{FP}) = 712.1$ Hz, PF_6].

131. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**79**) mit Ethen

Eine Lösung von 62 mg (0.09 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**79**) in 2 ml Aceton wird bei 60 °C unter einer Ethenatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 8 ml Ether zugegeben, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit 3 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die NMR-Spektren zeigen, daß der Feststoff fast ausschließlich aus **79** besteht und nur wenig des Ethen-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ entstanden ist. Auch wenn man die oben beschriebene Reaktionssequenz noch fünfmal wiederholt, beträgt der Umsatz von **79** zum Ethen-Komplex nur etwa 30%.

132. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**79**) mit Wasserstoff

Eine Lösung von 45 mg (0.07 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})]\text{PF}_6$ (**79**) in 3 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 12 h unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß keine Reaktion stattgefunden hat. Erhitzt man die Lösung unter Wasserstoffatmosphäre für 20 h auf 50 °C, so beobachtet man in den NMR-Spektren neben Zersetzungsprodukten die Bildung der Di(hydrido)-Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ (<5%).

133. Darstellung von $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**80**)

Eine Suspension von 121 mg (0.18 mmol) $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ in 2 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 113 mg (0.37 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})\text{iPr}_2]\text{BF}_4$ (**9c**) in 6 ml Aceton versetzt. Innerhalb von 5 min entsteht eine orangefarbene Lösung. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen gelben, öligen Rückstand. Dieser wird erneut in 5 ml Aceton gelöst und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt. Man erhält $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**80**) in Form eines orangefarbenen Öls. Versuche, die Verbindung durch Umkristallisation von noch in geringem Umfang vorhandenen Ausgangsmaterialien zu trennen und dadurch analysenrein zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Ausbeute: 195 mg (83%)

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{BF}_4\text{PIr}$ (651.6)

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 1652 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.35 - 7.17$ (m, 5 H, C_6H_5), 4.63 (m, br, 2 H, =CH von C_8H_{12}), 3.79 (s, br, 2 H, =CH von C_8H_{12}), 2.94 [dt, $J(\text{PH}) = 9.0$, $J(\text{HH}) = 4.5$ Hz, 2 H, H_β], 2.42 (m, 2 H, PCHCH₃), 2.29 (m, 4 H, CH_2 von C_8H_{12}), 2.08 [s, 6 H, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.05 (m, 2 H, H_α), 1.78 (4 H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.41 [dd, $J(\text{PH}) = 13.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 1.38 [dd, $J(\text{PH}) = 15.6$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH₃].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 204.4$ (s, C=O), 142.4 [d, $J(\text{PC}) = 11.6$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 129.2, 128.6, 127.0 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 92.4 [d, $J(\text{PC}) = 11.6$ Hz, =CH von C_8H_{12}], 54.1 (s, =CH von C_8H_{12}), 33.7 [d, $J(\text{PC}) = 3.2$ Hz, CH_2 von C_8H_{12}], 30.7 [d, $J(\text{PC}) = 4.2$ Hz, C_β], 30.2 [s, $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 28.1 (s, CH_2 von C_8H_{12}), 23.9 [d, $J(\text{PC}) = 27.6$ Hz, PCHCH₃], 18.9 [d, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, PCHCH₃], 18.8 (s, PCHCH₃), 18.5 [d, $J(\text{PC}) = 22.6$ Hz, C_α].

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -147.3$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 25.4$ (s).

MS (FAB): m/z (I_r) = 651 [2, M^+], 564 [21, $\text{M}^+ - \text{BF}_4$].

134. Darstellung von $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2-\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**81**)

Eine Suspension von 307 mg (0.46 mmol) $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ in 2 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 328 mg (0.93 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{H})t\text{Bu}_2]\text{BF}_4$ (**12c**) in 8 ml Aceton versetzt. Nach 5 min ist eine orangefarbene Lösung entstanden. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der erhaltene, orangefarbene Feststoff wird zweimal mit jeweils 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 562 mg (92%)

C₂₄H₃₉BF₄OPIr (653.6)

Ber. C 44.11 H 6.01

Gef. C 44.09 H 5.86

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 97 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 293 K): $\delta = 7.41$ (m, 2 H, *m*-H von C₆H₅), 7.25 (m, 3 H, *o*- und *p*-H von C₆H₅), 4.63 [dt, $J(\text{PH}) = 13.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 2 H, H_β], 4.24 (m, 2 H, =CH von C₈H₁₂), 4.13 (m, 2 H, =CH von C₈H₁₂), 2.21 [dt, $J(\text{PH}) = 8.7$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 2 H, H_α], 2.20, 2.06, 1.64, 1.51 (jeweils m, jeweils 2 H, CH₂ von C₈H₁₂), 1.43 [d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, 18 H, PCCH₃].

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 157.5$ (s, *i*-C von C₆H₅), 130.5 (s, *o*-C von C₆H₅), 128.0 (s, *p*-C von C₆H₅), 121.3 (s, *m*-C von C₆H₅), 92.2 [d, $J(\text{PC}) = 10.6$ Hz, =CH von C₈H₁₂], 88.1 (s, br, C_β), 51.4 (s, =CH von C₈H₁₂), 37.1 [d, $J(\text{PC}) = 19.9$ Hz, PCCH₃], 33.4 [d, $J(\text{PC}) = 2.7$ Hz, CH₂ von C₈H₁₂], 29.9 [d, $J(\text{PC}) = 3.6$ Hz, PCCH₃], 27.1 (s, CH₂ von C₈H₁₂), 21.3 [d, $J(\text{PC}) = 22.6$ Hz, C_α].

¹⁹F-NMR (282.3 MHz, CDCl₃, 293 K): $\delta = -155.8$ (s).

³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 293 K): $\delta = 58.9$ (s).

³¹P-NMR (121.5 MHz, D₆-Aceton, 293 K): $\delta = 58.1$ (s, br).

³¹P-NMR (121.5 MHz, D₆-Aceton, 323 K): $\delta = 58.6$ (s).

³¹P-NMR (121.5 MHz, D₆-Aceton, 173 K): $\delta = 59.4$ (s, br, *Verbindung*¹), 32.0 (s, *Verbindung*²), 30.8 (s, *Verbindung*³).*

{* Anmerkung: *Verbindung*¹ = [Ir(C₈H₁₂){C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ²-(*O,P*)}]BF₄, *Verbindung*² und *Verbindung*³ sind vermutlich [Ir(C₈H₁₂)(O=CMe₂)(C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]BF₄ und [Ir(C₈H₁₂)(O=CMe₂)₂(C₆H₅OCH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)]BF₄}

135. Darstellung von [(η⁶-C₆H₅CH₂CH₂P*t*Pr₂-κ-*P*)Ir(H)₂]BF₄ (82)

Eine Suspension von 756 mg (1.14 mmol) [Ir(μ-OCH₃)(C₈H₁₂)₂] in 12 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 707 mg (2.28 mmol) [(C₆H₅CH₂CH₂)P(H)*i*Pr₂]BF₄ (**9c**) in 40 ml Aceton versetzt. Innerhalb von 5 min entsteht eine orangefarbene Lösung. Nach dem

Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man einen gelben, öligen Rückstand, der in 40 ml Aceton gelöst wird. Die Lösung wird bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre 40 - 70 min gerührt, wobei ein allmählicher Farbwechsel von Orangerot nach Hellgelb eintritt. Sobald die Lösung sich zu verdunkeln beginnt, werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der dunkelgelbe Rückstand wird in 7 ml Aceton gelöst und nach Zugabe von 30 ml Ether ein gelber Feststoff gefällt. Dieser wird abfiltriert, mit 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach zwei weiteren Umkristallisationen aus 40 ml Aceton/Ether (1:7) erhält man schließlich $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) analysenrein als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 901 mg (79%)

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{PIr}$ (503.4)

Ber. C 33.41 H 5.01

Gef. C 33.27 H 4.74

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 112 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 2241$ und 2200 cm^{-1} (IrH).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 7.21$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 7.05 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 6.62 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.41 [dt, $J(\text{PH}) = 9.3$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H, H_α], 2.84 [dt, $J(\text{PH}) = 19.5$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H, H_β], 2.19 (m, 2 H, PCHCH_3), 1.14 [dd, $J(\text{PH}) = 16.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.11 [dd, $J(\text{PH}) = 17.1$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 6 H, PCHCH_3], -15.13 [d, $J(\text{PH}) = 22.5$ Hz, 2 H, IrH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 130.0$ [d, $J(\text{PC}) = 7.4$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 103.4 , 95.7 (jeweils s, *o*- und *m*-C von C_6H_5), 86.9 [d, $J(\text{PC}) = 7.9$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 43.3 [d, $J(\text{PC}) = 33.1$ Hz, C_α], 30.2 (s, C_β), 25.9 [d, $J(\text{PC}) = 36.4$ Hz, PCHCH_3], 18.5 (s, PCHCH_3), 17.5 [d, $J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, PCHCH_3].

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = -149.4$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 75.3$ (s).

136. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (83**)**

Durchführung wie für **82** beschrieben, ausgehend von 137 mg (0.21 mmol) $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(O,P)}\}]\text{BF}_4$ (**81**). Aufgrund der geringen Löslichkeit von **83** in Aceton fällt der Komplex bereits beim Einengen der Lösung als Feststoff aus. Durch eine weitere Umkristallisation aus 10 ml Aceton/Ether (1:6) erhält man **83** analysenrein in Form eines farblosen Feststoffs.

Ausbeute: 100 mg (87%)

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{OPIr}$ (547.4)

Ber. C 35.11 H 5.34

Gef. C 35.00 H 5.31

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_{\text{M}} = 110 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 2244$ und 2201 cm^{-1} (IrH).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 7.16$ (m, 2 H, *m*-H von C_6H_5), 6.86 (m, 2 H, *o*-H von C_6H_5), 6.50 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 4.62 (m, 2 H, H_β), 1.94 (m, 2 H, H_α), 1.28 [d, $J(\text{PH}) = 14.7 \text{ Hz}$, 18 H, PCCH_3], -15.55 [d, $J(\text{PH}) = 23.4 \text{ Hz}$, 2 H, IrH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 135.6$ (s, *i*-C von C_6H_5), 104.8 [d, $J(\text{PC}) = 1.9 \text{ Hz}$, *o/m*-C von C_6H_5], 90.4 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 83.4 [d, $J(\text{PC}) = 7.9 \text{ Hz}$, *p*-C von C_6H_5], 75.4 [d, $J(\text{PC}) = 2.8 \text{ Hz}$, C_β], 36.1 [d, $J(\text{PC}) = 31.8 \text{ Hz}$, PCCH_3], 28.3 [d, $J(\text{PC}) = 2.7 \text{ Hz}$, PCCH_3], 9.9 [d, $J(\text{PC}) = 31.3 \text{ Hz}$, C_α].

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = -147.5$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 49.1$ (s).

137. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (84**)**

Eine Lösung von 125 mg (0.25 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) in 10 ml Aceton wird bei Raumtemperatur für 2 h unter einer Ethenatmosphäre gerührt. Die hellgelbe Lösung wird im Vakuum auf etwa 2 ml eingengt, und es werden 12 ml Ether zugegeben. Dabei

fällt ein hellgelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 123 mg (93%)

$C_{16}H_{27}BF_4PIr$ (529.4)

Ber. C 36.30 H 5.14

Gef. C 36.27 H 5.01

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 101 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

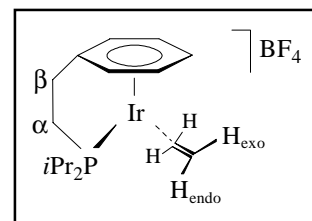
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.37 - 7.18$ (m, 4 H, *o*- und *m*-H von C_6H_5), 5.68 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.06 [dt, $J(\text{PH}) = 9.0$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H, H_α], 2.91 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{exo}}$), 2.63 [dt, $J(\text{PH}) = 18.9$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H, H_β], 2.25 (m, 2 H, PCHCH_3), 2.07 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{endo}}$), 1.21 [dd, $J(\text{PH}) = 15.9$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.16 [dd, $J(\text{PH}) = 16.2$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 116.9$ [d, $J(\text{PC}) = 6.5$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 101.7 [d, $J(\text{PC}) = 3.7$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 95.1 [d, $J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 86.5 [d, $J(\text{PC}) = 10.2$ Hz, *p*-C von C_6H_5],

42.1 [d, $J(\text{PC}) = 35.5$ Hz, C_α], 30.0 (s, C_β), 23.4 [d, $J(\text{PC}) = 32.2$ Hz, PCHCH_3], 18.4, 17.2 [jeweils d, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, PCHCH_3], 18.4 (s, $=\text{CH}_2$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -147.3$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 53.4$ (s).



138. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (**84**) mit Wasserstoff

Eine Lösung von 23 mg (0.04 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (**84**) in 0.4 ml D_6 -Aceton wird bei Raumtemperatur unter einer Wasserstoffatmosphäre gerührt. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 20 h hat die Ausgangsverbindung vollständig abreagiert. Als Hauptprodukt (>90%) entsteht $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**). Die Nebenprodukte, die ebenfalls Hydridoliganden enthalten, konnten nicht identifiziert werden.

139. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (**85**)

Eine Lösung von 152 mg (0.28 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**) in 5 ml Aceton wird unter einer Ethenatmosphäre 12 h auf 50 °C erhitzt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand erneut in 3 ml Aceton gelöst und die Lösung filtriert. Nach Zugabe von 10 ml Ether fällt ein hellgelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 4 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 116 mg (72%)

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{OPIr}$ (573.4)

Ber. C 37.70 H 5.45

Gef. C 37.36 H 5.40

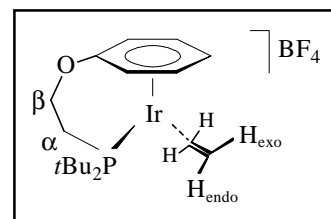
Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 99 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 7.29 - 7.17$ (m, 4 H, *o*- und *m*-H von C_6H_5), 5.32 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 4.57 (m, 2 H, H_β), 3.16 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{exo}}$), 2.49 (m, 2 H, $=\text{CH}_{2,\text{endo}}$), 1.83 (m, 2 H, H_α), 1.32 [d, $J(\text{PH}) = 14.1$ Hz, 18 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 126.6$ (s, *i*-C von C_6H_5), 102.3 [d, $J(\text{PC}) = 2.7$ Hz, *o/m*-C von C_6H_5], 92.2 (s, *o/m*-C von C_6H_5), 84.4 [d, $J(\text{PC}) = 9.7$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 71.9 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, C_β], 37.2 [d, $J(\text{PC}) = 24.8$ Hz, PCCH_3], 30.5 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, PCCH_3], 18.3 [d, $J(\text{PC}) = 2.3$ Hz, $=\text{CH}_2$], 12.9 [d, $J(\text{PC}) = 31.3$ Hz, C_α].

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = -147.3$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 12.1$ (s).



140. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$ (**86**)

Eine Lösung von 134 mg (0.27 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) in 10 ml Aceton wird unter einer Propenatmosphäre 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei beobachtet man eine Färbung der farblosen Lösung nach Hellgelb. Die Lösung wird im Vakuum

auf etwa 2 ml eingengt. Nach Zugabe von 10 ml Ether fällt ein hellgelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 4 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 132 mg (91%)

$C_{17}H_{29}BF_4PIr$ (543.4)

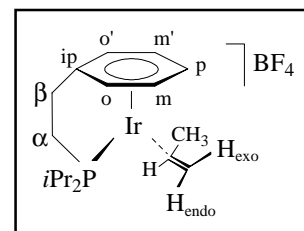
Ber. C 37.58 H 5.38

Gef. C 37.54 H 5.28

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 112 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.31$ (m, 1 H, *m*-H von C_6H_5), 7.26 (m, 1 H, *o'*-H von C_6H_5), 7.19 (m, 1 H, *o*-H von C_6H_5), 6.95 (m, 1 H, *m'*-H von C_6H_5), 5.95 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 3.19 - 2.85 (m, 3 H, H_α und $=CHCH_3$), 2.72 [dd, $J(\text{HH}) = 10.2, 1.5$ Hz, 1 H, $=CH_{2,\text{exo}}$], 2.61 (m, 2 H, H_β), 2.41 - 2.18 (m, 3 H, $=CH_{2,\text{endo}}$ und $PCHCH_3$), 1.89 [d, $J(\text{HH}) = 6.0$ Hz, 3 H, $=CHCH_3$], 1.29 [dd, $J(\text{PH}) = 16.8, J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 3 H, $PCHCH_3$], 1.25 [dd, $J(\text{PH}) = 15.6, J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 3 H, $PCHCH_3$], 1.20 [dd, $J(\text{PH}) = 16.2, J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 3 H, $PCHCH_3$], 1.11 [dd, $J(\text{PH}) = 16.2, J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 3 H, $PCHCH_3$].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 115.7$ [d, $J(\text{PC}) = 6.9$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 105.5 [d, $J(\text{PC}) = 3.2$ Hz, *m*-C von C_6H_5], 101.2 [d, $J(\text{PC}) = 3.2$ Hz, *m'*-C von C_6H_5], 94.6 (s, *o*- und *o'*-C von C_6H_5), 86.8 [d, $J(\text{PC}) = 9.7$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 41.9 [d, $J(\text{PC}) = 36.4$ Hz, C_α], 39.1 [d, $J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, $=CHCH_3$], 29.9 (s, C_β), 26.1 (s, $=CHCH_3$), 23.9 (s, br, $=CH_2$), 23.7 [d, $J(\text{PC}) = 32.3$ Hz, $PCHCH_3$], 23.2 [d, $J(\text{PC}) = 32.2$ Hz, $PCHCH_3$], 19.0, 17.8, 17.7 (jeweils s, $PCHCH_3$), 16.7 [d, $J(\text{PC}) = 2.3$ Hz, $PCHCH_3$].



$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -152.6$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 47.7$ (s).

141. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$ (**87**)

Eine Lösung von 190 mg (0.35 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**83**) in 7 ml Aceton wird unter einer Propenatmosphäre 4 d auf 50 °C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie

für **85** beschrieben. Man isoliert $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$ (**87**) in Form eines gelben Feststoffs.

Ausbeute: 145 mg (71%)

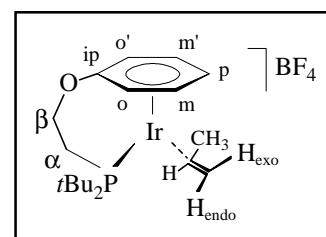
$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{OPIr}$ (587.5)

Ber. C 38.85 H 5.66

Gef. C 38.54 H 5.62

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 103 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 7.26$ (m, 1 H, *o*-H von C_6H_5), 7.21 (m, 1 H, *m*-H von C_6H_5), 7.18 (m, 1 H, *o'*-H von C_6H_5), 7.05 (m, 1 H, *m'*-H von C_6H_5), 5.69 (m, 1 H, *p*-H von C_6H_5), 4.62 - 4.47 (m, 2 H, H_β), 3.43 [ddddq, $J(\text{PH}) = 5.7$, $J(\text{HH}) = 11.1$, 8.1, 6.0 Hz, 1 H, $=\text{CHCH}_3$], 2.95 [dd, $J(\text{HH}) = 11.1$, 1.8 Hz, 1 H, $=\text{CH}_2_{\text{exo}}$], 2.74



[ddd, $J(\text{PH}) = 3.3$, $J(\text{HH}) = 8.1$, 1.8 Hz, 1 H, $=\text{CH}_2_{\text{endo}}$], 2.02, 1.74 (jeweils m, jeweils 1 H, H_α), 1.92 [d, $J(\text{HH}) = 6.0$ Hz, 3 H, $=\text{CHCH}_3$], 1.43, 1.26 [jeweils d, $J(\text{PH}) = 13.8$ Hz, jeweils 9 H, PCCH_3].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 126.1$ (s, *i*-C von C_6H_5), 105.6 [d, $J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, *m*-C von C_6H_5], 101.7 [d, $J(\text{PC}) = 3.2$ Hz, *m'*-C von C_6H_5], 91.1, 90.6 (jeweils s, *o*- und *o'*-C von C_6H_5), 84.2 [d, $J(\text{PC}) = 9.7$ Hz, *p*-C von C_6H_5], 71.5 [d, $J(\text{PC}) = 2.3$ Hz, C_β], 37.8 [d, $J(\text{PC}) = 24.9$ Hz, PCCH_3], 37.3 (s, $=\text{CHCH}_3$), 37.2 [d, $J(\text{PC}) = 23.9$ Hz, PCCH_3], 31.6 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, PCCH_3], 29.9 [d, $J(\text{PC}) = 2.7$ Hz, PCCH_3], 25.0 (s, $=\text{CHCH}_3$), 24.7 (s, $=\text{CH}_2$), 13.5 [d, $J(\text{PC}) = 31.3$ Hz, C_α].

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = -147.3$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\delta = 11.1$ (s).

142. Äquimolare (1:1) Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit Diphenylacetylen

Eine auf -20 °C gekühlte Lösung von 19 mg (0.11 mmol) Diphenylacetylen in 10 ml Aceton wird innerhalb von 15 min zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 54 mg (0.11 mmol) $[(\eta^6\text{-}$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\text{Ir}(\text{H})_2\text{]} \text{BF}_4$ (**82**) in 2 ml Aceton getropft. Während des Erwärmens auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung Gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Dieser besteht aus **82** (ca. 30%), dem Alkinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})\text{)] \text{BF}_4$ (**89**; ca. 60%) sowie der Stilbenverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})\text{)] \text{BF}_4$ (**88**; ca. 10%).

143. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})\text{)] \text{BF}_4$ (**89**)

a) Eine Lösung von 109 mg (0.22 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\text{Ir}(\text{H})_2\text{)] \text{BF}_4$ (**82**) in 8 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 392 mg (2.20 mmol) Diphenylacetylen versetzt. Dabei färbt sich die Lösung Orangerot. Nachdem die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt worden sind, wird der Rückstand mit 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Feststoff in 3 ml Aceton gelöst, und es werden 12 ml Ether zugegeben. Es fällt ein dunkelgelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 132 mg (90%)

b) Eine Lösung von 75 mg (0.14 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{)] \text{BF}_4$ (**84**) in 6 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 253 mg (1.42 mmol) Diphenylacetylen versetzt und 12 h gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 4 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in 2 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 8 ml Ether fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit jeweils 4 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 80 mg (84%)

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{PIr}$ (679.6)

Ber. C 49.49 H 4.89

Gef. C 49.70 H 5.13

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 110 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 1824 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 7.95$ (m, 2 H, *m*-H von CH₂C₆H₅), 7.86 (m, 4 H, *o*-H von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 7.51 (m, 2 H, *o*-H von CH₂C₆H₅), 7.47 (m, 4 H, *m*-H von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 7.34 (m, 2 H, *p*-H von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 6.08 (m, 1 H, *p*-H von CH₂C₆H₅), 3.14 [dt, $J(\text{PH}) = 9.0$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H, H _{α}], 2.90 [dt, $J(\text{PH}) = 18.0$, $J(\text{HH}) = 7.5$ Hz, 2 H, H _{β}], 1.92 (m, 2 H, PCHCH₃), 1.07, [dd, $J(\text{PH}) = 16.1$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 6 H, PCHCH₃], 0.91 [dd, $J(\text{PH}) = 16.7$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 6 H, PCHCH₃].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 131.2$, 129.2 (jeweils s, *o*- und *m*-C von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 128.3 (s, *i*-C von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 128.1 (s, *p*-C von $\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$), 119.6 [d, $J(\text{PC}) = 6.4$ Hz, *i*-C von CH₂C₆H₅], 105.6 [d, $J(\text{PC}) = 4.2$ Hz, *o/m*-C von CH₂C₆H₅], 93.8 [d, $J(\text{PC}) = 12.0$ Hz, $\equiv\text{C}$], 93.2 (s, *o/m*-C von CH₂C₆H₅), 82.5 [d, $J(\text{PC}) = 4.6$ Hz, *p*-C von CH₂C₆H₅], 40.9 [d, $J(\text{PC}) = 35.9$ Hz, C _{α}], 30.7 (s, C _{β}), 24.1 [d, $J(\text{PC}) = 32.7$ Hz, PCHCH₃], 17.2 (s, PCHCH₃), 16.8 [d, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, PCHCH₃].

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, D₆-Aceton): $\delta = -152.7$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 60.2$ (s).

144. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) mit *cis*-Stilben

Eine Lösung von 13 mg (0.03 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) in 0.4 ml D₆-Aceton wird bei Raumtemperatur mit 92 μl (0.52 mmol) *cis*-Stilben versetzt. Nach 12 h aufgenommene NMR-Spektren zeigen, daß keine Reaktion stattgefunden hat. Erwärmt man das Reaktionsgemisch auf 50 °C, so entsteht ein komplexes, nicht näher identifizierbares Produktgemisch, welches aber nicht den Stilbenkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**) enthält.

145. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhCH}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**88**)

Eine Lösung von 100 mg (0.18 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]\text{BF}_4$ (**86**) in 6 ml Aceton wird mit 103 μl (0.55 mmol) *cis*-Stilben versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 ml Dichlormethan gelöst. Durch langsames Zugeben von 10 ml Ether fällt ein

hellgelber Feststoff aus, der abfiltriert, mit 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 100 mg (80%)

$C_{28}H_{35}BF_4PIr$ (681.6)

Ber. C 49.34 H 5.18

Gef. C 49.23 H 4.88

IR (KBr): $\nu = 1598$ (C=C), 1053 cm^{-1} (BF_4).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.16$ (m, 12 H, *o*- und *m*-H von $CH_2C_6H_5$ und $=CHC_6H_5$), 6.18 (m, 2 H, *p*-H von $=CHC_6H_5$), 5.05 (m, 1 H, *p*-H von $CH_2C_6H_5$), 4.45 [d, $J(PH) = 4.9$ Hz, 2 H, $=CHC_6H_5$], 3.08 [dt, $J(PH) = 9.0$, $J(HH) = 7.6$ Hz, 2 H, H_α], 2.61 [dt, $J(PH) = 19.5$, $J(HH) = 7.6$ Hz, 2 H, H_β], 2.24 (m, 2 H, $PCHCH_3$), 1.34 [dd, $J(PH) = 16.2$, $J(HH) = 7.1$ Hz, 12 H, $PCHCH_3$].

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 143.0$ (s, *i*-C von $=CHC_6H_5$), 129.9, 128.2, 126.6 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von $=CHC_6H_5$), 115.7 [d, $J(PC) = 6.9$ Hz, *i*-C von $CH_2C_6H_5$], 108.1 [d, $J(PC) = 2.9$ Hz, *o/m*-C von $CH_2C_6H_5$], 93.4 (s, *o/m*-C von $CH_2C_6H_5$), 91.8 [d, $J(PC) = 9.8$ Hz, *p*-C von $CH_2C_6H_5$], 43.0 [d, $J(PC) = 1.5$ Hz, $=CHC_6H_5$], 41.5 [d, $J(PC) = 36.3$ Hz, C_α], 30.2 (s, C_β), 23.6 [d, $J(PC) = 31.2$ Hz, $PCHCH_3$], 19.1, 17.7 (jeweils s, $PCHCH_3$).

^{19}F -NMR (282.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -155.4$ (s).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 47.9$ (s).

146. Umsetzung von $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)Ir(H)_2]BF_4$ (**82**) mit Phenylacetylen

Eine Lösung von 50 mg (0.10 mmol) $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P^iPr_2-\kappa-P)Ir(H)_2]BF_4$ (**82**) in 2 ml Aceton wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit 11 μl (0.10 mmol) Phenylacetylen versetzt. Während des Erwärmens auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung Rotbraun. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der erhaltene, ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es handelt sich um ein komplexes Produktgemisch, dessen Hauptprodukt ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 53.4$ aufweist. Die Zugabe eines Überschusses Alkin führt nicht zu einer Vereinfachung des Gemisches. Versuche, die Produkte durch Kristallisation zu trennen, hatten keinen Erfolg.

147. Darstellung von $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (90**)**

a) Eine Lösung von 95 mg (0.19 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) in 4 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 0.5 ml (9.53 mmol) Acetonitril versetzt und 3 h gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf etwa 0.5 ml eingengt, und es werden 6 ml Ether zugegeben. Es bildet sich ein dunkelgelbes Öl, das sechsmal in der Kälte mit 10 ml Ether gewaschen wird. Man erhält schließlich einen farblosen Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 104 mg (87%)

b) Durchführung wie unter a) beschrieben, ausgehend von 62 mg (0.10 mmol) $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2-\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) und Wasserstoff bei einer Reaktionszeit von 12 h.

Ausbeute: 45 mg (72%)

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{N}_3\text{PIr}$ (626.5)

Ber. C 38.34 H 5.47 N 6.71

Gef. C 37.70 H 5.27 N 6.46

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 97 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 2227 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$ und IrH).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.31$ (m, 2 H, C_6H_5), 7.21 (m, 3 H, C_6H_5), 2.79 [dt, $J(\text{PH}) = 12.6$, $J(\text{HH}) = 5.1$ Hz, 2 H, H_β], 2.42 [d, $J(\text{PH}) = 0.9$ Hz, 3 H, CH_3CN], 2.32 (s, 6 H, CH_3CN), $2.12 - 1.84$ (m, 4 H, H_α und PCHCH_3), 1.12 [dd, $J(\text{PH}) = 15.0$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.10 [dd, $J(\text{PH}) = 14.4$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 6 H, PCHCH_3], -22.64 [d, $J(\text{PH}) = 21.6$ Hz, 2 H, IrH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 142.4$ [d, $J(\text{PC}) = 13.4$ Hz, *i*-C von C_6H_5], 129.0, 128.1, 126.6 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 119.4 [d, $J(\text{PC}) = 7.8$ Hz, CH_3CN], 119.3 (s, CH_3CN), 31.3 (s, C_β), 26.8 [d, $J(\text{PC}) = 32.2$ Hz, C_α], 25.2 [d, $J(\text{PC}) = 37.8$ Hz, PCHCH_3], 18.2, 18.0 (jeweils s, PCHCH_3), 3.4 [d, $J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, CH_3CN], 3.2 (s, CH_3CN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -152.9$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 22.2$ (s).

MS (FAB): m/z (I_r) = 538 [2, $M^+ -H -BF_4$], 417 [100, $M^+ +H -(3 \cdot CH_3CN) -BF_4$], 416 [73, $M^+ -(3 \cdot CH_3CN) -BF_4$].

148. Kinetische Untersuchung der Reaktion von $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P_iPr_2-\kappa-P)Ir(H)_2]BF_4$ (**82**) mit CD_3CN

In einer kinetischen Studie werden vier Proben von ca. 0.03 M Lösungen von $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P_iPr_2-\kappa-P)Ir(H)_2]BF_4$ (**82**) in CD_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ mit unterschiedlichen Mengen an CD_3CN versetzt und bei $-20^\circ C$ NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei werden in gleichen Zeitabständen Protonenspektren der Lösungen aufgenommen und die Reaktionskonstante k_{obs} anhand der zeitlichen Intensitätsabnahme des Hydridsignals von **82** bestimmt.

Probe	82 [mg]	CD_2Cl_2 [ml]	$c_0(\mathbf{82})$ [mol/l]	CD_3CN [μ l]	$c_0(CD_3CN)$ [mol/l]	k_{obs} [s^{-1}]
1	9.35	0.50	$2.48 \cdot 10^{-2}$	250	6.38	$3.02 \cdot 10^{-3}$
2	9.72	0.52	$3.12 \cdot 10^{-2}$	100	3.09	$1.14 \cdot 10^{-3}$
3	6.54	0.35	$3.51 \cdot 10^{-2}$	20	1.03	$5.45 \cdot 10^{-4}$
4	2.23	0.48	$0.91 \cdot 10^{-2}$	7	0.28	$1.00 \cdot 10^{-4}$

149. Darstellung von $[Ir(H)\{C_6H_4CH_2CH_2P_iPr_2-\kappa^2-(C,P)\}(NCCH_3)_3]BF_4$ (**91**)

Eine Lösung von 103 mg (0.19 mmol) $[(\eta^6-C_6H_5CH_2CH_2P_iPr_2-\kappa-P)Ir(CH_2=CHCH_3)]BF_4$ (**86**) in 5 ml Aceton wird mit 0.5 ml (9.53 mmol) Acetonitril versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei erfolgt eine Farbänderung der Lösung von Hellgelb über Orangerot zurück nach Hellgelb. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der ölige Rückstand wird sechsmal in der Kälte mit 10 ml Ether gewaschen. Man erhält einen hellgelben Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 99 mg (83%)

$C_{20}H_{32}BF_4N_3PIr$ (624.5)

Ber. C 38.47 H 5.16 N 6.73

Gef. C 37.78 H 5.36 N 6.50

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 116 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 2242 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv N und IrH).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.55$ (m, 1 H, C_6H_5), 6.82 - 6.55 (m, 3 H, C_6H_5), 2.83 - 2.57 (m, 2 H, H_β), 2.46, 2.45, 2.41 (jeweils s, jeweils 3 H, CH_3CN), 2.16, 1.98 (jeweils m, jeweils 1 H, PCHCH_3), 1.60, 1.25 (jeweils m, jeweils 1 H, H_α), 1.20 [dd, $J(\text{PH}) = 15.8$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 3 H, PCHCH_3], 1.06 [dd, $J(\text{PH}) = 13.8$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 3 H, PCHCH_3], 0.96 [dd, $J(\text{PH}) = 15.6$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 3 H, PCHCH_3], 0.66 [dd, $J(\text{PH}) = 14.7$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 3 H, PCHCH_3], -22.33 [d, $J(\text{PH}) = 19.8$ Hz, 1 H, IrH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 145.3$ [d, $J(\text{PC}) = 6.5$ Hz, i -C von C_6H_4], 139.4, 126.1, 125.1, 122.8 (jeweils s, CH von C_6H_4), 120.2, 119.3 (jeweils s, CH_3CN), 117.5 [d, $J(\text{PC}) = 16.5$ Hz, CH_3CN], 40.5 (s, C_β), 24.6 [d, $J(\text{PC}) = 38.2$ Hz, PCHCH_3], 23.9 [d, $J(\text{PC}) = 34.6$ Hz, PCHCH_3], 18.0, 16.5, 16.4, 16.3 (jeweils s, PCHCH_3), 15.3 [d, $J(\text{PC}) = 43.8$ Hz, C_α], 3.5, 3.3 (jeweils s, CH_3CN). Das Signal des metallierten Kohlenstoffatoms (IrC) befindet sich bei etwa $\delta = 125$ ppm, wird jedoch teilweise durch ein Signal der C_6H_4 -Gruppe überlagert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 145.4$ [d, $J(\text{PC}) = 6.0$ Hz, i -C von C_6H_4], 139.7 [d, $J(\text{PC}) = 3.6$ Hz, CH von C_6H_4], 125.9, 124.9, 122.6 (jeweils s, CH von C_6H_4), 125.5 [d, $J(\text{PC}) = 8.3$ Hz, IrC], 121.1 (s, CH_3CN), 120.2 (s, br, CH_3CN), 118.2 [d, $J(\text{PC}) = 15.7$ Hz, CH_3CN], 40.8 (s, C_β), 24.3 [d, $J(\text{PC}) = 38.6$ Hz, PCHCH_3], 23.8 [d, $J(\text{PC}) = 35.0$ Hz, PCHCH_3], 17.7, 16.2, 16.1 (jeweils s, PCHCH_3), 15.3 [d, $J(\text{PC}) = 43.2$ Hz, C_α], 2.3, 2.2, 2.1 (jeweils s, CH_3CN).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -152.8$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 26.6$ (s).

MS (FAB): m/z (I_r) = 538 [14, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{BF}_4$], 523 [47, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{BF}_4$], 415 [100, $\text{M}^+ + \text{H} - (3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}) - \text{BF}_4$].

150. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (**84**) mit Acetonitril und Ethen - Bildung eines Ethyliridium(III)-Komplexes

Eine Lösung von 25 mg (0.05 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4$ (**84**) in 0.5 ml $\text{D}_6\text{-Aceton}$ wird bei Raumtemperatur mit 8 μl (0.15 mmol) Acetonitril versetzt. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Innerhalb der ersten 12 h beobachtet man eine Farbänderung der vorher farblosen Lösung über Orangerot nach Hellgelb. Laut NMR-Spektren ist der Mono(hydrido)-Komplex $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) und freies Ethen entstanden. Nach 2 d hat **84** vollständig abreagiert, und es ist ein Produktgemisch entstanden, dessen Hauptkomponente laut NMR-Spektren ein Ethyliridium(III)-Komplex ist. Versuche, durch Zugabe von Ethen oder dem Entfernen von Acetonitril zu einem definierten Produkt zu gelangen, waren nicht erfolgreich. Die Isolierung einer Komponente des Produktgemisches war ebenfalls nicht möglich.

^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten des $[\text{Ir}]\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Komplexes:

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 144.9$ [d, $J(\text{PC}) = 9.2$ Hz, *i*-C von C_6H_4], 139.2, 127.6, 125.8, 123.1 (jeweils s, CH von C_6H_4), 120.2 (s, CH_3CN), 43.2 (s, br, $=\text{CH}_2$), 35.2 (s, C_β), 26.2 [d, $J(\text{PC}) = 35.0$ Hz, PCHCH_3], 20.6 [d, $J(\text{PC}) = 36.8$ Hz, PCHCH_3], 17.8, 17.4, 17.2, 16.6 (jeweils s, PCHCH_3), 17.0 (s, IrCH_2CH_3), 14.4 [d, $J(\text{PC}) = 43.8$ Hz, C_α], 3.3 (s, CH_3CN), -12.9 [d, $J(\text{PC}) = 6.9$ Hz, IrCH_2]. Das Spektrum enthält noch weitere Signale, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.7$ (s).

151. Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) mit Ethen

Eine Lösung von 24 mg (0.04 mmol) $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) in 0.5 ml $\text{D}_6\text{-Aceton}$ wird unter Ethenatmosphäre auf 50 °C erhitzt. Dabei entsteht innerhalb von 16 h ein Produktgemisch, dessen Zusammensetzung mit dem von Versuch 150 vergleichbar ist.

152. Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) mit Acetonitril

Eine Lösung von 20 mg (0.03 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]\text{BF}_4$ (**89**) in 2 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 15 μl (0.30 mmol) Acetonitril versetzt. Man beobachtet einen Farbumschlag der Lösung von Orangerot nach Hellgelb. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum hat **89** nach 12 h vollständig zum C-H-aktivierten Komplex $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) reagiert. Beim Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erfolgt erneut ein Farbumschlag zurück nach Orangerot. Die NMR-Spektren des öligen Rückstandes belegen, daß sich der Alkinkomplex **89** teilweise zurückgebildet hat. Löst man das Öl wieder in Aceton und versetzt die Lösung mit einem Überschuß Diphenylacetylen, so reagiert **91** vollständig zu **89** zurück.

153. Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) mit D_2 - Bildung von $[\text{Ir}(\text{D})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ ($d_2\text{-90}$)

Eine Lösung von 25 mg (0.04 mmol) $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}(\text{NCCH}_3)_3]\text{BF}_4$ (**91**) in 0.5 ml D_6 -Aceton wird unter einer Deuteriumatmosphäre bei Raumtemperatur 3 d gerührt. Die NMR-Spektren der Lösung zeigen, daß als Hauptprodukt (>95%) der Di(deuterio)-Komplex $[\text{Ir}(\text{D})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ ($d_2\text{-90}$) entstanden ist.

NMR-Daten von $[\text{Ir}(\text{D})_2(\text{NCCH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ ($d_2\text{-90}$):

^1H -NMR (300 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.37 - 7.18$ (m, 5 H, C_6H_5), 2.86 [dt, $J(\text{PH}) = 12.3$, $J(\text{HH}) = 5.3$ Hz, 2 H, H_β], 2.56 (s, 3 H, CH_3CN), 2.49 (s, 6 H, CH_3CN), 2.20 - 2.03 (m, 4 H, H_α und PCHCH_3), 1.16 [dd, $J(\text{PH}) = 15.0$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.13 [dd, $J(\text{PH}) = 14.7$, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, 6 H, PCHCH_3].

^{13}C -NMR (75.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 142.8$ [d, $J(\text{PC}) = 12.9$ Hz, $i\text{-C}$ von C_6H_5], 129.0, 128.4, 126.5 (jeweils s, $o\text{-}$, $m\text{-}$ und $p\text{-C}$ von C_6H_5), 120.2 (s, br, CH_3CN), 31.4 (s, C_β), 26.4 [d, $J(\text{PC}) = 31.3$ Hz, C_α], 25.1 [d, $J(\text{PC}) = 38.3$ Hz, PCHCH_3], 18.1, 17.9 (jeweils s, PCHCH_3), 2.2 [d, $J(\text{PC}) = 0.9$ Hz, CH_3CN], 2.1 (s, CH_3CN).

^{19}F -NMR (282.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -147.4$ (s).

^{31}P -NMR (121.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 27.2$ (s).

154. Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung von Iminen mit den Di(hydrido)-Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtPr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (83)

Die Reaktionen werden in einer handelsüblichen Hydrierungs-Glasapparatur durchgeführt, die mit einem mechanischen Schüttler ausgestattet ist. Als Lösungsmittel wird 1,2-Dichlorethan (8ml) verwendet, der Wasserstoffdruck beträgt 1 atm, und es werden jeweils 0.1 mmol Substrat eingesetzt. Der Verlauf der katalytischen Reaktion wird mit einem Gaschromatograph HP 5890 Serie II verfolgt.

Substrat	Kat.	Sub./Kat.	T (K)	v_0 (10^{-4} Ms^{-1})	Ausbeute	TON	TOF (s^{-1})
BAn	82	100	294	0.437	>95	>95	43.7
BAn	82	100 ^{a)}	294	0.059	>95	>95	5.9
BAn	82	100	333	- ^{b)}	>95	>95	-
BAn	83	100	333	0.049	>95	>95	4.9
BBA	82	100	294	2.263	12	12	226.3
BBA	82	100	333	- ^{b)}	31	31	-
BBuA	82	100	294	0.017	12	12	1.7
BBuA	82	100	333	0.062	12	12	6.2
BMeA	82	100	333	0	0	0	0
MeBAn ^{c)}	82	100	294	0.141	1	1	14.1
MeBBA	82	100	294	0	0	0	0
MeBBA	82	100	333	0.054	18	18	5.4

^{a)} nach vollständiger Hydrierung von 0.1 mmol Substrat und Zugabe weiterer 0.1 mmol Substrat;

^{b)} aufgrund des sehr schnellen Umsatz konnten keine zuverlässigen Meßpunkte zur Berechnung von v_0 und damit auch der TOF erhalten werden; ^{c)} die Meßpunkte der Umsetzung bei 333 K lieferten keinen auswertbaren Kurvenverlauf.

BAn = *N*-Benzylidenanilin, BBA = *N*-Benzylidenbenzylamin, BBuA = *N*-Benzyliden-*t*-butylamin, BMeA = *N*-Benzylidenmethylamin, MeBAn = *N*-(1-Methyl-)benzyliden-anilin, MeBBA = *N*-(1-Methyl-)benzyliden benzylamin

155. Äquimolare Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (82**) mit *N*-Benzylidenanilin**

Eine Lösung von 11 mg (0.02 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) in 0.4 ml CD_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit 4 mg (0.02 mmol) *N*-Benzylidenanilin ($\text{PhHC}=\text{NCH}_2\text{Ph}$) versetzt, und der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch untersucht. Nach etwa 5 min besteht die Reaktionslösung aus dem Edukt **82** (>90%) sowie einigen Nebenprodukten. Nach 1 d ist **82** noch immer im Gemisch vorhanden, jedoch ist das Hauptprodukt nun der Aminkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (**92**).

156. Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})]\text{BF}_4$ (92**)**

Eine Lösung von 105 mg (0.21 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Ir}(\text{H})_2]\text{BF}_4$ (**82**) in 10 ml Aceton wird bei Raumtemperatur mit 382 mg (2.09 mmol) $\text{Ph}(\text{PhCH}_2)\text{NH}$ versetzt. Innerhalb von 30 min färbt sich die Lösung allmählich Dunkelgelb. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, und der ölige Rückstand wird dreimal in der Kälte mit 10 ml Ether gewaschen. Man erhält **92** als hellgelben Feststoff, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Versuche, die Verbindung durch Umkristallisation von noch in geringem Umfang vorhandenem Ausgangsmaterial **82** zu trennen und dadurch analysenrein zu erhalten, hatten nur einen begrenzten Erfolg.

Ausbeute: 122 mg

$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{BF}_4\text{NPIr}$ (686.6)

Ber. C 47.23 H 5.58 N 2.04

Gef. C 46.21 H 5.44 N 1.94

Äquivalentleitfähigkeit (Aceton): $\Lambda_M = 105 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

IR (KBr): $\nu = 3374$ (NH), 2221 cm^{-1} (IrH).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 7.48 - 7.17$ (m, 10 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}$ und $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.04 [t, br, $J(\text{HH}) = 6.3$ Hz, 1 H, NH], 6.79 (m, 2 H, *m*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 6.32 (m, 1 H, *p*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 6.27 (m, br, 2 H, *o*-H von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 4.60 [d, $J(\text{HH}) = 6.3$ Hz, 2 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}$],

2.73 [dt, $J(\text{PH}) = 11.7$, $J(\text{HH}) = 6.0$ Hz, 2 H, H_β], 2.28 - 2.11 (m, 4 H, H_α und PCHCH_3), 1.08 [dd, $J(\text{PH}) = 15.6$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 6 H, PCHCH_3], 1.07 [dd, $J(\text{PH}) = 16.2$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 6 H, PCHCH_3], -16.94 [d, $J(\text{PH}) = 27.0$ Hz, 2 H, IrH].

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 145.1$ (s, i -C von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 142.0 [d, $J(\text{PC}) = 13.4$ Hz, i -C von $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$], 136.5 (s, i -C von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}$), 129.2, 129.0 (jeweils s, o - und m -C von $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 128.6 (s, m -C von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}$), 128.2 (s, p - und o -C von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}$), 126.7 (s, p -C von $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 101.7 (s, m -C von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 82.8 (s, p -C von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 71.7 (s, br, o -C von $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$), 46.5 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}$), 32.1 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, C_β], 30.3 [d, $J(\text{PC}) = 33.7$ Hz, C_α], 27.2 [d, $J(\text{PC}) = 37.3$ Hz, PCHCH_3], 18.8, 18.4 (jeweils s, PCHCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.3 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = -146.9$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, D_6 -Aceton): $\delta = 40.5$ (s).

MS (FAB): m/z (I_r) = 600 [19, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{BF}_4$], 417 [100, $\text{M}^+ + \text{H} - \text{BF}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$].

Literaturverzeichnis

- [1] Zitat von E. O. Fischer bei einer Sitzung „*Studenten treffen Laureaten*“, 50. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau **2000**.
- [2] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature (London)* **1951**, 168, 1039-1040; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635; c) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125-2126; d) G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273-278; e) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch., Teil B* **1952**, 7, 377-379.
- [3] a) F. Hein, *Ber.* **1919**, 52, 195-196; b) F. Hein, *Ber.* **1921**, 54, 1905-1938; c) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch., Teil B* **1955**, 10, 665-668; d) H. Zeiss, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3062-3066; e) H. Zeiss, P. J. Wheatley, H. J. S. Winkler, *Benzenoid-Metal Complexes*, Ronald Press, New York, **1966**; f) D. Seyferth, *Organometallics* **2002**, 21, 1520-1530.
- [4] a) E. O. Fischer, H. H. Lindner, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 307-317; b) M. R. Thompson, C. S. Day, V. W. Day, R. I. Mink, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2979-2986.
- [5] Zwitterionische Arenrhodium-Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{BPh}_3)\text{Rh}(\text{L})(\text{L}')]$: a) M. J. Nolte, G. Gafner, L. M. Haines, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1406-1407; b) P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 387-396; c) M. Aresta, E. Quaranta, A. Albinati, *Organometallics* **1993**, 12, 2032-2043; d) J.-Q. Zhou, H. Alper, *Organometallics* **1994**, 13, 1586-1591; e) H. Werner, M. Manger, U. Schmidt, M. Laubender, B. Weberndörfer, *Organometallics* **1998**, 17, 2619-2627; f) Übersichtsartikel: M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi, *New. J. Chem.* **1997**, 21, 595-613 und Zitate darin.
- [6] a) S. M. Hawkins, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1592-1593; b) M.-J. Fernandez, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. Ruiz, A. J. Smith, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 179-184; c) M. R. Churchill, C. Bueno, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 357-364.
- [7] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 499-525.

- [8] $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})(\text{L}')]\text{X}$; L, L' = Olefin und Diolefin: a) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089-3091; b) M. Green, T. A. Kuc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 832-839; c) M. Green, G. J. Parker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 333-343; d) P. T. Draggett, M. Green, S. F. W. Lowrie, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C60-C62; e) R. Usón, L. A. Oro, J. A. Cabeza, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, C81-C83; f) R. Usón, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Polyhedron* **1984**, *3*, 497-501; g) M. Valderrama, M. Scotti, R. Ganz, L. A. Oro, F. J. Lahoz, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 97-107; h) D. T. Clark, M. Mlekuz, B. G. Sayer, B. E. McCarry, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1987**, *6*, 2201-2207; i) Übersichtsartikel über Tetrafluorobenzbarrelen-Komplexe: M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 557-618 und Zitate darin.
- [9] $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})(\text{L}')]\text{X}$; L, L' = Phosphan und Bisphosphan: a) W. Winter, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 241; b) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055-8057; c) J. M. Townsend, J. F. Blount, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 269-271; d) R. H. Crabtree, M. F. Mellea, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2913-2917; e) J. R. Bleeke, A. J. Donaldson, *Organometallics* **1988**, *7*, 1588-1596; f) E. T. Singewald, C. A. Mirkin, A. D. Levy, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2524-2526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2473-2475; g) C. A. Sassano, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11379-11380; h) E. T. Singewald, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1725-1728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1624-1627; i) E. T. Singewald, X. Shi, C. A. Mirkin, S. J. Schofer, C. L. Stern, *Organometallics* **1996**, *15*, 3062-3069; j) E. T. Singewald, C. S. Slone, C. L. Stern, C. A. Mirkin, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3048-3056; k) C. S. Slone, C. A. Mirkin, G. P. A. Yap, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10743-10753; l) J. Wolf, M. Manger, U. Schmidt, G. Fries, D. Barth, B. Weberndörfer, D. A. Vacic, W. D. Jones, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1867-1875.
- [10] $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Rh}(\text{L})(\text{L}')]\text{X}$; L, L' = Phosphit: a) R. Usón, P. Lahuerta, J. Reyes, L. A. Oro, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 75-84; b) R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *Organometallics* **1982**, *1*, 188-197.
- [11] a) R. Usón, L. A. Oro, C. Foces-Foces, F. H. Cano, A. Vegas, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 241-253; b) R. Usón, L. A. Oro, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 293-304; c)

- M. Valderrama, L. A. Oro, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1044-1047; d) E. Bittersmann, K. Hildenbrand, A. Cervilla, P. Lahuerta, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 255-263.
- [12] a) S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 304-305; b) S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8863-8869.
- [13] C. Dai, E. G. Robins, A. J. Scott, W. Clegg, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 1983-1984.
- [14] a) I. Amer, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3674-3676; b) H. Alper, J. Q. Zhou, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3729-3731; c) J. Q. Zhou, H. Alper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 233-234; d) J. Q. Zhou, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3328-3331; e) H. Alper, J. Q. Zhou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 316-317; f) K. Totland, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3326-3329.
- [15] R. Giernoth, P. Hübler, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2649-2651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2473-2475.
- [16] I. D. Gridney, N. Higashi, K. Asakura, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7183-7194.
- [17] a) A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315-1316; b) A. Fürstner, M. Liebl, C. W. Lehmann, M. Picquet, R. Kunz, C. Bruneau, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1847-1857.
- [18] a) 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; b) M. Bosch, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
- [19] a) H. Werner, M. E. Schneider, M. Bosch, J. Wolf, J. H. Teuben, A. Meetsma, S. I. Troyanov, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3052-3059; b) M. E. Schneider, Dissertation, Universität Würzburg **1997**.
- [20] B. Windmüller, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 147-161.
- [21] a) W. McFarlane, S. O. Grim, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 147-154; b) J. T. Price, T. S. Sorensen, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 515-522; c) B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 976-977; d) F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 570-574; e) W. E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 47-137; f) T. A. Albright, R. Hoffmann, Y. Tse, T. D'Ottavio, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3812-3821.
- [22] a) F. Torres, E. Sola, M. Martín, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10632-10633; b) F. Torres, E. Sola, M. Martín, C. Ochs, G. Picaro, J. A. López, L. A. Oro, *Organometallics* **2001**, *20*, 2716-2724.

- [23] a) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, C63-C70; b) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 327-356; c) J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1987**, 6, 1164-1169; d) H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 397-411; e) H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *Organometallics* **1994**, 13, 1089-1097; f) Übersichtsartikel über Alkinchemie des Rhodiums: H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 45-55.
- [24] 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; b) H. Werner, U. Brekau, *Z. Naturforsch. Teil B* **1989**, 44, 1438-1446.
- [25] B. Rybtchinski, L. Konstantinovskiy, L. J. W. Shimon, A. Vigalok, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3287-3292.
- [26] K. Issleib, K. Jasche, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 412-420.
- [27] a) B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics* **1998**, 17, 330-337; b) B. Therrien, T. R. Ward, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 418-421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 405-408; c) B. Therrien, A. König, T. R. Ward, *Organometallics* **1999**, 18, 1565-1568; d) D. Jan, L. Delaude, F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 55-64; e) A. Abele, R. Wursche, M. Klinga, B. Rieger, *J. Mol. Catal.* **2000**, 160, 23-33; f) M. A. Bennett, A. J. Edwards, J. R. Harper, T. Khimiyak, A. C. Willis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 629, 7-18.
- [28] A. D. Bond, D. B. Brown, J. R. Harper, B. F. G. Johnson, *Acta Cryst. Section E* **2001**, o615-o616.
- [29] K. Y. Ghebreyessus, J. H. Nelson, *Organometallics* **2000**, 19, 3387-3392.
- [30] G. Elsner in Houben Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Hrsg.: M. Regitz, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**, Band E1 (Phosphorverbindungen), S. 106 ff.
- [31] M. Baudler, A. Zarkadas, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3844-3849.
- [32] a) H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1134-1142; b) K. Timmer, D. H. M. W. Thewissen, J. W. Marsman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 248-255.
- [33] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1498-1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1480-1482; b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 331-336; c) H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1375-1384.
- [34] a) M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 85-100; b) H. Werner, P. Bachmann, M. Laubender, O. Gevert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1217-

- 1224; c) J. Gil-Rubio, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **1998**, *17*, 1202-1207; d) J. Gil-Rubio, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1437-1444;
- [35] a) R. Wiedemann, Dissertation, Universität Würzburg, **1995**; b) H. Werner, R. Wiedemann, M. Laubender, J. Wolf, B. Windmüller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1413-1414; c) H. Werner, *Chem. Commun.* **1997**, 903-910.
- [36] F. Kukla, H. Werner, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 253-261.
- [37] H. Werner, F. Kukla, P. Steinert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1377-1389.
- [38] a) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897; b) D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627-1628; c) V. K. Dioumaev, K. Plössl, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8391-8392; d) C. S. Yi, D. W. Lee, Z. He, *Organometallics* **2000**, *19*, 2909-2915.
- [39] 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; c) D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 710-712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700-702; d) P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927-1929.
- [40] M. Gandelman, B. Rybtchinski, N. Ashkenazi, R. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5372-5373.
- [41] M. D. Curtis, W. M. Butler, J. Greene, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2928-2931.
- [42] H. L. M. van Gaal, F. L. A. van den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 237-248.
- [43] B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1104-1106.
- [44] Die Aufspaltung in ein virtuelles Triplett ist die Folge eines $A_nXX'A'_n$ -Spinsystems ($A, A' = H$ oder C ; $X, X' = P$), in dem die Kerne X und X' chemisch, nicht jedoch magnetisch äquivalent sind. Genaueres siehe: a) R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2275-2281; b) S. Aime, R. K. Harris, E. M. McVicker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2144-2153; c) F. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1992**.
- [45] G. M. Intille, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 695-702.
- [46] a) C. Masters, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3679-3686; b) T. Yoshida, S. Otsuka, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, L257-L259; c) R. L. Harlow, D. L. Thorn, R. T. Baker, N. L. Jones, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 993-997.
- [47] B. Windmüller, O. Nürnberg, J. Wolf, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 613-619.

- [48] a) T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4156-4164; b) H. Werner, T. Rappert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 669-678.
- [49] B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 307-318.
- [50] a) E. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1915**, *107*, 1080-1106; b) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 305-329; c) G. S. Hammond in *Steric Effects in Organic Chemistry*, Hrsg.: M. S. Newman, Wiley, New York, **1956**, S. 468ff; d) N. L. Allinger, V. Zalkow, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 701-704; e) S. Searles, E. F. Lutz, M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2932-2936; f) E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, VCH, Weinheim, **1966**.
- [51] H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27-38.
- [52] a) S. Nemeh, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442-1447; b) C. C. Crocker, R. J. Errington, W. S. McDonald, K. J. Odell, B. L. Shaw, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 498-499.
- [53] L. Dahlenburg, N. Höck, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, L29-L30.
- [54] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [55] a) B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1103-1104; b) C. H. Bushweller, C. D. Rithner, D. J. Butcher, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1967-1970.
- [56] a) C. A. Reed, T. Moshiko, S. P. Bentley, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, K. Spartalian, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2948-2958; b) H. Goff, E. Shimomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 31-37.
- [57] A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, *15*, 1839-1844.
- [58] a) B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406-12415; b) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13415-13421; c) Übersichtsartikel: B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 918-932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870-883.
- [59] 2-(2.6-Dimethylphenyl)ethylbromid ist zwar literaturbekannt, jedoch ist seine Darstellung bisher nicht beschrieben worden. a) A. O. Karjalainen, K. O. A. Kurkela, (Farnos-Yhtymä Oy, Finland), 81-300584; b) R. A. Abramovitch, A. O. Kress, K. S. Pillay, W. M. Thompson, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2066-2073.
- [60] a) R. Appel, K. Warning, K. D. Ziehn, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3450-3454; b) J. Sandri, J. Viala, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2945-2948; c) S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, I.

- Mushtaq, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3815-3818.
- [61] H. Hoffman, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 692-693.
- [62] P. C. Crofts, D. M. Parker, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 332-336.
- [63] a) A. K. Singh, R. K. Bakshi, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6187-6189; b) Y. Tian, N. Chen, H. Wang, X.-F. Pan, X.-J. Hao, C.-X. Chen, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 1577-1582.
- [64] a) D. C. Cupertino, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 443-449; b) D. C. Cupertino, M. M. Harding, D. J. Cole-Hamilton, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *254*, C29-C32.
- [65] J. J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, A. Maisonnat, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 743-747.
- [66] K. A. Klanderman, *Diss. Abstr.* **1965**, *25*, 6253-6254.
- [67] M. G. B. Drew, S. M. Nelson, M. Sloan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1484-1489.
- [68] a) L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1761-1762; b) L. Walz, P. Scheer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 640-641.
- [69] P. Doppelt, L. Ricard, V. Weigel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1039-1040.
- [70] D. W. Oxtoby, N. H. Nachtrieb, *Principles of Modern Chemistry*, CBS College Publishing, Philadelphia, **1986**, S. 450.
- [71] D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, 1982, Band 2, S. 1-88.
- [72] Die Rh-H-Schwingungsbande verbrückender Hydridoliganden ist im Fingerprintbereich des IR-Spektrums zu erwarten und konnte bislang noch nicht identifiziert werden.
- [73] a) A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4878-4887; b) R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 370-374; c) R. G. Teller, J. M. Williams, T. F. Koetzle, R. R. Burch, R. M. Gavin, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1806-1811; d) R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *Organometallics* **1982**, *1*, 188-197; e) M. Kulzick, R. T. Price, E. L. Muetterties, V. W. Day, *Organometallics* **1982**, *1*, 1256-1258; f) E. B. Meier, R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2661-2663; g) R. R. Burch, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4257-4258; h) R. R. Burch, A. J. Shusterman, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3546-3556; i) S. T. McKenna, R. A. Andersen, E. L. Muetterties, *Organometallics* **1986**, *5*, 2233-2243; j) M. D. Fryzuk,

- Organometallics* **1982**, *1*, 408-409; k) M. D. Fryzuk, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1347-1351; l) M. D. Fryzuk, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Organometallics* **1984**, *3*, 185-191; l) M. D. Fryzuk, T. Jones, F. W. B. Einstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1556-1558; m) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8259-8261; n) M. D. Fryzuk, M.-L. Jang, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 174-179; o) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1001-1014; p) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, *Organometallics* **1988**, *7*, 2062-2065; q) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, F. W. B. Einstein, T. Jones, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 883-896; r) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, S. J. Rettig, F. W. B. Einstein, T. Jones, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5709-5721; s) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, *Organometallics* **1990**, *9*, 986-998; t) M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1990**, *9*, 1359-1360; u) M. D. Fryzuk, L. Rosenberg, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 2537-2539; v) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2381-2389; w) D. L. Thorn, J. A. Ibers, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *196*, 117-131; x) J. Wolf, O. Nürnberg, H. Werner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1409-1411; y) J. Wolf, O. Nürnberg, M. Schäfer, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1157-1162.
- [74] G. Giordano, E. Rotondo, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2507-2511.
- [75] a) J. Gallay, D. De Montauzon, R. Poilblanc, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1971**, *273*, 988-990; b) J. Gallay, D. De Montauzon, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 179-197; c) C. G. Arena, F. Faraone, M. Lanfranchi, E. Rotondo, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4797-4802; d) E. Rotondo, G. Battaglia, G. Giordano, F. Priolo Cusmano, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 245-252.
- [76] a) W. Hieber, R. Kummer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 148-159; b) L. D. Rollmann, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 137-140; c) A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1974-1982; d) E. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics* **1983**, *2*, 1138-1144; e) E. E. Roman, V. W. Castro, M. O. Camus, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 93-101; f) E. Meintjies, E. Singleton, R. Schmutzler, M. Sell, *S. Afr. J. Chem.* **1985**, *38*, 115-120; g) R. H. Dawson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, C56-C58; h) K. A. Khokhryakov, I. G. Maslennikov, E. I. Grigorov, *Koord. Khim.* **1987**, *13*, 226-228; i) R. W. Wegman, A. G. Abatjoglou, A. M. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1891-1892; j) U. Schubert, K. Rose, *Transition Met. Chem.* **1989**, *14*, 287-290; k) M. G. L. Petrucci, A. K. Kakkar, *Organometallics* **1998**, *17*, 1798-1811; l) I. Le Gall, P.

- Laurent, E. Soulier, J.-Y. Salaün, H. des Abbayes, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 13-20; m) N. Nawar, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 590, 217-221.
- [77] a) R. W. Wegman, A. G. Abatjoglou, A. M. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1891-1892; b) I. Le Gall, P. Laurent, E. Soulier, J.-Y. Salaün, H. des Abbayes, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 13-20.
- [78] a) T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335-422; b) M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. A. Buslaev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 17, 1-98; c) J. K. Burdett, T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2112-2120; d) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [79] a) P. G. H. Troughton, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 575-576; b) A. Takenaka, S. K. Syal, Y. Sasada, T. Omura, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 62-65; c) M. J. Doyle, A. Mayanza, J. J. Bonnet, P. Kalck, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 293-310; d) A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, B. Krijnen, C. H. Stam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 317-324 e) M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **1997**, 16, 3981-3986; f) R. Cohen, M. E. van der Boom, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7723-7734.
- [80] K. Osakada, T. Koizumi, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 189-195.
- [81] K. Wang, T. J. Emge, A. S. Goldman, C. Li, S. P. Nolan, *Organometallics* **1995**, 14, 4929-4936.
- [82] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books : Mill Valley, CA, **1987**, S. 523-775.
- [83] a) H. Werner, R. Feser, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 171-172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 157-158; b) H. Werner, R. Feser, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 351-370; c) A. Vigalok, H.-B. Kraatz, L. Konstantinovskiy, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 253-260; d) M. E. van der Boom, C. L. Higgitt, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, 18, 2413-2419.
- [84] a) S. Jung, C. D. Brandt, H. Werner, *New J. Chem.* **2001**, 25, 1101-1103 ; b) S. Jung, K. Ilg, C. D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 318-327; c) S. Jung, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
- [85] a) P. Albano, M. Aresta, M. Manassero, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1069-1072; b) L. A. Oro, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 385-394; c) R. Usón, L. A. Oro, J. A. Cabeza, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. Garcia-

- Blanco, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 73-81; d) B. Longato, G. Pilloni, R. Graziani, U. Casellato, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 369-376.
- [86] J. R. Farrell, C. A. Mirkin, I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 484-487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 465-467.
- [87] Das Polyphenylacetylen wurde durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit Literaturdaten identifiziert: H. Hori, C. Six, W. Leitner, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3178-3182.
- [88] a) S. D. Ittel, J. A. Ibers, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 33-61; b) S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 245-283; c) U. Rosenthal, W. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 103-117; d) M. A. Bennett, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1695-1700; e) J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1-100.
- [89] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71-C80; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [90] J. P. Collman, J. W. Kong, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *87*, 844-851.
- [91] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257.
- [92] a) E. Lindner, H. Norz, *Z. Naturforsch., Teil B* **1989**, *44*, 1493-1498; b) E. Lindner, Q. Wang, H. A. Mayer, A. Bader, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 229-232.
- [93] P. Plou Lafuente, Diplomarbeit, Universität Zaragoza, **2001**.
- [94] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie: Ein weiterführendes Lehrbuch*, Hrsg.: H. J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [95] M. Bosch, K. Ilg, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3181-3185.
- [96] a) E. Lindner, S. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 193-198; b) M. A. Esteruelas, A. M. López, L. A. Oro, A. Pérez, M. Schulz, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1823-1830.
- [97] a) R. Usón, L. A. Oro, D. Carmona, M. A. Esteruelas, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 249-260; b) R. Usón, L. A. Oro, D. Carmona, M. A. Esteruelas, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. García-Blanco, A. Vázquez de Miguel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 111-128; c) F. H. Cano, C. Foces-Foces, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 363-369; d) J. Müller, K. Qiao, R. Schubert, M. Tschampel, *Z. Naturforsch., Teil B* **1993**, *48*, 1558-1564.
- [98] a) A. Pedersen, M. Tilset, *Organometallics* **1993**, *12*, 3064-3068; b) E. Sola, V. I. Bakhmutov, F. Torres, A. Elduque, J. A. López, F. J. Lahoz, H. Werner, L. A. Oro, *Organometallics* **1998**, *17*, 683-696.
- [99] E. Sola, J. Navarro, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, H. Werner, *Organometallics* **1999**, *18*, 3534-3546.

- [100] a) X. D. He, J. Fernandez-Baeza, B. Chaudret, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5000-5002; b) Y. Kataoka, K. Shizuma, T. Yamagata, K. Tani, *Chem. Lett.* **2001**, 300-301.
- [101] a) U. Behrens, L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 103-111; b) R. H. Crabtree, J. M. Quirk, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, C. Pascard, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, C32-C36; c) H. Werner, A. Höhn, M. Dziallas, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1112-1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1090-1092; d) M. Lavin, E. M. Holt, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1989**, *8*, 99-104; e) H. E. Selnau, J. S. Merola, *Organometallics* **1993**, *12*, 1583-1591; f) M. Gupta, C. Hagen, W. C. Kaska, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840-841.
- [102] Der typische Bereich für Ir-H-Bindungsabstände ist 1.48 - 1.63 Å, wie die strukturellen Untersuchungen von neun Hydridoiridium-Verbindungen mittels Neutronenbeugung ergeben haben: F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Automation News* **1993**, *8*, 31.
- [103] a) B. R. James, *Catal. Today* **1997**, *37*, 209-221; b) T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Hrsg.: I. Ojima, Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 1-110.
- [104] A. J. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*, 2. Auflage, MacMillan, New York, **1981**, S. 1194.
- [105] M. D. Fryzuk, W. E. Piers, *Organometallics* **1990**, *9*, 986-998.
- [106] a) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917; b) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
- [107] M. Martín, persönliche Mitteilung.
- [108] a) W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New York, **1970**; b) D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2. Auflage, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [109] a) W. Bunge in Houben Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Hrsg.: E. Müller, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1959**, Band I/2, S. 765-868; b) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Auflage, Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- [110] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467-473; b) G. M. Sheldrick, "SHELXS-97, Program for Structure Determination", Universität Göttingen, **1997**.
- [111] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement", Universität Göttingen, **1997**.

- [112] a) K. N. Campbell, B. K. Campbell, L. T. Eby, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2882-2884; b) P. P. Gaspar, B. L. Whitsel, M. Jones, J. B. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6108-6113.
- [113] a) N. Löfgren, U. Ragnarsson, K. Sjöberg, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1252-1261; b) K. M. E. Ng, T. C. McMorris, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1945-1953.
- [114] J. B. Bream, C. W. Picard, T. G. White, H. Lauener, *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 1051-1057.
- [115] R. Knorr, C. Behringer, H. Nöth, M. Schmidt, E. Lattke, E. Räßle, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 585-592.
- [116] M. Fild, O. Stelzer, R. Schmetzler, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 4-9.
- [117] A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92-95.
- [118] a) R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 722-723; b) R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14-16.
- [119] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 88-90.
- [120] A. L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 420-426.
- [121] R. Usón, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.* **1986**, *23*, 126-130.
- [122] Deutsche Advance Production GmbH, Neth. Appl. 6,614,945, [*Chem. Abstr.* **1967**, *67*, 108757z].
- [123] A. Höhn, Dissertation, Universität Würzburg **1986**.
- [124] a) H. Hartmann, G. Köhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *312*, 186-195; b) S. Samaan in Houben Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Hrsg.: E. Müller, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1978**, Band XIII/8, S. 445-446.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Giuseppe Luigi Canepa
geboren am: 01.03.1975 in Selb
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: italienisch

Schulbildung

09/1981 - 07/1985 Dr. Franz-Bogner-Grundschule Selb
09/1985 - 07/1994 Gymnasium Selb, Abschluß: Abitur

Hochschulausbildung

11/1994 - 09/1999 Studium der Chemie an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg
10/1996 Diplom-Vorprüfung
11/1998 mündliche Diplom-Prüfung
01/1999 - 09/1999 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie am Lehrstuhl von
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Werner mit dem Thema: "Untersuchungen zur
Darstellung und Reaktivität von Rhodium-Arenkomplexen"
seit 10/1999 Anfertigung der vorliegenden Dissertation mit dem Thema: "Die
vielseitigen Koordinationsmodi von Phosphanliganden mit integrierten
C₆-Aromaten am Rhodium und Iridium" im gleichen Arbeitskreis

Studienbegleitende Tätigkeiten

05/1997 - 08/1997 studentische Hilfskraft (Tutor)
01/1999 - 09/1999 studentische Hilfskraft
seit 10/1999 wissenschaftlicher Mitarbeiter in verschiedenen Praktika am Institut für
Anorganische Chemie der Universität Würzburg
05/2001 - 08/2001 Forschungsaufenthalt und Anfertigung eines Teils der vorliegenden
Dissertation am Departamento de Química Inorgánica an der Facultad de
Ciencias der Universidad de Zaragoza (Spanien) in der Arbeitsgruppe
von Prof. Dr. L. A. Oro

Würzburg, den

.....
(Giuseppe Canepa)

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation

Die vielseitigen Koordinationsmodi
von
Phosphanliganden mit integrierten C₆-Aromaten
am
Rhodium und Iridium

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

.....
(Giuseppe Canepa)